

РАСЧЕТЫ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Под редакцией профессора И. П. МУХЛЕНОВА

ИЗДАНИЕ 2-е, ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР в качестве
учебного пособия для студентов химико-технологических
специальностей вузов*



ЛЕНИНГРАД • «ХИМИЯ»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ • 1982

6П7.1
Р24
УДК 66.011(075.8)

*А. Ф. Туболкин, Е. С. Тумаркина, [Э. Я. Тарат,], Е. С. Румян-
цева, А. Я. Авербух, В. А. Холоднов, И. П. Мухленов*

Расчеты химико-технологических процессов: Учеб-
ное пособие для вузов/Туболкин А. Ф., Тумарки-
на Е. С., [Тарат Э. Я.] и др.; под ред. И. П. Мух-
ленова — 2-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия,
1982. — 248 стр., ил.

Изложены расчеты основных технологических процессов химиче-
ской промышленности. Особое внимание уделено общим принципам и
методам расчета, определению кинетических параметров, расчету
реакторов различных типов. Во втором издании (1-е — 1976 г.) сокращены
материальные и тепловые расчеты, приведены расчеты с использова-
нием ЭВМ.

Предназначено для студентов химических вузов и факультетов;
может быть использовано также инженерно-техническими работниками
химической, нефтехимической, коксохимической и целлюлозно-бумаж-
ной промышленности.

248 стр., 54 рис., 28 табл., список литературы 30 ссылок.

Рецензенты: 1. Кафедра общей химической технологии
Куйбышевского политехнического института им. В. В. Куйбы-
шева (зав. кафедрой В. С. Сафронов).

2. Доктор технических наук, профессор Э. Л. Аким
(Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумаж-
ной промышленности).

Р 2801020000 -070 70—82
050(01)-82

© Издательство «Химия», 1976
© Издательство «Химия», 1982,
с изменениями

ПРЕДИСЛОВИЕ

Для управления комбинированными производствами, их проектирования, проведения комплексных исследований необходимо готовить специалистов, хорошо знающих общие научные основы и типовые закономерности химико-технологических процессов и способных рассматривать химико-технологические процессы в их взаимосвязи. Эту задачу выполняет курс «Общая химическая технология».

Курс лекций сочетается с семинарскими занятиями, на которых студент осваивает решение конкретных инженерных задач: определение скорости химико-технологического процесса с обязательным учетом соотношения скоростей диффузионных процессов и химических реакций, их зависимости от параметров технологического режима. При этом студент приобретает навыки применения формул, соответствующих математическим моделям рассматриваемых реакторов.

Книга «Расчеты химико-технологических процессов» написана в соответствии с принятой программой курса «Общая химическая технология» и содержит задачи по составлению материальных и тепловых балансов, по равновесию и кинетике гомогенных и гетерогенных процессов, расчеты химических реакторов и др. Каждый раздел снабжен типичными примерами и задачами для самостоятельного решения. Указанные расчеты составлены на основании производственных и проектных данных ряда научно-исследовательских и проектных институтов, а также химических комбинатов и заводов. Отдельные примеры взяты из известных руководств М. Е. Позина и др. «Расчеты по технологии неорганических веществ», С. Д. Бескова «Техно-химические расчеты», О. Левеншиля «Инженерное оформление химических процессов», С. Вейласа «Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов» и других, причем в каждом таком примере в тексте сделаны особые оговорки.

Некоторые примеры снабжены небольшим введением, содержащим, как правило, сведения о процессе получения того или иного соединения, его применении, а также вывод формул, необходимых для решения данной задачи. Этот текст набран петитом. Петитом также выделены данные справочного характера, которыми следует пользоваться в каждом конкретном случае. Справочные данные, не указанные в примере, можно найти в различных руководствах и Приложении, помещенном в конце книги.

Большая часть изложенных в книге примеров неоднократно применялась авторами при проведении семинарских занятий, а также при обсчете результатов лабораторных работ, в том числе научно-исследовательских работ студентов (НИРС). Ряд примеров использован при выполнении курсовых и дипломных проектов.

Второе издание книги значительно усовершенствовано по сравнению с первым. В него включены новые примеры расчетов процессов, связанных с охраной природы, которые можно выполнять с применением вычислительных машин. Дан расширенный пример расчета целой химико-технологической системы (ХТС) с применением электронной вычислительной машины (ЭВМ). Этот расчет (см. пример 39) разработан преподавателями кафедр «Математическое моделирование и оптимизация химических процессов» ЛТИ им. Ленсовета и «Системотехника» Высшей технической школы им. К. Шорлеммера (ГДР, Лейна-Мерзебург) под руководством и при участии профессора К. Хартмана и ассистента В. Коллерта. Одновременно с включением новых примеров изъяты менее удачные примеры, которые были в первом издании. Внесены уточняющие исправления во многие примеры расчетов.

Книга написана коллективом преподавателей общей химической технологии Ленинградского технологического института имени Ленсовета при участии преподавателей кафедры моделирования химических процессов. Главы I и II написаны Е. С. Румянцевой, глава III — А. Я. Авербухом, главы IV, V и VIII — А. Ф. Туболкиным, глава VI — Е. С. Тумаркиной и глава VII — Э. Я. Таратом и В. А. Холодновым. Введения ко всем главам написаны И. П. Мухленовым совместно с авторами соответствующих глав.

Первое издание книги широко используется в СССР и переведено на английский и венгерский языки.

Авторы будут благодарны всем, кто пришлет свои замечания и предложения.

**МАТЕРИАЛЬНЫЕ И ТЕПЛОВЫЕ РАСЧЕТЫ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ***Глава I***ПРИНЦИПЫ СОСТАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛЬНЫХ БАЛАНСОВ
И МАТЕРИАЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ НЕОБРАТИМЫХ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ****ВВЕДЕНИЕ**

Химико-технологические расчеты составляют главную, наиболее трудоемкую часть проекта любого химического производства, они же являются завершающей стадией лабораторного технологического исследования и выполняются также при обследовании работающих цехов и установок. Целью этих расчетов может быть определение кинетических констант и оптимальных параметров производства или же вычисление реакционных объемов и основных размеров химических реакторов.

Основой технологических расчетов являются материальные и тепловые расчеты. К ним следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов по сырью, производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса. Составление материального баланса необходимо как при проектировании нового, так и при анализе работы действующего производства. При проектировании новых производств используют опыт существующих с учетом результатов современных новейших исследований. На основе сравнительного технико-экономического анализа действующих производств можно выбрать наиболее рациональную технологическую схему, оптимальные конструкции аппаратов и условия осуществления процесса.

Материальный баланс может быть представлен уравнением, левую часть которого составляет масса всех видов сырья и материалов, поступающих на переработку $\sum G$, а правую — масса получаемых продуктов $\sum G'$ плюс производственные потери $G_{\text{пот}}$:

$$\sum G = \sum G' + G_{\text{пот}} \quad (I.1)$$

Основой материального баланса являются законы сохранения массы вещества и стехиометрических соотношений.

Материальный баланс составляют по уравнению основной суммарной реакции с учетом побочных реакций согласно закону сохранения массы вещества. Общая масса всех поступающих

в аппарат (или в цех) материалов, т. е. приход, равен общей массе выходящих материалов, т. е. расходу. Материальный баланс составляют на единицу массы основного продукта (кг, т) или на единицу времени (ч, сутки). Определение массы вводимых компонентов и полученных продуктов производят отдельно для твердой, жидкой и газообразной фаз согласно уравнению:

$$G_r + G_{ж} + G_{т} = G'_r + G'_{ж} + G'_t \quad (I. 2)$$

В процессе не всегда присутствуют все фазы, в одной фазе может содержаться несколько веществ, что приводит к упрощению или усложнению уравнения (I. 2).

При составлении полного баланса обычно решают систему уравнений (I. 1) с несколькими неизвестными. При этом могут быть использованы соответствующие формулы для определения равновесного и фактического выхода продукта, скорости процесса и др.

Теоретический материальный баланс рассчитывают на основе стехиометрического уравнения реакции. Для его составления достаточно знать уравнение реакции и молекулярные массы компонентов.

Практический материальный баланс учитывает состав исходного сырья и готовой продукции, избыток одного из компонентов сырья, степень превращения, потери сырья и готового продукта и т. д.

Из данных материального баланса можно найти расход сырья и вспомогательных материалов на заданную мощность аппарата, цеха, предприятия, себестоимость продукции, выходы продуктов, объем реакционной зоны, число реакторов, производственные потери (непроизводительный расход сырья, материалов, готового продукта на разлив, утечку, унос).

На основе материального баланса составляют тепловой баланс, позволяющий определить потребность в топливе, размеры теплообменных поверхностей, расход теплоты или хладагентов. Все эти данные записывают в виде таблицы:

Приход	кг	м ³	%	Расход	кг	м ³	%
G_1				G_4			
G_2				G_5			
G_3				G_6			
Итого:				Итого:			

Здесь G_1, G_2, G_3 — массы исходных реагентов; G_4, G_5, G_6 — массы целевого, побочных продуктов и отходов соответственно.

Расчеты обычно выполняют в единицах массы (кг, т); можно вести расчет в молях. Только для газовых реакций, идущих без изменения объема, в некоторых случаях можно ограничиться составлением баланса в кубических метрах.

Расходные коэффициенты — величины, характеризующие расход различных видов сырья, воды, топлива, электроэнергии, пара

на единицу вырабатываемой продукции. При конструировании аппаратов и определении параметров технологического режима задаются также условия, при которых рационально сочетаются высокая интенсивность и производительность процесса с высоким качеством продукции и возможно более низкой себестоимостью.

Себестоимостью называется денежное выражение затрат данного предприятия на изготовление и сбыт продукции. Для составления калькуляции себестоимости, т. е. расчета затрат на единицу продукции, определяют статьи расхода, в том числе расходные коэффициенты по сырью, материалам, топливу и энергии, и с учетом цены на них рассчитывают калькуляцию. На практике обычно чем меньше расходные коэффициенты, тем экономичнее процесс и соответственно тем меньше себестоимость продукции. Однако снижение расходных коэффициентов ниже определенного минимума связано с необходимостью повышения чистоты исходных материалов, степеней извлечения, выхода продукта, что требует значительных расходов и может повести к увеличению себестоимости продукта.

Особое значение имеют расходные коэффициенты по сырью, поскольку для большинства химических производств 60—70% себестоимости приходится на эту статью.

Для расчета расходных коэффициентов необходимо знать все стадии производства, в результате осуществления которых происходит превращение исходного сырья в готовый продукт. Теоретические расходные коэффициенты учитывают стехиометрические соотношения, по которым происходит это превращение. Практические расходные коэффициенты, кроме этого, учитывают производственные потери на всех стадиях процесса, а также возможные побочные реакции.

Расходные коэффициенты для одного и того же продукта зависят от состава исходных материалов и могут значительно отличаться друг от друга. Поэтому в тех случаях, когда производство и сырье отдалены друг от друга, необходима предварительная оценка по расходным коэффициентам при выборе того или иного типа сырья с целью определения экономической целесообразности его использования.

РАСЧЕТЫ РАСХОДНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

Пример 1. Определить теоретические расходные коэффициенты железных руд, используемых при выплавке чугуна, содержащего 92% Fe, при условии, что в рудах отсутствуют пустая порода и примеси.

Молекулярная масса железных руд: шпатовый железняк FeCO_3 — 115,8; лимонит $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — 373; гетит $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 355; красный железняк Fe_2O_3 — 159,7; магнитный железняк Fe_3O_4 — 231,5.

Решение. Из 1 кмоль FeCO_3 можно получить 1 кмоль Fe, или из 115,8 кг FeCO_3 — 55,9 кг Fe. Отсюда для получения 1 т

чугуна с содержанием 92% (масс.) Fe необходимо

$$1 \cdot 0,92 \cdot 115,8/55,9 = 1,9 \text{ т FeCO}_3$$

Аналогично находим значения теоретических расходных коэффициентов для других руд:

$$\begin{aligned} 1 \cdot 0,92 \cdot 373/(4 \cdot 55,9) &= 1,55 \text{ т } 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}; & 1 \cdot 0,92 \cdot 355/(4 \cdot 55,9) &= \\ &= 1,45 \text{ т } 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; & 1 \cdot 0,92 \cdot 159,7/(2 \cdot 55,9) &= 1,33 \text{ т Fe}_2\text{O}_3; \\ 1 \cdot 0,92 \cdot 231,5/(3 \cdot 55,9) &= 1,28 \text{ т Fe}_3\text{O}_4 \end{aligned}$$

Пример 2. Рассчитать расход алунитовой руды, содержащей 23% Al_2O_3 , для получения 1 т алюминия, если потери алюминия на всех производственных стадиях составляют 12% (масс.).

Алунит можно представить формулой $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Молекулярная масса: алуниита — 828, Al_2O_3 — 102; Al — 27.

Решение. Процесс получения металлического алюминия из алуниита состоит из двух стадий:

1. Получение оксида алюминия (глинозема). С этой целью алунитовую руду обжигают при 500—580 °С, а затем обрабатывают раствором аммиака. Оставшиеся в осадке Al_2O_3 и $\text{Al}(\text{OH})_3$ обрабатывают 10—12% раствором NaOH и получают раствор алюмината, из которого при пропускании CO_2 выпадает осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$; последующее прокаливание осадка заканчивает стадию образования глинозема.

2. Электролиз оксида алюминия, растворенного в расплавленном криолите Na_3AlF_6 .

Для получения 1 т алюминия теоретически требуется

$$102 \cdot 1/(2 \cdot 27) = 1,9 \text{ т } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ или } 1,9 \cdot 828/(3 \cdot 102) = 5,1 \text{ т чистого алуниита}$$

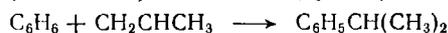
Содержание Al_2O_3 в алуниите составляет 37% ($3 \cdot 102 \cdot 100/828$). По условию в алунитовой руде содержится 23% Al_2O_3 . Следовательно, расход алунитовой руды заданного состава на 1 т алюминия при условии ее полного использования составит: $5,1 \cdot 37/23 = 8,2$ т, а с учетом потерь $8,2/0,88 = 9,35$ т.

Пример 3. Рассчитать расход бензола и пропан-пропиленовой фракции газов крекинга [30% (об.) пропилена и 70% (об.) пропана] для производства 1 т фенола, если выход изопропилбензола из бензола составляет 90% от теоретического, а фенола из изопропилбензола — 93%.

Молекулярная масса: бензола — 78, пропилен — 42, пропана — 44, фенола — 94.

Решение. Получение фенола и ацетона на основе бензола и пропилена состоит из трех стадий:

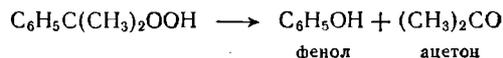
первая стадия — получение изопропилбензола (кумола)



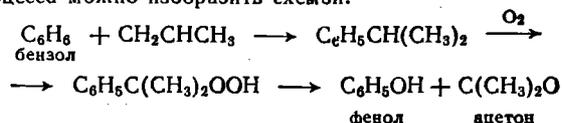
вторая стадия — окисление изопропилбензола в гидропероксид



третья стадия — разложение гидропероксида изопропиленбензола (кипячением с H_2SO_4)



Все стадии процесса можно изобразить схемой:



а) Получение 1 кмоль фенола обеспечивается 1 кмоль бензола; таким образом, теоретический расход бензола на 1 т продукта (фенола)

$$78 \cdot 1/94 = 0,83 \text{ т}$$

с учетом степеней превращения на стадиях процесса:

$$0,83/(0,90 \cdot 0,93) = 0,99 \text{ т}$$

б) На образование 1 кмоль фенола требуется 22,4 м³ пропилена, т. е. для получения 1 т фенола необходимо

$$22,4 \cdot 1000/94 = 238 \text{ м}^3 \text{ пропилена}$$

и с учетом степеней превращения по стадиям:

$$238/(0,90 \cdot 0,93) = 284 \text{ м}^3 \text{ или } 284 \cdot 42/(22,4 \cdot 1000) = 0,533 \text{ т}$$

Вместе с пропиленом подано

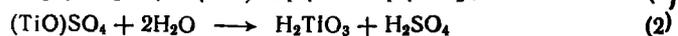
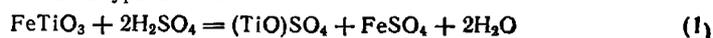
$$284 \cdot 70/30 = 664 \text{ м}^3 \text{ или } 662 \cdot 44/(22,4 \cdot 1000) = 1,3 \text{ т пропана}$$

Всего пропан-пропиленовой фракции: 946 м³ или 1,833 т.

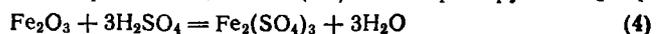
Пример 4. Рассчитать расход ильменитовой руды и серной кислоты для получения 1 т диоксида титана TiO₂, если содержание титана в руде составляет 24,3% (масс.), а степень разложения FeTiO₃ 89%. В состав ильменитовой руды входят FeTiO₃ и Fe₂O₃. В производстве применяют 80%-ную H₂SO₄ с 50%-ным избытком от теоретического.

Молекулярная масса: FeTiO₃ — 152; TiO₂ — 80; Ti — 48; Fe₂O₃ — 159,7; H₂SO₄ — 98.

Решение. Получение диоксида титана при обработке FeTiO₃ серной кислотой можно представить уравнениями:



Кроме того, имеющийся в породе оксид железа(III) также реагирует с H₂SO₄:



Чтобы определить содержание FeTiO₃ в ильменитовой породе, находим сначала содержание Ti в чистом ильмените:

$$48 \cdot 100/152 = 31,5\% \text{ Ti и } 24,3 \cdot 100/31,5 = 78\% \text{ FeTiO}_3$$

На долю Fe₂O₃ приходится: 100 — 78 = 22% (масс.). Расход (т) ильменита FeTiO₃ для получения 1 т TiO₂:

по реакциям (1) — (3) $152 \cdot 1/80 = 1,9$
с учетом степени разложения $1,9/0,89 = 2,13$
с учетом состава руды $2,13/0,78 = 2,74$

Расход (т) H_2SO_4 :

по реакции (1) $1,9 \cdot 98/152 = 1,2$
по реакции (4) $0,22 \cdot 2,74 \cdot 3 \cdot 98/159,7 = 1,11$
суммарный $1,2 + 1,11 = 2,31$
с учетом ее 50%-ного избытка от теоретического $2,31 \cdot 1,5 = 3,47$
80%-ной H_2SO_4 $3,47/0,8 = 4,34$

Пример 5. Определить расходные коэффициенты в производстве карбида кальция (технического), содержащего [% (масс.)]: CaC_2 — 78; CaO — 15, C — 3; прочие примеси — 4. Известь содержит 96,5% CaO . Содержание (%) в коксе: золы — 4, летучих — 4, влаги — 3.

Расчет вести на 1 т технического продукта. Молекулярная масса: CaC_2 — 64, CaO — 56.

Решение. Карбид кальция получают по уравнению: $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$. В 1 т продукта содержится 0,78 т CaC_2 . Расход (т) извести CaO :

по стехиометрическому соотношению $0,78 \cdot 56/64 = 0,675$
непрореагировавшей $1 \cdot 0,15 = 0,15$
суммарный $0,675 + 0,15 = 0,825$
технической $0,825/0,965 = 0,85$

Расход (т) углерода:

на образование CaC_2 $0,78 \cdot 3 \cdot 12/64 = 0,44$
непрореагировавшего $1 \cdot 0,03 = 0,03$
суммарный $0,44 + 0,03 = 0,47$

Содержание углерода в коксе составляет $100 - (4 + 4 + 3) = 89\%$, откуда расход кокса: $0,47/0,89 = 0,53$ т.

Пример 6. Определить расход бурого угля [содержащего 70% (масс.) углерода], водяного пара и воздуха для получения 1000 м³ генераторного газа состава [% (об.)]: CO — 40, H_2 — 18, N_2 — 42.

Для упрощения расчета принимаем состав воздуха [% (об.)]: N_2 — 79, O_2 — 21. Молекулярная масса воздуха — 29.

Решение. Процесс газификации заключается в превращении твердого топлива в газообразное при воздействии на него при высоких температурах кислорода воздуха, водяного пара или их смеси, согласно уравнениям:



Как явствует из состава, генераторный газ получается при воздействии на уголь паровоздушной смеси.

По условию в 1000 м³ газа содержится 420 м³ азота. Следовательно, расход кислорода воздуха по реакции (2) составит:

$$420 \cdot 21/79 = 112 \text{ м}^3 \text{ или } 112 \cdot 32/22,4 = 160 \text{ кг}$$

Соответственно расход воздуха:

$$112 + 420 = 532 \text{ м}^3 \text{ или } 532 \cdot 29/22,4 = 700 \text{ кг}$$

Выход водорода по реакции (1) составляет 1 моль из 1 моль водяного пара. 180 м³ водорода, содержащихся в 1000 м³ генераторного газа, потребуют затраты такого же количества водяного пара, т. е. 180 м³ или $180 \cdot 18/22,4 = 145$ кг.

Расход (кг) углерода:

$$\begin{aligned} \text{по реакции (1)} & 12 \cdot 180 / 22,4 = 96,5 \\ \text{по реакции (2)} & 2 \cdot 12 \cdot 112 / 22,4 = 120 \\ \text{суммарный} & 96,5 + 120 = 216,5 \end{aligned}$$

Расход бурого угля, содержащего 70% С: $216,5 / 0,7 = 310$ кг.

Пример 7. Рассчитать расходный коэффициент природного газа, содержащего 97% (об.) метана, в производстве уксусной кислоты (на 1 т) из ацетальдегида. Выход ацетилена из метана составляет 15% от теоретически возможного, ацетальдегида из ацетилена — 60%, а уксусной кислоты из ацетальдегида — 90% (масс.).

Молекулярная масса: C_2H_2 — 26; CH_3CHO — 44; CH_3COOH — 60, CH_4 — 16.

Решение. Уксусную кислоту получают из метана многостадийным методом согласно уравнениям:



Теоретический расход метана на 1 т уксусной кислоты

$$1 \cdot 2 \cdot 16 / 60 = 0,534 \text{ т}$$

с учетом выхода продукта по стадиям:

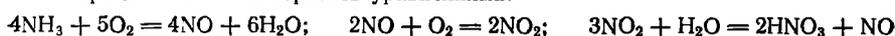
$$0,534 / (0,9 \cdot 0,6 \cdot 0,15) = 6,59 \text{ т или } 6,59 \cdot 22,4 \cdot 10^3 / 16 = 9226 \text{ м}^3$$

Расход природного газа: $9226 / 0,97 = 9500 \text{ м}^3$.

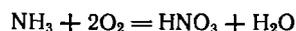
Пример 8*. Определить количество аммиака, требуемое для производства 100000 т/год азотной кислоты, и расход воздуха на окисление аммиака, если цех работает 355 дней в году, выход оксида азота 0,97, степень абсорбции 0,92, содержание аммиака в сухой аммиачно-воздушной смеси 7,13% (масс.).

Молекулярная масса: NH_3 — 17; HNO_3 — 63.

Решение. Окисление аммиака является первой стадией получения азотной кислоты из аммиака. По этому методу аммиак окисляется кислородом воздуха в присутствии платинового катализатора при 800—900 °С до оксидов азота, после чего диоксид азота поглощается водой с образованием азотной кислоты. Схематично процесс можно изобразить уравнениями:



Для материальных расчетов можно в первом приближении записать суммарное уравнение этих стадий в виде:



Количество аммиака для получения 100000 т HNO_3 с учетом степени окисления и степени абсорбции:

$$100000 \cdot 17 / (63 \cdot 0,97 \cdot 0,92) = 30300 \text{ т}$$

Расход аммиака:

$$1000 \cdot 30300 / (355 \cdot 24) = 3560 \text{ кг/ч или } 3560 \cdot 22,4 / 17 = 4680 \text{ м}^3/\text{ч}$$

* М. Е. Позин и др. Расчеты по технологии неорганических веществ. Л., Химия, 1966, с. 237.

Расход воздуха на окисление (в составе аммиачно-воздушной смеси):

$$4680(100 - 11,5)/11,5 = 36000 \text{ м}^3$$

Здесь 11,5 — содержание NH_3 в смеси:

$$\frac{(7,13/17) \cdot 100}{7,13/17 + 92,87/29,0} = 11,5\% \text{ (об.)}$$

СОСТАВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНЫХ БАЛАНСОВ НЕОБРАТИМЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Пример 9. Составить материальный баланс печи для сжигания серы производительностью 60 т/сутки. Степень окисления серы 0,95 (остальная сера возгоняется и сгорает вне печи). Коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,5^*$. Расчет вести на производительность печи по сжигаемой сере в кг/ч.

Решение. Процесс горения серы описывается уравнением: $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$. Производительность печи $60 \cdot 10^3/24 = 2500$ кг/ч.

Масса серы:

$$\begin{aligned} \text{окисленной до SO}_2 & 2500 \cdot 0,95 = 2375 \text{ кг} \\ \text{неокисленной} & 2500 - 2375 = 125 \text{ кг} \end{aligned}$$

Израсходовано кислорода:

$$\begin{aligned} \text{на окисление} & 2375 \cdot 22,4/32 = 1663 \text{ м}^3 \\ \text{с учетом } \alpha & 1663 \cdot 1,5 = 2495 \text{ м}^3 \text{ или } 2495 \cdot 32/22,4 = 3560 \text{ кг} \end{aligned}$$

Поступило с кислородом азота:

$$2495 \cdot 79/21 = 9380 \text{ м}^3 \text{ или } 9380 \cdot 28/22,4 = 11700 \text{ кг}$$

Образовалось SO_2 по реакции:

$$2375 \cdot 64/32 = 4750 \text{ кг или } 4750 \cdot 22,4/64 = 1663 \text{ м}^3$$

Осталось неизрасходованного кислорода:

$$1663 \cdot 0,5 = 832 \text{ м}^3 \text{ или } 831 \cdot 32/22,4 = 1185 \text{ кг}$$

Материальный баланс печи (1 ч):

Приход	кг	м ³	Расход	кг	м ³
S	2 500		S	125	
O ₂	3 560	2 495	SO ₂	4 750	1 663
N ₂	11 700	9 380	O ₂	1 185	831
			N ₂	11 700	9 380
Итого:			Итого:		
	17 760	11 875		17 760	11 758

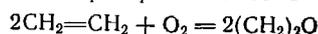
Пример 10. Составить материальный баланс производства оксида этилена прямым каталитическим окислением этилена воздухом. Состав исходной газовой смеси [% (об.)]: этилен — 3, воздух — 97. Степень окисления этилена 0,5. Расчет вести на 1 т оксида этилена.

* Коэффициент избытка воздуха (кислорода) характеризует отношение практически подаваемого в печь воздуха к теоретически необходимому согласно уравнению реакции.

Решение. Оксид этилена — один из важнейших полупродуктов различных синтезов: получения этиленгликоля, полигликолей, лаковых растворителей, пластификаторов, этаноламинов, эмульгирующих и моющих средств; соединения, синтезируемые из оксида этилена, находят применение в производстве синтетических волокон, каучуков и других продуктов. Применяют два метода получения оксида этилена:

1. Гипохлорирование этилена с последующим отщеплением хлороводорода от получающегося этиленхлоргидрина.

2. Прямое каталитическое окисление этилена. При пропускании смеси воздуха с этиленом (нижний предел взрываемости этиленовоздушной смеси — 3,4% C₂H₄) на серебряном катализаторе при 250—280 °С образуется оксид этилена



который выделяют из газовой смеси водной абсорбцией; остаточный газ направляют во 2-й контактный аппарат.

Расход этилена на 1 т оксида этилена по реакции

$$28 \cdot 1000/44 = 640 \text{ кг}$$

с учетом степени окисления:

$$640/0,5 = 1280 \text{ кг или } 1280 \cdot 22,4/28 = 1020 \text{ м}^3$$

Объем воздуха в этиленовоздушной смеси

$$1020 \cdot 97/3 = 33000 \text{ м}^3$$

в том числе кислорода

$$33000 \cdot 0,21 = 6800 \text{ м}^3 \text{ или } 6800 \cdot 32/22,4 = 9700 \text{ кг}$$

азота

$$33000 \cdot 0,79 = 26200 \text{ м}^3 \text{ или } 26200 \cdot 28/22,4 = 32500 \text{ кг}$$

Израсходовано кислорода на окисление:

$$1020 \cdot 0,5/2 = 255 \text{ м}^3$$

Содержание кислорода в продуктах окисления:

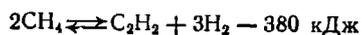
$$6800 - 255 = 6545 \text{ м}^3 \text{ или } 6545 \cdot 32/22,4 = 9340 \text{ кг}$$

Материальный баланс на 1 т оксида этилена:

Приход	кг	м ³	Расход	кг	м ³
Этилен	1 280	1 020	Оксид этилена	1 000	510
Кислород	9 700	6 800	Этилен	640	510
Азот	32 500	26 200	Кислород	9 340	6 545
			Азот	32 500	26 200
Итого:	43 480	34 020	Итого:	43 480	33 765

Пример 11. При электрокрекинге природного газа [состав, % (об.): CH₄ — 98, N₂ — 2] в газе, выходящем из аппарата, содержится 15% ацетилена. Рассчитать материальный баланс процесса на 1000 м³ исходного газа без учета побочных реакций.

Решение. Ацетилен из газообразных углеводородов (главным образом, из метана) можно получать в электродуговых печах при 1600 °С и линейной скорости газа 1000 м/с:



В 1000 м³ исходного газа содержится: CH₄ — 980 м³, N₂ — 20 м³. Процесс идет с изменением объема; при полном превращении метана в ацетилен в продукционной смеси должно содержаться 25% ацетилена (см. уравнение реакции). Так как по условию в продуктах реакции содержится 15% ацетилена, значит происходит неполное разложение метана.

Обозначим объем (м³) превращенного метана через x . Тогда состав смеси, выходящей из печи, можно представить следующим образом: CH₄ — 980 — x ; C₂H₂ — $x/2$; H₂ — $3/2 x$; N₂ — 20. Всего из печи будет выходить (1000 + x) м³ смеси (примем за 100%), 15% которой составляет по условию ацетилен, значит $(x/2) \cdot 100 / (1000 + x) = 15$. Решая уравнение, получим: $x = 430$ м³; состав (м³) газа после крекинга будет следующим:

CH ₄	980 — $x = 550$	H ₂	3/2 $x = 645$
C ₂ H ₂	$x/2 = 215$	N ₂	20

Материальный баланс печи крекинга (на 1000 м³ природного газа):

Приход	м ³	кг	% (об.)		Расход	м ³	кг	% (об.)
CH ₄	980	695	98		C ₂ H ₂	215	248	15,0
N ₂	20	25	2		CH ₄	550	388	38,5
					H ₂	645	58	45,0
					N ₂	20	25	1,5
Итого:					Итого:			
	1000	720	100			1430	719	100

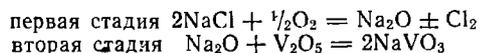
Расхождение баланса здесь и далее вызвано приближенностью расчетов.

Пример 12. Рассчитать материальный баланс печи окислительного обжига в производстве ванадата натрия NaVO₃. Сырье: ванадиевый шлак, содержащий 13% (масс.) V₂O₅, воздух, NaCl [расход NaCl составляет 10% (масс.) от массы шлака].

Расчет вести на 1 т готового продукта. Молекулярная масса: NaVO₃ — 122; V₂O₅ — 182; Na₂O — 62; NaCl — 58,5.

Решение. Ванадий находит применение в производстве твердых сплавов, специальных сталей и чугуна. Соединения ванадия используют в качестве катализаторов в производстве серной кислоты, анилиновых красителей, при окислении нафталина и др. При доменной плавке комплексных железных и ванадиевых руд ванадий переходит в чугун. В производстве стали из такого чугуна получают шлаки, содержащие до 15—18% V₂O₅, которые можно использовать как сырье в производстве ванадия.

Для выделения ванадия ванадийсодержащее сырье (руды, шлаки, концентраты) смешивают с небольшим количеством хлорида натрия, измельчают и подвергают окислительному обжигу при 800—900 °С во вращающихся печах. Процесс можно рассматривать как двухстадийный:



Для получения 1 т NaVO₃ требуется

$$1000 \cdot 182/244 = 745 \text{ кг V}_2\text{O}_5 \text{ или } 745/0,13 = 5600 \text{ кг шлака}$$

По условию расход хлорида натрия составляет 10% (масс.) от массы шлака, т. е. $5600 \cdot 0,1 = 560$ кг. На образование 1 т NaVO₃ требуется

$$58,5 \cdot 2 \cdot 1000/244 = 480 \text{ кг NaCl}$$

Не прореагировало 80 кг NaCl (560—480). Израсходовано кислорода:

$$16 \cdot 480/117 = 65,5 \text{ кг или } 65,5 \cdot 22,4/32 = 45,8 \text{ м}^3$$

С кислородом поступило азота:

$$45,8 \cdot 79/21 = 172 \text{ м}^3 \text{ или } 172 \cdot 28/22,4 = 214 \text{ кг}$$

Образовалось хлора (в результате первой стадии процесса):

$$71 \cdot 1000/244 = 290 \text{ кг}$$

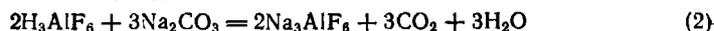
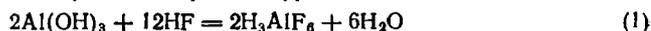
Материальный баланс печи (на 1 т NaVO₃):

Приход	кг	Расход	кг
Ванадиевый шлак	5600	Шлак	4855
NaCl	560	NaVO ₃	1000
O ₂	65,5	NaCl	80
N ₂	214	Cl ₂	290
		N ₂	214
Итого:	6439,5	Итого:	6439,0

Пример 13. Составить материальный баланс производства криолита (на 1 т), если процесс описывается следующим суммарным уравнением: $2\text{Al}(\text{OH})_3 + 12\text{HF} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$. Плавиковую кислоту применяют в виде 15% раствора фтороводорода в воде. Соду берут с 4% недостачи от стехиометрического соотношения для обеспечения необходимой остаточной кислотности.

Молекулярная масса: Al(OH)₃ — 78; HF — 20; Na₂CO₃ — 106; H₃AlF₆ — 144; Na₃AlF₆ — 210.

Решение. Криолит Na₃AlF₆ является необходимой составной частью шихты в производстве алюминия. Его получают в свинцовом реакторе с мешалкой, обогреваемом острым паром до 50—70 °С. Сырье — 12—15%-ную плавиковую кислоту и требуемое количество гидроксида алюминия — загружают в реактор; по окончании растворения загружают соду с таким расчетом, чтобы остаточная кислотность составляла примерно 2 г/л. Осаждающийся криолит отфильтровывают, промывают и сушат в сушилке с наружным обогревом топочными газами, температура которых не должна превышать 400 °С. Протекающие при образовании криолита реакции могут быть выражены уравнениями.



Для получения 1 т криолита требуется сырья, согласно стехиометрическим соотношениям:

$$\text{Al}(\text{OH})_3 \quad 2 \cdot 78 \cdot 1000 / (2 \cdot 210) = 371 \text{ кг}$$

$$\text{HF} \quad 12 \cdot 20 \cdot 1000 / (2 \cdot 210) = 572 \text{ кг}$$

$$15\% \text{ раствора HF} \quad 572 / 0,15 = 3810 \text{ кг}$$

Для получения соответствующего количества плавиковой кислоты необходимо:

$$\text{H}_2\text{O} \quad 3810 - 572 = 3238 \text{ кг}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \quad 318 \cdot 100 / 420 = 758 \text{ кг}$$

Для обеспечения нужной кислотности раствора следует дополнительно ввести эквивалентное количество Al(OH)₃ и HF. Масса

Na₂CO₃, эквивалентная избыточной кислотности, составляет 32,7 кг (758·0,04). Масса H₃AlF₆, эквивалентная 32,7 кг Na₂CO₃, согласно реакциям (1) и (2)

$$2 \cdot 144 \cdot 32,7 / (3 \cdot 106) = 29,6 \text{ кг}$$

Для получения этого количества свободной кислоты требуется:

$$\text{Al(OH)}_3 \quad 2 \cdot 78 \cdot 29,6 / (2 \cdot 144) = 16 \text{ кг}$$

$$\text{HF} \quad 12 \cdot 20 \cdot 29,6 / (2 \cdot 144) = 24,6 \text{ кг}$$

$$15\% \text{-ной HF} \quad 24,6 / 0,15 = 164 \text{ кг}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 164 - 24,6 = 139,4 \text{ кг}$$

С учетом избыточной кислотности имеем: 371 + 16 = 387 кг Al(OH)₃; 572 + 24,6 = 596,6 кг HF; 3238 + 139,4 = 3377,4 кг H₂O и 758 кг Na₂CO₃.

В составе производственной смеси будет находиться: 1000 кг Na₃AlF₆; 29,6 кг H₃AlF₆; 314 кг CO₂ [3·44·1000/(2·210)]; 386 кг H₂O по реакции [9·18·1000/(2·210)]; 3377,4 кг H₂O в составе плавиковой кислоты.

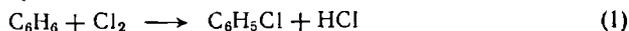
Материальный баланс реактора для получения криолита (1 т):

Приход		кг	Расход		кг
Al(OH) ₃		387	Na ₃ AlF ₆		1000
HF	} 15% раствор	596,6	H ₃ AlF ₆		29,6
H ₂ O		3377,4	CO ₂		314,0
Na ₂ CO ₃		758	H ₂ O по реакции		386
			H ₂ O в составе плавиковой кислоты		3377,4
Итого:		5119	Итого:		5107

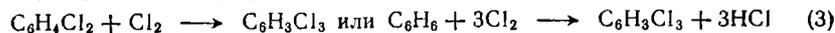
Пример 14. Составить материальный баланс хлоратора в производстве хлорбензола (на 1 т хлорбензола). Содержание жидких продуктов [% (масс.)]: бензола — 65,0; хлорбензола — 32,0; дихлорбензола — 2,5; трихлорбензола — 0,5. Технический бензол содержит 97,5% (масс.) C₆H₆, технический хлор — 98% (масс.) Cl₂.

Молекулярная масса: C₆H₆ — 78; C₆H₅Cl — 112,5; C₆H₄Cl₂ — 147; C₆H₃Cl₃ — 181,5; Cl₂ — 71; HCl — 36,5.

Решение. Хлорбензол является полупродуктом для получения различных производных бензола, таких, как фенол, анилин и др. Получают его, пропуская хлор в жидкий бензол в присутствии хлорида железа(III). По мере образования хлорбензола по основной реакции



происходит дальнейшее хлорирование



Чтобы предотвратить образование больших количеств полихлоридов хлорирование следует прекращать при содержании в реакционной смеси несколько больше половины введенного бензола (60—65%).

В производственной (жидкой) смеси находится, согласно заданному составу жидких продуктов реакции, 1000 кг C₆H₅Cl;

$1000 \cdot 2,5/32 = 78$ кг $C_6H_4Cl_2$; $1000 \cdot 0,5/32 = 15,6$ кг $C_6H_3Cl_3$,
а, кроме того, 372,4 кг HCl, полученного:

по реакции (1) $1000 \cdot 36,5/112,5 = 324$ кг
 » » (2) $78 \cdot 2 \cdot 36,5/147 = 39$ кг
 » » (3) $15,6 \cdot 3 \cdot 36,5/181,5 = 9,4$ кг

Расход (кг) чистого бензола (на 1 т продукта):

на образование C_6H_5Cl $1000 \cdot 78/112,5 = 693$
 » » $C_6H_4Cl_2$ $78 \cdot 78/147 = 41$
 » » $C_6H_3Cl_3$ $15,6 \cdot 78/181,5 = 6,7$
 непрореагировавшего $1000 \cdot 65/32 = 2031,0$
 общий 2771,7
 технического $2771,7/0,975 = 2842,8$

Расход (кг) хлора:

на образование C_6H_5Cl $1000 \cdot 71/112,5 = 631$
 » » $C_6H_4Cl_2$ $78 \cdot 2 \cdot 71/147 = 75$
 » » $C_6H_3Cl_3$ $15,6 \cdot 3 \cdot 71/181,5 = 18,3$
 общий 724,3
 технического $724,3/0,98 = 739$

Материальный баланс хлоратора бензола (на 1 т хлорбензола):

Приход		Расход	
	кг		кг
Технический бензол		C_6H_5Cl	1000
C_6H_6	2771,7	$C_6H_4Cl_2$	78
примеси	71,1	$C_6H_3Cl_3$	15,6
Технический хлор		C_6H_6	2031
Cl_2	724,3	HCl	372,4
примеси	14,7	Примеси к C_6H_6	71,1
		Примеси к Cl_2	14,7
Итого:	3581,8	Итого:	3582,8

Пример 15. Составить материальный баланс производства фтороводорода (на 1 т HF) из плавикового шпата, содержащего [% (масс.)]: CaF_2 — 96; SiO_2 — 4. Степень разложения шпата 0,95. Для разложения применяют 93%-ную H_2SO_4 с 15%-ным избытком от теоретического.

Молекулярная масса: CaF_2 — 78; H_2SO_4 — 98; $CaSO_4$ — 136; HF — 20; SiO_2 — 60; H_2SiF_6 — 144.

Решение. Разложение идет по реакциям:



Фтороводород растворяется в воде с образованием плавиковой кислоты, которая используется как в производстве фторидов, так и для органического синтеза, травления стекла и т. д.

По условию в 100 кг шпата содержится 96 кг CaF_2 и 4 кг SiO_2 . При разложении 100 кг породы

по реакции (1) образуется $96 \cdot 20 \cdot 2/78 = 49$ кг HF
 по реакции (2) расходуется $6 \cdot 20 \cdot 4/60 = 8$ кг HF

В результате реакций (1) и (2) из 100 кг породы получается $49 - 8 = 41$ кг HF, т. е. для обеспечения выхода 1 т HF требуется

$$100 \cdot 1000/41 = 2440 \text{ кг породы, из них } 2340 \text{ кг CaF}_2 \text{ и } 100 \text{ кг SiO}_2$$

с учетом степени разложения:

$$2440/0,95 = 2570 \text{ кг породы, из них } 2467 \text{ кг CaF}_2 \text{ и } 103 \text{ кг SiO}_2$$

Расход (кг) серной кислоты (моногидрата):

$$\begin{aligned} \text{по реакции } & 98 \cdot 2340/78 = 2950 \\ \text{с учетом ее избытка } & 2950 \cdot 1,15 = 3400 \\ \text{93\%-ной } & 3400/0,93 = 3640 \end{aligned}$$

Расход вводимой с H_2SO_4 воды: $3640 - 3400 = 240$ кг.

Состав (кг) продукционной смеси:

$$\begin{aligned} \text{CaSO}_4 & 2340 \cdot 136/78 = 4050 \\ \text{H}_2\text{SiF}_6 & 144 \cdot 100/60 = 240 \\ \text{H}_2\text{O (по реакции)} & 36 \cdot 100/60 = 60 \end{aligned}$$

Материальный баланс реактора (на 1 т HF):

Приход	кг	Расход	кг
CaF ₂	2467	HF	1000
SiO ₂	103	CaSO ₄	4050
H ₂ SO ₄ (моногидрат)	3400	H ₂ SiF ₆	240
H ₂ O	240	H ₂ O (по реакции)	60
		H ₂ O (вводимая с H ₂ SO ₄)	240
		H ₂ SO ₄	450
		CaF ₂	127
		SiO ₂	3
Итого:	6210	Итого:	6170

Пример 16. Составить материальный баланс обжиговой печи в производстве цементного клинкера для портландцемента (на 1 т клинкера), если в состав шихты входит 20% строительной глины и 80% известняка. Состав сырья, % (масс.): строительная глина — SiO₂ — 72,0; Al₂O₃ — 16,0; Fe₂O₃ — 7,0; K₂O — 1,7; Na₂O — 3,3; известняк — CaCO₃ — 95,0, примеси — 5,0.

Молекулярная масса: CaCO₃ — 100; CaO — 56; CO₂ — 44.

Решение. Портландцемент — наиболее распространенное гидравлическое вяжущее вещество, отличающееся высокой механической стойкостью, водонепроницаемостью, морозостойкостью. Эти свойства портландцемента определяются соотношением между оксидами, входящими в состав клинкера — основы цемента. Мелкоизмельченные тщательно перемешанные компоненты шихты для образования клинкера подвергают обжигу во вращающихся печах. После испарения влаги сырья происходит дегидратация минералов, входящих в состав глины (примерно при 500 °С), а затем диссоциация известняка с образованием оксида кальция: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$; последний реагирует с компонентами глины с образованием силикатов кальция и других соединений ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Образование клинкера заканчивается при 1400—1450 °С, когда происходит спекание шихты.

Исходя из заданного соотношения глины и известняка в шихте и их химического состава, определяем содержание входящих

в шихту компонентов и состав образующегося (из 100 кг шихты) клинкера:

	Состав шихты, %	Состав клинкера, кг	Состав клинкера, % (масс.)
CaCO ₃	80 · 0,95 = 76,0	—	—
CaO	—	$\frac{76 \cdot 56}{100} = 43$	$\frac{43 \cdot 100}{67} = 64,2$
SiO ₂	20 · 0,72 = 14,4	14,4	$\frac{14,4 \cdot 100}{67} = 21,5$
Al ₂ O ₃	20 · 0,16 = 3,2	3,2	$\frac{3,2 \cdot 100}{67} = 4,71$
Fe ₂ O ₃	20 · 0,07 = 1,4	1,4	$\frac{1,4 \cdot 100}{67} = 2,08$
K ₂ O	20 · 0,017 = 0,34	0,34	$\frac{0,34 \cdot 100}{67} = 0,51$
Na ₂ O	20 · 0,033 = 0,66	0,66	$\frac{0,66 \cdot 100}{67} = 1,00$
Примеси	80 · 0,05 = 4,00	4,00	$\frac{4 \cdot 100}{67} = 6,00$
	Итого: 100%	Итого: 67 кг	Итого: 100% (масс.)

Расход сырья для получения 1 т клинкера:

карбоната кальция $642 \cdot 100/56 = 1170$ кг
 известняка $1170/0,95 = 1230$ кг
 (1230 — 1170 = 60 кг составляют примеси)
 глины 215 кг SiO₂, 47,1 кг Al₂O₃, 20,8 кг Fe₂O₃, 5,1 кг K₂O, 10 кг Na₂O (суммарный расход — 298 кг)

Масса диоксида углерода, образовавшегося на 1 т клинкера:
 $33 \cdot 1000/67 = 528$ кг.

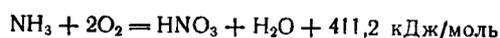
Материальный баланс печи для получения 1 т цементного клинкера:

	Приход	кг	Расход	кг
Известняк:			Клинкер:	
CaCO ₃		1170	CaO	642
примеси		60	SiO ₂	215
Строительная глина:			Al ₂ O ₃	47,1
SiO ₂		215	Fe ₂ O ₃	20,8
Al ₂ O ₃		47,1	K ₂ O	5,1
Fe ₂ O ₃		20,8	Na ₂ O	10
K ₂ O		5,1	примеси	60
Na ₂ O		10,0	CO ₂	528
Итого:		1528	Итого:	1528

Пример 17 [10, с. 186]. Составить материальный баланс отделения окисления аммиака (на 1 т азотной кислоты). Степень окисления NH₃ до NO — 0,97, до N₂ — 0,03; NO до NO₂ — 1,0. Степень абсорбции 0,92. Содержание аммиака в сухой аммиачно-воздушной смеси 7,13% (масс.). Воздух насыщен парами воды при 30 °С. Относительная влажность 80%.

Молекулярная масса: HNO_3 — 63; NH_3 — 17; воздуха — 29.

Решение. Азотную кислоту получают окислением аммиака кислородом воздуха с последующей переработкой образующихся оксидов азота. Балансовое уравнение производства азотной кислоты из аммиака можно записать следующим образом:



Окисление аммиака до оксида азота проходит на платиновом или оксидном катализаторе. Затем оксид азота окисляют до диоксида и последний поглощают водой и азотной кислотой.

В соответствии с балансовым уравнением из 1 кмоль NH_3 образуется 1 кмоль HNO_3 . Для производства 1 т HNO_3 требуется

$$1 \cdot 17 / (63 \cdot 0,97 \cdot 0,92) = 0,303 \text{ т} = 303 \text{ кг или } 303 \cdot 22,4 / 17 = 400 \text{ м}^3 \text{ NH}_3$$

Расход воздуха на 1 т HNO_3

$$303 (100 - 7,13) = 3950 \text{ кг или } 3950 \cdot 22,4 / 29,0 = 3070 \text{ м}^3$$

в том числе:

$$\begin{aligned} \text{кислорода } & 3070 \cdot 21 / 100 = 645 \text{ м}^3 \text{ или } 645 \cdot 32 / 22,4 = 923 \text{ кг} \\ \text{азота } & 3070 \cdot 79 / 100 = 2425 \text{ м}^3 \text{ или } 2425 \cdot 28 / 22,4 = 3030 \text{ кг} \end{aligned}$$

Поступает сухих газов 3070 м³. Парциальное давление паров воды при 30 °С и относительной влажности 80% составит: $0,8 \cdot 4,22 \cdot 10^3 = 3,37 \cdot 10^3$ Па (где $4,22 \cdot 10^3$ Па — давление водяного пара при 30 °С). С газом поступит воды:

$$3070 \cdot 3,37 \cdot 10^3 / [(101 - 3,37) \cdot 10^3] = 105 \text{ м}^3 \text{ или } 105 \cdot 18 / 22,4 = 84,5 \text{ кг}$$

По реакции $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ образуется

$$\begin{aligned} \text{оксида азота } & 400 \cdot 0,97 = 388 \text{ м}^3 \text{ или } 388 \cdot 30 / 22,4 = 518 \text{ кг} \\ \text{воды } & 388 \cdot 6 / 4 = 582 \text{ м}^3 \text{ или } 582 \cdot 18 / 22,4 = 468 \text{ кг} \end{aligned}$$

расходуется

$$\text{кислорода } 388 \cdot 5 / 4 = 485 \text{ м}^3 \text{ или } 485 \cdot 32 / 22,4 = 693 \text{ кг}$$

По реакции $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ образуется

$$\begin{aligned} \text{азота } & 400 \cdot 0,03 \cdot 2 / 4 = 6 \text{ м}^3 \text{ или } 6,28 / 22,4 = 7,5 \text{ г} \\ \text{воды } & 400 \cdot 0,03 \cdot 6 / 4 = 18 \text{ м}^3 \text{ или } 18 \cdot 18 / 22,4 = 14,5 \text{ кг} \end{aligned}$$

расходуется

$$\text{кислорода } 400 \cdot 0,03 \cdot 3 / 4 = 9 \text{ м}^3 \text{ или } 9 \cdot 32 / 22,4 = 12,7 \text{ кг}$$

Состав нитрозных газов:

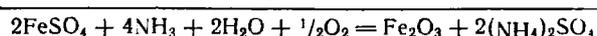
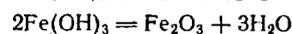
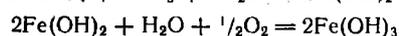
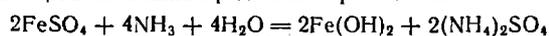
	кг	м ³	% (об.)
NO	518,0	388	10,3
O ₂	923 — 693 — 12,7 = 217,3	152	4,1
N ₂	3030 + 7,5 = 3037,5	2430	66,5
H ₂ O	14,5 + 468 + 84,5 = 567	706	19,1

Материальный баланс на 1 т HNO₃:

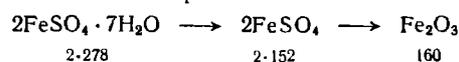
Приход		кг	м ³	Расход		кг	м ³
Аммиачно-воздушная смесь:				Нитрозные газы:			
NH ₃		303	400	NO		518	388
O ₂		923	645	O ₂		217,3	152
N ₂		3030	2425	N ₂		3037,5	2430
H ₂ O		84,5	105	H ₂ O		567	706
Итого:		4340,5		Итого:		4339,8	

Пример 18. Составить материальный баланс производства железоксидного катализатора (Fe₂O₃) на 1 т продукта. Сырьем служат железный купорос FeSO₄·7H₂O в виде 2 н. раствора с плотностью 1152 кг/м³ и 25%-ная аммиачная вода (в производстве используют 10% раствор аммиака).

Решение. Производство железоксидного катализатора включает стадии осаждения гидроксида железа(II) аммиачной водой из раствора сульфата железа(II), окисления Fe(OH)₂ до Fe(OH)₃ и последующего обезвоживания его при прокаливании. Процесс можно представить реакциями:



Рассчитаем количество сырья:



Для получения 1 т катализатора потребуется

$$\frac{1000 \cdot 2 \cdot 278}{160} = 3480 \text{ кг FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ или } \frac{3480}{278} = 12,5 \text{ м}^3 \text{ 2 н. раствора FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

так как в 1 м³ 2 н. раствора железного купороса содержится 1 кмоль FeSO₄·7H₂O или 278 кг. Это составит 12,5·1152 = 14500 кг, из них 152·12,5 = 1900 кг FeSO₄ и 126·12,5 = 1580 кг H₂O (крист.). Таким образом, для приготовления 2 н. раствора требуется добавить 14500 — (1900 + 1580) = 11020 кг H₂O.

Для осаждения Fe(OH)₂ по соотношению Fe₂O₃:4NH₃ необходимо

$$4 \cdot 17 \cdot 1000/160 = 425 \text{ кг NH}_3 \text{ или } 425/0,25 = 1700 \text{ кг 25\% раствора NH}_3$$

Определяем расход H₂O для разбавления 25% раствора аммиака до 10%-ного. По правилу креста находим

$$\begin{array}{ccc} 25 & \searrow & 10 \\ & 10 & \\ 0 & \nearrow & 15 \end{array} \begin{array}{l} - 25\% \text{ (масс.) NH}_3 \\ - \text{ч. (масс.) воды} \end{array}$$

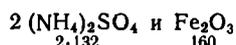
или на 1700 кг 25%-ного NH₃ потребуется

$$15 \cdot 1700/10 = 2550 \text{ кг H}_2\text{O}$$

Получено $1700 + 2550 = 4250$ кг 10% раствора NH_3 ; воды в аммиачном растворе: $4250 - 425 = 3825$ кг. Для окисления $\text{Fe}(\text{OH})_2$ необходимо:

$$16 \cdot 1000/160 = 100 \text{ кг } \text{O}_2$$

Рассчитаем продукты реакции и неизрасходованные реагенты. Образовалось



На 1 т Fe_2O_3 приходится

$$2 \cdot 132 \cdot 1000/160 = 1650 \text{ кг } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

Воды расходуется, согласно уравнению суммарной реакции

$$2 \cdot 18 \cdot 1000/160 = 225 \text{ кг}$$

Количество H_2O в фильтрате, а также испарившейся при прокаливании:

$$11020 + 3825 + 1580 - 225 = 16200 \text{ кг}$$

Материальный баланс на 1 т Fe_2O_3 :

Приход	кг	Расход	кг
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		Fe_2O_3	1 000
FeSO_4	1 900	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1 650
H_2O (крис.)	1 580	Фильтрат и пар H_2O	16 200
H_2O для разбавления	11 020		
10% раствор NH_3			
NH_3	425		
H_2O	3 825		
Кислород	100		
Итого:	18 850	Итого:	18 850

Пример 19. Составить материальный баланс сжигания колчедана в печи КС-200 (на 1 ч работы печи). Производительность печи по колчедану 200 т/сут. Содержание, %: серы в колчедане — 41, влаги в колчедане — 3, серы в огарке — 1, SO_2 в сухом печном газе — 14,1, O_2 в сухом печном газе — 2,4. Температура поступающего воздуха 20 °С. Относительная влажность воздуха 50%.

Решение. Печь для обжига колчедана в кипящем слое представляет собой обычно камеру, в нижнюю часть которой через решетку в днище подается воздух с такой скоростью, что измельченный колчедан поддерживается во взвешенном состоянии. В печи создается очень хорошее перемешивание колчедана с воздухом, обеспечивающее высокую интенсивность обжига. Процесс протекает согласно суммарной реакции:



Благодаря высокой скорости горения и интенсивному перемешиванию в кипящем слое находится не колчедан, а огарок. Высота кипящего слоя зависит от производительности печи и достигает 1—1,25 м.

Достоинство метода обжига колчедана в кипящем слое — получение концентрированного газа (12—14% SO_2) с низким содержанием SO_3 .

Рассчитаем:

расход колчедана $200\,000/24 = 8334$ кг/ч
количество влаги в колчедане $8334 \cdot 0,03 = 250$ кг/ч
масса сухого колчедана $8334 - 250 = 8084$ кг

Выход огарка (кг/кг) определим по формуле

$$x_{ог} = (160 - n)/(160 - m)$$

где n и m — соответственно содержание серы в колчедане и огарке, %.

Примем $x = x_{ог} \cdot 100$ — выход огарка на 100 кг колчедана. По стехиометрическому расчету реакции (1) при образовании огарка 8 атомов серы замещаются 6 атомами кислорода. Следовательно, при выгорании 1 кг серы она замещается $6 \cdot 16/8 \cdot 32 = 3/8$ кг O_2 . На 100 кг колчедана выгорает $(n - mx)$ кг серы, которые замещаются $3/8 (n - mx)$ кг O_2 . Таким образом, при сгорании 100 кг колчедана с образованием огарка происходит убыль $(n - mx)$ кг серы и прибыль $5/8 (n - mx)$ кг O_2 . Выход огарка на 100 кг колчедана составит:

$$x = 100 - (n - mx_{ог}) + 3/8 (n - mx_{ог}) = 100 - 5/8 n + 5/8 mx_{ог}$$

или

$$100x_{ог} = 100 - 5/8 n + 5/8 mx_{ог}; \quad x_{ог} = \frac{100 - 5/8 n}{100 - 5/8 m} = \frac{160 - n}{160 - m}$$

Содержание серы в сухом колчедане:

$$41 \cdot 100/(100 - 3) = 42,3 \%$$

Выход огарка:

$$x_{ог} = (160 - 42,3)/(160 - 1) = 0,74 \text{ кг/кг}$$

Масса полученного огарка: $8084 \cdot 0,74 = 6000$ кг.

Ввиду отсутствия данных по коэффициенту избытка воздуха его массу рассчитаем по массе азота в печном газе.

Определим массу выгоревшей серы и образовавшегося SO_2 .

Масса серы:

в огарке (1%) $6000 \cdot 0,01 = 60$ кг
всего в колчедане $8084 \cdot 0,423 = 3420$ кг
выгорело $3420 - 60 = 3360$ кг

Образовалось $SO_2 (S + O_2 = SO_2)$:

$$3360 \cdot 22,4/32 = 2360 \text{ м}^3$$

Объем обжигового газа:

$$2360 \cdot 100/14,1 = 16700 \text{ м}^3$$

Количество кислорода:

$$16700 \cdot 0,024 = 400 \text{ м}^3 \text{ или } 400 \cdot 32/22,4 = 572 \text{ кг}$$

Масса SO_2 :

$$2360 \cdot 64/22,4 = 6740 \text{ кг}$$

Количество азота:

$$16700 - 2360 - 400 = 12940 \text{ м}^3 \text{ или } 12940 \cdot 28/22,4 = 17400 \text{ кг}$$

Количество сухого воздуха

$$12940 \cdot 100/79 = 17700 \text{ м}^3 \text{ или } 17700 \cdot 1,293 = 22900 \text{ кг}$$

где 1,293 — плотность воздуха, кг/м³.

Парциальное давление насыщенного водяного пара при 20 °С составляет $2,5 \cdot 10^3$ Па. При относительной влажности 50% фактическое парциальное давление водяных паров в воздухе будет $2,5 \cdot 10^3 \cdot 0,5 = 1,25 \cdot 10^3$ Па. Количество водяных паров:

$$\frac{17700 \cdot 1,25 \cdot 10^3}{(101 - 1,25) \cdot 10^3} = 204 \text{ м}^3 \text{ или } 204 \cdot 18/22,4 = 164 \text{ кг}$$

Общая масса водяных паров в печном газе: $250 + 164 = 414$ кг.

Материальный баланс печи КС-200 (на 1 ч работы):

Приход	кг	м ³	Расход	кг	м ³
Колчедан сухой	8 084	—	Огарок	6 000	
Влага колчедана	250	—	SO ₂	6 740	2 360
Воздух сухой	22 900	17 700	O ₂	572	400
Влага воздуха	164	204	N ₂	17 400	12 900
			H ₂ O	414	516
Итого:	31 398		Итого:	31 126	

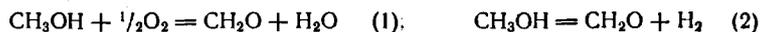
Расхождение баланса составляет $[(31\ 398 + 31\ 126)/31\ 398] \cdot 100 = 0,875\%$, что вполне допустимо. По данным материального баланса рассчитываем состав печного газа [% (об.)]:

Влажный газ	м ³	%	Сухой газ	м ³	%
SO ₂	2 360	13,7	SO ₂	2 360	14,1
O ₂	400	2,30	O ₂	400	2,4
N ₂	12 940	81,0	N ₂	12 940	83,5
H ₂ O	516	3,0			
Итого:	17 216	100	Итого:	16 700	100

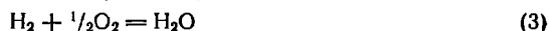
Пример 20. Составить материальный баланс реактора для каталитического окисления метанола в формальдегид. Производительность реактора 10 000 т CH₂O в год. Степень превращения CH₃OH в CH₂O 0,7. Общая степень превращения метанола 0,8 (с учетом побочных реакций). Содержание метанола в спирто-воздушной смеси 40% (об.). Мольное соотношение побочных продуктов в продукционном газе HCOOH: CO₂: CO: CH₄ = 1,8: 1,6: 0,1: 0,3. Агрегат работает 341 день в году (с учетом планово-предупредительного ремонта и простоев). Окисление проходит на твердом серебряном катализаторе при 600 °С.

Расчет вести на производительность реактора в кг/ч. Молекулярная масса: формальдегида — 30; метанола — 32; кислорода — 16.

Решение. Чрезвычайная реакционная способность формальдегида обуславливает его широкое применение в качестве полупродукта в органических синтезах, особенно в производстве синтетических смол и других веществ. Формальдегид получают главным образом окислением метанола воздухом при 550—600 °С на серебряном катализаторе; одновременно протекает реакция дегидрирования метанола:



Обычно на реакцию подают лишь около 80% воздуха от количества, соответствующего мольному отношению $\text{CH}_3\text{OH} : \text{O}_2 = 2 : 1$, и проводят процесс с неполным сгоранием образовавшегося водорода по реакции



Выходящие из контактного аппарата газы содержат 20—21% формальдегида, 36—38% азота и примеси в виде CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , CH_3OH , HCOOH и др. Образование примесей можно представить уравнениями:



Вся эта смесь после охлаждения в холодильнике до 60 °С поступает в поглощательную башню, орошаемую водой. Полученный в результате поглощения раствор формалина содержит 10—12% метанола, который в данном случае является желательной примесью, так как препятствует полимеризации формальдегида.

Производительность реактора:

$$10000 \cdot 1000 / (341 \cdot 24) = 1220 \text{ кг/ч или } 1220/30 = 40,7 \text{ кмоль/ч } \text{CH}_2\text{O}$$

Для получения такого количества формальдегида необходимо метанола [по реакциям (1) и (2) на 1 моль формальдегида расходуется 1 моль метанола]:

$$1220 \cdot 32 / (30 \cdot 0,7) = 1860 \text{ кг или } 1860/32 = 58,12 \text{ кмоль}$$

Определим объемы:

$$\begin{aligned} \text{метанола } & 1860 \cdot 22,4/32 = 1300 \text{ м}^3 \\ \text{спирто-воздушной смеси } & 1300/0,4 = 3250 \text{ м}^3 \\ \text{воздуха } & 3250 - 1300 = 1950 \text{ м}^3, \text{ из них } 1950 \cdot 0,21 = 410 \text{ м}^3 \text{ или } 586 \text{ кг } \text{O}_2 \text{ и} \\ & 1930 \cdot 0,79 = 1540 \text{ м}^3 \text{ или } 1920 \text{ кг } \text{N}_2 \end{aligned}$$

В составе газовой продукционной смеси содержатся CH_2O , неокисленный CH_3OH , азот и побочные продукты: HCOOH , CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , а также водяной пар. Определим, какое количество метанола расходуется на образование побочных продуктов. На образование 1 моля побочных продуктов по реакциям (4) — (7) расходуется 1 моль CH_3OH . Всего на образование побочных продуктов израсходовано

$$58,12 \cdot 0,8 = 40,7 = 5,8 \text{ кмоль } \text{CH}_3\text{OH}$$

Осталось неокисленным в составе продукционных газов:

$$58,12 \cdot 0,2 = 11,6 \text{ кмоль или } 372 \text{ кг } \text{CH}_3\text{OH}$$

Образовалось в соответствии с заданным молярным соотношением $\text{НСООН} : \text{СО}_2 : \text{СО} : \text{СН}_4 = 1,8 : 1,6 : 0,1 : 0,3$ (всего 3,8):

	кмоль	кг
НСООН	$5,8 \cdot 1,8/3,8 = 2,75$	126,5
СО ₂	$5,8 \cdot 1,6/3,8 = 2,45$	108
СО	$5,8 \cdot 0,1/3,8 = 0,158$	4,3
СН ₄	$5,8 \cdot 0,3/3,8 = 0,459$	7,3

Для определения количества водяного пара и водорода в газах синтеза составляем баланс по кислороду и водороду.

В реактор поступило кислорода (кг):

с воздухом 586
в составе $\text{СН}_3\text{ОН}$ $1860 \cdot 16/32 = 930$

Всего 1516 кг. Израсходовано кислорода (кг):

на образование $\text{СН}_2\text{О}$ $1220 \cdot 16/30 = 650$
 » » НСООН $126,5 \cdot 32/46 = 88$
 » » СО_2 $108 \cdot 32/44 = 78,6$
 » » СО $4,3 \cdot 16/28 = 2,45$
 в составе неокисленного метанола $372 \cdot 16/32 = 186$

Всего 1005 кг. Остальное количество кислорода, равное $1516 - 1005 = 509$ кг, пошло на образование воды по реакциям (1), (3), (5) — (7). В результате получено $509 \cdot 18/16 = 572$ кг $\text{Н}_2\text{О}$.

В реактор поступило водорода:

$$1860 \cdot 4/30 = 233 \text{ кг}$$

Израсходовано водорода (кг):

на образование $\text{СН}_2\text{О}$ $1220 \cdot 2/30 = 81,5$
 » » НСООН $126,5 \cdot 2/46 = 5,5$
 » » СН_4 $7,3 \cdot 4/16 = 1,82$
 » » $\text{Н}_2\text{О}$ $572 \cdot 2/18 = 63,6$
 в составе неокисленного $\text{СН}_3\text{ОН}$ $372 \cdot 4/32 = 46,5$

Всего 198,92 кг. Остальное количество водорода входит в состав контактных газов в свободном состоянии: $233 - 198,92 = 34,08$ кг.

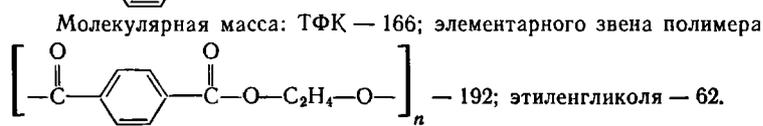
Материальный баланс реактора (1 ч работы):

Приход	кг	Расход	кг
Спирто-воздушная смесь:		Формальдегид	1220
$\text{СН}_3\text{ОН}$	1860	Метанол	372
кислород	586	Водяной пар	572
азот	1920	НСООН	126,5
		СО ₂	108
		СО	4,3
		СН ₄	7,3
		Н ₂	34,08
		Н ₂	1920
Итого:	4366	Итого:	4364,18

Пример 21. Составить материальный баланс получения полиэтилентерфталата (ПЭТФ), идущего на изготовление 1 т син-

тетического волокна. В готовом волокне содержится, % (масс.): влаги — 0,5; замасливателя — 0,5; диоксида титана — 0,5. Потери при изготовлении волокна составляют 4,85%.

Сырьем для производства ПЭТФ являются терефталевая кислота (ТФК) $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ и этиленгликоль $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.



Решение: Для изготовления 1 т волокна потребуется:

$$\text{ПЭТФ } 1,000 - (0,005 + 0,005 + 0,005) = 0,985 \text{ т}$$

$$\text{с учетом потерь } 0,985 \cdot 1,0485 = 1,033 \text{ т}$$

Расход 100%-ной ТФК:

$$1,033 \cdot 166/192 = 0,893 \text{ т}$$

На 1 моль ТФК берется (по опытным данным) 1,5 моля этиленгликоля, т. е. на 1 т ТФК требуется:

$$1,5 \cdot 62/166 = 0,56 \text{ т этиленгликоля (100%-ного)}$$

Затрачивается этиленгликоля:

$$\text{на процесс поликонденсации } 0,56 \cdot 0,893 = 0,5 \text{ т}$$

$$\text{на регенерацию } 0,5 \cdot 0,5/1,5 = 0,167 \text{ т}$$

$$\text{нерегенерированного } 0,5 - 0,167 = 0,333 \text{ т}$$

Избыточные 0,5 моля этиленгликоля, направленные на регенерацию, возвращаются в процесс.

При образовании элементарного звена ПЭТФ выделяется 2 моля H_2O , следовательно, на 1,033 т ПЭТФ образуется:

$$2 \cdot 18/192 = 0,188 \text{ т H}_2\text{O}$$

Материальный баланс получения ПЭТФ:

Приход	т	Расход	т
ТФК	0,893	ПЭТФ	1,033
Этиленгликоль		Этиленгликоль	
свежий	0,333	на регенерацию	0,167
регенерированный	0,167	вода	0,188
Итого:	1,393	Итого:	1,387

$$\text{Расхождение баланса: } [(1,393 - 1,387)/1,393] \cdot 100 = 0,4\%$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Рассчитать расходные коэффициенты для соляно-сульфатного производства (на 1 т Na_2SO_4), если в производстве используется поваренная соль, содержащая 97% NaCl , и купоросное масло, содержащее 93% H_2SO_4 . Степень разложения NaCl составляет 93%. Определить количество получающегося при этом хлороводорода.

2. Определить расход технического карбида кальция, содержащего 85% CaC_2 , для получения 1000 л ацетилена, если степень разложения CaC_2 составляет 0,92.

3. При обжиге 1 т известняка образуется 168 м³ диоксида углерода. Содержание CaCO_3 в известняке 94%. Определить степень диссоциации известняка и расход известняка на 1000 м³ CO_2 при данных условиях и при полном разложении CaCO_3 .

4. Определить количество хибинского флотированного апатита, содержащего 72% трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, необходимого для получения 1 т суперфосфата, если содержание усвояемого оксида фосфора(V) в готовом продукте 19,4%, а потери его в производстве 2%.

5. Рассчитать расход колчедана, содержащего 40% S, на 1 т H_2SO_4 , если потери S и SO_2 в производстве H_2SO_4 составляют 3%, а степень абсорбции SO_3 99%.

6. При термоокислительном крекинге метана (с целью получения ацетилена) смесь газов имеет состав [% (об.)]: C_2H_2 — 8,5; H_2 — 57,0; CO — 25,3; CO_2 — 3,7; C_2H_4 — 0,5; CH_4 — 4,0; Ar — 1,0. Определить количество метана, которое нужно подвергнуть крекингу, чтобы из отходов крекинга после отделения ацетилена получить 1 т метанола: $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$.

По практическим данным из 1 т исходного метана получается после выделения C_2H_2 1160 кг смеси газов.

7. Сколько потребуется сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и хромового ангидрида Cr_2O_3 для получения 1 т железохромового катализатора конверсии оксида углерода, имеющего состав (%): Fe_2O_3 — 90; Cr_2O_3 — 10.

8. В производстве гипохлорита кальция используется газ, содержащий 8% (об.) хлора; давление газа 0,1 МПа, температура 25 °С. Остаточное содержание хлора в газе, выходящем из аппарата, 0,25% (об.). Определить выход гипохлорита кальция, отнесенный к 100 м³ исходного газа.

9. Рассчитать расход сульфата натрия (содержание Na_2SO_4 — 95%) и электролитического водорода [содержание H_2 — 97% (масс.)] на 1 т технического сульфида натрия (содержание Na_2S — 96%): $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 = \text{Na}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$. На побочные реакции (образование NaHS , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) расходуется 2% сульфата натрия и водорода от теоретически необходимого количества для получения 1 т технического продукта.

10. Рассчитать объем 65%-ной серной кислоты (плотностью 1,56 г/л) с 5% избытком от теоретического количества, требуемый для разложения 100 кг апатитового концентрата (содержащего 38% P_2O_5) по реакции: $2\text{Ca}_3\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 7\text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$.

11. Определить расходный коэффициент технического карбида кальция в производстве ацетилена (на 1000 кг ацетилена). Содержание CaC_2 в техническом продукте 83%, а степень использования CaC_2 в производстве 0,88.

12. Сколько можно получить 20%-ной аммиачной воды из 1 т угля при его коксовании, если содержание азота в угле 1%, а до аммиака восстанавливается только 1/3 этого количества.

13. Рассчитать расход реагентов на 1 т фосфора при восстановлении его из фосфоритного концентрата, если процесс может быть описан следующим суммарным уравнением: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{C} + 3\text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{P} + 5\text{CO}$. Содержание P_2O_5 в концентрате 25%. Кокс содержит 94,5% углерода. Степень восстановления фосфора 0,85.

14. Произвести расчет шихты — боксита, соды и известняка — в производстве глинозема из боксита по методу спекания. Исходный боксит содержит (%): Al_2O_3 — 50; SiO_2 — 10; Fe_2O_3 — 20. Мольное соотношение компонентов в спеке (модуль): $M_1 = \text{Na}_2\text{O}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1$; $M_2 = \text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$. Известняк содержит 90% CaCO_3 , техническая сода — 96% Na_2CO_3 . Расчет вести на 100 кг боксита.

15. При газификации кокса (содержащего 96,5% C и 3,5% H_2O по массе) с водяным паром полученный водяной газ содержит 6% CO_2 (по объему). Рассчитать состав полученного газа и составить материальный баланс процесса газификации на 1 т кокса указанного состава. Считаем, что при газификации протекают реакции:



16. Составить материальный баланс контактного аппарата для каталитического окисления SO_2 в SO_3 производительностью $10\,000\text{ м}^3/\text{ч}$ исходного газа следующего состава [% (об.)]: $\text{SO}_2 - 8,5$; $\text{O}_2 - 12,5$; $\text{N}_2 - 79$. Степень окисления SO_2 в SO_3 составляет 98% ($\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$).

17. Рассчитать материальный баланс производства хлора методом электролиза водного раствора хлорида натрия: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$. Концентрация NaCl в растворе 310 г/л. Плотность раствора при условиях электролиза 1,17 кг/л. Степень разложения 50%. Побочные процессы в расчет не принимать. Расчет вести на 1000 м^3 хлора.

18. 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 количества для обеспечения заданной производительности. Из нейтрализатора аммиачная селитра выходит в виде 60% раствора NH_4NO_3 в воде.

Определить количество влаги, испарившейся в результате экзотермической реакции нейтрализации: $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$.

19. Составить материальный баланс нитратора производительностью 3 т/ч нитробензола. Выход нитробензола 98% от теоретического. Состав нитрующей смеси [% (масс.)]: $\text{HNO}_3 - 20$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 60$; $\text{H}_2\text{O} - 20$. Расход нитрующей смеси составляет 4 кг на 1 кг бензола: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

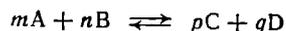
Глава II

РАВНОВЕСИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

ВВЕДЕНИЕ

Для обратимых процессов наряду с химическим взаимодействием между исходными веществами — прямой реакцией — происходит химическое взаимодействие и между продуктами реакции, т. е. обратная реакция. По мере протекания процесса скорость прямой реакции уменьшается, а обратной — увеличивается. При равенстве этих скоростей наступает химическое равновесие, неизменное при постоянстве концентрации реагентов, температуры и давления.

Согласно закону действия масс для реакции



скорость прямой реакции $\vec{u}_1 = k_1[\text{A}]^m[\text{B}]^n$

скорость обратной реакции $\overleftarrow{u}_2 = k_2[\text{C}]^p[\text{D}]^q$

Здесь k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций.

В состоянии равновесия

$$\frac{[\text{C}]^p[\text{D}]^q}{[\text{A}]^m[\text{B}]^n} = \frac{k_1}{k_2} = K \text{ или } \frac{[\text{A}]^m[\text{B}]^n}{[\text{C}]^p[\text{D}]^q} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{K} \quad (\text{II. 1})$$

где K — константа равновесия.

В зависимости от того, в каких единицах выражены концентрации реагентов (исходные и конечные), константа равновесия

может быть определена по следующим уравнениям:

$$\text{концентрации в кмоль/м}^3 \quad K_C = C_C^p C_D^q / (C_A^m C_B^n) \quad (\text{II. 2})$$

концентрации в единицах давления, Па

$$K_p = p_C^p p_D^q / (p_A^m p_B^n) \quad (\text{II. 3})$$

$$\text{концентрации в \% (мол. или об.)} \quad K_N = N_C^p N_D^q / (N_A^m N_B^n) \quad (\text{II. 4})$$

Между K_C , K_p и K_N существует зависимость

$$K_C = K_p / (RT^{\Delta N}) = K_p / (PV^{\Delta N}) = K_N / (V^{\Delta N}) \quad (\text{II. 5})$$

где p и P — парциальное и общее давление; R — газовая постоянная; $\Delta N = \nu_1 - \nu_2$; $\nu_1 = q + p$; $\nu_2 = m + n$; V — объем.

Зависимость константы равновесия от температуры определяется по уравнению Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{q_p}{RT^2} \quad (\text{II. 6})$$

где q_p — тепловой эффект реакции, равный разности энтальпий H с обратным знаком ($q_p = -\Delta H$), температурная зависимость которого определяется из уравнения Кирхгофа.

Для расчета зависимости константы равновесия от температуры подставляем в уравнение (II.6) значение $q_p = f(T)$ и получаем после интегрирования степенной ряд, заканчивающийся постоянной интегрирования.

Для идеальной газовой смеси K_p не зависит от давления, для реальных газов — зависит. Исследованиями установлено, что для процессов, осуществляемых под высоким давлением, константа равновесия уменьшается с повышением давления. В этом случае в расчетное уравнение константы равновесия вводят поправочный коэффициент на давление (β). Например, для процесса синтеза аммиака, проводимого при высоких давлениях, Ларсоном и Доджем определена взаимосвязь константы равновесия, коэффициента β и постоянной интегрирования I при разных давлениях:

$$\lg \sqrt{K_p} = -(2074,8/T) + 2,4943 \lg T + \beta T - 1,8564 \cdot 10^{-7} T^2 + I \quad (\text{II. 7})$$

В табл. 1 приведены данные, характеризующие эту взаимосвязь в интервале наиболее применимых в промышленности синтеза NH_3 давлений и температур.

Можно также рассчитать константы равновесия в условиях высоких давлений, исходя из летучестей компонентов. Отклонение реальных газов от состояния идеальных при высоких давлениях может характеризоваться активностью вещества. Активность вещества определяет энергию Гиббса вещества, переходящего из

Таблица 1. Значения $1/\sqrt{K_p}$ при различных давлениях

P, МПа	$\beta \cdot 10^4$	I	$\sqrt{K_p}$ при t, °C		
			450	475	500
10,1	1,256	-2,113	138	188	249
30,3	1,256	-2,206	113	148	201
60,6	10,856	-3,059	77,3	112	154
101,0	26,833	-4,473	43	67	—

стандартного состояния в равновесное. Коэффициент активности вещества γ пропорционален летучести f

$$\gamma = f/p$$

При низких давлениях можно приравнять летучесть к давлению. Летучесть характеризует отклонение реального газа от идеального состояния. Для реальных газов можно в уравнение идеального газа вместо давления подставлять значения летучести. Коэффициент активности газа γ зависит также от коэффициента сжимаемости газов λ , который определяется по формуле:

$$\lambda = PV/(RT) \text{ или } V = \lambda RT/P$$

Для реальной системы при давлениях больше $(30-40) \cdot 10^4$ Па константа равновесия может быть выражена как

$$K_f = K_p P \quad (\text{II. 8})$$

Так, для реакции синтеза NH_3 найдены следующие значения K_p при различных давлениях (табл. 2).

Таблица 2. Значения K_p при различных давлениях

P, МПа	K_p при t, °C			P · 10 ⁻⁶ , Па	K_p при t, °C		
	400	450	500		400	450	500
10,1	0,895	0,988	0,992	60,6	—	0,573	0,612
30,3	—	0,750	0,788	101,0	—	0,443	0,487

Константа K_f не зависит от давления, константа K_p для равновесной смеси реальных газов зависит от давления и по мере его уменьшения стремится к значениям K_f , поскольку снижение давления означает приближение к идеальному состоянию.

Для реакции синтеза аммиака $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ константы равновесия K_p и K_f могут быть представлены уравнением:

$$K_p = p_{\text{NH}_3}^2 / (p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3) \text{ и } K_f = f_{\text{NH}_3}^2 / (f_{\text{N}_2} f_{\text{H}_2}^3) \quad (\text{II. 9})$$

Значение константы равновесия зависит от вида стехиометрического уравнения реакции. Так, для уравнения реакции вида

$0,5\text{N}_2 + 1,5\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$ получим иное выражение константы равновесия:

$$\sqrt{K_p} = p_{\text{NH}_3} / (p_{\text{N}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{3/2}) \quad (\text{II. 10})$$

Для уравнения диссоциации $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ имеем:

$$1/K_p = p_{\text{N}_2}^2 p_{\text{H}_2}^3 / p_{\text{NH}_3}^2 \quad (\text{II. 11})$$

Возможны разные варианты написания одной и той же реакции и различные значения константы одного и того же равновесия. Поэтому необходимо, чтобы запись численного значения константы равновесия сопровождалась записью соответствующих уравнений реакции и константы равновесия.

При технологических расчетах константу равновесия часто определяют с помощью энергии Гиббса при постоянном давлении (G) или при постоянном объеме (F). При стандартных условиях (коэффициент активности газообразных компонентов $\gamma = 1$) уравнения изотермы реакции, связывающие константу равновесия с изменением энергии Гиббса, имеют вид:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (\text{II. 12})$$

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K_C \quad (\text{II. 13})$$

Уравнения (II.12) и (II.13) применимы для любой температуры. В качестве стандартной обычно принимают температуру 25°C (298 K). Величины ΔG° или ΔF° определяют как разность энергий Гиббса образования конечных продуктов и исходных веществ. Необходимые для этих расчетов значения энтропий, теплот образования компонентов химических реакций и постоянных интегрирования для стандартных условий определяют с помощью таблиц, имеющих в справочниках и курсах физической химии*.

РАСЧЕТЫ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ И РАВНОВЕСНОГО ВЫХОДА ПРОДУКТА

Пример 1. Синтез аммиака осуществляется в колонне под давлением 30 МПа при 450°C . Газ, выходящий из колонны, имеет состав [% (об.)]: NH_3 — $17,0$; N_2 — $11,0$; H_2 — $72,0$. Рассчитать соотношение N_2 и H_2 в исходном газе, поступающем в колонну синтеза.

Решение.** Уравнение реакции синтеза аммиака: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. По условию в равновесной смеси содержится 17% NH_3 или $0,17$ моль приходится на долю аммиака в одном моле газа. Согласно уравнению реакции, для получения этого количества NH_3 расходуется

$$0,17/2 = 0,085 \text{ моль } \text{N}_2 \text{ и } 3 \cdot 0,17/2 = 0,225 \text{ моль } \text{H}_2$$

* Киреев В. А. Краткий курс физической химии, М., Химия, 1978, с. 597—598.

** Сведения о процессе синтеза аммиака см. во введении.

Содержание реагентов в исходном газе:

$$0,11 + 0,17/2 = 0,195 \text{ моль } N_2 \text{ и } 0,72 + 0,17 \cdot 3/2 = 0,975 \text{ моль } H_2$$

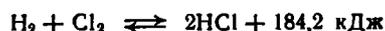
Всего 1,17 моль, или

$$0,195 \cdot 100/1,17 = 16,7\% \text{ (об.) } N_2 \text{ и } 0,975 \cdot 100/1,17 = 83,3\% \text{ (об.) } H_2$$

Соотношение N_2 и H_2 в исходной смеси $16,7 : 83,3 = 1 : 5$.

Пример 2. При синтезе хлороводорода, проводимом с 10%-ным избытком H_2 по отношению к стехиометрическому количеству, в газе, выходящем из аппарата, содержится 80% HCl . Рассчитать K_c для заданных условий.

Решение. Синтез хлороводорода производится из хлора и водорода, получаемых при электролизе водного раствора $NaCl$. Водород сгорает в хлоре по экзотермической реакции:



Синтез осуществляют в печи при 2300—2400 °С и 5—10%-ном избытке водорода в исходной смеси, обеспечивающем безопасность процесса и полное использование хлора.

По условию на 1 моль хлора приходится 1,1 моль водорода. Так как процесс идет без изменения объема, то объем смеси в момент равновесия составит 2,1 моль. Состав (моль) равновесной смеси:

$$2,1 \cdot 0,8 = 1,68 \text{ HCl}; 1 - 1,68/2 = 0,16 \text{ Cl}_2; 1,1 - 1,68/2 = 0,26 \text{ H}_2$$

$$K_c = \frac{[HCl]^2}{[H_2][Cl_2]} = \frac{[1,68/2,1]^2}{[0,16/2,1][0,26/2,1]} = 67,6$$

Пример 3. Определить равновесный выход оксида углерода (II) в процессе газификации каменного угля водяным паром при 500 и 700 °С, если $\lg [p_{H_2O}/(p_{CO}p_{H_2})]$ равен соответственно 1,67 и -0,13. $p = 0,1$ МПа.

Решение. Газификация каменного угля (любого твердого топлива) — высокотемпературный гетерогенный процесс, при котором органическая часть угля превращается в горючие газы при неполном окислении кислородом или водяным паром (см. гл. I, пример 6). Процесс газификации каменного угля водяным паром можно представить уравнением: $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$.

Обозначим равновесное содержание оксида углерода в смеси через x_p

$$K_p = p_{CO}p_{H_2}/p_{H_2O} = x_p^2/(1 - 2x_p)$$

при 500 °С

$$1/\lg K_p = 1,67; 1/K_p = 46,7; K_p = 1/46,7 = 0,0214$$

$$x_p^2/(1 - 2x_p) = 0,0214; x_p + 0,0428x_p - 0,0214 = 0; x_p^{500} = 0,12$$

при 700 °С

$$1/\lg K_p = -0,13; 1/K_p = 0,74; K_p = 1/0,74 = 1,35;$$

$$x_p^2 + 2,7x_p - 1,35 = 0; x_p^{700} = 0,42$$

Пример 4. Найти при 327 °С константу равновесия реакции гидрирования пропилена до пропана: $C_3H_6 + H_2 \rightleftharpoons C_3H_8$.

Решение. Обозначая через ΔH^0 изменение энтальпии для стандартной реакции, протекающей при $P = 0,1$ МПа и абсолютном нуле, можно записать:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ} - \Delta H_0^{\circ} + \Delta H_0^{\circ} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta G}{T} = \Delta \left(\frac{G^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^{\circ}}{T}$$

Из этого уравнения видно, что для расчета константы равновесия необходимо знать величину $(G^{\circ} - H_0^{\circ})/T$ для всех реагентов и тепловой эффект реакции ΔH_0° при абсолютном нуле. Значения $(G^{\circ} - H_0^{\circ})/T$ определяют на основании спектроскопических данных, а ΔH_0° — по калориметрическим данным. Кроме того, для этих величин имеются расчетные уравнения, на основе которых составлены таблицы.

Используя табличные данные стандартных теплот образования веществ, по уравнению Гесса находим:

$$\begin{aligned} \Delta H_0^{\circ} &= (\Delta H_0^{\circ})_{C_3H_8} - [(\Delta H_0^{\circ})_{C_3H_6} + (\Delta H_0^{\circ})_{H_2}] = \\ &= -81600 - (35100 + 0) = -116700 \text{ кДж} \end{aligned}$$

при 600 К

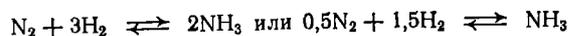
$$\begin{aligned} \Delta \left(\frac{G^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right) &= \left(\frac{G^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right)_{C_3H_8} - \left[\left(\frac{G^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right)_{C_3H_6} + \left(\frac{G^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right)_{H_2} \right] = \\ &= -264 - [(-266) + (-122)] = 124; \\ R \ln K_p &= - \left[124 + \left(\frac{-116700}{600} \right) \right] = 72; \lg K_p = 72/2,3 \cdot 8,31 = 3,787 \end{aligned}$$

По экспериментальным данным $\lg K_p = 3,79$, что согласуется с расчетным значением $K_p = 6160 = 6,16 \cdot 10^3$.

Пример 5. Для процесса синтеза аммиака рассчитать равновесные выходы аммиака и значения констант равновесия $1/\sqrt{K_p} = p_{H_2}^{3/2} p_{N_2}^{1/2} / p_{NH_3}$ при $t_1 = 600$ °С и $t_2 = 500$ °С. Процесс осуществляется под давлением $P_1 = 30$ МПа, исходная смесь содержит реагенты в стехиометрическом соотношении.

Определить, как изменится равновесное содержание NH_3 в газе (x_p) при 500 °С, если уменьшить давление от $P_1 = 30$ МПа до $P_2 = 10$ МПа.

Решение. Реакция синтеза аммиака может быть представлена уравнениями:



При температуре T и давлении P определим парциальные давления компонентов в равновесной смеси:

$$p_{NH_3} = \frac{x_p}{100} P; \quad p_{N_2} = \frac{1}{4} \frac{(100 - x_p)}{100} P; \quad p_{H_2} = \frac{3}{4} \frac{(100 - x_p)}{100} P$$

Подставим значения парциальных давлений в выражение, определяющее K_p :

$$K_p = \frac{100 \sqrt{\left[\frac{3}{4} (100 - x_p) P \right]^3 \cdot \frac{1}{4} (100 - x_p) P}}{x_p P \sqrt{100^3 \cdot 100}} = \frac{P (100 - x_p)^2 \cdot 0,325}{x_p \cdot 100} \times \frac{(100 - x_p)^2}{x_p} = \frac{K_p}{P \cdot 0,00325}$$

Обозначив $K_p/P \cdot 0,00325 = A$, получим:

$$x_p^2 - (200 + A) x_p - 100^2 = 0; \quad x_p = \left[(200 + A) \pm \sqrt{(200 + A)^2 - 4 \cdot 10^4} \right] / 2$$

По уравнению Ларсона и Доджа (II. 7) находим $\lg K_p$ для $T_1 = 873$ К и $P_1 = 30$ МПа, подставив соответствующие значения β и I (см. табл. 1):

$$\lg K_p = - (2077/873) + 2,4943 \lg 873 + 1,256 \cdot 10^{-4} \cdot 873 - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot 873^2 + (-2,206) = -2,370 + 7,33 + 0,1095 - 0,142 - 2,206 = 2,721$$

$$K_p = 52,6 \text{ МПа}; \quad A = 52,6 / (30 \cdot 0,00325) = 535$$

$$x_p = \left[(200 + 535) \pm \sqrt{735^2 - 4 \cdot 10^4} \right] / 2 = 13,9\% \text{ NH}_3$$

Тогда равновесная концентрация (%):

азота $(100 - 13,9)/4 = 21,53$

водорода $3(100 - 13,9)/4 = 64,75$

Соответственно для $T_2 = 773$ К и $P_1 = 30$ МПа:

$$K_p = 20; \quad A = 20 / (30 \cdot 0,00325) = 205$$

$$x_p = \left[(200 + 205) \pm \sqrt{405^2 - 4 \cdot 10^4} \right] / 2 = 19,1\% \text{ NH}_3;$$

$$80,9/4 = 20,23\% \text{ N}_2; \quad 80,9 \cdot 3/4 = 60,67\% \text{ H}_2$$

Для $P_2 = 10$ МПа, $T_1 = 873$ К, $\beta = 0$ и $I = 1,993^*$:

$$\lg K_p = - (2074,8/773) + 2,4943 \lg 773 - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot 773^2 - 1,993 = 2,406$$

$$K_p = 25,5 \text{ МПа}; \quad A = 25,5 / 10 \cdot 0,00325 = 784,6$$

$$x_p = \left[(200 + 784,6) \pm \sqrt{8101^2 - 4 \cdot 10^4} \right] / 2 = 1,5\% \text{ NH}_3;$$

$$98,5/4 = 24,6\% \text{ N}_2; \quad 98,5 \cdot 3/4 = 73,9\% \text{ H}_2$$

РАСЧЕТЫ СОСТАВА РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ И СОСТАВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССОВ, ОСНОВАННЫХ НА ОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЯХ

Пример 6. В процессе прямой гидратации этилена на фосфорном катализаторе (в производстве этанола) при $t = 300^\circ\text{C}$ и $P = 8$ МПа 10% (об.) этилена превращается в этанол. Найти состав газа и условную константу равновесия, пренебрегая побочными реакциями.

Решение. По реакции $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в одном моле исходного газа содержится по 0,5 моль исходных реагентов.

* Справочник азотчика, Т. I. М., Химия, 1967, с. 368.

К моменту окончания реакции прореагировало по $0,5 \cdot 0,1 = 0,05$ моль исходных реагентов и образовалось $0,05$ моль C_2H_5OH . В газе содержится по $0,5 - 0,05 = 0,45$ моль C_2H_4 и водяного пара. Всего из 1 моль исходного газа образовалось $0,45 + 0,45 + 0,05 = 0,95$ моль газа состава [% (об.)]: этилен — $0,45 \cdot 100/0,95 = 47,4$; водяной пар — $47,4$; этанол — $5,2$.

Константа равновесия

$$K_p = p_{C_2H_5OH} / (p_{C_2H_4} p_{H_2O}) = 0,052 \cdot 8 / (0,474^2 \cdot 8^2) = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ МПа}$$

Эту задачу можно решить и другим путем. Для реакции $A + B \rightleftharpoons D$ при стехиометрическом соотношении реагентов равновесные концентрации в долях моля составляют:

$$[A^*] = (1 - x_p)/2; [B^*] = (1 - x_p)/2 \text{ и } [D^*] = x_p$$

Здесь x_p — равновесная степень превращения, отвечающая концентрации продуктов D в равновесном газе. Константа равновесия:

$$K_p = \frac{p_D}{p_A p_B} = \frac{x_p P}{\left(\frac{1 - x_p}{2}\right)^2 P^2} = \frac{4x_p}{(1 - x_p)^2 P}$$

$x_p = 0,052$, тогда

$$K_p = \frac{4 \cdot 0,052}{(1 - 0,052)^2 \cdot 8} = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ МПа}$$

Пример 7. Исходная смесь для окисления хлороводорода содержит [% (об.)]: HCl — $35,5$; воздуха — $64,5$. Процесс окисления протекает при $P = 0,1$ МПа и $t = 370^\circ C$ на оксидном хромовом катализаторе. По окончании реакции в газе содержится $13,2\%$ Cl_2 . Рассчитать равновесный состав газовой смеси и значение константы равновесия $K_p = p_{Cl_2}^2 p_{H_2O}^2 / (p_{HCl}^4 p_{O_2})$.

Решение. Окисление хлороводорода в присутствии катализаторов проводят с целью утилизации отходящих газов после хлорирования органических веществ. Газы, полученные при окислении HCl , содержат хлор, который можно использовать как исходный реагент во многих органических синтезах. Реакция окисления хлороводорода может быть представлена уравнением: $4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2Cl_2 + 2H_2O$.

Согласно условию, исходная смесь содержит [% (об.)]: HCl — $35,5$; O_2 — $64,5 \cdot 0,21 = 13,5$; N_2 — $64,5 \cdot 0,79 = 51,0$.

В момент равновесия 1 моль окисленной смеси будет содержать: $0,132$ моль Cl_2 ; $0,132$ моль H_2O ; $1 - 0,264 = 0,736$ моль $HCl + N_2 + O_2$.

Процесс идет с уменьшением объема. Для получения 1 моль равновесной смеси количество исходной смеси составит: $0,736$ моль, приходящихся на долю HCl , O_2 и N_2 + количество HCl и O_2 , израсходованных на образование $0,132$ моль Cl_2 и $0,132$ моль H_2O , т. е. $0,264$ моль HCl и $0,264/4 = 0,066$ моль O_2 . Всего $0,330$ моль.

Таким образом, количество исходной смеси составит $0,736 + 0,330 = 1,066$ моль, в том числе: HCl — $1,066 \cdot 0,355 = 0,379$; O_2 — $1,066 \cdot 0,135 = 0,144$; N_2 — $1,066 \cdot 0,510 = 0,543$.

В момент равновесия в смеси содержится (моль): $\text{HCl} - 0,379 - 0,264 = 0,115$; $\text{O}_2 - 0,144 - 0,066 = 0,078$; $\text{N}_2 - 0,543$; $\text{Cl}_2 - 0,132$; $\text{H}_2\text{O} - 0,132$.

Парциальные давления (МПа) компонентов смеси в момент равновесия: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1 \cdot 0,132 = 0,0132$; $p_{\text{O}_2} = 0,1 \cdot 0,078 = 0,0078$; $p_{\text{HCl}} = 0,1 \cdot 0,115 = 0,0115$.

Константа равновесия:

$$K_p = \frac{p_{\text{Cl}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{HCl}}^4 p_{\text{O}_2}} = \frac{0,0132^2 \cdot 0,0132^2}{0,0115^4 \cdot 0,0078} = 224 \text{ МПа}$$

Пример 8. При одноступенчатой конверсии метана из конвертора выходит газ состава [% (об.)]: $\text{H}_2 - 52$; $\text{CO} - 21$; $\text{CO}_2 - 7,5$; $\text{N}_2 - 19$; $\text{CH}_4 - 0,5$. Пройдя увлажнитель и теплообменник, газ поступает в конвертор оксида углерода (II).

Рассчитать количество водяного пара, необходимого для осуществления процесса, чтобы содержание оксида углерода в сухом конвертированном газе не превышало 3,5% (об.). Рассчитать также и равновесную степень превращения CO . Температура процесса 500°C , давление 0,1 МПа. Расчет вести на 100 м^3 газа указанного состава.

Решение. Конверсия CO с водяным паром осуществляется в производстве синтетического аммиака как вторая стадия получения азотоводородной смеси, поскольку после первой стадии — конверсии метана природного газа — конвертированный газ содержит около 20% CO . Конверсия CO может применяться и как самостоятельный метод получения азотоводородной смеси из водяного или полуводяного генераторного газа.

Константа равновесия K_p может быть определена для 500°C по уравнению:

$$\lg K_p = - (2059/T) + 1,5904 \lg T - 1,817 \cdot 10^{-3} T + 5,65 \cdot 10^{-7} T^2 - 8,24 \cdot 10^{-11} T^3 - 1,5313; K_p = 0,180$$

В процессе конверсии оксида углерода (II) объем газа увеличивается за счет водорода, полученного при окислении CO водяным паром. Обозначим через x объем неокисленного CO :

	Исходный газ	Конвертированный газ
CO	21,0	x
CO_2	7,5	$7,5 + (21 - x)$
H_2	52,0	$52 + (21 - x)$
N_2	19,0	19
CH_4	0,5	0,5
Итого:	100 м^3	Итого: $(121 - x) \text{ м}^3$

По условию содержание CO в сухом конвертированном газе 3,5%, т. е.:

$$(121 - x) 3,5/100 = x \text{ или } x = 4,1 \text{ м}^3$$

Таким образом, объем сухого конвертированного газа составит $121 - 4,1 = 116,9 \text{ м}^3$, в том числе: $\text{CO} - 4,1$; $\text{CO}_2 - 24,4$; $\text{H}_2 - 68,9$; $\text{N}_2 - 19,0$; $\text{CH}_4 - 0,5$.

Обозначим объем (м^3) необходимого водяного пара через y . Тогда в момент равновесия объем H_2O составит:

$$y - (21 - x) = y - (21 - 4,1) = y - 16,9$$

Учитывая, что для данной реакции $K_p = K_c = K_N$, в уравнение константы равновесия можно подставить любую объемную концентрацию, т. е.:

$$K_p = 0,180 = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{4,1(y - 16,9)}{24,4 \cdot 68,9}; y = 91 \text{ м}^3$$

Равновесная степень превращения CO :

$$x_p = (21 - 4,1)/21 \cdot 100 = 80\%$$

Пример 9. При конверсии оксида углерода(II) с водяным паром по реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ значение константы равновесия $K_c = [\text{CO}_2]/([\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]) = 1$. Определить равновесный состав газа, если в исходной смеси на 1 моль CO приходится 2 моль H_2O .

Решение. Обозначим через x_p равновесную концентрацию CO_2 в конвертированном газе. Концентрации компонентов в момент равновесия: $\text{CO} - 1 - x_p$; $\text{H}_2\text{O} - 2 - x_p$; $\text{CO}_2 - x_p$; $\text{H}_2 - x_p$. Подставим их в уравнение константы равновесия:

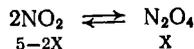
$$K_c = x_p^2 / [(1 - x_p)(2 - x_p)] = 1; x_p = 2/3$$

Равновесные концентрации (моль): $\text{CO} - 1/3$; $\text{H}_2\text{O} - 4/3$; $\text{CO}_2 - 2/3$; $\text{H}_2 - 2/3$.

Пример 10. Процесс окисления оксида азота(II) до диоксида сопровождается образованием димера N_2O_4 . Рассчитать степень полимеризации NO_2 для газовой смеси, содержащей 5% (об.) NO_2 в исходном газе, если давление газа составляет 0,1 МПа, а температура 40 °С. Значение константы равновесия: $K_p = p_{\text{NO}_2}^2 / p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,435$.

Решение. Окисление NO в NO_2 и частичная полимеризация NO_2 в димер N_2O_4 — реакции, происходящие при переработке в азотную кислоту нитрозных газов, полученных окислением аммиака. Переработку нитрозных газов производят при низких температурах и атмосферном или повышенном (до 1 МПа) давлении.

Для 100 м^3 исходной газовой смеси, содержащей 54% NO_2 , изменение объема в результате полимеризации составит:



$$\begin{array}{ccc} & & \\ & 5-2X & X \end{array}$$

$$V_{\text{равн}} = 100 + X - 2X = 100 - X$$

Мольные доли в данном случае ($P = 0,1$ МПа) равны парциальным давлениям мономера и димера в момент равновесия: $\text{NO}_2 - (5 - 2X)/(100 - X)$ и $\text{N}_2\text{O}_4 - X/(100 - X)$.

$$K_p = 0,435 = \frac{(5 - 2X)^2 (100 - X)}{X (100 - X)^2} = \frac{(5 - 2X)^2}{X (100 - X)}; X = 0,413; 2X = 0,826$$

Степень полимеризации NO_2 :

$$0,826 \cdot 100/5 = 16,5\%$$

Пример 11. При окислении оксида серы (IV) в оксид серы (VI) в производстве серной кислоты по контактному способу в форконтатный аппарат поступает сернистый газ состава [% (об.)]: SO_2 — 11; O_2 — 10; N_2 — 79. Процесс окисления осуществляется при $t = 570^\circ\text{C}$ и $P = 1200$ кПа. Степень окисления 70%.

Рассчитать состав окисленного газа и значение константы равновесия: $\sqrt{K_p} = p_{\text{SO}_3} / (p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}^{0,5})$.

Решение. Уравнение реакции окисления диоксида серы на 1 моль продукта: $\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$. Согласно условиям задачи состав газа в момент равновесия:

	моль	мол. доли	кПа
SO_3	$0,11 \cdot 0,7 = 0,0770$	$0,0770/0,9615 = 0,0797$	$1200 \cdot 0,0797 = 9,6$
SO_2	$0,11 \cdot 0,077 = 0,0330$	$0,0330/0,9615 = 0,0342$	$1200 \cdot 0,0342 = 4,1$
O_2	$0,10 - 0,077/2 = 0,0615$	$0,0615/0,9615 = 0,0638$	$1200 \cdot 0,0638 = 7,6$
N_2	0,7900	$0,79/0,9615 = 0,8223$	$1200 \cdot 0,8223 = 98,7$
Итого:	0,9615		

Константа равновесия:

$$\sqrt{K_p} = p_{\text{SO}_3} / (p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}^{0,5}) = 9,6 / (4,1 \sqrt{7,6}) = 0,85$$

Пример 12. При синтезе метанола равновесное содержание CH_3OH 24,2% (об.), если процесс осуществляется при $t = 350^\circ\text{C}$ и $P = 30$ МПа. Соотношение H_2 : CO в исходной смеси 4:1; при стехиометрическом соотношении H_2 : CO равновесная концентрация CH_3OH в смеси составляет 37,8% (об.). Рассчитать равновесный состав смеси и значения констант равновесия: $K_p = p_{\text{CH}_3\text{OH}} / (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2)$.

Решение. Синтез метанола из синтез-газа (смесь CO и H_2) по физико-химическим основам процесса и технологическому оформлению аналогичен синтезу аммиака. Как и азотоводородную смесь, синтез-газ получают конверсией генераторного или природного газа. Условия реакции синтеза метанола, как и синтеза аммиака, требуют высокой энергии активации; реакция идет с уменьшением объема, обратима, экзотермична; процесс ведут при высоких давлениях и температурах в присутствии активного катализатора. Выход конечного продукта невелик не только вследствие приближения к равновесию, но и благодаря побочным реакциям. Процесс ведут непрерывно по циклической схеме. Уравнение реакции синтеза метанола: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$.

По условию задачи в 1 моль смеси в момент равновесия содержится 0,242 моль CH_3OH . На долю $\text{CO} + \text{H}_2$ приходится $1 - 0,242 = 0,758$ моль.

На образование продукта реакции израсходовано (моль): $\text{CO} - 0,242$; $\text{H}_2 - 0,242 \cdot 2 = 0,484$; всего — 0,726.

Взято исходной смеси: $0,758 + 0,726 = 1,484$ моль, в том числе $\text{CO} - 1,484 \cdot 1/5 = 0,297$; $\text{H}_2 - 1,484 \cdot 4/5 = 1,187$.

Состав смеси в момент равновесия (моль): $\text{CH}_3\text{OH} - 0,242$;
 $\text{CO} - 0,297 - 0,242 = 0,055$; $\text{H}_2 - 1,187 - 0,484 = 0,703$. Парциальные давления компонентов (МПа): $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,242 \cdot 30$;
 $= 0,055 \cdot 30$; $p_{\text{H}_2} = 0,703 \cdot 30$.

$$K_p = 0,242 \cdot 30 / (0,055 \cdot 30 \cdot 0,703^2 \cdot 30^2) = 9,8 \cdot 10^{-3}$$

Для стехиометрического соотношения $\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$:

содержание (моль) в смеси: $\text{CH}_3\text{OH} - 0,378$; H_2 и $\text{CO} - 1 - 0,308 = 0,622$
израсходовано (моль) на образование CH_3OH : $\text{CO} - 0,378$; $\text{H}_2 - 0,756$
содержание (моль) в момент равновесия: $\text{CH}_3\text{OH} - 0,378$; $\text{CO} - 0,585 - 0,378 =$
 $= 0,207$; $\text{H}_2 - 1,170 - 0,756 = 0,414$

$$K_p = 0,378 \cdot 30 / [0,207 \cdot 30 (0,414)^2 \cdot 30^2] = 11,8 \cdot 10^{-3}$$

Пример 13. Для окисления хлороводорода используется смесь состава [% (об.)]: $\text{O}_2 - 32,4$; $\text{HCl} - 67,6$. Процесс протекает при $P = 0,1$ МПа и $t = 386$ °С. По окончании реакции в газе содержится 31,4% Cl_2 .

Рассчитать состав смеси в момент равновесия и значение константы равновесия: $K_p = p_{\text{HCl}}^4 p_{\text{O}_2} / (p_{\text{Cl}_2}^2 p_{\text{H}_2\text{O}})$.

Решение. Реакция окисления хлороводорода может быть представлена уравнением: $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Согласно условию, содержание хлора в равновесной смеси 31,4% (об.). Следовательно, в 1 моль смеси в момент равновесия содержится (моль): $\text{Cl}_2 - 0,314$; $\text{H}_2\text{O} - 0,314$; $(\text{HCl} + \text{O}_2) - 1 - 2 \cdot 0,314 = 0,372$.

Израсходовано молей HCl и O_2 на образование 0,314 моль H_2O и 0,314 моль Cl_2 : $\text{O}_2 - 0,628/4 = 0,157$; $\text{HCl} - 0,628$; всего — 0,785.

Количество (моль) исходных реагентов: $0,372 + 0,785 = 1,157$, в том числе с учетом заданного состава $\text{O}_2 - 1,157 \cdot 0,324 = 0,375$;
 $\text{HCl} - 1,157 \cdot 0,676 = 0,782$.

В момент равновесия в смеси содержится (моль): $\text{O}_2 - 0,375 - 0,157 = 0,218$; $\text{HCl} - 0,782 - 0,628 = 0,154$.

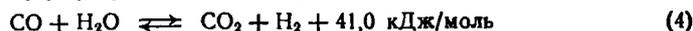
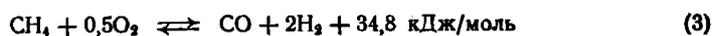
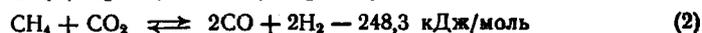
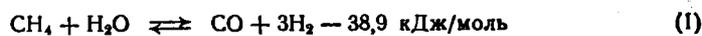
Состав равновесной смеси [% (об.)]: $\text{Cl}_2 - 31,4$; $\text{H}_2\text{O} - 31,4$;
 $\text{HCl} - 15,4$; $\text{O}_2 - 21,8$.

Парциальные давления (МПа) компонентов в смеси: $p_{\text{O}_2} = 0,0218$; $p_{\text{HCl}} = 0,0154$; $p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0314$.

$$K_p = p_{\text{HCl}}^4 p_{\text{O}_2} / (p_{\text{Cl}_2}^2 p_{\text{H}_2\text{O}}) = 0,0154^4 \cdot 0,0218 / (0,0314^2 \cdot 0,0314^2) = 1,2 \cdot 10^{-3}$$

Пример 14. [10, с. 117]. Составить материальный баланс трубчатого конвертора метана для конверсии природного газа по следующим данным. Производительность агрегата по природному газу (идушему на конверсию) 4700 м³/ч. Состав природного газа [% (об.)]: $\text{CH}_4 - 97,8$; $\text{C}_2\text{H}_6 - 0,5$; $\text{C}_3\text{H}_8 - 0,2$; $\text{C}_4\text{H}_{10} - 0,1$; $\text{N}_2 - 1,4$. Отношение объемов водяной пар: газ в исходной парогазовой

смеси (ПГС) 2,5. Степень конверсии 67% по углероду, т. е. по углеводородной части газа. Реакции:



Соотношение $\text{CO} : \text{CO}_2$ в конвертированном газе можно принять отвечающим равновесию реакции (4) при температуре газа на выходе из конвертора, т. е. при 700°C , поскольку: а) равновесие этой реакции достигается быстрее, чем других; б) равновесие других реакций при этой температуре в значительно большей степени сдвинуто в сторону продуктов реакции. Примерные значения констант равновесия реакций (1) — (4) при 700°C равны соответственно: 25, 20, $3 \cdot 10^{11}$, 1,54.

Расчет вести на 100 м^3 природного газа с последующим пересчетом на производительность в кг/ч.

Решение. Конверсия метана природного газа — метод производства водорода и азотоводородной смеси при синтезе аммиака. Это взаимодействие метана природного газа с водяным паром, диоксидом углерода и кислородом [реакции (1)–(4)] осуществляют чаще всего каталитически, в трубчатых или шахтных конверторах. Реакции (1) и (2) эндотермичны и процесс конверсии метана в целом происходит с поглощением теплоты. Необходимая теплота подводится в конвертор путем сжигания части природного газа до CO_2 и H_2O , а также по реакциям (3) и (4), идущим с выделением теплоты. Одновременно с метаном конвертируются до CO и H_2 высшие углеводороды, содержащиеся в природном газе: C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} .

Обозначим: 1) объем (м^3) компонентов в конвертированном газе — V_{CO_2} , V_{CO} , V_{H_2} ; 2) объем (м^3) водяного пара, вступившего в реакцию с углеводородом — $V_{\text{H}_2\text{O}}$.

Рассчитаем объем непрореагировавших углеводородов в конвертированном газе (в пересчете на CH_4):

$$[(97,8 + 0,5 \cdot 2 + 0,2 \cdot 3 + 0,1 \cdot 4) (100 - 67)]/100 = 32,9 \text{ м}^3$$

Для определения состава конвертированного газа запишем уравнения материального баланса (в м^3 на 100 м^3 исходного газа) по содержанию каждого из элементов в природном и конвертированном газе.

а) Баланс по углероду *

$$97,8 + 2 \cdot 0,5 + 3 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,1 = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{CO}} + 32,9 \quad (a)$$

$$V_{\text{CO}_2} = 66,9 - V_{\text{CO}}$$

* В уравнении (а) коэффициенты 2, 3 и 4 означают, что из 1 моль C_2H_6 образуется 2 моль CO или CO_2 , из 1 моль C_3H_8 — 3 моль CO или CO_2 и т. д.; в уравнении (б) коэффициент 0,5 показывает, что в 1 моль H_2O и в 1 моль CO содержится 0,5 моль O_2 ; в уравнении (в) коэффициенты 2, 3, 4 и 5 показывают что из 1 моль CH_4 образуется 2 моль H_2 и т. д.

б) Баланс по кислороду (с учетом того, что в исходной ПГС содержится $100 \cdot 2,5 = 250 \text{ м}^3$ водяного пара)

$$0,5 \cdot 250 = V_{\text{CO}_2} + 0,5V_{\text{CO}} + 0,5(250 - V_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (б)$$

$$V_{\text{CO}_2} + 0,5V_{\text{CO}} - 0,5V_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

в) Баланс по водороду

$$2 \cdot 97,8 + 3 \cdot 0,5 + 4 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,1 + 250 = V_{\text{H}_2} + 2 \cdot 32,9 + (250 - V_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (в)$$

$$V_{\text{H}_2} = V_{\text{H}_2\text{O}} + 132,6$$

Поскольку соотношение между CO и CO₂ в конечном газе определяется условиями равновесия реакции (4) при 700 °С, то можно записать:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{V_{\text{CO}_2} V_{\text{H}_2}}{V_{\text{CO}} V_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,54 \quad (г)$$

(в этом случае $K_p = K_c = K_N$ и константу равновесия можно выразить через объемы компонентов в одном и том же объеме конвертированного газа, полученном из 100 м³ исходного).

В уравнениях (а) — (в) выразим объемы компонентов через $V_{\text{H}_2\text{O}}$; Для этого подставим V_{CO_2} из (а) в (б): $V_{\text{CO}} = 133,8 - V_{\text{H}_2\text{O}}$; а полученное значение V_{CO} — в (а): $V_{\text{CO}_2} = V_{\text{H}_2\text{O}} - 66,9$. Подставим теперь значения V_{CO_2} , V_{CO} и V_{H_2} , выраженные через $V_{\text{H}_2\text{O}}$, в (г) и решим уравнение:

$$\frac{(V_{\text{H}_2\text{O}} - 66,9)(V_{\text{H}_2\text{O}} + 132,6)}{(133,8 - V_{\text{H}_2\text{O}})(250 - V_{\text{H}_2\text{O}})} = 1,54; \quad V_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ м}^3$$

Находим объем (м³) остальных компонентов в конвертированном газе: $V_{\text{CO}_2} = 100 - 66,9 = 33,1$; $V_{\text{CO}} = 133,8 - 100 = 33,8$; $V_{\text{H}_2} = 100 + 132,6 = 232,6$.

Осталось в газе водяного пара $250 - 100 = 150 \text{ м}^3$.

Состав газа после конверсии приведен в таблице:

Компонент	Влажный газ		Сухой газ	
	м ³	% (об.)	м ³	% (об.)
CH ₄	32,9	6,8	32,9	9,90
H ₂	232,6	48,07	232,6	69,60
CO	33,8	7,0	33,8	10,15
CO ₂	33,1	6,84	33,1	9,93
H ₂ O	150,0	31,0	—	—
Итого:	483,0	100,0	333,8	100,0

По этим данным составляем материальный баланс конвертора метана:

Приход	кг	м ³	Расход	кг	м ³
Природный газ			Сухой конверти- рованный газ:		
CH ₄	3 290,00	4 596,60	CH ₄	1 104,50	1 546,3
C ₂ H ₆	31,50	23,50	H ₂	977,60	10 932,2
C ₃ H ₈	18,30	9,40	CO	1 992,80	1 588,6
C ₄ H ₁₀	12,20	4,70	CO ₂	3 057,40	1 555,7
N ₂	82,20	65,80	N ₂	82,20	65,8
Водяной пар	9 447,0	11 750,0	Водяной пар	5 663,50	7 050,0
Итого:	12 881,2	16 450,0	Итого:	12 878,00	22 738,6

Расхождение баланса, связанное с неточностью расчетов, составляет около 0,02%.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Равновесная степень диссоциации x_p фосгена при $t = 527^\circ\text{C}$ и $P = 0,1$ МПа составляет 0,75. Определить K_p и K_C в этих условиях.

2. В лабораторном реакторе объемом 6 л находится 9,2 г N_2O_4 при $t = 111^\circ\text{C}$ и $P = 0,1$ МПа. Определить константу равновесия реакции: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$.

3. При взаимодействии диоксида углерода с углеродом (доменный процесс, газификация твердого топлива) при $t = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 0,3$ МПа в равновесном газе содержится 17% (об.) CO_2 . Определить содержание CO_2 в равновесном газе при 0,2 МПа.

4. Конверсия оксида углерода с водяным паром по реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 41$ кДж осуществляется при 500°C . Определить состав [% (об.)] равновесной газовой смеси, если исходное количество (моль) водяного пара в 2 раза больше, чем оксида углерода, а $K_p = 1$.

5. Газовая смесь состава [% (об.)]: $\text{CO} - 20$; $\text{N}_2 - 80$ — пропускается при $t = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 0,1$ МПа над оксидом железа(II). В соответствии с реакцией $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ определить массу образующегося железа на 1000 м³ газа и состав равновесного газа, если $K_C = 0,403$.

6. Сухой полуводяной газ состава [% (об.)]: $\text{CO} - 37$; $\text{H}_2 - 35$; $\text{N}_2 - 22$; $\text{CO}_2 - 6$ — подвергаются конверсии при 500°C . Определить соотношение водяной пар: газ, обеспечивающее равновесную степень конверсии $x_p = 0,51$, и найти состав [% (об.)] конвертированного газа. Температурная зависимость константы равновесия реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$:

$$\lg K = -(2059/T) + 1,5 \lg T - 1,82 \cdot 10^{-3}T + 5,65 \cdot 10^{-7}T^2 - 8,2 \cdot 10^{-11}T^3 - 1,53$$

7. Определить выход оксида азота(II) при синтезе его из воздуха при 2400°C , если он достигает 80% от равновесного и $K_p = K_C = K_N = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = 0,0035$.

8. При получении водорода по железопаровому способу $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ определить выход водорода (x_p), если в равновесном газе содержится 40,7% (об.) водяного пара.

9. Определить равновесный выход при конверсии CO , если в исходной парогазовой смеси оксид углерода(II) и водяной пар находятся: а) в стехиометрическом соотношении; б) в соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{CO} = 3$ (по объему). Константа равновесия $K = 0,15$.

10. Определить равновесный состав (Па) газа при синтезе метанола при соотношении $\text{H}_2 : \text{CO} = 4,5$ (в циркуляционном газе). Содержание инертных примесей 13,8%, давление 30 МПа, температура 365 °С. Температурная зависимость константы равновесия: $K_p = p_{\text{СН}_3\text{ОН}} / (p_{\text{СО}} p_{\text{H}_2}^2)$:

$$\lg K_p = - (3925/T) - 9,84 \lg T - 0,00347T + 14,8$$

11. Определить равновесный выход аммиака при синтезе его из точно стехиометрической азотоводородной смеси при $t = 580$ °С и $P = 30$ МПа. Температурная зависимость константы равновесия:

$$\lg K_p = - (2074,8/T) + 2,4943 \lg T + 1,256 \cdot 10^{-4}T - 1,8564 \cdot 10^{-7}T^2 - 2,206$$

Глава III

ПРИНЦИПЫ СОСТАВЛЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО (ТЕПЛОВОГО) БАЛАНСА И ТЕПЛОВЫЕ РАСЧЕТЫ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

ВВЕДЕНИЕ

Энергетический (тепловой) баланс любого аппарата может быть представлен в виде уравнения, связывающего приход и расход энергии (теплоты) процесса (аппарата). Энергетический баланс составляется на основе закона сохранения энергии, в соответствии с которым в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна. Обычно для химико-технологических процессов составляется тепловой баланс. Уравнение теплового баланса:

$$\sum Q_{\text{пр}} = \sum Q_{\text{расх}} \quad (\text{III. 1})$$

или

$$\sum Q_{\text{пр}} - \sum Q_{\text{расх}} = 0 \quad (\text{III. 2})$$

Применительно к тепловому балансу закон сохранения энергии формулируется следующим образом: приход теплоты $Q_{\text{пр}}$ в данном аппарате (или производственной операции) должен быть равен расходу теплоты $Q_{\text{расх}}$ в том же аппарате (или операции).

Для аппаратов (процессов) непрерывного действия тепловой баланс, как правило, составляют на единицу времени, а для аппаратов (процессов) периодического действия — на время цикла (или отдельного периода) обработки.

Тепловой баланс рассчитывают по данным материального баланса с учетом тепловых эффектов (экзотермических и эндотермических) химических реакций и физических превращений (испарение, конденсация и др.), происходящих в аппарате, с учетом подвода теплоты извне и отвода ее с продуктами реакции, а также через стенки аппарата.

Тепловой баланс подобно материальному выражают в виде таблиц и диаграмм, а для расчета используют следующее уравнение

$$Q_{\text{т}} + Q_{\text{ж}} + Q_{\text{г}} + Q_{\text{ф}} + Q_{\text{р}} + Q_{\text{п}} = Q'_{\text{т}} + Q'_{\text{ж}} + Q'_{\text{г}} + Q'_{\text{ф}} + Q'_{\text{р}} + Q'_{\text{п}} \quad (\text{III.3})$$

где $Q_{\text{т}}$, $Q_{\text{ж}}$, $Q_{\text{г}}$ — количество теплоты, вносимое в аппарат твердыми, жидкими и газообразными веществами соответственно; $Q'_{\text{т}}$, $Q'_{\text{ж}}$, $Q'_{\text{г}}$ — количество теплоты, уносимое из аппарата выходящими продуктами и полупродуктами реакции и непрореагировавшими исходными веществами в твердом, жидком и газообразном виде; $Q_{\text{ф}}$ и $Q'_{\text{ф}}$ — теплота физических процессов, происходящих с выделением и поглощением теплоты соответственно; $Q_{\text{р}}$ и $Q'_{\text{р}}$ — количество теплоты в результате экзо- и эндотермических реакций; $Q_{\text{п}}$ — количество теплоты, подводимое в аппарат извне (дымовыми газами, нагретым воздухом, сжиганием топлива, электроэнергией и т. д.); $Q'_{\text{п}}$ — потери теплоты в окружающую среду, а также отвод ее через холодильники, помещенные внутри аппарата.

Величины $Q_{\text{т}}$, $Q_{\text{ж}}$, $Q_{\text{г}}$, $Q'_{\text{т}}$, $Q'_{\text{ж}}$ и $Q'_{\text{г}}$ рассчитывают для каждого вещества, поступающего в аппарат и выходящего из него, по формуле

$$Q = Gct \quad (\text{III.4})$$

где G — количество вещества; c — средняя теплоемкость этого вещества; t — температура, отсчитанная от какой-либо точки (обычно от 0°C).

Теплоемкости газов [Дж/(моль·К)], участвующих в процессе, для данной температуры (T , К) можно подсчитать, пользуясь формулой:

$$c = a_0 + a_1T + a_2T^2 \quad (\text{III.5}^*)$$

Чаще всего приходится иметь дело со смесями веществ. Поэтому в формулу (III. 4) подставляют теплоемкость смеси $c_{\text{см}}$, которая может быть найдена по закону аддитивности. Так, для смеси трех веществ в количестве G_1 , G_2 и G_3 , имеющих теплоемкости c_1 , c_2 и c_3

$$c_{\text{см}} = (G_1c_1 + G_2c_2 + G_3c_3)/(G_1 + G_2 + G_3) \quad (\text{III.6})$$

Суммарная теплота физических процессов, происходящих в аппарате, может быть рассчитана по уравнению

$$Q_{\text{ф}} = G_1r_1 + G_2r_2 + G_3r_3 \quad (\text{III.7})$$

где G_1 , G_2 , G_3 — количества компонентов смеси, претерпевших фазовые переходы в данном аппарате; r_1 , r_2 , r_3 — теплота фазовых переходов (конденсация, кристаллизация, растворение и т. д.).

* Коэффициенты a_0 , a_1 , a_2 приведены в «Справочнике химика» (Т. I, Л., Химия, 1971), а также «Кратком справочнике физико-химических величин» под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя (Л., Химия, 1972).

Число членов в правой части уравнения (III. 7) должно соответствовать числу индивидуальных компонентов, изменивших в аппарате (в ходе процесса) свое фазовое состояние.

Аналогично рассчитывают расход теплоты на те физические процессы, которые идут с поглощением теплоты ($Q'_ф$): десорбция газов, парообразование, плавление, растворение и т. п.

Тепловые эффекты химических реакций могут быть рассчитаны на основе теплот образования веществ, участвующих в реакции. Так, по закону Гесса тепловой эффект реакции определяется как разность между теплотами образования всех веществ в правой части уравнения и теплотами образования всех веществ, входящих в левую часть уравнения. Например, для модельной реакции: $A + B = D + F + q_p$ изобарный тепловой эффект будет:

$$q_p^\circ = (q_{обр D}^\circ + q_{обр F}^\circ) - (q_{обр A}^\circ + q_{обр B}^\circ) \quad (III. 8)$$

Изобарные теплоты образования из элементов различных веществ $q_{обр}^\circ$ (или $-\Delta H$) приведены в справочниках физико-химических, термохимических или термодинамических величин. При этом в качестве стандартных условий приняты: температура 25 °С, давление 0,1 МПа и для растворенных веществ концентрация 1 моль на 1 кг растворителя. Газы и растворы предполагаются идеальными.

Для определения зависимости теплового эффекта реакции от температуры применяют уравнение Нернста

$$q_p = q_p^\circ + \Delta a_0 T \pm \frac{1}{2} \Delta a_1 T^2 + \frac{1}{3} \Delta a_2 T^3 \quad (III. 9)$$

где Δa_0 , Δa_1 и Δa_2 — разности коэффициентов уравнения (III. 5) для продуктов реакции и исходных веществ.

Подвод теплоты в аппарат Q_n можно учитывать по потере количества теплоты теплоносителем, например греющей водой ($G_{всв}$)

$$Q_n = G_{всв} (t_{нач} - t_{кон}) \quad (III. 10)$$

паром

$$Q_n = Gr \quad (III. 11)$$

или же по формуле теплопередачи через греющую стенку

$$Q_n = k_\tau F (t_\tau - t_x) \tau \quad (III. 12)$$

где k_τ — коэффициент теплопередачи; F — поверхность* теплообмена; t_τ и t_x — соответственно средняя температура греющего (воды, пара и т. п.) и нагреваемого (холодного) вещества в аппарате; τ — время.

По этой и другим формулам теплопередачи можно также рассчитать отвод теплоты от реагирующей смеси в аппарате или потерю теплоты в окружающую среду (Q'_n). Эту статью расхода

* Здесь и ниже для определения площади поверхности контакта фаз используется термин «поверхность» (например, поверхность пузырьков газа в жидкости, поверхность капель жидкости в потоке газа и др.).

теплоты часто вычисляют по изменению количества теплоты хладагента, например охлаждающего воздуха или воды.

Теплоту (тепловой поток) (Вт), полученную при сжигании топлива или при превращении электрической энергии в тепловую за единицу времени (например, секунду), подсчитывают по формулам

$$\text{для пламенных печей} \quad Q_{\text{пт}} = BQ_{\text{н}}^{\text{р}} \quad (\text{III.13})$$

$$\text{для электрических печей} \quad Q_{\text{пт}} = N\beta \quad (\text{III.14})$$

где B — расход топлива, м³/с или кг/с; $Q_{\text{н}}^{\text{р}}$ — низшая теплота сгорания топлива, Дж/м³ или Дж/кг; N — мощность печи, Вт; β — коэффициент.

При подсчете теплоты сгорания топлива по его элементарному составу в технических расчетах чаще всего используют формулу Менделеева:

$$Q_{\text{н}}^{\text{р}} = 339,3C + 1256H - 109(O - S) - 25,2(9H + W) \quad (\text{III.15})$$

где C, H, O, S — соответственно содержание углерода, водорода, кислорода и серы, % (масс.); W — содержание влаги в рабочем топливе (с учетом содержания в нем золы, азота), % (масс.).

Высшую теплоту сгорания $Q_{\text{в}}^{\text{р}}$ вычисляют при условии, что вся вода, образовавшаяся при сгорании, и влага, первоначально содержащаяся в топливе, конденсируются из отходящих газов в жидкость и охлаждаются до первоначальной температуры, т. е. до температуры, с которой поступает топливо в топку. Определяют по формуле:

$$Q_{\text{в}}^{\text{р}} = Q_{\text{н}}^{\text{р}} + 25,2(9H + W) \quad (\text{III.16})$$

На основе элементарного состава топлива теоретический расход воздуха G (кг на 1 кг топлива) рассчитывают по уравнению:

$$G_{\text{теор}} = 0,116C + 0,348H + 0,0435(S - O) \quad (\text{III.17})$$

Количество теплоты, вносимой влажным воздухом, можно подсчитать по формуле

$$I_{\text{возд}} = \alpha G_{\text{теор}} (1,02 + 1,95x) t_{\text{возд}} \quad (\text{III.18})$$

где α — коэффициент избытка воздуха (для твердого топлива обычно $\alpha = 1,3 \div 1,7$; для жидкого — $1,1 \div 1,2$; для газообразного — $1,0 \div 1,2$); $1,02$ и $1,95$ — соответственно удельная теплоемкость воздуха и водяных паров, кДж/кг; x — влагосодержание воздуха, кг на 1 кг сухого воздуха; $t_{\text{возд}}$ — температура воздуха, поступающего на сгорание.

РАСЧЕТЫ ТЕПЛОТ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Пример 1. Подсчитать количество теплоты (кДж), выделяющееся при образовании 100 л ацетилена из карбида кальция.

Теплоты образования, кДж/кмоль: CaC_2 — 62 700; H_2O — 241 840; CaO — 635 100; C_2H_2 — 226 750.

Решение. Ацетилен образуется по реакции: $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{C}_2\text{H}_2 + Q$.

$$Q = 635100 - 226750 - 62700 - 241840 = 103750 \text{ кДж/кмоль}$$

Количество теплоты, выделяющееся при образовании 100 л ацетилена:

$$103750 \cdot 100 / (22,4 \cdot 1000) = 463 \text{ кДж}$$

Пример 2. Определить количество теплоты, образующееся при сгорании 1 м³ и 1 кг этана.

Теплота сгорания этана в стандартных условиях 1 559 880 кДж/кмоль. Молекулярная масса этана — 30.

Решение. Количество теплоты (кДж):

$$\text{на } 1 \text{ м}^3 \quad 1\,559\,880 / 22,4 = 69700$$

$$\text{на } 1 \text{ кг} \quad 1\,559\,880 / 30 = 52\,000$$

Пример 3. Определить теоретическую теплотворную способность углистого колчедана, содержащего 45% S и 5% C.

1 кг чистого колчедана при сгорании дает 7060 кДж, а 1 кг чистого углерода — 32 700 кДж. Молекулярная масса: FeS₂ — 120.

Решение. Процесс горения идет по реакциям:



Чистый колчедан (пирит) содержит $64 \cdot 100 / 120 = 53,35\%$ S. Следовательно, 1 кг руды содержит: колчедана — $45 / 53,35 = 0,842$; углерода — 0,05; пустой породы — 0,108.

$$Q = 7060 \cdot 0,842 + 32700 \cdot 0,05 = 7575 \text{ кДж/кг}$$

Пример 4. Вывести общую формулу для определения теплотворной способности колчедана в зависимости от содержания в нем серы n .

Теплоты образования (кДж/моль) реагентов и продуктов реакции: Fe₂O₃ — 821,3; SO₂ — 296,90; FeS₂ — 177,4. Чистый колчедан содержит 53,35% S.

Решение. Тепловой эффект реакции $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 + Q$:

$$2 \cdot 821,3 + 8 \cdot 296,9 - 4 \cdot 177,4 = 3208 \text{ кДж}$$

При сжигании 1 кг FeS₂ выделяется:

$$3208 \cdot 1000 / (4 \cdot 120) = 6683 \text{ кДж/кг}$$

Тепловой эффект в зависимости от содержания серы n в колчедане:

$$6683n / 53,35 = 125,3n \text{ кДж/кг}$$

Пример 5. Определить температуру горения цинковой обманки, содержащей 96% ZnS. Состав обжиговых газов [% (об.)]: SO₂ — 7; O₂ — 11 и N₂ — 82. Потери теплоты печью в окружающую среду

(без дополнительного охлаждения) 13% от выделяющейся. В ходе обжига выгорает 98% ZnS.

Теплоемкость, кДж/(м³·°C): N₂ — 1,382; O₂ — 1,482; SO₂ — 2,215. Молекулярная масса ZnS — 97,4.

Решение. Цинковая обманка сгорает согласно реакции: $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{SO}_2 + 2\text{ZnO} + 929\,510 \text{ кДж}$. С учетом степени выгорания ZnS выделяется $929\,510 \cdot 0,98 = 910\,920 \text{ кДж}$ теплоты. Две молекулы ZnS выделяют 2 моль SO₂, т. е. из 2·97,4 кг ZnS образуется 2·22,4 м³ SO₂.

По условию задачи в конечном газе содержится 7% O₂ и 82% N₂. Но в ходе обжига абсолютное количество азота не изменяется, поэтому имеем:

$$82 \cdot 22,4/7 = 263 \text{ м}^3 \text{ N}_2; \quad 11 \cdot 22,4/7 = 35 \text{ м}^3 \text{ O}_2$$

Общий объем смеси: $263 + 22,4 + 35 = 320,4 \text{ м}^3$. Потери теплоты в окружающую среду на 1 моль ZnS: $464\,755 \cdot 0,13 = 60\,420 \text{ кДж}$. Останется теплоты: $464\,755 - 60\,420 = 404\,335 \text{ кДж}$.

Зная теплоемкости веществ при 900 °C, из формулы (III. 4) находим:

$$t = \frac{404335}{(263 \cdot 1,382 + 35 \cdot 1,482 + 22,4 \cdot 2,215)} = 869^\circ \text{C}$$

Пример 6. Вывести общую формулу для определения теплотворной способности цинковой обманки, содержащей $n\%$ серы.

Теплоты образования при 25 °C (кДж/моль): ZnO — 349; ZnS — 201; O₂ — 297. Молекулярная масса: ZnS — 97,4; S — 32.

Решение. Чистый ZnS содержит $32 \cdot 100/97,4 = 32,9\%$ S.

Тепловой эффект реакции $\text{ZnS} + 1,5\text{O}_2 = \text{ZnO} + \text{SO}_2 + Q$:

$$349,0 + 296,90 - 201 = 444,90 \text{ кДж/моль}$$

Следовательно, при обжиге 1 кг ZnS выделяется

$$444,90 \cdot 1000/97,4 = 4568 \text{ кДж/кг}$$

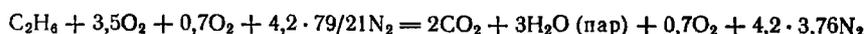
а при обжиге руды, содержащей $n\%$ серы (в ZnS):

$$4568n/32,9 \approx 139,0n \text{ кДж/кг}$$

Пример 7. Рассчитать теоретическую температуру горения этана при избытке воздуха 20% ($\alpha = 1,2$).

Теплота сгорания этана 1560997 кДж/кмоль.

Решение. При $\alpha = 1,2$ реакция горения этана протекает по уравнению:



При начальной температуре этана и воздуха, равной 0 °C, и заданной температуре горения тепловой баланс можно представить в виде [см. уравнение (III. 4)]:

$$Q = 1560997 = (2c_{\text{CO}_2} + 3c_{\text{H}_2\text{O}} + 0,7c_{\text{O}_2} + 4,2 \cdot 3,76c_{\text{N}_2}) t$$

Задаемся температурами 1900 и 2000 °С. Значения средней теплоемкости [кДж/(моль·°С)]:

	1900 °С	2000 °С		1900 °С	2000 °С
CO ₂	54,20	54,50	H ₂ O (пар)	43,2	43,6
O ₂	35,10	35,30	N ₂	33,20	33,40

Следовательно, при 1900 °С теплота, выделяющаяся при сгорании этана:

$$Q' = (2 \cdot 54,20 + 3 \cdot 43,2 + 0,7 \cdot 35,10 + 4,2 \cdot 3,76 \cdot 33,20) 1900 = 1495042 \text{ кДж}$$

т. е. $Q' < Q$. При 2000 °С теплота, выделяющаяся при сгорании этана

$$Q'' = (2 \cdot 54,50 + 3 \cdot 43,6 + 0,7 \cdot 35,30 + 4,2 \cdot 3,76 \cdot 33,40) 2000 = 1583800 \text{ кДж}$$

т. е. $Q'' > Q$. Определяем разность:

$$Q'' - Q' = 88758 \text{ кДж}; \quad \Delta t = 2000 - 1900 = 100^\circ \text{С}$$

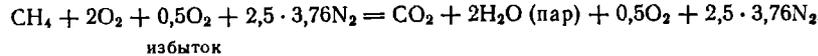
$$Q - Q' = 65955 \text{ кДж}; \quad \Delta t = t - 1900$$

Следовательно: $\Delta t = 65955 \cdot 100 / 88758 = 74,3^\circ \text{С}$. Тогда $t = 1900 + 74,3 = 1974,3^\circ \text{С}$.

Пример 8. Рассчитать теоретическую температуру горения метана природного газа при избытке воздуха 25%.

Теплота сгорания метана 890310 кДж/моль.

Решение. Реакция горения метана:



При начальной температуре метана и воздуха, равной 0 °С, и заданной температуре горения тепловой баланс выражается уравнением [см. уравнение (III. 4)]:

$$Q = 890310 = (c_{\text{CO}_2} + 2c_{\text{H}_2\text{O}} + 0,5c_{\text{O}_2} + 2,5 \cdot 3,76c_{\text{N}_2}) t$$

Средняя молярная теплоемкость [кДж/(кмоль·°С)]:

	1800 °С	1900 °С		1800 °С	1900 °С
O ₂	34,9	35,1	N ₂	33,1	33,2
CO ₂	53,9	54,2	H ₂ O (пар)	42,8	43,2

Следовательно, при 1800 °С:

$$Q' = (53,9 + 2 \cdot 42,8 + 0,5 \cdot 34,9 + 2,5 \cdot 3,76 \cdot 33,1) 1800 = 842000 \text{ кДж}$$

При 1900 °С:

$$Q'' = (54,2 + 2 \cdot 43,2 + 0,5 \cdot 35,1 + 2,5 \cdot 3,76 \cdot 33,2) 1900 = 906000 \text{ кДж}$$

Определяем разность:

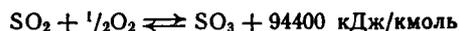
$$Q'' - Q' = 15690 \text{ кДж}; \quad \Delta t = 1900 - 1800 = 100^\circ \text{С}$$

$$Q - Q' = 58310 \text{ кДж}; \quad \Delta t = t - 1800$$

$$\Delta t = 15690 \cdot 100 / 58310 = 26,8^\circ \text{С}; \quad t = 1800 + 26,8 = 1826,8^\circ \text{С}$$

Пример 9. Степень окисления SO_2 в SO_3 составляет: $x_1 = 0,55$ и $x_2 = 0,96$. Рассчитать изменение температуры в зоне реакции, если средняя теплоемкость газовой смеси, содержащей [% (об.)] $\text{SO}_2 - 8$, $\text{O}_2 - 11$ и $\text{N}_2 - 81$, условно принимается неизменной и равной $1,382 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$.

Решение. Расчет ведется на 100 м^3 газовой смеси:



Тогда:

$$Q_1 = 8 \cdot 0,55 \cdot 94400/22,4 = 18480 \text{ кДж}; V_1 = 100 - 8 \cdot 0,55 \cdot 0,5 = 97,8 \text{ м}^3$$

$$Q_2 = 8 \cdot 0,96 \cdot 94400/22,4 = 32200 \text{ кДж}; V_2 = 100 - 8 \cdot 0,96 \cdot 0,5 = 96,16 \text{ м}^3$$

$$\Delta t_1 = 18480/1,382 \cdot 97,8 = 138^\circ \text{C}; \Delta t_2 = 32200/1,382 \cdot 96,16 = 244^\circ \text{C}$$

Пример 10. Рассчитать повышение температуры при окислении SO_2 на 1% при 500°C для газовой смеси состава [(% (об.))]: $\text{SO}_2 - 7$; $\text{O}_2 - 12$ и $\text{N}_2 - 81$.

Теплоемкость, $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$: $\text{SO}_2 - 2,082$; $\text{O}_2 - 1,402$; $\text{N}_2 - 1,343$. Расчет вести на 1 м^3 газа.

Решение. Зависимость теплового эффекта реакции окисления



от температуры рассчитываем по формуле [см. уравнение (III. 9)]:

$$q_{500} = 4,187 (24555 - 2,21T) = 100790 \text{ кДж/кмоль}$$

(здесь $4,187$ — коэффициент для пересчета калорий в джоули). В результате реакции реагирует $0,07/22,4 = 0,312 \cdot 10^{-4}$ кмоль SO_2 . При этом выделяется $100790 \cdot 0,312 \cdot 10^{-4} = 3,144$ кДж теплоты. Теплоемкость газовой смеси [см. уравнение (III. 6)]:

$$0,07 \cdot 2,082 + 0,12 \cdot 1,402 + 0,81 \cdot 1,343 = 1,402 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$$

Повышение температуры газовой смеси ($V = 1 \text{ м}^3$):

$$\Delta t = Q/(cV) = 3,144/(1,402 \cdot 1) = 2,24^\circ \text{C}$$

Пример 11. Определить, какую температуру теоретически можно получить в реакционной зоне шахтной печи для обжига известняка при избытке воздуха $\alpha = 2$ и $\alpha = 3$ от требуемого по стехиометрическому количеству, считая, что в исходной шихте находится чистый углерод. При расчете не учитывать тепловые эффекты идущих в печи реакций и теплопотери.

Теплотворная способность углерода 32784 кДж/кг . Теплоемкость воздуха в пределах $0-900^\circ\text{C}$ $1,038 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$.

Решение. Для полного сгорания 1 кг углерода по реакции $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ требуется $32 \cdot 100/(12 \cdot 23,3) = 11,95 \text{ кг}$ воздуха [где $23,3$ — содержание кислорода в воздухе, % (масс.)]. На сгорание 1 кг углерода при избытке воздуха идет: $11,95 \cdot 2 = 23,9 \text{ кг}$ и $11,95 \cdot 3 = 35,85 \text{ кг}$.

Температура в зоне горения шахтной печи теоретически может составить (при этом не учитывается состав кокса в шихте, неполнота его сгорания, теплотери и др.):

$$\begin{aligned} \text{при } \alpha = 2 \quad & 32\,784 / (23,9 \cdot 1,038) = 1321 \text{ }^\circ\text{C} \\ \text{при } \alpha = 3 \quad & 32\,784 / (35,85 \cdot 1,038) = 881 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Температура 881 °С недостаточна для диссоциации известняка, которая идет при температуре не менее 1000 °С в шахтной печи. Следовательно, необходимо брать избыток воздуха не более 2—2,3.

Пример 12. При обжиге шихты, содержащей 10 т известняка и кокс, определить: 1) расход кокса состава [% (масс.)]: С — 91; золы — 7; влаги — 2; 2) состав обжиговых газов в процентах (по объему); 3) тепловой эффект реакции обжига. Степень диссоциации при обжиге известняка 95%. Воздух подается с избытком $\alpha = 1,4$.

Теплоты образования, кДж/кмоль: CaCO_3 — 1 206 000; CaO — 635 100; CO_2 — 393 510. Теплотворная способность чистого углерода 32 784 кДж/кг.

Решение. Термическое разложение известняка идет согласно реакции: $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2 - Q$. Тепловой эффект диссоциации 1 кмоль CaCO_3 , т. е. 100 кг CaCO_3

$$635100 + 393510 - 1206000 = -177390 \text{ кДж}$$

с учетом степени диссоциации:

$$177390 \cdot 0,95 = 168520 \text{ кДж}$$

Для диссоциации 10 т CaCO_3 требуется чистого углерода (с учетом степени диссоциации)

$$168520 \cdot 10000 / (32784 \cdot 100) = 514 \text{ кг}$$

при условии полного сгорания углерода до CO_2 . По условию в коксе содержится 91% С. Тогда требуется кокса:

$$514 \cdot 100 / 91 = 564 \text{ кг}$$

Определим состав отходящих газов. Образовалось CO_2 : в результате диссоциации 10 т известняка

$$95 \cdot 22,4 \cdot 10 \cdot 1000 / (100 \cdot 100) = 2128 \text{ м}^3$$

в результате сгорания кокса в печи по реакции $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

$$514 \cdot 22,4 \cdot 1000 / 12 = 959500 \text{ м}^3$$

Всего: $2128 + 959500 = 961628 \text{ м}^3$.

На сгорание кокса расходуется кислорода по объему столько же, сколько образуется CO_2 , т. е. 959500 м³. Всего поступает O_2 с учетом $\alpha = 1,4$:

$$959500 \cdot 1,4 = 1343300 \text{ м}^3$$

Осталось O_2 в отходящих газах

$$1343300 - 959500 = 383800 \text{ м}^3$$

Азота поступает с кислородом воздуха

$$1343300 \cdot 79/21 = 5050800 \text{ м}^3$$

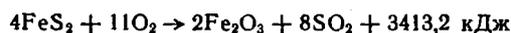
Таким образом, состав печного газа будет следующим:

	м ³	% (об.)
Диоксид углерода	961 628	15,03
Кислород	383 800	6,0
Азот	5 050 800	78,97
Итого:	6 396 228	100

Пример 13. Определить количество теплоты, выделяющееся при обжиге 1 т FeS₂, содержащего 38% серы, если степень выгорания серы из колчедана 0,96.

Чистый FeS₂ содержит 53,35% серы и 46,65% железа. Молекулярная масса: 4FeS₂ — 480.

Решение. Процесс горения колчедана описывается суммарным уравнением:



В 1 т чистого FeS₂ содержится 533,5 кг серы, в 1 т колчедана заданного состава — 380 кг серы. Масса колчедана, участвующего в реакции:

$$1000 \cdot 380 \cdot 0,96/533,5 = 682 \text{ кг}$$

Количество теплоты, выделяющееся при сжигании 682 кг колчедана:

$$3413,2 \cdot 10^3 \cdot 682/480 = 4849600 \text{ кДж}$$

Пример 14. На 1-й слой контактного аппарата при 450 °С подается 10000 м³/ч исходной газовой смеси, содержащей [% (об.)]: SO₂ — 10; O₂ — 11 и N₂ — 79. В результате экзотермической реакции SO₂ + 1/2 O₂ ⇌ SO₃ + Q' (где Q' = 101 420 — 9,26 T_{ср}) температура газа повысилась до 580 °С. Определить степень окисления SO₂ в SO₃, если принять теплоемкость газа неизменной и равной 1,38 кДж/(м³·°С) (изменением объема в результате реакции пренебрегаем).

Решение. Количество теплоты, отводимое из контактного аппарата газовой смесью, определяем по формуле (III. 4):

$$Q = 1,38 \cdot 10000 (580 - 450) = 1794000 \text{ кДж}$$

$$T_{\text{ср}} = \frac{T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}}{2,3 \lg (T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}})} = \frac{853 - 723}{2,3 \lg (853/723)} = 785\text{K}$$

$$Q' = 101420 - 9,26 \cdot 785 = 94150 \text{ кДж/моль}$$

$$v_{\text{SO}_3} = 1794000 \cdot 22,4/94150 = 426 \text{ м}^3$$

Следовательно, степень превращения: 426/1000 = 0,426.

Пример 15. Определить теоретический расход мазута для получения 1 т оксида алюминия из гидроксида алюминия.

Теплота сгорания мазута 41 870 кДж/кг. Теплоты образования (кДж/моль): $\text{Al}(\text{OH})_3 - 1243$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1676,0$; $\text{H}_2\text{O} - 241,84$. Молекулярная масса: $\text{Al}_2\text{O}_3 - 102$.

Решение. Тепловой эффект реакции $2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$:

$$1676,0 + 3 \cdot 241,84 - 2 \cdot 1243 = -84,5 \text{ кДж/моль}$$

Количество теплоты для получения 1 т Al_2O_3 :

$$-84,5 \cdot 10^3 \cdot 1000/102 = 828000 \text{ кДж}$$

Количество мазута для разложения гидроксида алюминия:
 $828000/41870 = 18,9 \text{ кг}$.

Пример 16. Рассчитать расход природного газа, содержащего [% (об.)]: $\text{CH}_4 - 82$; гомологов — 9, для производства 100 т/сутки глинозема (Al_2O_3). Потери теплоты в окружающую среду составляют 5% от общего расхода. Температура в зоне реакции 1200 °С. Температура реагентов, поступающих в печь, 20 °С.

Теплотворная способность газа 33 950 кДж/м³. Теплота образования (кДж/моль): $\text{Al}(\text{OH})_3 - 1243$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1676,0$; $\text{H}_2\text{O} - 241,84$. Теплоемкость [кДж/(кг·°С)]: $\text{Al}(\text{OH})_3$ при 20 °С — 0,879; Al_2O_3 и H_2O при 1200 °С — 1,327 и 2,12 соответственно. Молекулярная масса: $2\text{Al}(\text{OH})_3 - 156$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 102$; $3\text{H}_2\text{O} - 54$.

Решение. Определим массу (кг):

$$\begin{aligned} \text{необходимого } \text{Al}(\text{OH})_3 & 10^5 \cdot 156/102 = 15,3 \cdot 10^4 \\ \text{выделившейся за сутки воды} & 10^5 \cdot 54/102 = 5,3 \cdot 10^4 \end{aligned}$$

Приход теплоты (кДж) с $\text{Al}(\text{OH})_3$:

$$15,3 \cdot 10^4 \cdot 0,879 \cdot 20 = 2689740 \text{ кДж}$$

Расход теплоты (кДж):

$$\begin{aligned} \text{по реакции } & 15,3 \cdot 10^4 \cdot 10^3 (1676,0 + 3 \cdot 241,84 - 2 \cdot 1243) / 156 = 946\,444\,000 \\ \text{с } \text{Al}_2\text{O}_3 & 100 \cdot 10^3 \cdot 1,327 \cdot 1200 = 159\,240\,000 \\ \text{с } \text{H}_2\text{O} & 5,3 \cdot 10^4 \cdot 2,12 \cdot 1200 = 134\,760\,000 \end{aligned}$$

Итого расход: 388644000 кДж, потери теплоты в окружающую среду: $388644000 \cdot 0,05 = 19432200$ кДж. Количество теплоты, которое необходимо восполнить сжиганием газа: $388644000 + 19432200 - 2689740 = 405386460$ кДж.

Объем необходимого для сжигания газа:

$$405386460/33950 = 11940 \text{ м}^3$$

Пример 17. Рассчитать тепловой эффект реакции получения хлороводорода $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} - q$ и расход топлива (без учета теплоты сырья) на 1 т хлороводорода, если в качестве топлива используют коксовый газ примерного состава [% (об.)]: $\text{H}_2 - 56$; $\text{CH}_4 - 25$; $\text{C}_2\text{H}_4 - 2,5$; $\text{CO} - 7,0$; $\text{CO}_2 - 2,6$; $\text{O}_2 - 0,7$, $\text{N}_2 - 5,7$.

Теплоты образования (кДж/кмоль): $\text{NaCl} - 410\,900$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 811\,300$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 1\,384\,000$; $\text{HCl} - 92\,300$. Теплотворная способность (кДж/кмоль): $\text{H}_2 - 285\,840$; $\text{CH}_4 - 890\,310$; $\text{C}_2\text{H}_4 - 1\,410\,970$; $\text{CO} - 83\,010$. Молекулярная масса: $\text{HCl} - 36,5$.

Решение. Тепловой эффект реакции [см. уравнение (III.8)]:

$$(1384000 + 2 \cdot 92300) - (2 \cdot 410900 + 811300) = -64500 \text{ кДж}$$

Количество теплоты, необходимое для производства 1 т HCl:

$$1000 \cdot 64500 / (2 \cdot 36,5) = 883560 \text{ кДж}$$

Теплотворная способность коксового газа:

$$285840 \cdot 0,56 + 890310 \cdot 0,25 + 1410970 \cdot 0,025 + 83010 \cdot 0,07 = 437732 \text{ кДж/кмоль}$$

Следовательно, $883560 / 437732 = 2,04$ кмоль или $2,04 \cdot 22,4 = 45,7 \text{ м}^3$ коксового газа необходимо для получения 1 т HCl.

Пример 18. Какое количество теплоты выделится при хлорировании 1 т бензола, если конечная смесь содержит 39% хлорбензола, 1% дихлорбензола, 60% бензола?

Теплоты образования (кДж/моль): $\text{C}_6\text{H}_6 - 49,063$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} - 52,17$; $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 - 53,05$; HCl — 92,36. Молекулярная масса: $\text{C}_6\text{H}_6 - 78$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} - 112,5$; $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 - 146$.

Решение. Хлорирование бензола сопровождается значительным выделением теплоты (примерно 117 кДж/моль). В непрерывном процессе реакционная масса разогревается до температуры кипения (76—86 °С), при этом отвод значительного количества теплоты реакции происходит в результате испарения части хлорируемого бензола. Хлорирование идет по реакциям:



На 39 кг $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, содержащихся в 100 кг смеси, расходуется $39 \cdot 78 / 112,5 = 27,3$ кг C_6H_6 . На 1 кг $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, содержащихся в 100 кг смеси, расходуется $1 \cdot 78 / 147 = 0,53$ кг C_6H_6 , а 60 кг C_6H_6 остаются неизменными. Следовательно, на 100 кг смеси расходуется 87,83 кг бензола. Из 1000 кг бензола получится $1000 \cdot 100 / 87,83 = 1140$ кг реакционной смеси, в том числе: $1140 \cdot 0,39 = 445,0$ кг $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $1140 \cdot 0,01 = 11,4$ кг $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ и $1140 \cdot 0,6 = 683,6$ кг C_6H_6 . Тепловые эффекты [см. уравнение (III. 8)]:

$$\text{реакции (1)} \quad 52,17 + 92,36 - (-49,063) = 193,593 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{реакции (2)} \quad 53,05 + 2 \cdot 92,36 - (-49,063) = 286,833 \text{ кДж/моль}$$

Количество теплоты, выделяющееся при хлорировании 1 т бензола:

$$193,593 \cdot 445,0 \cdot 1000 / 112,5 + 286,833 \cdot 11,4 \cdot 1000 / 147 = 797318 \text{ кДж}$$

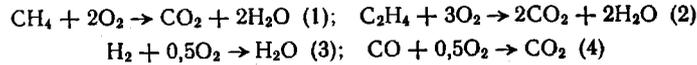
Пример 19. Подсчитать: а) объем сухого воздуха для полного сгорания газа полукоксования бурого угля, если коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,2$; б) состав продуктов сгорания; в) теплотворную способность (кДж/м³) газа полукоксования. Состав газа [% (об.)]: $\text{CH}_4 - 60$; $\text{H}_2 - 20$; другие углеводороды (считая на C_2H_4) — 3; $\text{CO} - 6$; $\text{CO}_2 - 6,8$; $\text{O}_2 - 0,04$; $\text{N}_2 - 4,16$.

Теплоты сгорания компонентов газа (кДж/кмоль): $\text{CH}_4 - 890\,310$; $\text{C}_2\text{H}_4 - 1\,410\,970$; $\text{H}_2 - 285\,840$; $\text{CO} - 283\,010$.

Расчет вести на 1000 м³ или на 1000 кмоль газа.

Решение. Полукоксование — это метод переработки твердого топлива путем нагревания его без доступа воздуха до 500—600 °С с получением газа,

служащего либо высокосортным топливом, обладающим высокой теплотворной способностью, либо сырьем для химических производств. Реакции полного сгорания составных частей газа:



Исходя из этих уравнений, для сжигания требуется $1420 \text{ м}^3 \text{ O}_2$, при этом для сжигания метана — $600 \cdot 2 = 1200 \text{ м}^3$; этилена — $30 \cdot 3 = 90 \text{ м}^3$; водорода — $200 \cdot 0,5 = 100 \text{ м}^3$; оксида углерода — $60 \cdot 0,5 = 30 \text{ м}^3$. Следовательно, для сжигания 1000 м^3 газа полукоксования требуется: $1420 - 0,4 = 1419,6 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ (где $0,4 \text{ м}^3$ — содержание O_2 в газе полукоксования).

В воздухе на каждый объем кислорода приходится $79/21 = 3,76$ объемов азота. Расход воздуха:

теоретический $1419,6 + 3,76 \cdot 1419,6 = 6760 \text{ м}^3$
с учетом $\alpha = 1,2$ $6760 \cdot 1,2 = 8120 \text{ м}^3$ или $8120 \cdot 1,293 = 10\,500 \text{ кг}$

Объем (м^3) продуктов сгорания:

	CO_2	H_2O (пар)
По реакции (1)	600	1200
» » (2)	60	60
» » (3)	—	200
» » (4)	60	—
Итого:	720	и 1460

Всего в продуктах сгорания:

$\text{CO}_2 - 720 + 68 = 788 \text{ м}^3$ или $788 \cdot 44/22,4 = 1546 \text{ кг}$

$\text{H}_2\text{O} - 1460 \text{ м}^3$ или $1460 \cdot 18/22,4 = 1174 \text{ кг}$

Общее количество азота в продуктах сгорания (с учетом азота в газах полукоксования):

$5340,4 \cdot 1,2 + 38 = 6448 \text{ м}^3$ или $6448 \cdot 28/22,4 = 8050 \text{ кг}$

Избыток кислорода в продуктах сгорания:

$1419,6 \cdot 1,2 - 1419,6 = 292 \text{ м}^3$ или $292 \cdot 32/22,4 = 403 \text{ кг}$

Общее количество продуктов сгорания: 11173 кг или 8978 м^3 .

Для расчета теплотворной способности 1 м^3 газа полукоксования заданного состава определим мольные доли каждого компонента в 1 м^3 газа полукоксования: $\text{CH}_4 - 0,6/22,4 = 0,0268$; $\text{C}_2\text{H}_4 - 0,03/22,4 = 0,0013$; $\text{H}_2 - 0,2/22,4 = 0,009$; $\text{CO} - 0,06/22,4 = 0,0026$.

Количество теплоты (кДж) от сгорания 1 м^3 заданного газа: $\text{CH}_4 - 0,0268 \cdot 890310 = 23880$; $\text{H}_2 - 0,009 \cdot 285840 = 256$; $\text{C}_2\text{H}_4 - 0,0013 \cdot 1410970 = 1836$; $\text{CO} - 0,0026 \cdot 283010 = 736$. Всего — 29002 кДж . Следовательно, теплотворная способность газа, полученного при полукоксовании бурого угля, равна 29002 кДж/м^3 .

Пример 20. Определить количество теплоты, выделяющейся при газификации твердого топлива, если из генератора водяного

газа выходит газ состава [% (об.)]: CO — 38; H₂ — 50; CO₂ — 6,2 и N₂ — 5,8.

Расчет вести на 1000 м³ генераторного газа. Теплоты образования (кДж/моль): CO — 110,58; CO₂ — 393,79; H₂O (пар) — 242,0.

Решение*. В генераторе идут реакции:



По реакции (1) с учетом расхода по реакции (2) образовалось 380 + 62 = 442 м³ CO, а по реакции (2) — 62 м³ CO₂. Количество теплоты, выделяющееся в результате протекания реакций (1) и (2) [см. уравнения (III. 4) и (III. 8)]:

$$(110,58 \cdot 10^3 \cdot 442/22,4) - (242,0 \cdot 10^3 \cdot 442/22,4) + (393,79 \cdot 62 \cdot 10^3/22,4) - \\ - (110,58 \cdot 62 \cdot 10^3/22,4) - (242,0 \cdot 10^3 \cdot 62/22,4) = - 2 511 477 \text{ кДж}$$

Пример может быть решен и другим способом. В 1000 м³ газа содержится: 380 м³ CO; 500 м³ H₂; 62 м³ CO₂. Для осуществления процесса использовано 500 м³ водяного пара. Количество теплоты:

$$(380 \cdot 10^3 \cdot 110,58/22,4) + (62 \cdot 10^3 \cdot 393,79/22,4) - \\ - (500 \cdot 10^3 \cdot 242,0/22,4) = - 2 476 000 \text{ кДж}$$

Пример 21. В сатуратор, содержащий 130 кг 76% раствора серной кислоты, подается 34 кг газообразного аммиака, барботирующего через раствор. Определить, какое количество теплоты может быть использовано для испарения реакционной воды, если первоначальная температура кислоты и аммиака 25 °С, а потери теплоты сатуратором в окружающую среду равны 9% от общего прихода теплоты.

	Молекулярная масса	Теплота образования, кДж/кмоль	Теплоемкость при 25 °С, кДж/(кмоль·°С)
H ₂ SO ₄	98	811 300	137 570
NH ₃	17	46 190	35 650
(NH ₄) ₂ SO ₄	132	1 179 300	187 070

Решение. Барботаж газов, содержащих аммиак, через серную кислоту применяют для улавливания NH₃ из производственных или выхлопных газов. В частности при очистке коксового газа от NH₃. При этом идет реакция: H₂SO₄ + 2NH₃ = (NH₄)₂SO₄ + q.

Тепловой эффект реакции:

$$1 179 300 - (811 300 + 2 \cdot 46 190) = 275 620 \text{ кДж/кмоль}$$

Количество H₂SO₄ в исходном растворе:

$$76 \cdot 130/100 = 99 \text{ кг}$$

Количество теплоты, поступающей с исходными веществами:

$$(99 \cdot 137 570/98) + (34 \cdot 35 650/34) = 174 596 \text{ кДж}$$

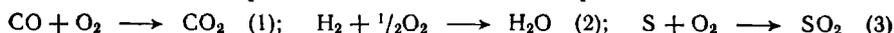
Общий приход теплоты: 1,01 · 275 620 + 174 596 = 452 972 кДж. Потери теплоты в окружающую среду: 452 972 · 0,09 = 40 767 кДж.

* Сведения о процессе газификации см. в гл. I, пример 6.

Следовательно, для испарения воды может быть использовано: $452972 - 40767 = 412205$ кДж.

Пример 22. Подсчитать температуру горения мазута состава [% (масс.)]: С — 87; Н₂ — 10,8; О₂ — 1,0; S — 0,7; N₂ — 0,5. Воздух для горения, содержащий в 1 м³ 0,015 м³ Н₂О, подается с избытком $\alpha = 1,36$. Мазут и воздух поступают в топку с температурой 20 °С. Общие теплотери (стенками топки и факелом) равны 6,5% от общего прихода теплоты. Расчет вести на 1 кг мазута.

Решение. Горение идет полностью по реакциям:



Низшая теплота сгорания мазута [по формуле (III. 15)]:

$$393,3 \cdot 87 + 1256 \cdot 10,8 - 109(1 - 0,7) - 25,2(9 \cdot 10,8) = 45297,3 \text{ кДж}$$

При средней теплоемкости мазута 2,5 кДж/(кг·°С) количество теплоты в 1 кг мазута при 20 °С составит: $2,5 \cdot 20 \cdot 1 = 50$ кДж.

Для определения расхода воздуха подсчитаем количество О₂ (г):

$$\begin{aligned} \text{по реакции (1)} & \quad 32 \cdot 870/12 = 2320 \\ \text{» » (2)} & \quad 16 \cdot 108/2 = 864 \\ \text{» » (3)} & \quad 7 \cdot 32/32 = 7 \end{aligned}$$

Всего — 3191 г, а с учетом имеющегося в мазуте О₂ (10 г):

$$3,191 - 0,01 = 3,181 \text{ кг или } 22,4 \cdot 3,181/32 = 2,22 \text{ м}^3$$

С учетом $\alpha = 1,36$ расход кислорода $2,22 \cdot 1,36 = 3,02$ м³, азота — $3,02 \cdot 3,76 = 11,38$ м³ и всего воздуха — 14,4 м³ или $14,4 \cdot 1,2928 = 18,62$ кг. Влагосодержание 1 кг воздуха:

$$(0,015/1,2928)(18/22,4) = 0,0093 \text{ кг Н}_2\text{О}$$

Количество теплоты (кДж), вносимое в топку:

$$\text{с сухим воздухом } [c = 28,35 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{°С) при } 20 \text{ °С}] \quad 14,4 \cdot 28,35 \cdot 20/22,4 = 364,5$$

$$\text{с влагой воздуха } [c = 33,71 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{°С)}] \quad 0,0093 \cdot 33,71 \cdot 20 = 60,7$$

Следовательно, весь приход теплоты составит $45297,3 + 50 + 364,5 + 60,7 = 45772,5$ кДж, потери $45772,5 \cdot 0,065 = 2975,3$ кДж, уносится с топочными газами $Q = 45772,5 - 2975,3 = 42797,2$ кДж.

Определим состав продуктов сгорания 1 кг мазута:

	кмоль	% (об.)
СО ₂	$0,87/12 = 0,0750$	10,94
Н ₂ О	0,0554	9,30
в том числе		
• от сжигания Н ₂	$0,108/2 = 0,0540$	
влага воздуха	$18,62 \cdot 0,0013/18 = 0,0014$	
SO ₂	$0,007/32 = 0,0002$	0,02
N ₂	0,5082	74,50
в том числе		
мазута	$0,005/28 = 0,0002$	
воздуха	$11,38/22,4 = 0,5080$	
О ₂ (избыток)	$(3,02 - 2,22)/22,4 = 0,0357$	5,24

Энтальпия этих газов (кДж/кмоль):

	1700 °C	1800 °C		1700 °C	1800 °C
CO ₂	90 800	96 500	N ₂	55 700	59 600
H ₂ O	71 700	76 700	O ₂	58 400	59 600
SO ₂	91 100	96 500			

Теплота отходящих из топки газов при 1700 °C [см. уравнение (III. 4)]:

$$Q' = 0,075 \cdot 90\,800 + 0,0554 \cdot 71\,700 + 0,0002 \cdot 91\,100 + 0,5082 \cdot 55\,700 + 0,0357 \cdot 58\,400 = 41\,758 \text{ кДж}$$

Поскольку $Q' < Q$, принимаем $t = 1800$ °C и тогда

$$Q'' = 0,075 \cdot 96\,500 + 0,0554 \cdot 76\,700 + 0,0002 \cdot 96\,500 + 0,5082 \cdot 59\,600 + 0,0357 \cdot 59\,600 = 44\,669 \text{ кДж}$$

Значит $Q'' > Q$. Определяем разность:

$$Q'' - Q' = 2911 \text{ кДж}; \quad \Delta t_1 = 1800 - 1700 = 100^\circ\text{C}$$

$$Q - Q' = 1029 \text{ кДж}; \quad \Delta t_2 = t - 1700^\circ\text{C}$$

Следовательно, $\Delta t = 1029 \cdot 100 / 2911 = 35$ °C и $t = 1700 + 35 = 1735$ °C.

Пример 23. Рассчитать температуру горения эстонского сланца состава [% (масс.)]: С — 70; Н₂ — 6,5; О₂ — 10; S — 2,0; N₂ — 1; зола — 5,5; влага — 5. Коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,55$. Относительная влажность воздуха 100%. Сланец и воздух поступают в топку с температурой 25 °C. Теплотери (теплоотдача через стенки котла и унос теплоты со шлаком) 8% от общего прихода теплоты.

При 25 °C влажность при насыщении 23,1 г/м³. Расчет вести на 1 кг сланца.

Решение. Горение протекает до конечных продуктов окисления по реакциям:



В соответствии с формулой (III.15) низшая теплота сгорания сланца:

$$339,3 \cdot 70 + 1256 \cdot 6,5 - 109(10 - 2) - 25,2(9 \cdot 6,5 - 5) = 29\,650 \text{ кДж/кг}$$

При средней теплоемкости сланца 0,78 кДж/(кг·°C) количество теплоты в 1 кг сланца при 25 °C составляет: $0,78 \cdot 25 \cdot 1 = 18,2$ кДж. Теоретический расход воздуха [по уравнению (III.17)]:

$$0,116 \cdot 70 + 0,348 \cdot 6,5 + 0,0435(2 - 10) = 10,05 \text{ кг или } 10,05/1,2928 = 7,77 \text{ м}^3$$

в том числе $7,77 \cdot 79/100 = 6,14$ м³ N₂ и 1,63 м³ O₂. Влагосодержание 1 кг воздуха:

$$23,1 \cdot 7,77/10,05 = 17,9 \text{ г} = 0,0179 \text{ кг}$$

Количество теплоты воздуха, поступающее в топку [по формуле (III.18)]:

$$1,55 \cdot 10,05(1,02 + 1,95 \cdot 0,0179) 25 = 392,8 \text{ кДж}$$

Следовательно, весь приход теплоты $29650 + 18,2 + 392,8 = 30061$ кДж, потери $30061 \cdot 0,08 = 2410$ кДж, уносится с топочными газами $30061 - 2410 = 27651$ кДж.

Определим состав продуктов сгорания 1 кг эстонского сланца:

	кмоль	% (об.)
CO ₂	0,7/12 = 0,0580	10,2
H ₂ O	0,0485	8,5
в том числе от сжигания H ₂ влаги воздуха	0,065/2 = 0,0330 1,55 · 10,05 · 0,0179/18 = 0,0155	
SO ₂	0,02/32 = 0,0006	0,1
N ₂	0,4254	74,3
в том числе сланца воздуха	0,01/28 = 0,0004 6,14 · 1,55/22,4 = 0,4250	
O ₂ (избыток)	(1,63 · 1,55 - 1,63)/22,4 = 0,0400	6,9

Энтальпия газов (кДж/кмоль);

	1300 °C	1400 °C		1300 °C	1400 °C
O ₂	43 400	47 606	H ₂ O	52 200	56 800
N ₂	41 600	45 600	SO ₂	67 900	73 800
CO ₂	66 800	72 700			

Количество теплоты отходящих газов при 1300 °C [см. уравнение (III.4)]:

$$Q' = 0,058 \cdot 66\,800 + 0,0485 \cdot 52\,200 + 0,00062 \cdot 67\,900 + \\ + 0,4254 \cdot 41\,600 + 0,04 \cdot 43\,400 = 25\,940 \text{ кДж}$$

Поскольку $Q' < Q$, принимаем $t = 1400$ °C и тогда

$$Q'' = 0,058 \cdot 72\,700 + 0,0485 \cdot 56\,800 + 0,00062 \cdot 73\,800 + \\ + 0,4254 \cdot 45\,600 + 0,04 \cdot 47\,606 = 28\,432 \text{ кДж}$$

Значит $Q'' > Q$. Определяем разность:

$$Q'' - Q' = 2492 \text{ кДж}; \quad \Delta t_1 = 1400 - 1300 = 100^\circ \text{C} \\ Q - Q' = 27\,651 - 25\,940 = 1711 \text{ кДж}; \quad \Delta t_2 = t - 1300^\circ \text{C}$$

Следовательно, $\Delta t = 11\,711 \cdot 100/2492 = 69$ °C и $t = 1300 + 69 = 1369$ °C.

РАСЧЕТЫ ТЕПЛООВОГО БАЛАНСА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Пример 24. Рассчитать объем полимеризатора v_p и составить тепловой баланс первого полимеризатора (в кДж на 1 т исходного стирола) при коэффициенте заполнения реактора $\varphi_3 = 0,65$ и рабочем объеме аппарата $v_p = 1,8$ м³.

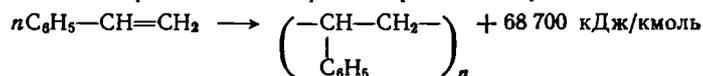
Плотность стирола $d_4^{20} = 0,906$. Теплоемкость, кДж/(кг·°C): стирола — при 50 °C 1,742, при 145 °C 2,479; полистирола — при 20 °C 1,457, при 145 °C 3,119.

Решение. При производстве пластической массы — блочного полистирола — в каскаде аппаратов с мешалками процесс проводят при изотермическом

режиме, для чего используют дисковые мешалки с развитой поверхностью. Некоторые параметры процесса:

Полимеризатор		$t_{\text{нач}}$, °C	$t_{\text{кон}}$, °C	Степень полимеризации, %	Время пребывания, ч
I		50	145	48	2
«	II	145	160	75	2
«	III	160	180	90	2

Реакция полимеризации мономера — стирола — с образованием полистирола:



(тепловой эффект взят на основе опытных данных из расчета на мономер, молекулярная масса которого 104).

Объем полимеризатора:

$$v_{\text{п}} = v_{\text{р}} / \varphi_{\text{з}} = 1,8 / 0,65 = 2,77 \text{ м}^3$$

Тепловой эффект полимеризации: $68\,700 / 104 = 661 \text{ кДж/кг}$.
Приход теплоты (кДж):

со стиролом $1000 \cdot 1,742 \cdot 50 = 87\,089$
по реакции $480 \cdot 661 = 317\,280$

Всего 404369 кДж. Расход теплоты (кДж):

с полистиролом $3,119 \cdot 145 \cdot 480 = 217\,082$
со стиролом $2,479 \cdot 145 \cdot 520 = 186\,916$

Всего 403998 кДж. Процесс идет с выделением 371 кДж теплоты.

Пример 25. Подсчитать тепловой баланс контактного аппарата для частичного окисления SO_2 производительностью $25000 \text{ м}^3/\text{ч}$. Газовая смесь содержит [% (об.)]: SO_2 — 9; O_2 — 11; N_2 — 80. Степень окисления 88%. Температура входящего газа 460°C ; выходящего — 580°C . Средняя теплоемкость смеси (условно считаем ее неизменной) $2,052 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$. Потери теплоты в окружающую среду 5% от прихода теплоты.

Решение. $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + 94\,207 \text{ кДж}$. Состав (м^3) газа:

Исходный		После аппарата	
SO_2	2 250	SO_3	$2250 \cdot 0,88 = 1980$
N_2	20 000	SO_2	$2250 - 1980 = 270$
O_2	2 750	N_2	20 000
		O_2	$2750 - 1980/2 = 1760$
Итого:	25 000	Итого:	24 010

Приход теплоты (кДж):

с газом $Q_1 = 25\,000 \cdot 2,052 \cdot 460 = 23\,598\,000$
по реакции $Q_2 = 94\,207 \cdot 2250 / (22,4 \cdot 0,88) = 8\,290\,216$

Всего 31888216 кДж. Расход теплоты (кДж):

с отходящими газами $Q_3 = 24\,010 \cdot 2,052 \cdot 580 = 28\,564\,000$
потери $Q_{\text{п}} = 31\,888\,216 \cdot 0,05 = 1\,594\,400$

Всего 30158400 кДж. Следовательно, необходимо отвести $Q_{отв} = 1729816$ кДж теплоты.

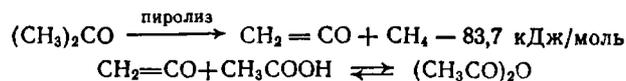
Тепловой баланс:

Приход	кДж	%	Расход	кДж	%
Q_1	23 598 000	73,9	Q_3	28 564 000	89,6
Q_2	8 290 216	26,1	$Q_{п}$	1 594 400	5,0
			$Q_{отв}$	1 729 816	5,4
Итого:	31 888 216	100	Итого:	31 888 216	100

Пример 26. Составить тепловой баланс (на 1 ч работы) стадии пиролиза при производстве уксусного ангидрида из ацетона и рассчитать количество природного газа, содержащего [% (об.)]: CH_4 — 98; N_2 — 2. Производительность по уксусному ангидриду 24 т/сутки. Температура пиролиза $800^\circ C$. Степень превращения ацетона в кетен за один цикл 0,25.

Теплота испарения ацетона 553,5 кДж/кг. Теплоемкость [кДж/(кг·°C)]: ацетона при $20^\circ C$ 2,09, реакционной смеси при $800^\circ C$ 2,26. Теплотворная способность чистого метана 890 310 кДж/кмоль.

Решение. Стадии производства уксусного ангидрида из ацетона описываются реакциями:



Расход (кг/ч) ацетона:

по реакции $58 \cdot 1000/102 = 568$
с учетом степени превращения $568/0,25 = 2270$

Приход теплоты:

$$Q_{пр} = 2,09 \cdot 2270 \cdot 20 = 94 886 \text{ кДж}$$

Расход теплоты (кДж):

с ацетоном $Q_1 = 2270 \cdot 553,5 = 1 256 440$
по реакции $Q_2 = 568 \cdot 83,7 \cdot 10^3/58 = 819 683$
с отходящими газами $Q_3 = 2,26 \cdot 2270 \cdot 800 = 4 104 160$

Суммарный расход $Q_{расх} = 6180283$ кДж; $Q = Q_{расх} - Q_{пр} = 6085397$ кДж. Следовательно, количество метана, необходимое для сжигания в зоне реакции $6085397/890310 = 6,84$ кмоль или в пересчете на природный газ: $6,84 \cdot 22,4/0,98 = 156,5 \text{ м}^3$.

Тепловой баланс установки:

Приход	кДж	%	Расход	кДж	%
$Q_{пр}$	94 886	1,53	Q_1	1 256 440	20,1
Q	6 085 397	98,47	Q_2	819 683	13,1
			Q_3	4 104 160	66,8
Итого:	6 180 283	100,0	Итого:	6 180 283	100,0

Пример 27. Составить тепловой баланс реактора для получения водорода каталитической конверсией метана. Потери теплоты в

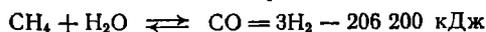
окружающую среду 6% от прихода теплоты. Отношение $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$. Температура поступающих в реактор реагентов 105°C ; температура в зоне реакции 900°C .

Теплоемкость [кДж/(кмоль·°C)]:

	CH_4	H_2O	CO	H_2
100°C	36,72	33,29	28,97	29,10
900°C	—	38,14	31,36	29,90

Расчет вести на $1000 \text{ м}^3 \text{ H}_2$.

Решение*. Расчет ведется по реакции:



В соответствии с условием задачи ($\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$) на $1000 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ объем исходных реагентов и полученных продуктов будет составлять:

Приход		м ³	Расход		м ³
CH_4		333	CO		333
H_2O		667	H_2O		334
			H_2		1000
Итого:		1000	Итого:		1667

Приход теплоты (кДж):

$$\begin{aligned} \text{с } \text{CH}_4 \quad Q_1 &= 333 \cdot 36,72 \cdot 105/22,4 = 57\,318 \\ \text{с } \text{H}_2\text{O} \quad Q_2 &= 667 \cdot 33,29 \cdot 105/22,4 = 104\,083 \end{aligned}$$

Всего $161\,401 \text{ кДж}$. Расход теплоты (при 900°C), кДж:

$$\begin{aligned} \text{с } \text{CO} \quad Q'_3 &= 333 \cdot 31,36 \cdot 900/22,4 = 419\,579 \\ \text{с } \text{H}_2 \quad Q'_4 &= 1000 \cdot 29,90 \cdot 900/22,4 = 1\,201\,330 \\ \text{с } \text{H}_2\text{O} \quad Q'_5 &= 334 \cdot 900 \cdot 38,14/22,4 = 511\,825 \end{aligned}$$

Теплота реакции $Q'_p = 333 \cdot 206\,200/22,4 = 3\,065\,384 \text{ кДж}$, потери теплоты $Q_n = 161\,401 \cdot 0,06 = 9\,684 \text{ кДж}$.

Тепловой баланс:

Приход		кДж	Расход		кДж
Q_1		57 318	Q'_3		419 579
Q_2		104 083	Q'_4		1 201 330
			Q'_5		511 825
			Q_n		9 684
			Q'_p		3 065 384
Итого:		161 401	Итого:		5 207 811

Таким образом, дефицит теплоты $\Delta Q = 5207811 - 161401 = 5046410 \text{ кДж}$. Подвод теплоты в зону реакции осуществляют путем сжигания части метана природного газа (98% CH_4 ; 2% N_2):

* Сведения о конверсии метана см. в гл. II, пример 8.

$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 890950$ кДж/кмоль. Для покрытия образовавшегося дефицита теплоты необходимо сжечь $5046410/890950 = 5,66$ кмоль или $5,66 \cdot 22,4 = 127$ м³ CH_4 , т. е. 129,5 м³ природного газа.

Пример 28. Составить тепловой баланс генератора водяного газа при газификации 1 т кокса, содержащего [% (масс.)]: С — 93, золы — 4 и H_2O — 3, — и подаче 1575 кг водяного пара на 1 т кокса. Образовавшиеся 2190 кг водяного газа содержат [% (масс.)]: CO — 89,9, CO_2 — 1,94 и H_2 — 8,16. Температура водяного газа на выходе из генератора 1000 °С, температура подаваемого кокса 25 °С и водяного пара 100 °С.

	Молекулярная масса	Теплота образования, кДж/кмоль (при 25 °С)	Теплоемкость, Дж/(моль·°С) (при указанной температуре)
С	12	—	8,53
H_2O	18	241 840	33,2
CO	28	110 500	31,7
H_2	2	—	29,8
CO_2	44	393 510	49,3

Решение. Процесс с газификации протекает по реакциям:



Состав водяного газа:

$$\begin{aligned} \text{CO} & 2190 \cdot 89,9/100 = 1969 \text{ кг или } 1969 \cdot 22,4/28 = 1575 \text{ м}^3 \\ \text{CO}_2 & 2190 \cdot 1,94/100 = 42,5 \text{ кг или } 22,4 \cdot 42,4/44 = 21,6 \text{ м}^3 \\ \text{H}_2 & 2190 \cdot 8,16/100 = 178,7 \text{ кг или } 22,4 \cdot 178,6/2 = 2000 \text{ м}^3 \end{aligned}$$

Приход теплоты (условно считаем теплоемкость золы равной теплоемкости кокса, содержание которого составляет: 93% С + 4% золы), кДж:

$$\begin{aligned} \text{с коксом} \quad Q_1 &= 1000 \cdot 0,97 \cdot 8,53 \cdot 25/12 = 17\,237 \\ \text{с влагой кокса и золы} \quad Q_2 &= 1000 \cdot 0,03 \cdot 4,187 \cdot 25 = 3140 \\ \text{с водяным паром} \quad Q_3 &= 1575 \cdot 33,2 \cdot 100/18 = 290\,500 \\ \text{всего} \quad Q_{\text{пр}} &= 310\,877 \end{aligned}$$

Определим расход теплоты. Тепловой эффект (кДж/кмоль):

$$\text{реакции (1)} \quad q_1 = \Delta H_{\text{CO}}^\circ - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 110\,500 - 241\,840 = 131\,340$$

$$\text{» (2)} \quad q_2 = \Delta H_{\text{CO}_2}^\circ - (\Delta H_{\text{CO}}^\circ + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) = 393\,510 - 352\,340 = 41\,170$$

Количество (кДж) теплоты:

$$\text{по реакции (1)} \quad Q_4' = 131\,340 \cdot 930/12 = 10\,178\,850$$

$$\text{» (2)} \quad Q_5 = 41\,170 \cdot 21,6/22,4 = 39\,700$$

$$\text{обеих реакций} \quad Q_6 = Q_4 - Q_5 = 10\,139\,150$$

Количество (кДж) теплоты, уносимое с продуктами реакции:

$$\text{с } \text{CO}_2 \quad Q_7' = 49,3 \cdot 21,6 \cdot 1000/22,4 = 47\,539$$

$$\text{с } \text{CO} \quad Q_8' = 31,7 \cdot 1575 \cdot 1000/22,4 = 2\,228\,906$$

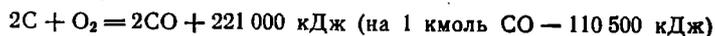
$$\text{с } \text{H}_2 \quad Q_9' = 29,8 \cdot 2000 \cdot 1000/22,4 = 2\,660\,714$$

$$\text{всего} \quad Q_{10}' = Q_7' + Q_8' + Q_9' = 4\,937\,159$$

Общий расход теплоты: $Q_{\text{расх}} = Q_6 + Q'_{10} = 15\,076\,309$ кДж и, таким образом, при газификации 1 т кокса в генератор необходимо ввести

$$Q_{11} = Q_{\text{расх}} - Q_{\text{пр}} = 15\,076\,309 - 310\,877 = 14\,765\,432 \text{ кДж}$$

Это количество теплоты подводится в систему в результате экзотермической реакции



Масса кокса $G_{\text{к}}$, необходимая для указанного процесса:

$$12 \text{ кг кокса} - 110\,500 \text{ кДж}; \quad G_{\text{к}} = \frac{14\,765\,432 \cdot 12}{110\,500 \cdot 0,93} = 1724 \text{ кг}$$

$$G_{\text{к}} \cdot 0,93 \text{ кг} \rightarrow -14\,843\,630 \text{ кДж}$$

(0,93 — для пересчета на сухой чистый кокс).

Для сжигания 1724 кг требуется (м^3):

$$\text{кислорода } 11,2 \cdot 1724/12 = 1609$$

$$\text{азота } 1609 \cdot 3,76 = 6053$$

$$\text{всего воздуха } 1609 \cdot 100/21 = 7662$$

Тепловой баланс процесса:

Приход			Расход		
	кДж	%		кДж	%
Q_1	17 237	0,115	Q_6	10 139 150	67,7
Q_2	3 140	0,015	Q'_{10}	4 937 159	35,3
Q_3	290 500	1,97			
Q_{11}	14 765 432	97,9			
Итого:	15 076 309	100	Итого:	15 076 309	100

Пример 29. Составить тепловой баланс печи КС-200 по данным таблицы материального баланса (см. гл. I, пример 19). Температура в кипящем слое 800°C . Потери теплоты 4% от прихода.

Теплоемкость [кДж/($\text{м}^3 \cdot \text{K}$)] при 20°C : колчедана — 0,538 кДж/(кг·K); воздуха — 1,3097 [1,0119 кДж/(кг·K)]; H_2O — 2,006; при 800°C : огарка — 0,883 кДж/(кг·K); SO_2 — 4,187 ($0,437 + 0,0000847 T$) = 2,428; O_2 — 1,571; N_2 — 1,463; H_2O — 1,884.

Решение. Приход теплоты [по формуле (III.4)], кДж:

$$\text{с сухим колчеданом } Q_1 = 8084 \cdot 0,538 \cdot 20 = 86\,984$$

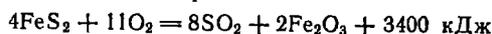
$$\text{с влагой колчедана } Q_2 = 250 \cdot 4,187 \cdot 20 = 20\,935$$

$$\text{с сухим воздухом } Q_3 = 17\,700 \cdot 1,3097 \cdot 20 = 463\,634 \text{ или } Q_3 = 22\,900 \cdot 1,0119 \times$$

$$\times 20 = 463\,634$$

$$\text{с водяными парами } Q_4 = 204 \cdot 2,006 \cdot 20 = 8184$$

Теплота экзотермической реакции обжига



определяется по ее тепловому эффекту. При образовании 8 моль или $8 \cdot 22,4 \text{ м}^3 \text{ SO}_2$ (по суммарной реакции обжига колчедана) выделяется 3400 кДж. Следовательно, при $2360 \text{ м}^3 \text{ SO}_2$

$$Q_5 = 3400 \cdot 2330 \cdot 1000 / (8 \cdot 22,4) = 44\,776\,786 \text{ кДж}$$

Весь приход теплоты:

$$Q_{\text{пр}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = 45\,356\,523 \text{ кДж}$$

Расход теплоты (кДж):

с огарком $Q_6 = 6000 \cdot 0,883 \cdot 800 = 4\,238\,400$

с обжиговым газом $Q_7 = Q_{SO_2} + Q_{N_2} + Q_{O_2} + Q_{H_2O} = 20\,962\,659$

($Q_{SO_2} = 2360 \cdot 2,428 \cdot 800 = 4\,584\,064$; $Q_{N_2} = 12\,900 \cdot 1,463 \cdot 800 = 15\,098\,160$; $Q_{O_2} = 400 \cdot 1,571 \cdot 800 = 502\,720$; $Q_{H_2O} = 516 \cdot 1,884 \cdot 800 = 777\,715$)

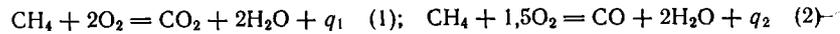
потери $Q_8 = Q_{пр} \cdot 0,04 = 45\,356\,523 \cdot 0,04 = 1\,814\,261$

на выработку пара* $Q_9 = Q_{пр} - (Q_6 + Q_7 + Q_8) = 18\,341\,203$

Тепловой баланс:

Приход	кДж	%	Расход	кДж	%
Q_1	86 984	0,19	Q_6	4 238 400	9,34
Q_2	20 935	0,05	Q_7	20 962 659	46,22
Q_3	463 634	1,02	Q_8	1 814 261	4,0
Q_4	8 184	0,02	Q_9	18 341 203	40,44
Q_5	44 776 786	98,77			
Итого:	45 356 523	100,00	Итого:	45 356 523	100,00

Пример 30. При производстве ацетилена термоокислительным крекингом природного газа, содержащего [% (об.)]: CH_4 —98; CO_2 —0,5; N_2 —1,5, — в конечном газе содержится [% (об.)]: C_2H_2 —9; CO —26; H_2 —54; C_2H_4 —0,5; CO_2 —4,5; CH_4 —6. Процесс идет по реакциям



причем по реакции (1) сжигается 11,6% метана, по реакции (2)—42,4% и по реакции (3)—46%. Исходные реагенты — метан и технический кислород, содержащий 1% азота, — поступают в печь, подогретые до 800 °С. Газы выходят из реакционной зоны на за-калку с температурой 1500 °С.

Определить объем природного газа, необходимый для достиже-ния температуры крекинга (1500 °С), и составить тепловой баланс.

Тепловой эффект реакции (кДж/кмоль): $q_1 = 890\,310$; $q_2 = 687\,000$; $q_3 = 35\,650$; $q_4 = 285\,840$; $q_5 = 376\,450$; $q_6 = 201\,980$. Молекулярная масса: C_2H_2 —26.

Решение. Рассчитаем объем метана, необходимый для полу-чения 1 т C_2H_2 . Объем (m^3):

ацетилена $1000 \cdot 22,4/26 = 862$

конечного газа $862/0,09 = 9600$

* Это количество теплоты, отводимое из кипящего слоя с помощью секций парового котла, размещенных в слое, требуется как для выработки пара, так и для поддержания в слое заданной температуры 800 °С.

Объем (м³) прореагировавшего по реакциям (1) — (3), (5), (6) метана и по реакциям (1) — (4) кислорода:

	CH ₄	O ₂
По реакции (1)	337	337 · 2 = 674
» » (2)	1200	1200 · 1,5 = 1800
» » (3)	1300	1300 · 0,5 = 650
» » (4)		102 · 0,5 = 51
» » (5)	1724	
» » (6)	96	
Не прореагировало	673	
Итого:	5330	3175

Всего израсходовано природного газа с учетом содержания метана (м³): 5330/0,98 = 5450, из них CO₂ — 28, N₂ — 85. С техническим кислородом поступает 3175 · 0,01 = 32 м³ азота.

Объем (м³) водорода, выделившийся по реакциям (3), (5), (6), и воды в виде пара — по реакциям (1), (2), (4):

	H ₂	H ₂ O
По реакции (1)		674
» » (2)		2400
» » (3)	2600	
» » (4)		102
» » (5)	2586	
» » (6)	96	
Итого:	5282	3176

Из 5282 м³ H₂ 5180 м³ находятся в отходящих газах, а 102 м³ сгорает по реакции (4), выделяя 102 м³ H₂O (пар).

По данным о составе газа, зная теплоемкости компонентов, определим количество поступившей и расходуемой теплоты.

Приход теплоты (кДж):

$$\begin{aligned} \text{физических процессов } Q_{\Phi} &= Q_{\text{CH}_4} + Q_{\text{O}_2} + Q_{\text{N}_2} + Q_{\text{CO}_2} = 10\,326\,300 \\ (Q_{\text{CH}_4} &= 5330 \cdot 55,8 \cdot 800/22,4 = 6\,490\,000; \quad Q_{\text{O}_2} = 3175 \cdot 32,3 \cdot 800/22,4 = 3\,660\,000; \\ Q_{\text{N}_2} &= (85 + 35) \cdot 30,8 \cdot 800/22,4 = 128\,800; \quad Q_{\text{CO}_2} = 28 \cdot 47,5 \cdot 800/22,4 = 47\,500) \\ \text{в ходе } & \text{реакций (1) — (4)} \quad Q_{\text{p}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 53\,570\,000 \\ (Q_1 &= 337 \cdot 890\,310/22,4 = 13\,400\,000; \quad Q_2 = 1200 \cdot 687\,000/22,4 = 36\,800\,000; \\ Q_3 &= 1300 \cdot 35\,650/22,4 = 2\,070\,000; \quad Q_4 = 102 \cdot 285\,840/22,4 = 1\,300\,000) \end{aligned}$$

Расход теплоты (кДж):

$$\begin{aligned} \text{с продуктами реакции } Q'_{\Phi} &= Q'_{\text{CH}_4} + Q'_{\text{H}_2} + Q'_{\text{CO}} + Q'_{\text{CO}_2} + Q'_{\text{C}_2\text{H}_2} + Q'_{\text{C}_2\text{H}_4} + \\ &+ Q'_{\text{N}_2} + Q'_{\text{H}_2\text{O (пар)}} = 33\,610\,000 \\ (Q'_{\text{CH}_4} &= 673 \cdot 69,5 \cdot 1500/22,4 = 3\,126\,000; \quad Q'_{\text{H}_2} = 5180 \cdot 30,6 \cdot 1500/22,4 = 10\,600\,000; \\ Q'_{\text{CO}} &= 9600 \cdot 0,26 \cdot 32,9 \cdot 1500/22,4 = 5\,500\,000; \quad Q'_{\text{CO}_2} = 9600 \cdot 0,045 \cdot 52,6 \cdot 1500/22,4 = \\ &= 1\,280\,000; \quad Q'_{\text{C}_2\text{H}_2} = 862 \cdot 66,0 \cdot 1500/22,4 = 3\,760\,000; \quad Q'_{\text{C}_2\text{H}_4} = 9600 \cdot 0,005 \cdot 94,6 \times \\ &\times 1500/22,4 = 340\,000; \quad Q'_{\text{N}_2} = 117 \cdot 32,4 \cdot 1500/22,4 = 254\,000; \quad Q'_{\text{H}_2\text{O (пар)}} = 3176 \times \\ &\times 41,2 \cdot 1500/22,4 = 8\,750\,000) \end{aligned}$$

$$\text{для реакций (5) и (6)} \quad Q'_{\text{p}} = Q'_5 + Q'_6 = 29\,860\,000$$

$$(Q'_5 = 1724 \cdot 376\,450/22,4 = 29\,000\,000; \quad Q'_6 = 96 \cdot 201\,980/22,4 = 860\,000)$$

Тепловой баланс производства ацетилена (на 1 т C_2H_2):

Приход	кДж	%	Расход	кДж	%
$Q_{\text{ф}}$	10 326 300	16,1	$Q'_{\text{ф}}$	33 610 000	52,6
$Q_{\text{р}}$	53 570 000	83,9	$Q'_{\text{р}}$	29 860 000	47,4
Итого:	63 896 300	100	Итого:	63 470 000	100

Расхождение баланса: $[(63\,896\,300 - 63\,470\,000) \cdot 100] / 63\,896\,300 = 0,67\%$. Процесс идет, как и рекомендуется, с небольшим положительным тепловым эффектом реакции.

Пример 31. Составить тепловой баланс реактора окисления метанола в формальдегид во взвешенном слое катализатора и определить поверхности охлаждения: а) змеевикового холодильника, отводящего теплоту из слоя катализатора; б) холодильника для «закалки» газов продуктов реакции.

Расчеты вести по данным материального баланса примера 20 гл. I и следующим дополнительным данным. Температура ($^{\circ}\text{C}$): в реакторе (кипящем слое) 600; спирто-воздушной смеси на входе в реактор 70; газов после закалки 200; воды в холодильниках — на входе 20, на выходе 50. Коэффициент теплопередачи $[\text{Вт}/(\text{м}^2 \times ^{\circ}\text{C})]$: от охлаждающей воды к кипящему слою 380; между взвешенным слоем инертного материала и поверхностью холодильника 290. Теплотери реактора 5% от суммы прихода теплоты.

Решение. Количество поступившей в реактор теплоты складывается из: 1) теплоты реакций окисления спирта — Q_1 ; 2) теплоты спирто-воздушной смеси — Q_2 ; расход — из: 1) теплоты продукционных газов на выходе из реактора — Q_3 ; 2) теплотери реактора — Q_4 ; 3) теплоты, отводимой из реактора змеевиковым холодильником, — Q_5 [определяется уравнением теплового баланса: $Q_5 = Q_1 + Q_2 - (Q_3 + Q_4)$].

Для определения количества теплоты реакций окисления метанола (Q_1) составляем на основе материального баланса стехиометрическое уравнение каталитического окисления метанола. Вступило в реакции окисления (основные и побочные): $58,1 - 11,6 = 46,5$ кмоль CH_3OH и $18,26$ кмоль O_2 . Количества (кмоль) продуктов реакции (получены в соответствии с данными примера 20 гл. I): $\text{CH}_2\text{O} - 40,7$; $\text{H}_2\text{O} - 31,78$; $\text{НСOOH} - 2,75$; $\text{CO}_2 - 2,45$; $\text{CO} - 0,15$; $\text{CH}_4 - 0,46$; $\text{H}_2 - 16,85$. Теплоты образования реагентов и продуктов реакции принимаем по табличным данным. Количество теплоты (кДж) на образование продуктов реакции:

$\text{CH}_2\text{O} - 40,7 \cdot 115\,900 = 4\,716\,000$; $\text{H}_2\text{O} - 31,78 \cdot 241\,840 = 7\,685\,700$; $\text{НСOOH} - 2,75 \cdot 376\,700 = 1\,035\,900$; $\text{CO}_2 - 2,45 \cdot 393\,510 = 964\,100$; $\text{CO} - 0,15 \cdot 110\,500 = 16\,900$; $\text{CH}_4 - 0,46 \cdot 74\,850 = 34\,440$

Итого: $14\,453\,000$ кДж. Количество теплоты на образование исходных веществ: $\text{CH}_3\text{OH} - 46,5 \cdot 201\,200 = 9\,355\,800$ кДж. Отсюда количество теплоты, выделяющееся по реакциям каталитического окисления $46,5$ кмоль метанола при 298 K :

$$Q_{1(298)} = 14\,453\,000 - 9\,355\,800 = 5\,097\,200 \text{ кДж}$$

Количество теплоты этих реакций при фактической температуре процесса, т. е. при 600°C (873 К):

$$Q_t = Q_{298} + \int_{298}^{873} \sum Nc'_p - \sum Nc''_p$$

Здесь $\sum Nc'_p$ и $\sum Nc''_p$ — соответственно суммы истинных молярных теплоемкостей веществ, вступивших в реакцию и продуктов реакции; N — число молей каждого компонента, участвующего в реакции.

Преобразовываем это уравнение, подставляя вместо суммы теплоемкостей алгебраическую сумму коэффициентов уравнений для теплоемкостей реагентов и продуктов реакций, умноженных на их число молей. Интегрирование полученных уравнений дает выражение, пригодное для практического использования:

$$Q_t = Q_{298} + \alpha (T - 298) + \beta (T^2 - 298^2) + \gamma (T^3 - 298^3)$$

В этом уравнении $\alpha = \sum Na_0$; $\beta = 1/2 \sum Na_1$; $\gamma = 1/3 \sum Na_2$ [см. уравнение (III. 5)].

Найдем коэффициенты α , β , γ . Для этого запишем уравнения температурной зависимости теплоемкостей [кДж/(кмоль·°C)] компонентов реакции:

$$\begin{aligned} c_{\text{CH}_3\text{OH}} &= 20,45 + 0,1037T - 0,0247 \cdot 10^{-3}T^2; & c_{\text{CH}_2\text{O}} &= 20,94 + \\ &+ 0,0586T - 0,0156 \cdot 10^{-3}T^2; & c_{\text{H}_2\text{O}} &= 28,8 + 0,01375T - 1,435 \cdot 10^{-6}T^2; \\ c_{\text{HCOOH}} &= 30,7 + 0,0895T - 0,0346 \cdot 10^{-3}T^2; & c_{\text{CO}_2} &= 32,2 + 0,0222T - \\ &- 3,48 \cdot 10^{-6}T^2; & c_{\text{CO}} &= 26,2 + 0,00875T - 1,92 \cdot 10^{-6}T^2; \\ c_{\text{CH}_4} &= 14,15 + 0,075T - 17,54 \cdot 10^{-6}T^2; & c_{\text{O}_2} &= 26,2 + 0,0115T - 3,22 \cdot 10^{-6}T^2; \\ & & c_{\text{H}_2} &= 28,8 + 0,000276T + 1,17 \cdot 10^{-6}T^2 \end{aligned}$$

Тогда:

$$\begin{aligned} \alpha &= \sum Na_0 = (46,5 \cdot 20,45 + 18,26 \cdot 26,2) - (40,7 \cdot 20,94 + 31,78 \cdot 28,8 + \\ &+ 16,85 \cdot 28,8 + 2,75 \cdot 30,7 + 2,45 \cdot 32,2 + 0,15 \cdot 26,2 + 0,46 \cdot 14,15) = -999,5 \\ \beta &= 1/2 \sum Na_1 = 1/2 [(46,5 \cdot 0,104 + 18,26 \cdot 0,0115) - (40,7 \cdot 0,0586 + \\ &+ 31,78 \cdot 0,01375 + 16,85 \cdot 0,000276 + 2,75 \cdot 0,0895 + 2,45 \cdot 0,0222 + \\ &+ 0,15 \cdot 0,00875 + 0,46 \cdot 0,075)] = 0,942 \\ \gamma &= 1/3 \sum Na_2 = 1/3 [(-46,5 \cdot 24,7 - 18,75 \cdot 3,22) - (-40,7 \cdot 15,6 - 31,78 \cdot 1,435 + \\ &+ 16,85 \cdot 1,17 - 2,75 \cdot 34,6 - 2,45 \cdot 3,48 - 0,15 \cdot 1,92 - 0,46 \cdot 17,54) \cdot 10^{-6}] = \\ &= -144,2 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Количество теплоты, выделяющееся при окислении метанола при 600°C:

$$\begin{aligned} Q_t &= 5\,097\,200 - 999,5 \cdot 575 + 0,942 (873^2 - 298^2) - 144,2 \cdot 10^{-6} \cdot (873^3 - 298^3) = \\ &= 5\,064\,466 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Расхождение между количеством теплоты, выделяющимся при 25 и 600 °С, составляет $5\,097\,200 - 5\,064\,460 = 32\,740$ кДж или всего 0,64%. Таким образом, для технических расчетов можно пренебречь этим незначительным расхождением и пользоваться значением Q_1 при 25 °С.

Определим теперь количество теплоты Q_2 спирто-воздушной смеси при 70 °С (343 К) — физическую теплоту спирто-воздушной смеси. По приведенным выше формулам для теплоемкостей [кДж/(кмоль·°С)] компонентов реакции имеем:

$$c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 20,45 + 0,1037 \cdot 343 - 0,0247 \cdot 10^{-3} \cdot 343^2 = 53,2;$$

$$c_{\text{O}_2} = 26,2 + 0,0115 \cdot 343 - 3,22 \cdot 10^{-6} \cdot 343^2 = 29,76;$$

$$c_{\text{N}_2} = 26,4 + 0,0076 \cdot 343 - 1,445 \cdot 10^{-6} \cdot 343^2 = 27,83$$

Количество теплоты (кДж) компонентов смеси:

$$Q_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 58,1 \cdot 53,2 \cdot 70 = 216\,000; \quad Q_{\text{O}_2} = 18,26 \cdot 29,76 \cdot 70 = 38\,000;$$

$$Q_{\text{N}_2} = 68,73 \cdot 27,83 \cdot 70 = 139\,000$$

Итого $Q_2 = 393\,000$ кДж. Общий приход теплоты:

$$Q_{\text{пр}} = Q_1 + Q_2 = 5\,457\,466 \text{ кДж}$$

Количество теплоты Q_3 (кДж) контактных газов (теплота, уносимая продуктами реакции) при 600 °С (рассчитываем с помощью табличных данных):

$$Q'_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}} = 40,7 \cdot 47,3 \cdot 600 = 1\,166\,800; \quad Q'_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 11,6 \cdot 74,2 \cdot 600 = 517\,300;$$

$$Q'_{\text{HCOOH}} = 2,75 \cdot 70,7 \cdot 600 = 116\,500; \quad Q'_{\text{CO}_2} = 2,45 \cdot 45,5 \cdot 600 = 66\,900;$$

$$Q'_{\text{H}_2\text{O}} = 31,78 \cdot 36,2 \cdot 600 = 690\,900; \quad Q'_{\text{CO}} = 0,15 \cdot 30,5 \cdot 600 = 2800;$$

$$Q'_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,46 \cdot 50,9 \cdot 600 = 14\,000; \quad Q'_{\text{H}_2} = 16,85 \cdot 29,4 \cdot 600 = 297\,100;$$

$$Q'_{\text{N}_2} = 68,73 \cdot 30,2 \cdot 600 = 1\,247\,400$$

Итого: $Q'_3 = 4\,119\,700$ кДж. Теплотопотери реактора в окружающую среду:

$$Q'_4 = 5\,457\,466 \cdot 0,05 = 272\,873 \text{ кДж}$$

По уравнению теплового баланса из слоя требуется отвести следующее количество теплоты:

$$Q'_5 = Q_1 + Q_2 - (Q'_3 + Q'_4) = 1\,064\,893 \text{ кДж}$$

Тепловой баланс окисления метанола:

Приход	кДж	Расход	кДж
Q_1	5 064 466	Q'_3	4 119 700
Q_2	393 000	Q'_4	272 873
		Q'_5	1 064 893
Итого:	5 457 466	Итого:	5 457 466

Для определения площади F_1 поверхности теплообмена найдем среднюю разность температур Δt_1 , считая условия слоя изотермическими (полное смешение):

$$\Delta t_1 = \frac{(600 - 20) + (600 - 50)}{2} = 565 \text{ }^\circ\text{C}; \quad F_1 = \frac{1\,064\,893 \cdot 10^3}{565 \cdot 380 \cdot 3600} = 1,38 \text{ м}^2$$

Определим площадь F_2 поверхности теплообмена, которая необходима для «закалки» продуктов реакции. Для этого подсчитываем количество (кДж) теплоты контактных газов после закалки Q'_6 , т. е. при $200 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$Q'_{\text{СН}_2\text{О}} = 40,7 \cdot 39,6 \cdot 200 = 322\,260; \quad Q'_{\text{СН}_3\text{ОН}} = 11,6 \cdot 57 \cdot 200 = 132\,470;$$

$$Q'_{\text{Н}_2\text{О}} = 31,78 \cdot 6760 = 214\,830; \quad Q'_{\text{Н}_2} = 16,86 \cdot 5820 = 98\,067;$$

$$Q'_{\text{НСООН}} = 2,75 \cdot 7,6 \cdot 200 = 4180; \quad Q'_{\text{СО}_2} = 2,45 \cdot 2120 = 5194$$

$$Q'_{\text{СО}} = 0,15 \cdot 5840 = 890; \quad Q'_{\text{СН}_4} = 0,46 \cdot 7940 = 3640; \quad Q'_{\text{N}_2} = 68,73 \cdot 5800 = 399\,574$$

Итого: $Q'_6 = 1\,172\,161$ кДж. Общее количество теплоты, которое необходимо отвести из зоны «закалки»:

$$Q'_7 = Q'_3 - Q'_6 = 2\,947\,539 \text{ кДж}$$

Находим среднюю разность температур закалки и необходимую площадь поверхности охлаждения:

$$\Delta t_2 = \frac{(200 - 20) + (200 - 50)}{2} = 165 \text{ }^\circ\text{C}; \quad F_2 = \frac{2\,947\,539 \cdot 10^3}{290 \cdot 165 \cdot 3600} = 17,1 \text{ м}^2$$

Поверхность охлаждения располагается в верхней части реактора в виде охлаждающей рубашки и змеевиков.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Рассчитать тепловой эффект (кДж/моль) конверсии этилена:
 $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO} + 4\text{H}_2 + q$.
2. Определить теоретическую температуру горения пропана при избытке воздуха 20% ($\alpha = 1,2$). Реакция горения пропана: $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + q$.
3. Найти теплотворную способность коксового газа, содержащего [% (об.)]: $\text{H}_2 - 50$; $\text{СН}_4 - 24$; $\text{C}_2\text{H}_4 - 2$; $\text{CO} - 6$; $\text{CO}_2 - 2,8$; $\text{O}_2 - 0,6$ и $\text{N}_2 - 5,6$.
4. Рассчитать теоретическую температуру горения серы в воздухе: $\text{S} + \text{O}_2 + 3,76\text{N}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + 3,76\text{N}_2 + q$.
5. Определить высшую и низшую теплоты сгорания и теоретический расход воздуха при сжигании фрезерного торфа, содержащего (%): $\text{C} - 58$; $\text{H}_2 - 6$; $\text{O}_2 - 31$; $\text{S} - 0,1$; $\text{N}_2 - 1,9$; влаги — 2; золы — 1.
6. Рассчитать температуру горения антрацита, содержащего (%): $\text{C} - 91,5$; $\text{H}_2 - 1,8$; $\text{O}_2 - 1,7$; $\text{S} - 1,5$; $\text{N}_2 - 1$; влаги — 2; золы — 0,5, — и определить состав продуктов горения при $\alpha = 1,4$.
7. Определить состав продуктов горения и тепловой эффект при сжигании 100 м^3 шебелинского газа, содержащего [% (об.)]: $\text{СН}_4 - 93,0$; $\text{C}_2\text{H}_6 - 4,5$; $\text{C}_3\text{H}_8 - 1,9$; $\text{CO}_2 - 0,1$ и $\text{N}_2 - 0,5$. Воздуха берется теоретическое количество.
8. Составить тепловой баланс на получение $1000 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ конверсией метана в одну стадию при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$: $\text{СН}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2 - q$.

9. Составить тепловой баланс процесса восстановления 1 т нитробензола чугушной стружкой. Степень восстановления 92%. В реактор при 20 °С вводят 120 кг чугушной стружки, 20 кг HCl и 290 кг 3% раствора анилина. Нагрев реактора до 100 °С осуществляют острым паром. Затем процесс идет автотермически. Нитробензол вводят при 100 °С в количестве 1,1% от стехиометрического.

10. Определить тепловой эффект нейтрализации: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + q$. Для процесса взята 75%-ная кислота. Какую массу воды позволяет испарить из сатуратора выделившаяся теплота?

11. Рассчитать количество теплоты, выделившееся при смешении 10 кг моногидрата (98,5% H_2SO_4) с 5 кг 20% раствора серной кислоты.

12. В 50%-ную HNO_3 пропускают при 20 °С газообразный аммиак. Определить тепловой эффект реакции нейтрализации и температуру смеси после окончания реакции взаимодействия между HNO_3 и NH_3 . Потери теплоты в окружающую среду составляют 15% от выделившейся.

ЭЛЕМЕНТЫ РАСЧЕТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Глава IV

КИНЕТИКА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

ВВЕДЕНИЕ

Основные уравнения скорости процессов. Любой химико-технологический процесс можно представить состоящим из следующих взаимосвязанных стадий: 1) подвод реагирующих компонентов в зону реакции; 2) химические реакции; 3) отвод продуктов из зоны реакции. На рис. 1 представлена схема типичного химико-технологического процесса.

Для инженера-химика, разрабатывающего реактор, в котором будет осуществляться химико-технологический процесс, необходимо знание в первую очередь кинетики процесса. От скорости протекания процесса зависит объем реакционных аппаратов, производительность и интенсивность работы оборудования. Зная зависимость скорости процесса от различных факторов, технолог может сознательно управлять процессом и применять различные приемы для достижения максимального выхода продукта с минимальной затратой времени.

Общая скорость процесса зависит от скоростей его отдельных стадий и определяется наиболее медленной (лимитирующей) стадией. Если наиболее медленной является стадия подвода исходных веществ в зону реакции или отвода продуктов, и она лимитирует общую скорость процесса, считается, что процесс протекает в *диффузионной области*. Если общую скорость процесса лимитируют скорости химических реакций или одной из них, считают, что процесс протекает в *кинетической области*. Если скорости всех стадий соизмеримы, то процесс протекает в *переходной области*.

В зависимости от того, в какой области протекает процесс, применяются различные выражения для математического описания скорости процесса и различные приемы для увеличения общей скорости процесса. В общем случае можно считать, что скорость u химико-технологического процесса в данном реакционном объеме прямо пропорциональна движущей силе ΔC процесса, т. е.,

$$u = k \Delta C \quad (\text{IV.1})$$

Коэффициент k характеризует скорость процесса и поэтому называется *коэффициентом* или *константой скорости процесса*. Коэффициент k , как правило, отражает влияние всех факторов, не

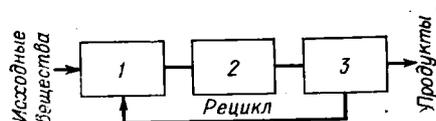


Рис. 1. Схема типичного химико-технологического процесса:
1—3— физические операции; 2—химические превращения.

учтенных движущей силой процесса, а также все отклонения реального процесса от этой упрощенной зависимости.

Рассмотрим отдельно закономерности протекания процесса в кинетической и диффузионной областях. В настоящей главе остановимся на особенностях протекания процесса в кинетической области. Кинетика процессов в диффузионной области рассмотрена ниже в гл. VII.

Скорость реакции можно выразить изменением числа молей какого-либо компонента, происходящим за единицу времени в единице объема фазы (в случае гомогенной реакции) или на единицу поверхности раздела фаз (в случае гетерогенной реакции). Исходя из этого определения, скорость процесса, протекающего в кинетической области, выразится уравнениями

$$\text{для гомогенной реакции} \quad u = \pm \frac{1}{v} \frac{dN}{d\tau} \quad (\text{IV. 2})$$

$$\text{для гетерогенной реакции} \quad u = \pm \frac{1}{F} \frac{dN}{d\tau} \quad (\text{IV. 3})$$

где v — объем, занимаемый реагирующими веществами, объем фазы; N — число образовавшихся или прореагировавших молей; F — поверхность контакта фаз; τ — время.

Скорость реакции выражают также другими величинами, отвечающими данному определению. Например, вместо объема фазы можно подставить объем реактора v_p , тогда

$$u = \pm \frac{1}{v_p} \frac{dN}{d\tau} \quad (\text{IV. 4})$$

при $v = v_p = \text{const}$

$$u = \pm \frac{d(N/v_p)}{d\tau} = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (\text{IV. 4a})$$

Если вместо объема фазы подставить массу вещества G , то

$$u = \pm \frac{1}{G} \frac{dN}{d\tau} \quad (\text{IV. 5})$$

Для гомогенных систем, как правило, v и v_p равны и уравнения (IV. 2) и (IV. 4) совпадают. Скорость реакции является функцией параметров системы. Зависимость скорости реакции от параметров системы одинакова при любом выражении скорости реакции. При изменении выражения скорости будут меняться лишь константы пропорциональности и их размерности.

Скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в определенной степени. Так, для модельной необратимой реакции, выражающей материальный баланс процесса $aA + bB \rightarrow dD$

$$u = kC_A^a C_B^b \quad (\text{IV. 6})$$

где k — константа скорости реакции, зависящая только от температуры; α и β — порядок реакции.

Порядок реакции определяют экспериментально и теоретически обосновывают, почему данная реакция имеет именно такой порядок. Для этого выясняют механизм реакции. Чаще всего порядок реакции (α и β) не совпадает со стехиометрическими коэффициентами реакции (a, b), которые отражают молекулярность реакции. Но, если стехиометрическое уравнение правильно отражает механизм реакции, то порядок реакции совпадает с ее молекулярностью. При этом реакция первого порядка является мономолекулярной, второго — бимолекулярной и т. д. Скорости превращения различных компонентов, участвующих в реакции, связаны друг с другом стехиометрическими коэффициентами. Например, если стехиометрическое уравнение реакции имеет вид $A + B \rightarrow 2D$, то соотношение между скоростями превращения компонентов запишется так

$$\frac{dC_D}{d\tau} = -\frac{2 dC_A}{d\tau} = -\frac{2 dC_B}{d\tau} \quad (\text{IV. 7})$$

т. е. скорость возрастания числа молей компонента D в 2 раза больше, чем скорость расходования A и B. Вот почему необходимо всегда указывать, по какому компоненту определена скорость реакции, так как от этого будет зависеть вычисляемое значение константы скорости реакций.

Рассмотрим некоторые принципиально различные выражения скоростей химических реакций.

Необратимая реакция $aA + bB \rightarrow dD$

$$u_D = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (\text{IV. 8})$$

Обратимая реакция $aA + bB \rightleftharpoons dD$

$$u_D = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta - k_2 C_D^\gamma \quad (\text{IV. 9})$$

В общем виде

$$u_D = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta C_D^\gamma - k_2 C_A^{\alpha'} C_B^{\beta'} C_D^{\gamma'} \quad (\text{IV. 10})$$

т. е. скорость как прямой, так и обратной реакции зависит от концентраций всех участвующих во взаимодействии компонентов. Отсюда следует важное для практического использования соотношение между константой равновесия и константами прямой и обратной реакций. Так, для вышеприведенной реакции при достижении равновесия

$$k_1/k_2 = C_D^{\gamma-\gamma'} / (C_A^{\alpha-\alpha'} C_B^{\beta-\beta'}) \quad (\text{IV. 11})$$

а константа равновесия

$$K = C_D^d / (C_A^a C_B^b) \quad (\text{IV. 12})$$

Отношение k_1/k_2 в уравнении (IV.11) можно рассматривать как функцию K , а именно

$$k_1/k_2 = K^n \quad (\text{IV. 13})$$

т. е.

$$C_D^{\gamma-\gamma'} / (C_A^{\alpha-\alpha'} C_B^{\beta-\beta'}) = C_D^{dn} / (C_A^{an} C_B^{bn}) \quad (\text{IV. 14})$$

и

$$n = (\alpha - \alpha')/a = (\beta - \beta')/b = (\gamma - \gamma')/d \quad (\text{IV. 15})$$

Например, при синтезе аммиака протекает реакция $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, константа равновесия которой:

$$K = C_{\text{NH}_3}^2 / (C_{\text{H}_2}^3 C_{\text{N}_2}) \quad (\text{IV. 16})$$

Скорость реакции, определенная М. И. Темкиным и В. М. Пыжевым, равна

$$u = k_1 C_{\text{N}_2}^1 C_{\text{H}_2}^{1,5} C_{\text{NH}_3}^{-1} - k_2 C_{\text{NH}_3}^1 C_{\text{H}_2}^{-1,5} \quad (\text{IV. 17})$$

здесь порядок реакции $n = (1 - 0)/1 = [1,5 - (-1,5)]/3 = (1 + 1)/2 = 1$.

При образовании азотной кислоты стехиометрические отношения могут быть представлены уравнением: $3\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{HNO}_3 + 2\text{NO}$. Скорость этой реакции при постоянной концентрации азотной кислоты выражается следующей функцией *

$$u = k_1 C_{\text{N}_2\text{O}_4}^1 - k_2 C_{\text{N}_2\text{O}_4}^{1/2} C_{\text{NO}}^{1/2} \quad (\text{IV. 18})$$

В этом случае $n = (1 - 1/2)/3 = (1/2 - 0)/2 = 1/4$, т. е. $k_1/k_2 = K^{1/4}$.

Параллельные и последовательные реакции. Если обе параллельные реакции $A + B \rightarrow C$ и $A + B \rightarrow D$ имеют первый порядок как по реагенту А, так и по реагенту В, то можно записать

$$u_C = k_1 C_A C_B; \quad u_D = k_2 C_A C_B; \quad u_A = u_B = k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_B \quad (\text{IV. 19})$$

Подобные рассуждения справедливы и для последовательных реакций: $A + B \rightarrow C$; $A + C \rightarrow D$. Если предположить, что обе реакции имеют первый порядок по отношению к участвующим компонентам, то можно определить скорость для каждого компонента

$$u_B = -k_1 C_A C_B; \quad u_D = k_2 C_A C_C; \quad u_A = k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_C; \quad u_C = k_1 C_A C_B - k_2 C_A C_C \quad (\text{IV. 20})$$

т. е. скорость потребления А равна сумме скоростей потребления по первой и второй реакциям, а скорость образования С вначале положительна, затем может стать равной нулю и, наконец, отрицательной, так как скорость второй реакции может быть выше скорости первой. Соответственно, концентрация вещества С проходит через максимум, а затем снижается до нуля.

* Denbigh K. G., Prince A. I. J. Chem. Soc., 1947, p. 790.

Следует отметить, что в уравнениях (IV. 8), (IV. 9), (IV. 17) — (IV. 20) дана текущая концентрация веществ, которая может непрерывно изменяться. Для расчетов вместо текущих концентраций подставляют начальные концентрации и степени превращения к моменту времени τ или же исходное число молей (N_A, N_B, N_D) и число прореагировавших молей. Рассмотрим это на примере реакции первого порядка $A \rightarrow D$ в режиме идеального вытеснения или в реакторе периодического действия:

$$u = -\frac{1}{v} \frac{dN_A}{d\tau} = k \frac{N_A}{v} \quad (\text{IV. 21})$$

при $v = \text{const}$

$$u = -\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A \quad (\text{IV. 22})$$

Выразим текущую концентрацию компонента C_A через начальное число молей $N_{A_{\text{нач}}}$ и число прореагировавших молей N_A . Тогда уравнение (IV. 22) примет вид:

$$-\frac{d(N_{A_{\text{нач}}} - N_A)}{d\tau} = k(N_{A_{\text{нач}}} - N_A) \quad \text{и} \quad \frac{dN_A}{d\tau} = k(N_{A_{\text{нач}}} - N_A) \quad (\text{IV. 22a})$$

Разделяя переменные и интегрируя, получим:

$$\begin{aligned} \frac{dN_A}{N_{A_{\text{нач}}} - N_A} &= k d\tau \\ k \int_0^{\tau} d\tau &= \int_0^{N_A} \frac{dN_A}{N_{A_{\text{нач}}} - N_A} = \left| -\ln(N_{A_{\text{нач}}} - N_A) \right|_0^{N_A} = \\ &= \ln \left[\frac{N_{A_{\text{нач}}}}{N_{A_{\text{нач}}} - N_A} \right] = k\tau \\ N_A &= N_{A_{\text{нач}}} [1 - \exp(-k\tau)] \end{aligned} \quad (\text{IV. 23})$$

Если из экспериментальных данных известно, что при τ_1 $N_A = N_{A_1}$, а при τ_2 $N_A = N_{A_2}$, то константа скорости реакции определится из уравнения:

$$k = [2,3/(\tau_2 - \tau_1)] \lg \left[\frac{(N_{A_{\text{нач}}} - N_{A_1})}{(N_{A_{\text{нач}}} - N_{A_2})} \right] \quad (\text{IV. 24})$$

Время полураспада, т. е. время, за которое прореагирует половина вещества, будет равно:

$$\tau_{1/2} = (2,3/k) \lg 2 = 0,6932/k \quad (\text{IV. 25})$$

Аналогичные уравнения можно получить и для реакций других порядков.

Влияние температуры на скорость химической реакции. Рассмотрим два случая: 1) необратимый процесс; 2) обратимый процесс. В первом случае температура будет влиять только на скорость процесса, во втором — как на скорость, так и на равновесие.

Необратимая реакция. Кинетическое уравнение, выражающее механизм реакции $mA + nB \rightarrow pD$:

$$u = kC_A^m C_B^n \quad (IV. 26)$$

Зависимость константы скорости химической реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса

$$k = k_0 \exp [-E/(RT)] \quad (IV. 27)$$

где E — энергия активации, кДж/кмоль; R — газовая постоянная; k_0 — предэкспоненциальный множитель.

Пользуясь уравнением (IV.27), можно определить константы скорости реакции для определенного интервала температуры, если известна k_1 для T_1 , или по известным k_1 и k_2 для T_1 и T_2 найти энергию активации E . Если при T_1 константа скорости реакции равна k_1 , а температуре T_2 соответствует константа k_2 , то

$$k_1/k_2 = k_0 \exp [-E/(RT_1)] / \{k_0 \exp [-E/(RT_2)]\} \quad (IV. 28)$$

$$\ln (k_1/k_2) = (E/R) [(1/T_2) - (1/T_1)] \quad (IV. 29)$$

$$E = 19,1T_1T_2 / [(T_1 - T_2) \lg (k_1/k_2)] \quad (IV. 30)$$

С повышением температуры, согласно уравнениям (IV.27) и (IV.26), возрастает константа скорости реакции и соответственно скорость реакции. Однако, по мере протекания реакции, уменьшается движущая сила процесса $C_A^m C_B^n$, которая к концу реакции стремится к нулю. Выход продукта при этом стремится к максимальному. Эти рассуждения иллюстрируются рис. 2, из которого видно, что увеличение времени пребывания реагентов в реакторе позволяет при данной температуре обеспечить более высокую степень превращения.

Обратимая реакция. Влияние температуры на скорость протекания обратимых реакций выражается кривыми, изображенными на рис. 3 и 4. Как видно из рис. 3, для экзотермических реакций при постоянном времени реакции степень превращения достигает максимума, а затем снижается с повышением температуры. Температура, соответствующая максимальному выходу продукта, называется *оптимальной температурой*. Для нахождения максимума на кривой степень превращения — температура применимы общие методы анализа таких кривых, а именно: функция имеет максимум в той точке, в которой первая производная равна нулю, а вторая — отрицательна.

Найдем значение оптимальной температуры для обратимой

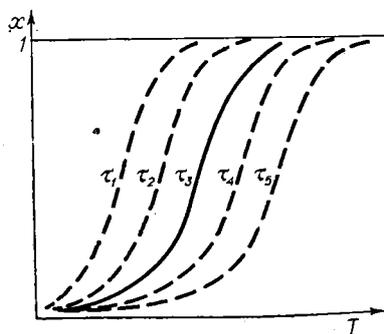


Рис. 2. Зависимость степени превращения x от температуры для необратимых реакций:

$$\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \tau_4 > \tau_5.$$

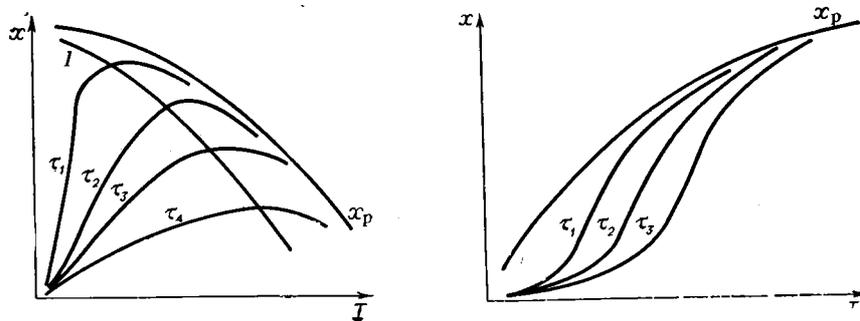


Рис. 3. Зависимость степени превращения от температуры для обратимых экзотермических реакций:
 $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \tau_4$; I — кривая оптимальных температур.

Рис. 4. Зависимость степени превращения от температуры для обратимых эндотермических реакций:
 $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$.

экзотермической реакции $aA + bB \rightleftharpoons dD$, скорость которой описывается уравнением (IV.10). Найдем первую производную скорости по температуре:

$$\frac{du}{dT} = \frac{dk_1}{dT} C_A^\alpha C_B^\beta C_D^\gamma - \frac{dk_2}{dT} C_A^{\alpha'} C_B^{\beta'} C_D^{\gamma'} = 0$$

$$\frac{dk_1}{dT} C_A^\alpha C_B^\beta C_D^\gamma = \frac{dk_2}{dT} C_A^{\alpha'} C_B^{\beta'} C_D^{\gamma'}$$

Так как

$$\frac{dk}{dT} = k \frac{d \ln k}{dT}$$

а из уравнения (IV.27)

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

то

$$\left[\frac{E_1 k_1}{(RT^2)} \right] C_A^\alpha C_B^\beta C_D^\gamma = \left[\frac{E_2 k_2}{(RT^2)} \right] C_A^{\alpha'} C_B^{\beta'} C_D^{\gamma'}$$

(где E_1 и E_2 — энергии активации прямой и обратной реакций соответственно) и

$$k_1/k_2 = (E_2/E_1) C_D^{\gamma' - \gamma} / (C_A^{\alpha - \alpha'} C_B^{\beta - \beta'}) \quad (IV.31)$$

Поскольку $k_1/k_2 = K^n$ [см. уравнение (IV.13)], то

$$K = (k_1/k_2)^{1/n} = (E_2/E_1)^{1/n} C_D^{(\gamma' - \gamma)/n} / (C_A^{(\alpha - \alpha')/n} C_B^{(\beta - \beta')/n})$$

Учитывая уравнение (IV.15), окончательно получим

$$K = (E_2/E_1)^{1/n} C_D^d / (C_A^a C_B^b) \quad (IV.32)$$

где K — константа равновесия при оптимальной температуре.

Если известна зависимость константы равновесия от температуры и энергии активации прямой и обратной реакций, а также механизм реакции (показатель n зависит от механизма), то можно подсчитать оптимальную температуру обратимой экзотермической реакции для любого заданного выхода продукта. Часто на практике оптимальные температуры вычисляют по значениям равновесных температур T_p , известным из кривой равновесных температур

$$T_{\text{опт}} = \frac{T_p}{1 + (2,3RT_p/mq_p) \lg [(E + mq_p)/E]} \quad (\text{IV. 33})$$

где m — коэффициент в уравнении реакции при веществе, находящемся в недостаточном количестве против стехиометрического.

Как видно из рис. 4, для эндотермических реакций с увеличением температуры степень превращения и равновесный выход возрастают. Поэтому такие реакции желательно проводить при максимально возможной температуре, которая определяется стойкостью конструкционных материалов, экономическими затратами на достижение высоких температур, разложением исходных веществ и продуктов реакции и другими причинами. Для эндотермических реакций существует экономически рациональная температура, определяемая сопоставлением энергетических затрат и затрат на термостойкие материалы с экономическим эффектом интенсификации процесса вследствие повышения температуры.

РАСЧЕТЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Пример 1. При 400°C скорость химической реакции в 10 раз меньше, чем при 450°C . Какова энергия активации процесса, если движущая сила не изменилась с изменением температуры?

Решение. Скорость процесса определяется уравнением (IV.1): при 400°C — $u_1 = k_1\Delta C$; при 450°C — $u_2 = k_2\Delta C$. При изменении температуры изменяется константа скорости согласно уравнению (IV.27):

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_0 e^{-E/RT_2}}{k_0 e^{-E/RT_1}} = e^{E/R(1/T_1 - 1/T_2)}$$

Откуда:

$$\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \lg e = \lg 10; \quad E = 174\,000 \text{ кДж/моль}$$

Пример 2 [2, с. 213]. Пероксид водорода, начальная концентрация которого 25,4 моль/л, каталитически разлагается. Через 10 мин в растворе остается 13,4 моль/л H_2O_2 , через 20 мин — 7,08 моль/л, а через 30 мин — 3,81 моль/л. Определить порядок реакции и подсчитать константу скорости реакции.

Решение. Предположим, что реакция протекает по первому порядку. Скорость реакции согласно уравнению (IV.22а)

$$\frac{dN_A}{d\tau} = k(N_{A_{\text{нач}}} - N_A), \quad \text{откуда} \quad k = (2,3/\tau) \lg [N_{A_{\text{нач}}}/(N_{A_{\text{нач}}} - N_A)]$$

Найдем значение k для разных моментов времени:

$$k_1 = (2,3/10) \lg (25,4/13,4) = 0,0634 \text{ мин}^{-1}$$

$$k_2 = (2,3/20) \lg (25,4/7,08) = 0,0638 \text{ мин}^{-1}$$

$$k_3 = (2,3/30) \lg (25,4/3,81) = 0,0633 \text{ мин}^{-1}$$

Как видно из расчета, k остается постоянной величиной. Поэтому, процесс разложения H_2O_2 описывается уравнением первого порядка при среднем значении $k = 0,0635 \text{ мин}^{-1}$.

Пример 3*. Превращение пероксида бензола в диэтиловый эфир (реакция первого порядка) при 60°C прошло за 10 мин на 75,2%. Вычислить константу скорости реакции.

Решение. В соответствии с уравнением (IV. 22):

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \left(\frac{N_{\text{Aнач}}}{N_{\text{Aнач}} - N_{\text{A}}} \right) = \frac{2,3}{10} \lg \frac{100}{24,8} = 0,14 \text{ мин}^{-1}$$

Пример 4. [1, с. 78]. Найдено, что при взаимодействии 0,5638 моль гидроксида натрия с 0,3114 моль уксусноэтилового эфира количества N_{τ} этих веществ в реакционной смеси изменяются следующим образом:

Время τ , с	0	393	669	1010	1265
Гидроксид натрия, моль	0,5638	0,4866	0,4467	0,4113	0,3879
Уксусноэтиловый эфир, моль	0,3114	0,2342	0,1943	0,1589	0,1354

Требуется определить порядок реакции и найти константу скорости этой реакции.

Решение. Уравнение химической реакции представляется в виде: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COONa}$. Предположим, что записанная реакция необратима и скорость образования этанола пропорциональна числу молей гидроксида натрия N_{A} и эфира N_{B} , т. е. это реакция второго порядка, для которой

$$k = \frac{2,3}{\tau (a - b)} \lg \frac{b (N_{\text{Aнач}} - N_{\tau})}{a (N_{\text{Bнач}} - N_{\tau})}$$

Вычислим по этой формуле для любого момента времени:

$$k_1 = \frac{2,3}{393 (0,5638 - 0,3114)} \lg \frac{0,3114 \cdot 0,4866}{0,5638 \cdot 0,2342} = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{2,3}{669 (0,5638 - 0,3114)} \lg \frac{0,3114 \cdot 0,4467}{0,5638 \cdot 0,1943} = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$k_3 = \frac{2,3}{1010 (0,5638 - 0,3114)} \lg \frac{0,3114 \cdot 0,4113}{0,5638 \cdot 0,1589} = 1,40 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$k_4 = \frac{2,3}{1265 (0,5638 - 0,3114)} \lg \frac{0,3114 \cdot 0,3879}{0,5638 \cdot 0,1354} = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Убеждаемся, что k является постоянной величиной, так как расхождения ее значений не выходят за пределы экспериментальной ошибки, т. е. эта реакция второго порядка.

* Bartlett P. D., Nozaki K. J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 2999.

Пример 5. Определить энергию активации окисления SO_2 до SO_3 на ванадиевом катализаторе, если константа скорости процесса равна $6,3 \text{ с}^{-1}$ при 455°C , 12 с^{-1} при 470°C и $26,2 \text{ с}^{-1}$ при 490°C .

Решение. Зависимость константы скорости от температуры определяется уравнением (IV.27), пользуясь которым найдем значение энергии активации. Преобразуем уравнение (IV.27) к виду

$$\lg k = \lg k_0 - (E/RT) \lg e$$

и построим по экспериментальным данным зависимость $\lg k$ от $1/T$ (рис. 5). Значения $\lg k$ и $1/T$ следующие:

$\lg k$	0,8	1,08	1,418
$1/T$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$1,345 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$

Пользуясь рис. 5, определим $\text{tg } \alpha$ и найдем энергию активации:

$$\text{tg } \alpha = \frac{E}{R \lg e} = \frac{1,3 - 0,8}{(1,32 - 1,37) \cdot 10^{-3}} = \frac{0,5}{0,05 \cdot 10^{-3}}$$

$$E = 8,31 \cdot 10,000 / 0,4343 = 192\,000 \text{ кДж/кмоль}$$

Пример 6. Рассчитать константу скорости реакции окисления диоксида серы на железоксидном катализаторе для 680°C , если скорость реакции описывается упрощенным уравнением:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k(x_p - x)}{\sqrt{ax}} \quad (\text{IV. 34})$$

Равновесная степень превращения x_p при 680°C равна 0,58, газ содержит 7% SO_2 , остальное — воздух.

По практическим данным известно, что продолжительности процесса 0,06; 0,1; 0,19 с соответствует степень превращения (x) 0,22; 0,3; 0,38.

Решение. Воспользуемся экспериментальными данными зависимости x от τ и методом графического дифференцирования найдем скорость процесса для различного времени реакции. На рис. 6 представлена зависимость x от τ и для трех точек найдены значения $\frac{dx}{d\tau}$, по которым с помощью уравнения (IV.34) определяем k :

$$\text{для } x_1 = 0,1; \quad \tau_1 = 0,02 \text{ с}; \quad \text{tg } \alpha_1 = \frac{dx}{d\tau} = \frac{0,182 - 0,1}{0,045 - 0,025} = 4,1$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 \frac{0,58 - 0,1}{\sqrt{7 \cdot 0,1}} = 4,1; \quad k_1 = 7,15 \text{ с}^{-1}$$

$$\text{для } x_2 = 0,22; \quad \tau_2 = 0,06 \text{ с}; \quad \text{tg } \alpha_2 = 2,1 \quad k_2 = 7,25 \text{ с}^{-1}$$

$$\text{для } x_3 = 0,35; \quad \tau_3 = 0,13 \text{ с}; \quad \text{tg } \alpha_3 = 1,05 \quad k_3 = 7,15 \text{ с}^{-1}$$

$$k = (k_1 + k_2 + k_3) / 3 = 7,18 \text{ с}^{-1}$$

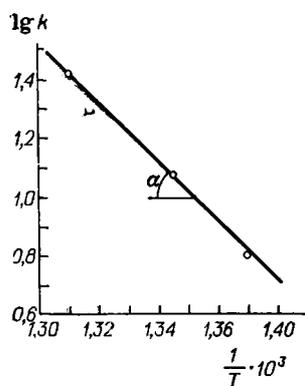


Рис. 5. График для определения энергии активации.

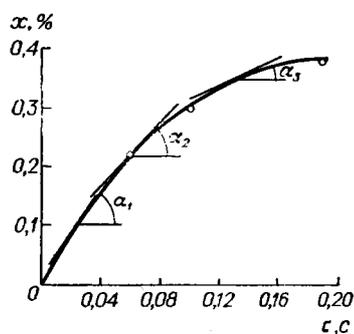


Рис. 6. График для определения скорости реакции (к примеру 6).

Пример 7. По найденному значению константы скорости реакции при 680°C (см. пример 6) найти константу скорости реакции при 650°C , если энергия активации реакции окисления SO_2 до SO_3 на железоксидном катализаторе равна 184000 кДж/кмоль.

Решение. Воспользуемся уравнением (IV.29):

$$2,3 \lg k_1 = 2,3 \lg 7,18 + (184\,000/8,31) (1/953 - 1/923); \quad k_1 = 3,0$$

Пример 8. Вещества А и В вступают между собой в химическое взаимодействие. Определить порядок реакции по веществу А, зная, что за 0; 10 и 30 мин прореагировало соответственно 19,8; 46,7 и 74,0% вещества А.

Решение. Предположим, что реакция протекает по первому порядку для вещества А. Тогда $k = (2,3/\tau) \lg [N_{\text{нач}}/(N_{\text{нач}} - N_A)]$ и

$$k_1 = (2,3/10) \lg [0,802/(0,802 - 0,467)] = 0,088 \text{ мин}^{-1}$$

$$k_2 = (2,3/30) \lg [0,802/(0,802 - 0,74)] = 0,086 \text{ мин}^{-1}$$

Так как k остается практически постоянной, то порядок реакции первый.

Решение задач, похожих на примеры 2, 4, 5 и 8, с большим числом экспериментальных данных целесообразно выполнять на ЭВМ с использованием стандартной программы метода наименьших квадратов*.

Пример 9. Определить константу скорости реакции синтеза оксида азота (II) из воздуха при 2000 К, зная зависимость содержания NO в газе C_{NO} от времени пребывания τ в высокотемпературном реакторе:

τ, c	0,035	0,12	0,25	0,425	0,61
$C_{\text{NO}} (\sim N_{\text{NO}}), \%$ (об.)	0,2	0,35	0,5	0,64	0,7

Константу скорости обратной реакции можно определить по формуле: $\lg k_{\text{обр}} = -10,9 + 5,4 \cdot 10^{-3} T$.

* См., например, О. А. Ионов. Стандартные алгол-процедуры ЭЦВМ «Одра-1204», Л., 1978.

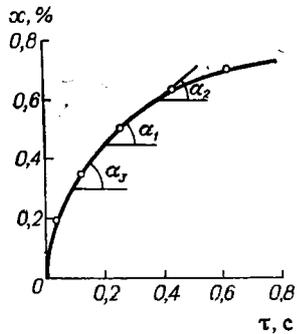


Рис. 7. График для определения скорости реакции (к примеру 9).

Решение. Скорость реакции $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ определяется по уравнению второго порядка, аналогичному (IV.9)

$$u = \frac{dC_{NO}}{d\tau} = k(C_{N_2} - 0,5C_{NO})(C_{O_2} - 0,5C_{NO}) - k_{обp}C_{NO}^2$$

где C_{N_2} и C_{O_2} — начальные концентрации азота и кислорода, % (об.).

Определим $k_{обp}$ для 2000 К

$$\lg k_{обp} = -10,9 + 0,0054 \cdot 2000 = -0,1; \quad k_{обp} = 0,793 \text{ с}^{-1}$$

Кинетическое уравнение можно решить методом графического дифференцирования, определяя $\frac{dC_{NO}}{d\tau}$ по кинетической кривой $C_{NO} = f(\tau)$, построенной по опытным данным. На рис. 7 определены для нескольких точек значения $\frac{dC_{NO}}{d\tau}$ с помощью которых по формуле

$$k = \left(\frac{dC_{NO}}{d\tau} + k_{обp}C_{NO}^2 \right) / [(C_{N_2} - 0,5C_{NO})(C_{O_2} - 0,5C_{NO})]$$

найлены k :

$$\text{для } C_{NO(1)} = 0,45; \quad \frac{dC_{NO}}{d\tau} = \text{tg } \alpha_1 = 1 \quad k_1 = 7,15 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

$$\text{для } C_{NO(2)} = 0,6; \quad \frac{dC_{NO}}{d\tau} = \text{tg } \alpha_2 = 0,615 \quad k_2 = 5,53 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

$$\text{для } C_{NO(3)} = 0,3; \quad \frac{dC_{NO}}{d\tau} = 1,425 \quad k_3 = 9,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

Значения k , полученные таким образом, — приближенные и в значительной степени отличаются в разных точках кинетической кривой, поскольку очень малы степени превращения и, следовательно, концентрации NO в конечном газе. Среднее значение k (по трем точкам) равно $7,25 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Для получения более точных результатов в примерах 6, 9, а также в случае большого числа экспериментальных данных расчеты следует производить на ЭВМ с использованием стандартной программы для численного интегрирования дифференциальных уравнений кинетики и программы оптимизации для поиска констант скоростей.

Пример 10. Газовая смесь синтеза аммиака состоит из азота и водорода. Найти отношение H_2 к N_2 , при котором скорость реакции $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ будет максимальной.

Решение. Скорость реакции синтеза аммиака описывается уравнением М. И. Темкина и В. М. Пыжева:

$$u = k_1 p_{N_2} (p_{H_2}^3 / p_{NH_3}^2)^{0,5} - k_2 (p_{NH_3}^2 / p_{H_2}^3)^{0,5} \quad (IV. 35)$$

Для определения оптимального отношения найдем первую производную и приравняем ее 0. Для упрощения задачи рассмотрим два случая: а) реакция протекает вдали от равновесия; б) реакция протекает вблизи равновесия. В первом случае можно пренебречь скоростью обратной реакции, а также влиянием продуктов реакции, т. е. p_{NH_3} . Тогда $u = k p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^{1.5}$. Обозначим через x долю H_2 в газе. При этом доля азота составит $1 - x$, а скорость реакции можно записать в виде уравнения

$$u = k(1-x)x^{1.5} = k(x^{1.5} - x^{2.5})$$

$$u' = k \cdot 1,5x^{0.5} - k \cdot 2,5x^{1.5} = k \cdot 1,5x^{0.5}(1 - 5/3x) = 0$$

откуда: $1 - 5/3x = 0$; $x = 3/5$; для азота $1 - 3/5 = 2/5$. Следовательно, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{N}_2} = 3/5 / 2/5 = 3:2$, т. е. в первом случае максимальная скорость будет наблюдаться при соотношении $\text{H}_2:\text{N}_2$, равном 3:2.

При протекании реакции вблизи равновесия необходимо учитывать и скорость обратной реакции. Выполнив анализ, подобный изложенному выше, получим, что максимальная скорость реакции синтеза в этом случае будет при отношении $\text{H}_2:\text{N}_2 = 3:1$.

Пример 11. Рассчитать оптимальную температурную кривую по высоте колонны синтеза метанола из оксида углерода(II) и водорода. Увеличение выхода x метанола составляет от 1 до 5%. Синтез метанола проводится под давлением 30,3 МПа при стехиометрическом отношении компонентов $\text{CO}:\text{H}_2$, равном 1:2, по реакции: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$. Энергии активации прямой и обратной реакции соответственно 109000 и 155000 кДж/кмоль. Принимаем, что лимитирующей стадией синтеза метанола является адсорбция водорода на поверхности твердого катализатора (см. гл. VI). Инертные газы составляют 13% (об.).

Решение*. Если лимитирующей стадией процесса является адсорбция водорода, то уравнение скорости принимает вид:

$$u = k_1 p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}^{0.25} / p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.25} - k_2 p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.5} / p_{\text{CO}}^{0.25} \quad (\text{IV. 36})$$

Для нахождения оптимальной температуры воспользуемся уравнением (IV. 32) для определения константы равновесия при температуре, соответствующей оптимальной:

$$K = (E_2/E_1)^{1/n} p_{\text{CH}_3\text{OH}} / (p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}})$$

Значение n найдем из уравнения (IV. 15):

$$n = (1 - 0)/2 = [0,25 - (-0,25)]/1 = [0,25 - (-0,25)]/1 = 1/2$$

Зададимся различными значениями выхода метанола и в каждом случае найдем константу равновесия и соответствующую ей оптимальную температуру.

* Сведения о процессе см. также в гл. II.

$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1\%$:

Парциальные давления компонентов (МПа): $p_{\text{ин.г}} = 30 \cdot 0,13 = 3,9$;

$$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 30 \cdot 0,01 = 0,13; \quad p_{\text{CO}+\text{H}_2} = 30 - 3,9 - 0,3 = 25,8;$$

$$p_{\text{CO}} = 25,8/3 = 8,6; \quad p_{\text{H}_2} = 25,8/3 \cdot 2 = 17,2;$$

$$K_{T=T_{\text{опт}}}^{\text{I}} = (155\,000/109\,000)^2 \cdot 0,3/17,2^2 \cdot 8,6 = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ МПа}^{-2} \quad (2,39 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-2})$$

$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2\%$:

$$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 30 \cdot 0,02 = 0,6; \quad p_{\text{CO}+\text{H}_2} = 30 - 3,9 - 0,6 = 25,5;$$

$$p_{\text{CO}} = 25,5/3 = 8,5; \quad p_{\text{H}_2} = 25,5/3 \cdot 2 = 17;$$

$$K_{T=T_{\text{опт}}}^{\text{II}} = 4,95 \cdot 10^{-4} \text{ МПа}^{-2} \quad (4,95 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-2})$$

$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 3\%$:

$$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,9; \quad p_{\text{CO}+\text{H}_2} = 25,2; \quad p_{\text{CO}} = 8,4; \quad p_{\text{H}_2} = 16,8;$$

$$K_{T=T_{\text{опт}}}^{\text{III}} = 7,66 \cdot 10^{-4} \text{ МПа}^{-2} \quad (7,66 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-2})$$

$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 4\%$:

$$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,2; \quad p_{\text{CO}+\text{H}_2} = 24,9; \quad p_{\text{CO}} = 8,3; \quad p_{\text{H}_2} = 16,6;$$

$$K_{T=T_{\text{опт}}}^{\text{IV}} = 10,6 \cdot 10^{-4} \text{ МПа}^{-2} \quad (10,6 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-2})$$

$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 5\%$:

$$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,5; \quad p_{\text{CO}+\text{H}_2} = 24,6; \quad p_{\text{CO}} = 8,2; \quad p_{\text{H}_2} = 16,4;$$

$$K_{T=T_{\text{опт}}}^{\text{V}} = 13,75 \cdot 10^{-4} \text{ МПа}^{-2} \quad (13,75 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-2})$$

Для нахождения значений оптимальных температур воспользуемся зависимостью константы равновесия от температуры. Для синтеза метанола под давлением 30 МПа в пределах температур 300—400 °С между оптимальной температурой и константой равновесия установлена следующая эмпирическая зависимость:

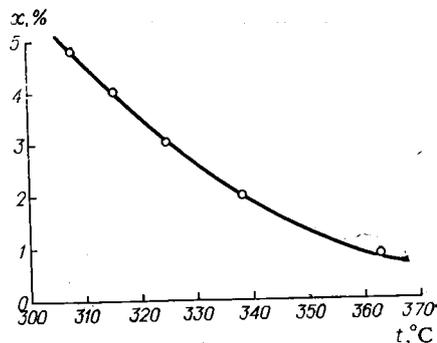
$$\frac{|\lg K|}{13} + \frac{(1/T_{\text{опт}}) \cdot 10^3}{27,6} = 1 \quad (\text{IV. 37})$$

(в этом уравнении K выражена в атм^{-2}). Логарифмируя найденные значения констант равновесия и подставляя их в уравнение (IV.37), получаем соответствующие значения оптимальных температур (°С):

$$T_{\text{опт}}^{\text{I}} = 10^3/2,76 [1 - (\lg K^{\text{I}}/13)] = 366; \quad T_{\text{опт}}^{\text{II}} = 338; \quad T_{\text{опт}}^{\text{III}} = 324; \quad T_{\text{опт}}^{\text{IV}} = 315;$$

$$T_{\text{опт}}^{\text{V}} = 307$$

Рис. 8. Кривая оптимальных температур (к примеру III).



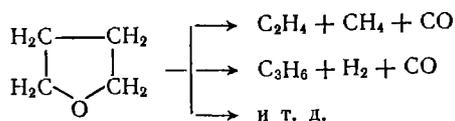
По полученным данным строим кривую оптимальных температур по высоте реактора (рис.8).

Ниже приведен алгоритм для решения этой задачи на ЭВМ:

1. Задать исходные данные.
2. Изменяя $x_{\text{СН}_3\text{ОН}}$ от 1 до 5% с шагом 1% вычислить: а) $p_{\text{ин, г}}$; б) $p_{\text{СН}_3\text{ОН}}$; в) $p_{\text{СО}+\text{Н}_2}$; г) $p_{\text{СО}}, p_{\text{Н}_2}$; д) $K \cdot 10^{10}$; е) $T_{\text{опт}}$.
3. Печать полученных результатов и печать кривой оптимальных температур*.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определить энергию активации реакции, если скорость реакции при 500 °C в 7 раз больше, чем при 430 °C.
2. Определить энергию активации и температурную зависимость константы скорости для реакции разложения вещества А, протекающей в водном растворе. Константы скорости этой реакции: при 10 °C $k_1 = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, при 60 °C $k_2 = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.
3. Газовая смесь состоит из оксида азота(II) и воздуха. Найти концентрацию кислорода, при которой оксид азота окисляется с максимальной скоростью. Температура газа меньше 150 °C, т. е. процесс практически необратим. При расчете пользоваться уравнением: $u = kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$.
4. Как изменится скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, если: а) увеличить начальную концентрацию кислорода в 2раза; б) увеличить начальную концентрацию оксида азота в 2 раза.
5. Реакция полимеризации протекает в гомогенной фазе при постоянной температуре, причем 30% мономера превращается в течение 40 мин при начальной концентрации мономера 0,3; 0,5 и 0,9 моль/л. Определить скорости исчезновения мономера.
6. Скорость реакции $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$ описывается уравнением первого порядка по каждому компоненту. Через 20 мин прореагировало 20% вещества А. Какая часть вещества А останется через 40 мин?
7. При протекании последовательной реакции $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$ определить момент, когда В достигает максимальной концентрации, если $k_1 = 2k_2$.
8. [4, с. 101]. Найти полное уравнение скорости для реакции термического разложения тетрагидрофурана



исходя из данных о времени полупревращения:

τ , мин	14,5	67	11,7	57	45
p_0 , Па	27 060	27 193	37 324	17 330	27 460
T , °C	569	530	560	550	539

* Для вычерчивания кривой используется стандартная программа.

9. Определить, при каком отношении H_2 к CO скорость реакции синтеза метанола будет максимальной, если кинетическое уравнение реакции записывается в виде: $u = k_1 p_{H_2}^{0,25} p_{CO}^{0,25} / p_{CH_3OH} - k_2 p_{CH_3OH}^{0,5} / p_{CO}^{0,25}$.

Глава V

ОСНОВНЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РЕАКТОРОВ

ВВЕДЕНИЕ

Химическим реактором называют аппарат, в котором осуществляются химико-технологические процессы, сочетающие химические реакции с тепло- и массопереносом. От правильности выбора типа реактора и от его совершенства во многих случаях зависит эффективность всего процесса. К промышленным реакторам предъявляют различные требования, основными из которых являются:

- 1) максимальная производительность и интенсивность работы;
- 2) высокий выход продукта;
- 3) малые энергетические затраты при эксплуатации, наилучшее использование теплоты реакции;
- 4) простота устройства и дешевизна в изготовлении;
- 5) устойчивость в работе и легкая управляемость.

Не всегда удается реализовать процесс так, чтобы были одновременно удовлетворены все требования. Во всех случаях выбор реактора зависит от экономического эффекта.

Многообразие химических процессов обуславливает разнообразие химических реакторов, используемых в них. В соответствии с этим и классификация реакторов может быть осуществлена по различным признакам. Наиболее существенно для расчетов деление реакторов по времени работы, а именно: 1) периодического действия; 2) непрерывного действия с установившимся и неустановившимся потоками. Такое деление реакторов применимо как для гомогенных процессов, так и для гетерогенных, протекающих в кинетической области, поскольку математическое описание процессов будет одинаковым.

Современные крупнотоннажные химические процессы осуществляются в основном в реакторах непрерывного действия. Аппараты такого типа, как правило, оснащаются большим числом вспомогательного оборудования и позволяют надежно управлять качеством целевых продуктов. В малотоннажных производствах выгоднее применять аппараты периодического действия.

Для определения конструкции и размеров любого реактора необходимы сведения: 1) о скоростях протекания химических реакций, тепло- и массопереноса; 2) о гидродинамической обстановке в реакторе.

Во всех случаях исходным соотношением является общий материальный баланс, составленный по одному из компонентов

реакционной смеси. Из закона сохранения массы вещества следует, что масса вещества, поступающего в систему, должна быть равна массе веществ, покидающих систему и остающихся в ней. Материальный баланс можно представить в виде дифференциальных уравнений, относящихся к единице объема. Уравнение материального баланса, составленное для основного исходного вещества, содержит следующие составляющие:

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{l} \text{Масса вещества,} \\ \text{поступающего в элемен-} \\ \text{тарный объем в единицу} \\ \text{времени, } G_{\text{пр}} \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{l} \text{Масса вещества,} \\ \text{выходящего из элемен-} \\ \text{тарного объема в еди-} \\ \text{ницу времени, } G_{\text{уб}} \end{array} \right) + \\ + \left(\begin{array}{l} \text{Скорость расходования} \\ \text{исходного вещества} \\ \text{в результате химической} \\ \text{реакции, протекающей} \\ \text{в элементарном объеме, } G_{\text{х.р}} \end{array} \right) &+ \left(\begin{array}{l} \text{Скорость накопления} \\ \text{вещества в элементар-} \\ \text{ном объеме } G_{\text{нак}} \end{array} \right) \end{aligned} \quad (\text{V. 1})$$

Если концентрация вещества во всем объеме реактора одинакова, то материальный баланс можно составить для всего аппарата. Если же концентрация вещества различна в разных точках реакционного пространства, то материальный баланс составляют для элементарного объема и затем уравнение интегрируют в соответствии с распределением потоков и концентраций в объеме реактора.

Если реакция протекает в неизотермических условиях, то материальный баланс рассматривается совместно с тепловым. Тепловой баланс может быть записан аналогично материальному в следующем виде:

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{l} \text{Количество теплоты,} \\ \text{поступающей в элемен-} \\ \text{тарный объем в единицу} \\ \text{времени} \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{l} \text{Количество теплоты,} \\ \text{отданное элементарным} \\ \text{объемом в единицу} \\ \text{времени} \end{array} \right) + \\ + \left(\begin{array}{l} \text{Скорость расходования} \\ \text{теплоты в результате} \\ \text{реакции в элементарном} \\ \text{объеме} \end{array} \right) &+ \left(\begin{array}{l} \text{Скорость накопления} \\ \text{теплоты в элементарном} \\ \text{объеме} \end{array} \right) \end{aligned} \quad (\text{V. 2})$$

Для расчета реакторов используют их идеализированные модели. Обычно выделяют три типа идеальных реакторов: а) периодический полного смешения; б) проточный идеального вытеснения; в) проточный полного смешения.

Реактор смешения периодического действия — аппарат, в который одновременно загружают исходные компоненты, взаимодействующие между собой определенное время, до достижения необходимой степени превращения. Затем полученную смесь выгружают. В таком реакторе состав реакционной массы одинаков во всем объеме и непрерывно изменяется во времени.

Материальный баланс реактора периодического действия в соответствии с уравнением (V.1) запишется ($G_{\text{пр}} = 0$, $G_{\text{уб}} = 0$):

$$u_A v + \frac{dG}{d\tau} = 0 \quad (\text{V. 3})$$

$$\frac{dG}{d\tau} = \frac{d[G_{\text{нач}}(1 - x_A)]}{d\tau} = -G_{\text{нач}} \frac{dx_A}{d\tau} \quad (\text{V. 4})$$

Подставим это соотношение в (V.3)

$$u_A v = G_{\text{нач}} \frac{dx_A}{d\tau} \quad (\text{V.5})$$

и после разделения переменных и интегрирования находим:

$$\tau = G_{\text{нач}} \int_0^{x_A} dx_A / u_A v \quad (\text{V.6})$$

В этих уравнениях $G_{\text{нач}}$ — начальная масса исходного вещества; v — объем реакционного пространства; x_A — степень превращения основного исходного вещества А.

Уравнение (V.6) позволяет определить необходимое время пребывания реагентов в реакторе периодического действия для достижения заданной степени превращения. При постоянном реакционном объеме уравнение (V.6) приобретает вид:

$$\tau = G_{\text{нач}}/v \int_0^{x_A} dx_A / u_A = C_{\text{нач}} \int_0^{x_A} dx_A / u_A \quad (\text{V.7})$$

где $C_{\text{нач}}$ — начальная концентрация исходного вещества.

При изменении реакционного объема v уравнение (V.6) примет вид

$$\tau = G_{\text{нач}} \int_0^{x_A} dx_A / [u_A v_{\text{нач}} (1 + \beta x_A)] = C_{\text{нач}} \int_0^{x_A} dx_A / [u_A (1 + \beta x_A)] \quad (\text{V.8})$$

где $\beta = (v_{x_A=1} - v_{x_A=0}) / v_{x_A=0}$.

Пользуясь уравнениями (V.6) — (V.8), можно определить необходимые размеры изотермического реактора периодического действия. В случае неизотермических процессов для решения этих уравнений необходимо располагать зависимостями скорости реакции от температуры, а также зависимостью количества выделяющейся теплоты от степени превращения.

Реактор идеального вытеснения характеризуется тем, что любой элемент объема реагирующей среды движется по высоте H (длине) реактора параллельно другим элементам, не смешиваясь

с предыдущими и последующими элементами объема.

На рис. 9 схематично показано изменение степени превращения x ,

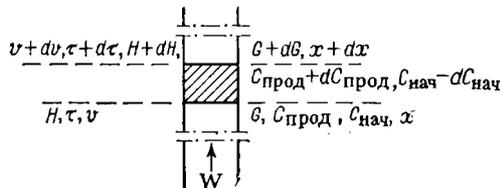


Рис. 9. Схема реактора идеального вытеснения.

исходных концентраций C и других параметров в реакторе идеального вытеснения. Материальный баланс такого реактора при $G_{нач} = 0$ запишется в виде

$$G_{пр} = G_{уб} + G_{х.р} \quad (V.9)$$

$$G_{пр} = C_A V_{см} (1 - x_A) \quad (V.10)$$

$$G_{уб} = C_A V_{см} (1 - x_A - dx_A) \quad (V.11)$$

$$G_{х.р} = u_A dv \quad (V.12)$$

где $V_{см}$ — объемный расход реакционной смеси.

После подстановки значений составляющих материального баланса в уравнение (V.9) и преобразований получим:

$$V_{см} C_A dx_A = u_A dv \quad (V.13)$$

$$\tau = v/V_{см} = C_{нач} \int_{x_{нач}}^{x_{кон}} dx_A / u_A \quad (V.14)$$

Для реакции n -го порядка, идущей без изменения объема, имеем

$$\begin{aligned} \tau &= C_{A_{нач}} \int_0^x dx_A / (k C_A^n) = C_{A_{нач}} \int_0^x dx_A / [k C_{A_{нач}}^n (1 - x_A)^n] = \\ &= [1 / (k C_{A_{нач}}^{n-1})] \int_0^x dx_A / (1 - x_A)^n \end{aligned} \quad (V.15)$$

при $n = 0$

$$\tau = C_{A_{нач}} x_A / k \quad (V.16)$$

при $n = 1$

$$\tau = (1/k) \ln [1 / (1 - x_A)] \quad (V.17)$$

Если реакция протекает с изменением объема, то:

$$\tau = [1 / (k C_{A_{нач}}^{n-1})] \int_0^x (1 + \beta x_A)^n dx_A / (1 - x_A)^n \quad (V.18)$$

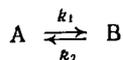
Для необратимой реакции первого порядка:

$$\tau = (1/k) \{ (1 + \beta) \ln [1 / (1 - x_A)] - \beta x_A \} \quad (V.19)$$

Для необратимой реакции второго порядка:

$$\tau = [1 / (k C_{A_{нач}})] [2\beta (1 + \beta) \ln (1 - x_A) + \beta^2 x_A + (\beta + 1)^2 x_A / (1 - x_A)] \quad (V.20)$$

Для обратимой реакции типа



если прямую и обратную реакции можно записать кинетическим уравнением первого порядка, то применительно к реактору идеального вытеснения найдем

$$\tau = (1/k_1) \{ (\beta x_A/L) - [(L + \beta)/L^2] \ln(1 - Lx_A) \} \quad (V. 21)$$

где $L = 1 + (k_2/k_1)(1 + \beta)$.

Для реакции, скорость которой описывается выражением более высоких или дробных порядков, уравнения столь сложны, что их решение возможно лишь с применением ЭВМ или методом графического интегрирования.

Реактор полного смешения характеризуется тем, что любой элемент объема реагирующей смеси мгновенно перемешивается со всей средой, содержащейся в реакторе, так как скорость циркуляционных движений по сечению и оси аппарата во много раз больше, чем линейная скорость по оси.

В качестве мерила перемешивания применяется диффузионный критерий Re'

$$Re' = \omega H/D_э \quad (V. 22)$$

где ω — линейная скорость газа или жидкости в аппарате, м/с; H — высота реакционного пространства, м; $D_э$ — эффективный коэффициент диффузии, м²/с.

Схема потоков в реакторе полного смешения представлена на рис. 10. В реакторе такого типа концентрация любого компонента равномерна по всему реакционному объему, и поэтому уравнение материального баланса можно записать для всего объема реактора. Для установившегося режима $G_{пр} = G_{уб} + G_{х-р}$ и

$$V_{см} C_{нач} = V_{см} C_{кон} (1 - x_{кон}) + u_{А_{кон}} v \quad (V. 23)$$

$$V_{см} C_{нач} x_{кон} = u_{А_{кон}} v \quad (V. 24)$$

$$v/V = C_{нач} x_{кон} / u_{А_{кон}} = \tau \quad (V. 25)$$

Так как конечная степень превращения $x_{кон} = (C_{нач} - C_{кон})/C_{нач}$, то

$$\tau = (C_{нач} - C_{кон}) / u_{А_{кон}} \quad (V. 26)$$

Уравнения (V. 25) и (V. 26) представляют собою характеристические уравнения проточного реактора идеального смешения и позволяют определить неизвестную величину по заданным. В лю-

бом случае для реактора полного смешения его размер, расход реагентов, начальные и конечные концентрации могут быть определены только при условии, если известна кинетика процесса.

Каскад реакторов полного смешения.

В каскаде реакторов состав реакционной смеси изменяется по мере пере- хода из одного аппарата в другой. В

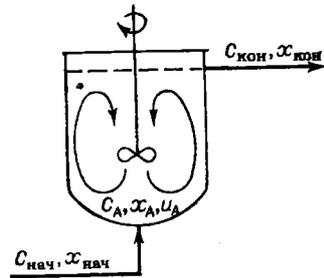


Рис. 10. Схема реактора полного смешения.

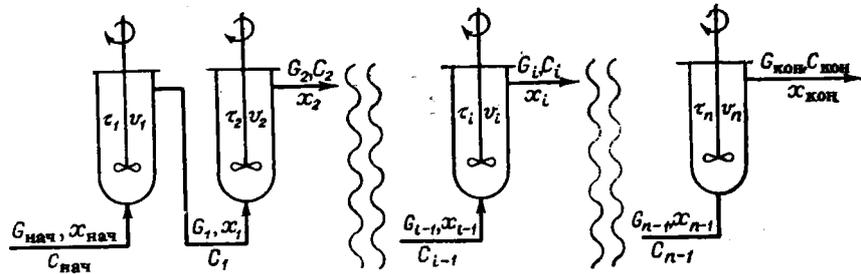


Рис. 11. Каскад реакторов полного смешения.

каждой ступени каскада параметры процесса постоянны по всему объему (рис. 11).

Для составления материального баланса каскада, состоящего из реакторов полного смешения, предположим, что в них протекает реакция первого порядка без изменения объема ($\beta = 0$)

$$\tau_i = v_i / V_{см} = C_{нач} v_i / G_{нач} = C_{нач} (x_i - x_{i-1}) / u_i \quad (V. 27)$$

$$\tau_i = \left\{ C_{нач} \left[\left(1 - \frac{C_i}{C_{нач}} \right) - \left(1 - \frac{C_{i-1}}{C_{нач}} \right) \right] \right\} / u_i = (C_{i-1} - C_i) / (k C_i) \quad (V. 28)$$

откуда $C_{i-1} / C_i = 1 + k \tau_i$.

В уравнениях (V. 27) и (V. 28) и далее индекс i характеризует условия в i -м реакторе каскада. Время пребывания τ_i должно быть одинаковым для всех n реакторов, имеющих равные объемы v_i , следовательно:

$$C_{нач} / C_{кон} = (C_{нач} / C_1) (C_1 / C_2) (C_2 / C_3) \dots (C_{n-1} / C_n) = (1 + k \tau_i)^n \quad (V. 29)$$

После преобразования для всей системы реакторов получим:

$$\tau = n \tau_i = (n/k) [(C_{нач} / C_{кон})^{1/n} - 1] \quad (V. 30)$$

Уравнение (V. 30) позволяет определить объем каскада реакторов или число реакторов в каскаде, или степень превращения по известным остальным параметрам.

Если в каскаде из n последовательно соединенных реакторов протекает реакция второго порядка, можно воспользоваться теми же соотношениями, что и для реакции первого порядка, протекающей в аналогичных условиях:

$$C_{кон} = [1 / (2k \tau_i)] \left(-1 + \sqrt{-1 \dots + 2 \sqrt[3]{-1 + 2 \sqrt{1 + 4 C_{нач} k \tau_i^{n-1}}}} \right) \quad (V. 31)$$

Анализ уравнений (V. 30) и (V. 31) показывает, что с увеличением числа n реакторов для обеспечения заданной степени превращения объем системы уменьшается до объема реактора идеального вытеснения, в котором достигается та же степень превращения при постоянной температуре и в кинетической области. Однако такое представление носит лишь гипотетический

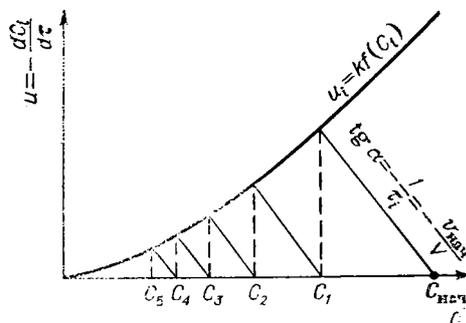


Рис. 12. График для расчета батарей реакторов полного смешения (время пребывания реагентов в каждой ступени одинаково).

идеализированный характер (идеальный реактор идеального вытеснения не может быть изотермическим даже в кинетической области). В сущности, в реакторах вытеснения процесс проходит в диффузионной области при температурном режиме, далеком

от оптимального. Поэтому скорость процесса в них меньше, чем в каскаде реакторов, и соответственно реакционный объем больше. Именно по этой причине и применяют батареи или каскады реакторов смешения. Уравнения типа (V. 30) и (V. 31) позволяют найти необходимый объем реакторов и их число, если известна кинетика процесса.

Часто прибегают к графическим методам расчета реакторов, разработанным Джонсом, Левеншпилем, Арисом и др. Рассмотрим графический метод расчета батареи реакторов идеального смешения, предложенный Джонсом*.

Преобразуем уравнение (V. 29):

$$u_i = -C_i/\tau_i + C_{i-1}/\tau_i \quad (V. 32)$$

Для заданной входной концентрации C_{i-1} это уравнение является линейным соотношением между концентрацией на выходе и скоростью. Прямая пересекает ось абсцисс в точке C_{i-1} и имеет тангенс угла наклона $1/\tau_i$. Кроме того, значения u_i и C_i должны соответствовать также уравнению скорости процесса: $u_i = kC_i$ [или в общем виде: $u_i = kf(C_i)$]. Таким образом, пересечение прямой, построенной по уравнению (V. 32), с кривой зависимости скорости от концентрации дает значение C_i (рис. 12). После определения C_i расчет повторяют, чтобы найти C_{i+1} в следующей ступени. При одинаковом времени пребывания реагентов в реакторе полного смешения (одинаковом объеме реакторов в каскаде) прямые, определяемые уравнением (V. 32), будут параллельными. Если задано число реакторов и конечная степень превращения, то время пребывания в реакторе находят путем подбора. Этот метод применим только в том случае, когда скорость реакции можно выразить как функцию одной переменной ($u_i = kf(C_i)$).

РАСЧЕТЫ РЕАКТОРОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Пример 1. В однослойном каталитическом реакторе, работающем в режиме идеального вытеснения, осуществляется обратимая экзотермическая реакция окисления SO_2 в фильтрующем слое

* Jones R. W. — Chem. Eng. Progr., 1951, v. 47, p. 46.

ванадиевого катализатора: $\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$. Температура в слое катализатора равна 570°C (считаем ее постоянной во всем слое). Исходный газ содержит [% (об.)]: SO_2 —11; O_2 —10; N_2 —79. Расход газа $15500 \text{ м}^3/\text{ч}$. Скорость газа в аппарате $w = 1,4 \text{ м/с}$. Константа скорости реакции окисления SO_2 в SO_3 при 585°C равна 13,7. Константа равновесия определяется по формуле:

$$\lg K = 4905/T - 4,6455 \quad (\text{V. 33})$$

Энергия активации $E = 87800 \text{ кДж/моль}$. Коэффициент запаса $\Phi_3 = 1,3$.

Определить: 1) реакционный объем реактора, т. е. объем катализатора, который следует загрузить в реактор, чтобы обеспечить степень превращения SO_2 в SO_3 , равную 0,5; 2) диаметр реактора и высоту слоя катализатора.

Решение. Скорость реакции окисления SO_2 до SO_3 можно ориентировочно определить в некоторых пределах изменения параметров процесса по упрощенному уравнению Борескова

$$u = [k/(2C_{\text{SO}_2})][(x_p - x)/x]^{0,8} (2C_{\text{O}_2} - C_{\text{SO}_2}x) \cdot 273/T \quad (\text{V. 34})$$

где C_{SO_2} — начальная концентрация SO_2 в газе, % (об.); C_{O_2} — начальная концентрация O_2 в газе, % (об.).

Подставив значение скорости из уравнения (V. 34) в (V. 14), получим:

$$\tau = v/V_{\text{см}} = \int_0^x dx / \{ [k/(2C_{\text{SO}_2})][(x_p - x)/x]^{0,8} (2C_{\text{O}_2} - C_{\text{SO}_2}x) \cdot 273/T \} \quad (\text{V. 35})$$

1. Для решения уравнения (V. 35) воспользуемся методом графического интегрирования. Для этого построим график в координатах $1/u - x$ и найдем площадь под кривой, ограниченную значениями x от 0 до 0,5. Чтобы построить кривую, зададим несколько значений x в пределах от 0 до 0,5 и вычислим подинтегральную величину. Определим константу скорости процесса окисления для 570°C [см. уравнение (IV. 28)]:

$$2,3 \lg \frac{13,7}{k} = \frac{87800}{8,310} \left(\frac{1}{843} - \frac{1}{858} \right) = 0,222 \quad k = 11,0$$

Равновесную степень превращения x_p можно определить как отношение равновесных концентраций

$$x_p = G_p/G_{\text{макс}} = C_{\text{pSO}_2}/(C_{\text{pSO}_2} + C_{\text{pSO}_3})$$

или через константу равновесия и начальные концентрации реагентов по уравнению:

$$x_p = K/[K + \sqrt{(100 - 0,5C_{\text{SO}_2}x_p)/(C_{\text{O}_2} - 0,5C_{\text{SO}_2}x_p)}] \quad (\text{V. 36})$$

$$\lg K = 4905/843 - 4,645 = 1,18; \quad K = 15,15$$

$$x_p = \frac{15,15}{15,15 + \sqrt{\frac{100 - 0,5 \cdot 11x_p}{10 - 0,5 \cdot 11x_p}}} \quad (\text{V. 37})$$

Уравнение (V. 37) решаем методом подстановки $x_p = 0,79$ (для заданной температуры 570°C). Выбираем произвольные значения x в пределах от 0,1 до 0,5: $x_1 = 0,1$; $x_2 = 0,2$; $x_3 = 0,3$; $x_4 = 0,4$; $x_5 = 0,5$; подсчитываем значение $1/u$, пользуясь уравнением (V. 34):

$$\begin{aligned} \text{при } x_1 = 0,1 & \quad \frac{1}{u_1} = \frac{2 \cdot 11}{11} \frac{843}{273} \left(\frac{0,1}{0,79 - 0,1} \right)^{0,8} \frac{1}{2 \cdot 10 - 11 \cdot 0,1} = 0,069 \\ \text{при } x_2 = 0,2 & \quad 1/u_2 = 0,145 \\ \text{при } x_3 = 0,3 & \quad 1/u_3 = 0,248 \\ \text{при } x_4 = 0,4 & \quad 1/u_4 = 0,4 \\ \text{при } x_5 = 0,5 & \quad 1/u_5 = 0,655 \end{aligned}$$

По найденным значениям $1/u$ и x строим график (рис. 13). Подсчет площади дает значение $\tau = 0,117 \approx 0,12$ с. Определяем объем катализатора (реакционный объем):

$$v = \tau \varphi_3 V_{\text{см}} = 0,12 \cdot 1,3 \cdot 15\,500/3600 = 0,675 \text{ м}^3$$

2. Площадь сечения реактора:

$$S = V_{\text{см}}/w = (15\,500/3600) (843/273) (1/1,4) = 9,5 \text{ м}^2$$

Диаметр аппарата:

$$D = \sqrt{4S/\pi} = \sqrt{9,5 \cdot 4/3,14} = \sqrt{12,1} = 3,48 \text{ м}$$

Высота слоя катализатора:

$$h = v/S = 0,675/9,5 = 0,071 \text{ м}$$

Пример 2. [14, с. 74]*. Газ, выходящий из реактора окисления аммиака, быстро охлаждают для конденсации из него основной части водяных паров. Газ содержит [% (мол.)]: $\text{NO} - 9$; $\text{NO}_2 - 1$; $\text{O}_2 - 8$. До поступления на абсорбционные колонны, где получается азотная кислота, газ окисляется до отношения $\text{NO}_2:\text{NO}$, равного 5:1. Расход газа на входе в реактор $10000 \text{ м}^3/\text{ч}$, давление газа $0,1 \text{ МПа}$.

Рассчитать объем реактора вытеснения, необходимый для достижения указанной цели, в предположении, что охлаждение является достаточно эффективным для поддержания постоянной температуры реакционной смеси на уровне 20°C .

Решение. Реакция $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ представляет собой гомогенную газовую реакцию, которая фактически является необратимой. Предположим, что скорость реакции пропорциональна $C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$. Если эти концентрации выражены в молях на литр, а время — в секундах, то константа скорости реакции при 20°C равна $1,4 \cdot 10^4 \text{ л}^3/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$.

Для реактора идеального вытеснения время контактирования и объем реактора можно найти по уравнению (V. 14), из которого имеем:

$$v = G_{\text{нач}} \int_{x_{\text{нач}}}^{x_{\text{кон}}} dx/u$$

* Расчет дан в переработанном виде.

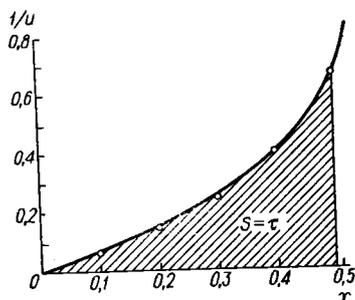


Рис. 13. График для определения времени контактирования (к примеру 1).

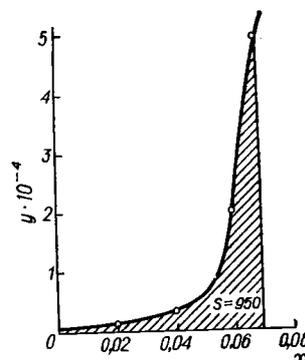


Рис. 14. График для определения времени контактирования (к примеру 2).

Скорость реакции $u = kC_{\text{NO}}^2C_{\text{O}_2}$. Выразим текущие концентрации реагирующих веществ через число прореагировавших молей и начальные концентрации. Всего было в исходной смеси (считая на 1 моль смеси): $\text{NO} - 0,09$; $\text{NO}_2 - 0,01$; $\text{O}_2 - 0,08$; $\text{N}_2 - 0,82$. К моменту времени τ прореагирует x моль NO , образуется x моль NO_2 и прореагирует $0,5x$ моль O_2 . Останется смеси (моль): $\text{NO} - 0,09 - x$; $\text{NO}_2 - 0,01 + x$; $\text{O}_2 - 0,08 - 0,5x$; $\text{N}_2 - 0,82$. Всего: $1 - 0,5x$.

$(1 - 0,5x)$ моль смеси при температуре T и давлении P составляет объем

$$v = (1 - 0,5x) 22,4T \cdot 1 / (P \cdot 273)$$

а концентрации реагентов (моль/л) к моменту времени τ (т.е. текущие) будут равны:

$$C_{\text{NO}} = \frac{0,09 - x}{(1 - 0,5x) 22,4T \cdot 1 / (P \cdot 273)}; \quad C_{\text{O}_2} = \frac{0,08 - 0,5x}{(1 - 0,5x) 22,4T \cdot 1 / (P \cdot 273)}$$

Подставим текущие концентрации реагирующих веществ в уравнение (V. 14):

$$v = G_{\text{нач}} \int_{x_{\text{нач}}}^{x_{\text{кон}}} dx / \left\{ k \left[\frac{0,09 - x}{(1 - 0,5x) \frac{22,4T \cdot 1}{P \cdot 273}} \right]^2 \left[\frac{0,08 - 0,5x}{(1 - 0,5x) \frac{22,4T \cdot 1}{P \cdot 273}} \right] \right\} \quad (\text{V. 38})$$

После соответствующих преобразований уравнения (V. 38) получим:

$$v = \frac{G_{\text{нач}}}{k} \int_{x_{\text{нач}}}^{x_{\text{кон}}} \frac{0,082^3 T^3 (1 - 0,5x)^3 dx}{P^3 (0,09 - x)^2 (0,08 - 0,5x)} \quad (\text{V. 39})$$

Определим пределы интегрирования в уравнении (V. 39). К моменту времени τ в реакционной смеси находилось $(0,01 + x)$ моль NO_2 и $(0,09 - x)$ моль NO . По условию задачи необходимо

иметь отношение $\text{NO}_2:\text{NO}$, равное 5:1, т.е. $(0,01 + x)/(0,09 - x) = 5/1$, откуда $x = 0,0733$. Подставляя значение x в уравнение (V.39), окончательно получим:

$$v = \frac{G_{\text{нач}}}{k} \int_0^{0,0733} \frac{0,082^3 T^3 (1 - 0,5x)^3 dx}{P^3 (0,09 - x)^2 (0,08 - 0,5x)} \quad (\text{V. 40})$$

Определим массовую скорость потока $G_{\text{нач}}$. Расход реакционной смеси равен $10000 \text{ м}^3/\text{ч}$ или $G_{\text{нач}} = 10^4/3,6 \cdot 22,4$ моль/с. Подставим все найденные величины в уравнение (V.40):

$$v = \frac{10^4 (0,082)^3 \cdot 293^3}{3,6 \cdot 22,4 \cdot 1,4 \cdot 10^4} \int_0^{0,0733} \frac{(1 - 0,5x)^3 dx}{(0,09 - x)^2 (0,08 - 0,5x)} \quad (\text{V. 41})$$

Решаем уравнение (V.41) графически, обозначив $(1 - 0,5x)^3/(0,09 - x)^2(0,08 - 0,5x)$ через y (рис. 14). Задавшись рядом значений x , подсчитаем y :

x	0	0,02	0,04	0,06	0,07
y	1545	2830	6270	20 200	50 000

Окончательно получаем:

$$v = \frac{10^4 (0,082)^3 \cdot 293^3}{3,6 \cdot 22,4 \cdot 1,4 \cdot 10^4} \cdot 950 = 1,1 \cdot 10^5 \text{ л} = 110 \text{ м}^3$$

Следовательно, реактор идеального вытеснения должен иметь объем, равный 110 м^3 .

Пример 3. Уксусный ангидрид подвергают гидролизу в реакторе с мешалкой, работающем в режиме полного смешения. Концентрация уксусного ангидрида в исходной смеси $C_{\text{нач}} = 0,3$ моль/л. Степень превращения (по отношению к исходной смеси) $x_{\text{кон}} = 0,7$. Объемный расход жидкости постоянен $V_{\text{см}} = 20$ л/мин. Процесс идет при большом избытке воды. Константа скорости гидролиза $k = 0,38 \text{ мин}^{-1}$.

Определить: 1) объем единичного реактора смешения, обеспечивающий заданную степень превращения; 2) реакционный объем, требующийся для проведения того же процесса при тех же условиях в реакторе идеального вытеснения; 3) число ступеней, т.е. единичных реакторов смешения, требующихся для того, чтобы общий реакционный объем приближался к объему реактора вытеснения.

Решение. Скорость реакции гидролиза уксусного ангидрида при большом избытке воды можно представить уравнением первого порядка: $u = kC$.

1. Объем реактора полного смешения по уравнению (V.25):

$$v = V_{\text{см}} C_{\text{нач}} x_{\text{кон}} / u, \quad \text{где} \quad u = kC_{\text{кон}}$$

Конечная концентрация уксусного ангидрида:

$$C_{\text{кон}} = C_{\text{нач}} (1 - x_{\text{кон}}) = 0,3 (1 - 0,7) = 0,09 \text{ моль/л}$$

Подставив значения $C_{\text{кон}}$ и k в уравнение (V.25), получим:
 $v = 123$ л.

2. По уравнению, аналогичному (V.14), найдем объем изотермического реактора идеального вытеснения в предположении, что процесс происходит в кинетической области:

$$v_{\text{в}} = V_{\text{см}} \int_{C_{\text{нач}}}^{C_{\text{кон}}} \frac{dC}{u} = V_{\text{см}} \int_{C_{\text{нач}}}^{C_{\text{кон}}} \frac{dC}{kC} = \frac{V_{\text{см}} \cdot 2,3}{k} \lg \frac{C_{\text{нач}}}{C_{\text{кон}}} = \frac{20 \cdot 2,3}{0,38} \lg \frac{0,3}{0,09} = 63,5 \text{ л}$$

3. Суммарное время пребывания реагентов в батарее реакторов полного смешения можно определить по уравнению (V.30):

$$\tau = v/V_{\text{см}} = (n/k) \left[\left(\frac{C_{\text{нач}}}{C_{\text{кон}}} \right)^{1/n} - 1 \right]$$

Подставляя в это выражение произвольное число ступеней $n = 1, 2, 3, 4 \dots \infty$, получим суммарные объемы многоступенчатого реактора смешения:

n	1	2	3	4	6	∞
$v, \text{ л}$	123	86,5	77,8	73,8	69,5	63,5

Очевидно, увеличение числа ступеней (для приближения к объему реактора идеального вытеснения) выше трех нецелесообразно, так как после этого уменьшение суммарного объема многоступенчатого реактора происходит медленно, а стоимость реактора с мешалкой значительна и установка становится громоздкой.

Пример 4. Реакция $2A \rightleftharpoons B + C$ протекает непрерывно в батарее из трех реакторов с перемешиванием при расходе реагентов $V_{\text{см}} = 10 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация вещества А в исходном растворе $C_{\text{А,нач}} = 1,5 \text{ кмоль}/\text{м}^3$, концентрации С и В равны 0. Константа скорости прямой реакции $k_1 = 10 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$, константа равновесия $K = 16,0$. Необходимая степень превращения должна составлять 80% от равновесной.

Определить объем одного реактора, полагая, что на всех ступенях он одинаков.

Решение. Равновесную концентрацию компонента А можно найти из выражения для константы равновесия

$$K = C_{\text{В}}C_{\text{С}}/C_{\text{А}}^2$$

или с учетом начальной концентрации:

$$K = x_{\text{р}}^2 / (1,5 - 2x_{\text{р}})^2 = 16 \quad (\text{V. 42})$$

Решая уравнение (V.42), находим $x_{\text{р}} = 0,667 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Количество прореагировавшего продукта при степени превращения 0,8

$$x_{\text{А}} = 0,8 \cdot 0,667 = 0,533 \text{ кмоль}/\text{м}^3$$

а конечная концентрация вещества А составит:

$$C_{\text{А,кон}} = 1,5 - 2 \cdot 0,533 = 0,434 \text{ кмоль}/\text{м}^3$$

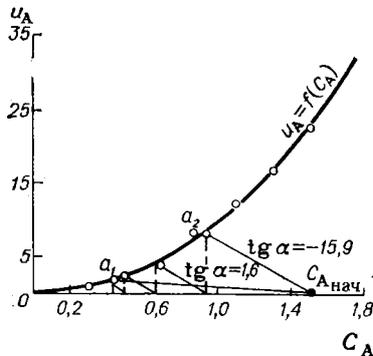


Рис. 15. График для расчета батарей реакторов полного смешения (к примеру 4).

Уравнение скорости реакции в соответствии со стехиометрическим уравнением запишется в виде:

$$u_A = k_1 C_A^2 - k_2 C_B C_C = k_1 \left(C_A^2 - \frac{C_B C_C}{K} \right) \quad (\text{V. 43})$$

или

$$u_A = 10 \left[(1.5 - 2x_A)^2 - (x_A^2/16) \right]$$

Зависимость $u_A = f(C_A)$ (рис. 15) вычислена при произвольных значениях C_A от 1,5 до 0,3 кмоль/м³:

C_A , кмоль/м ³	1,5	1,3	1,1	0,9	0,7	0,5	0,3
u_A , м ³ /(кмоль · ч)	22,5	16,9	12,1	8,1	4,9	2,5	0,675

Воспользуемся уравнением (V. 26) для реактора полного смешения и запишем его для i -й ступени многоступенчатого реактора:

$$\tau_i = v/V_{\text{см}} = (C_{A_{i-1}} - C_{A_i})/u_A \quad (\text{V. 44})$$

Для реакции первого порядка уравнение, характеризующее батарею реакторов, приводится к виду (V. 30). Для более сложных реакций аналитическое решение затруднено, поэтому воспользуемся графическим методом. Представим уравнение (V. 44) для i -й ступени в виде:

$$u_A = (C_{A_{i-1}} - C_{A_i})/(v/V_{\text{см}}) = -(C_{A_i} - C_{A_{i-1}})/\tau_i$$

$$u_A = -(1/\tau_i)(C_{A_i} - C_{A_{i-1}}) \quad (\text{V. 45})$$

Если из точки на оси абсцисс $C_{A_{\text{нач}}}$ провести прямую по уравнению (V. 45), то получим точку пересечения прямой с кривой a_1 . При проведении процесса в одну ступень получаем из рис. 15:

$$\text{tg } \alpha = -\frac{1}{\tau_i} = -\frac{\Delta u}{\Delta C} = -\frac{1,7}{1,5 - 0,434} = -1,6; \quad \tau_i = 0,627 \text{ ч}$$

Объем единичного реактора:

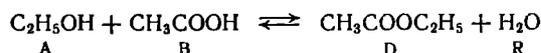
$$v = V_{\text{см}} \tau_i = 10 \cdot 0,627 = 6,27 \text{ м}^3$$

Возьмем объем одного реактора в 10 раз меньше, т. е. 0,627 м³. Тогда

$$\tau_i = \frac{0,627}{10} = 0,0627 \text{ ч} \quad \text{и} \quad \text{tg } \alpha = -\frac{1}{\tau_i} = -\frac{1}{0,0627} = -15,9$$

На рис. 15 точка пересечения прямой $u_A = -(1/\tau_i)(C_{A_i} - C_{A_{i-1}})$ и кривой $u_A = f(C_A)$ будет a_2 . Число ступеней, необходимых для достижения заданной конечной концентрации, как видно из рис. 15, составит 4 с общим объемом 2,5 м³.

Пример 5. Для производства 50 т/сут этилацетата по реакции



запроектирован реактор с мешалкой периодического действия. Реакция протекает в жидкой фазе при 100°C по уравнению

$$u_A = k [C_A C_B - (C_D C_R / K)] \quad (\text{V. 46})$$

где $k = 7,93 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / (\text{кмоль} \cdot \text{с})$; $K = 2,93$.

Загруженный в реактор водный раствор плотностью 1020 кг/м³ содержит 23% (масс.) кислоты и 46% (масс.) этанола и не содержит этилацетата. Его плотность остается неизменной на протяжении всего процесса. Заданная степень превращения кислоты 35%. Время загрузки и разгрузки реактора 1 ч.

Затем производство перевели на непрерывное, сохраняя тот же состав исходной смеси и ту же степень превращения.

Рассчитать: 1) объем реактора при периодическом производстве; 2) какова производительность реактора, если он будет работать непрерывно; 3) какой объем реакционной зоны необходим, если реакция проводится непрерывно в трехступенчатом реакторе смешения.

Для упрощения расчета принимается, что процесс происходит в кинетической области при изотермическом режиме во всех типах реакторов.

Решение. *Расчет периодического реактора.* Определим и выразим в кмоль/м³ концентрации компонентов в исходной, реагирующей и конечной смесях. Результаты расчета сведены в таблицу:

	Молекулярная масса	Состав смеси			
		исходной		реагирующей	конечной
		кг/кг	кмоль/м ³	кмоль/м ³	кмоль/м ³
Этанол (A)	46	0,46	10,2	10,2 - 3,91x _B	8,83
Уксусная кислота (B)	60	0,23	3,91	3,91(1 - x _B)	2,54
Этилацетат (D)	88	0	0	3,91	1,37
Вода (R)	18	0,39	17,56	17,56 + 3,91x _B	18,93

Время реакции для реактора периодического действия можно определить по уравнению (V. 6):

$$\tau = C_{B_{\text{нач}}} \int_0^{x_{B_{\text{кон}}}} \frac{dx}{u_B}$$

Выразим скорость u_B через степень превращения x_B . Для этого в уравнение (V. 46) подставим значение C_B , выраженное через x_B . Это возможно, так как молярные скорости реакции каждого

компонента равны, вследствие равенства стехиометрических коэффициентов. Тогда:

$$u_A = u_B = k \left[(10,2 - 3,91x_B)(1 - x_B) \cdot 3,91 - \frac{3,91x_B(17,56 + 3,91x_B)}{K} \right] \quad (V. 47)$$

Подстановка уравнения (V. 47) в (V. 6) дает:

$$\tau = C_{B_{нач}} \int_0^{0,35} dx_B / \left\{ k \left[3,91(10,2 - 3,91x_B)(1 - x_B) - \frac{3,91x_B(17,56 + 3,91x_B)}{K} \right] \right\} \quad (V. 48)$$

Выражение (V. 48) нельзя привести к виду, который бы можно было проинтегрировать. Поэтому используется приближенный (табличный или графический) метод. Здесь применим приближенный метод трапеций, который может быть записан в виде

$$\int_a^b y dx = (\Delta/2) (y_0 + 2y_1 + \dots + 2y_{n-1} + y_n) \quad (V. 49)$$

где $\Delta = (b - a)/n$; n — число промежутков.

Перепишем выражение (V. 48) в виде

$$\tau = C_{B_{нач}} \int_0^{0,35} y dx_B$$

где

$$y = 1 / \left\{ k \left[3,91(10,2 - 3,91x_B)(1 - x_B) - \frac{3,91x_B(17,56 + 3,91x_B)}{K} \right] \right\}$$

Примем $n = 7$, тогда $\Delta = (0,35 - 0)/7 = 0,05$. Приведем значения y_n , соответствующие определенным значениям x_B :

x_B	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
y_n	3170	3470	3750	4440	5150	6010	7360	9350

При подстановке этих значений в выражение (V. 49) получим:

$$\int_0^{0,35} y dx_B = (0,05/2) (3170 + 6940 + 7500 + 8880 + 10\,300 + 12\,020 + 14\,720 + 9350) = 7130 \text{ с} \approx 2 \text{ ч}$$

Вспомогательное время (загрузки и выгрузки) — 1 ч. Значит, за сутки могут быть переработаны $24/(2+1) = 8$ партий. Про-реагировавшая смесь содержит $1,37$ кмоль/м³ этилацетата (см. таблицу), в восьми партиях продукта будет содержаться $1,37 \cdot 88 \cdot 8 = 965$ кг. Тогда общий объем реактора при производительности по этилацетату 50 т/сут должен составлять $50000/965 = 52$ м³.

Расчет одноступенчатого реактора непрерывного действия полного смешения. Так как концентрация в реакторе полного смешения равна выходной, вычислим скорость реакции для смеси с конечными концентрациями, используя данные вышеприведенной таблицы. По уравнению (V. 46):

$$u_{\text{кон}} = 7,93 \cdot 10^{-6} (8,83 \cdot 2,54 - 1,37 \cdot 18,93/2,93) = 1,075 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$$

Из-за равенства стехиометрических коэффициентов скорость образования этилацетата по абсолютному значению равна скорости потребления уксусной кислоты. Скорость образования этилацетата на 1 м³ реакционного объема

$$u_{\text{кон}} = 88 \cdot 1,075 \cdot 10^{-4} = 9,46 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$$

При объеме реактора 52 м³ полная производительность одного аппарата непрерывного действия по этилацетату составит

$$v_{u_{\text{кон}}} = 52 \cdot 9,46 \cdot 10^{-3} = 0,491 \text{ кг/с} = 42,4 \text{ т/сут}$$

т. е. меньше, чем при периодическом способе.

Расчет каскада из трех реакторов смешения. Методика расчета каскада реакторов с мешалкой изложена ранее (см. пример 4). Для реакции, выражаемой кинетическим уравнением вида (V. 46), аналитическое решение затруднено, поэтому используем графический метод определения объема одного реактора.

Рассчитаем по уравнению (V. 46) скорость реакции по исходному реагенту в зависимости от его концентрации. $C_B = 3,91(1 - x_B)$ кмоль/м³ (см. таблицу). Результаты расчета приведены ниже (см. также рис. 16):

x_B	0	0,05	0,1	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
$C_B = 3,91 \cdot (1 - x_B)$, кмоль/м ³	3,91	3,72	3,52	3,33	3,14	2,94	2,74	2,55
$u_B \cdot 10^4$, кмоль/(м ³ ·с)	3,16	2,88	2,67	2,25	1,94	1,66	1,36	1,07

Предполагая, что объемы всех ступеней одинаковы, встраиваем, как и в предыдущей задаче, между кривой $u_B = f(C_B)$ и осью абсцисс три подобных прямоугольных треугольника между концентрациями $C_{B_{\text{нач}}}$ и $C_{B_{\text{кон}}}$. Определяем тангенс угла наклона гипотенузы. Он равен $3,5 \cdot 10^{-4}$. Это — обратная величина времени пребывания реагентов в одной ступени. Тогда $\tau_i = 2860$ с. Выходная концентрация этилацетата (см. таблицу) $C_{D_{\text{кон}}} = 1,37$ кмоль/м³ = $88 \cdot 1,37 = 120$ кг/м³. Тогда объемный расход

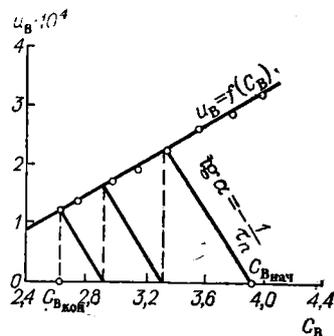


Рис. 16. График для определения объема одного реактора с мешалкой.

реагентов при производительности 50 т/сут по этилацетату составит:

$$V_{\text{см}} = 50\,000 / (24 \cdot 3600 \cdot 120) = 4,83 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$$

Так как среднее время пребывания в i -й ступени реактора объемом v равно $\tau_i = v/V_{\text{см}}$, то $v = \tau_i V_{\text{см}} = 2,86 \cdot 10^3 \cdot 4,83 \cdot 10^{-3} = 14 \text{ м}^3$. Таким образом, объем одной ступени равен 14 м^3 , суммарный объем трех ступеней 42 м^3 , что при одной и той же производительности значительно меньше объема реактора периодического действия.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определить объемы реакторов идеального вытеснения и полного смешения для реакции окисления SO_2 в SO_3 на ванадиевом катализаторе для степеней превращения $x_1 = 0,3$ и $x_2 = 0,7$ по следующим данным.

Процесс протекает при постоянной температуре (569°C). Скорость реакции описывается уравнением Г. К. Борескова: $u = [k/(2C_{\text{SO}_2})] [(x_p - x)/x]^{0,7} (2C_{\text{O}_2} - C_{\text{SO}_2}x)$, где C_{SO_2} и C_{O_2} — начальные концентрации SO_2 и O_2 в газе, % (об.). Расход газа $10\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$. Состав исходного газа [% (об.)]: SO_2 —9; O_2 —10; N_2 —81. Константа скорости реакции окисления SO_2 в SO_3 при 569°C равна 11 с^{-1} ; равновесный выход $x_p = 0,79$.

2. Раствор этилацетата концентрацией $0,0121 \text{ н.}$ и гидроксида натрия концентрацией $0,0462 \text{ н.}$ подают со скоростью $3,12$ и $3,14 \text{ л/с}$ в реактор полного смешения объемом 6 м^3 . Реакция гидролиза является реакцией второго порядка; ее константа скорости равна $0,11 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

Рассчитать концентрацию этилацетата в растворе на выходе из аппарата при установившемся режиме и количество подвергающегося гидролизу этилацетата.

3. В растворе протекает реакция второго порядка. Концентрации исходных веществ равны. Требуемая степень превращения (90%) достигается за 7 мин в периодически действующем реакторе.

Определить необходимое время пребывания для двух- и трехступенчатого реактора смешения.

4. В аппарат, содержащий $v \text{ м}^3$ раствора концентрацией C_1 , подается со скоростью $V'_{\text{см}}$ второй раствор концентрацией C_2 . Скорость вытекания смеси из аппарата составляет $V''_{\text{см}}$. Содержимое сосуда интенсивно перемешивается, так что концентрация одинакова во всем реакционном объеме и равна концентрации на выходе из реактора. В растворе протекает химическая реакция, скорость которой описывается уравнением $u = kC^n$.

Составить материальный баланс процесса.

Глава VI

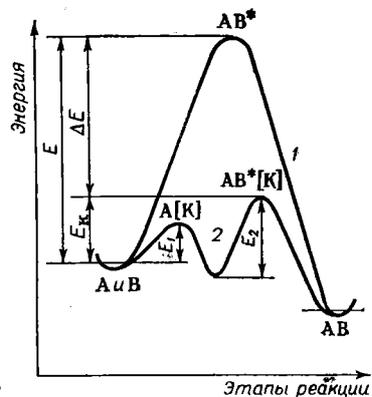
ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

ВВЕДЕНИЕ

Катализом называется изменение скорости химических реакций или их возбуждение в результате воздействия веществ — *катализаторов*, — которые участвуют в реакции, вступая в промежуточные соединения с реагентами, но восстанавливают свой состав при окончании каталитического акта.

Рис. 17. Изменение энергии реагирующей системы при некаталитической (1) и каталитической (2) реакциях.

E — энергия активации некаталитической реакции; E_k — энергия активации каталитической реакции (по лимитирующему этапу); E_1 и E_2 — энергия активации промежуточных стадий [см. уравнения (а) и (б)].



Катализ называют *положительным*, если катализатор ускоряет химическую реакцию, и *отрицательным*, если он ее замедляет. В промышленности применяют главным образом положительный катализ, который и рассматривается в этой главе.

Ускоряющее действие катализаторов специфично и принципиально отличается от действия других параметров, влияющих на скорость процессов, — температуры, давления, исходной концентрации реагентов, степени перемешивания и др. Повышение температуры, например, это универсальное средство интенсификации, увеличивающее как константу скорости химической реакции, так и коэффициент массопередачи. Но повышение температуры ограничено термостойкостью материалов и смещением равновесия, ведущим к снижению движущей силы экзотермических обратимых процессов. Применение катализаторов — прием ускорения химических реакций, не имеющий ограничений и наиболее эффективный; в присутствии катализаторов возможно ускорение химических реакций в миллионы раз. Вследствие изменения механизма реакции в присутствии катализаторов понижается энергия активации.

В присутствии катализатора реакция протекает через ряд элементарных стадий, требующих меньшей энергии активации, чем некаталитическая реакция. Так, для бимолекулярной реакции



в присутствии катализатора [K] возможны следующие элементарные стадии:



На рис. 17 представлено изменение энергии реагирующей системы в ходе реакции без катализатора и в присутствии катализатора. При снижении энергии активации E скорость реакции возрастает в соответствии с уравнением Аррениуса (IV.27)

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

причем вследствие экспоненциальной зависимости k от E это возрастание может быть значительным даже при небольшом

снижении E^* . Одновременно со снижением энергии активации в ряде случаев наблюдается уменьшение порядка реакции, так как порядок элементарных стадий каталитической реакции может быть меньше порядка некаталитической.

Классификация каталитических процессов и реакций производится по ряду признаков. По фазовому состоянию реагентов и катализатора каталитические процессы разделяют на две основные группы — *гомогенные* и *гетерогенные*. При гомогенном катализе катализаторы и реагенты находятся в одной фазе — газе или растворе, а при гетерогенном — в разных фазах. В особую группу следует выделить *микрогетерогенный*, в частности *ферментативный катализ*, происходящий в жидкой фазе с участием коллоидных частиц в качестве катализаторов.

По типу взаимодействия катализатора с реагирующими веществами все каталитические реакции делятся на два класса — *окислительно-восстановительное (гомолитическое) взаимодействие* и *кислотно-основное (гетеролитическое) взаимодействие*. Катализаторами для окислительно-восстановительного катализа служат переходные металлы и оксиды металлов переменной валентности. Общий механизм окислительно-восстановительного катализа заключается в обмене электронами между катализатором и реагентами, который облегчает электронные переходы в реагирующих молекулах. Механизм ионного кислотно-основного катализа заключается в обмене протонами или ионами (анионами и катионами) между катализатором и реагирующими молекулами. Типичными катализаторами служат кислоты (доноры H^+) и основания (доноры OH^-).

Избирательный (селективный) катализ заключается в том, что катализатор ускоряет только одну целевую реакцию из нескольких возможных (параллельных или консективных). Этот вид катализа особенно важен для практики. Применяя различные избирательные катализаторы, можно из одних и тех же исходных веществ получать различные заданные продукты. Селективность некоторых катализаторов позволяет сильно ускорить только одну реакцию из ряда возможных и проводить процесс при пониженной температуре, подавляя таким образом другие реакции.

В промышленности наиболее распространен гетерогенный катализ на твердых катализаторах, который и рассматривается ниже. Механизм гетерогенно-каталитического процесса складывается из массообменных и химических стадий. В общем случае при катализе на твердых катализаторах имеют место следующие элементарные стадии: 1) диффузия реагентов из ядра потока к поверхности зерен катализатора; 2) диффузия в порах зерна ката-

* Для некоторых каталитических реакций одновременно с уменьшением E происходит снижение предэкспоненциального множителя k_0 , вследствие чего общее увеличение скорости каталитической реакции несколько уменьшается по сравнению с рассчитанными. Однако при большом снижении E влияние уменьшения k_0 незначительно.

лизатора; 3) активированная (химическая) адсорбция реагентов на поверхности катализатора с образованием поверхностных химических соединений; 4) перегруппировка атомов с образованием поверхностных комплексов продукты — катализатор; 5) десорбция продукта (регенерация активных центров катализатора); 6) диффузия продукта в порах зерна катализатора; 7) диффузия продукта от поверхности зерна катализатора в ядро потока.

Общая скорость гетерогенно-каталитического процесса определяется наиболее медленной стадией или их совокупностью. В зависимости от определяющей стадии различают процессы, идущие в *кинетической*, *внешнедиффузионной* и *внутридиффузионной* областях. В общем случае константа скорости каталитического процесса

$$k = f(k_1, k_2, k_{\text{поб}} \dots D_{\text{исх}}, D'_{\text{исх}}, D_{\text{прод}}) \quad (\text{VI.1})$$

где k_1 , k_2 , $k_{\text{поб}}$ — константы скоростей прямой, обратной и побочных реакций; $D_{\text{исх}}$, $D'_{\text{исх}}$, $D_{\text{прод}}$ — коэффициенты диффузии реагентов и продуктов реакции, определяющие значение k во внешне- или внутридиффузионной области (в кинетической области k не зависит от D).

По гидродинамике взаимодействия зернистого твердого катализатора с потоком газа каталитические реакторы делят на следующие классы: 1) с неподвижным (фильтрующим) слоем катализатора; 2) со взвешенным (кипящим) слоем катализатора; 3) с непрерывно движущимся катализатором по всей высоте реакционного объема.

Этой классификацией не охвачены гетерогенно-каталитические реакторы поверхностного контакта; в них катализатор находится в виде труб или сеток, через которые пропускается газ.

По температурному режиму каталитические процессы и реакторы подразделяют на *адиабатические*, *изотермические* и *политермические*. Реакторы с фильтрующим слоем катализатора, гидродинамический режим которых близок к идеальному вытеснению, работают при политермическом или адиабатическом режиме. Для реакторов со взвешенным слоем характерен изотермический режим.

Основные технологические параметры гетерогенно-каталитических процессов, которые задаются или определяются расчетом, — это степень превращения x , активность катализатора $A_{\text{кат}}$, селективность $S_{\text{кат}}$, константа скорости процесса k , время контакта реагентов с катализатором τ , расход газа в слое катализатора $V_{\text{г}}$, производительность катализатора $\Pi_{\text{кат}}$, интенсивность работы катализатора i , его отравляемость α , оптимальная температура процесса $T_{\text{опт}}$ и др. Помимо этих характеристик для расчета каталитических реакторов требуется определять: основные размеры реактора; высоту слоя катализатора; гидравлическое сопротивление фильтрующего или взвешенного слоя ΔP , критическую скорость взвешивания твердых частиц и другие гидродина-

мические параметры; поверхность теплообмена для отвода теплоты из слоя катализатора (или для подвода теплоты в реактор) и т. д.

На практике для каталитических реакций, в которых предэкспоненциальный множитель k_0 в уравнении (IV.27) не изменяется по сравнению с некаталитическими, мерой активности катализатора может служить соотношение констант скоростей каталитической $k_{кат}$ и некаталитической k реакций

$$A_{кат} = k_{кат}/k = \exp[-E_{кат}/(RT)]/\exp[-E/(RT)] = \exp[\Delta E/(RT)] \quad (VI.2)$$

где $\Delta E = E - E_{кат}$ — снижение энергии активации каталитической реакции по сравнению с некаталитической.

Для сравнения активности катализатора в различных условиях используют в качестве меры активности интенсивность процесса на данном катализаторе, выраженную в кг/(м³·ч):

$$A'_{кат} = G_{прод}/(v_{кат}\tau) \quad (VI.3)$$

Здесь $G_{прод}$ — масса продукта, кг; $v_{кат}$ — объем (насыпной) катализатора, м³.

Массу продукта можно отнести также к массе катализатора $G_{кат}$ или его работающей поверхности S , т. е.

$$A''_{кат} = G_{прод}/(G_{кат}\tau) \quad (VI.4)$$

или

$$A_{уд} = G_{прод}/(S\tau) = G_{прод}/(S_{уд}v_{кат}\tau) \quad (VI.5)$$

где $S_{уд}$ — удельная поверхность катализатора, м²/м³.

С активностью катализатора связана его производительность $\Pi = G_{прод}/\tau$ и интенсивность работы i [кг/(м³·ч)], которую можно определить по формулам

$$i = V_{об. кон} C_{прод} \rho_{прод} \quad (VI.6)$$

или

$$i = V_{об. нач} C_{исх} \rho_{прод} \beta \quad (VI.7)$$

где $V_{об.}$ — объемная скорость газа (ч⁻¹), представляющая собой отношение расхода газовой смеси $V_{г}$ (м³/ч) к насыпному объему катализатора $v_{кат}$ (м³)

$$V_{об.} = V_{г}/v_{кат} \quad (VI.8)$$

$C_{прод}$ и $C_{исх}$ — концентрации продукта и основного исходного вещества, мол. доли; $\rho_{прод}$ — плотность продукта, кг/м³; β — коэффициент пересчета начальной объемной скорости $V_{об. нач}$ в конечную $V_{об. кон}$, учитывающий изменение объема реакционной смеси в результате реакции.

Селективность катализатора $s_{кат}$ равна скорости образования целевого продукта, отнесенной к суммарной скорости превращения основного исходного реагента по всем направлениям

$$s_{кат} = \frac{v_{исх}}{v_{прод}} \frac{dG_{прод}}{dG_{исх}} \quad (VI.9)$$

где $v_{\text{прод}}/v_{\text{исх}}$ — отношение стехиометрических коэффициентов при образовании продукта из основного исходного реагента; $G_{\text{исх}}$ — масса основного исходного вещества, кг.

Общая (интегральная) селективность

$$s_{\text{кат}} = G_{\text{ц}}/G_{\text{исх}} = G_{\text{ц}}/(G_{\text{ц}} + G_{\text{поб}}) \quad (\text{VI. 10})$$

где $G_{\text{ц}}$ — масса основного исходного реагента, превращенного в целевой продукт.

Селективность иногда выражают в процентах.

Время пребывания τ в каталитических реакторах идеального вытеснения одинаково для всех молекул. Фиктивное время пребывания

$$\tau_{\text{ф}} = v'_{\text{кат}}/V_{\text{г}} = H/\omega \quad (\text{VI. 11})$$

где $v'_{\text{кат}}$ — полный объем катализатора, м³; H — высота слоя катализатора, м; ω — линейная скорость газа по полному сечению реактора, м/ч.

Истинное время пребывания

$$\tau_{\text{н}} = \tau_{\text{ср}} = \tau_{\text{ф}}/\varepsilon \quad (\text{VI. 11a})$$

где $\tau_{\text{ср}}$ — среднее время пребывания газа в слое катализатора; $\varepsilon = v_{\text{св}}/v_{\text{кат}}$ — порозность слоя; $v_{\text{св}}$ — свободный объем слоя, не занятый катализатором, м³.

τ определяют с помощью уравнений кинетики процесса (см. гл. IV). Для режима полного смешения время пребывания в реакторе отдельных молекул может теоретически изменяться от 0 до ∞ , т. е. $\tau \neq \tau_{\text{ср}}$. Расчет τ ведется с помощью кинетических уравнений, характеризующих полное смешение, выраженных как отношение конечных величин, поскольку значения C , ΔC и x постоянны во всем реакционном объеме (см. гл. V).

Объем катализатора $v_{\text{кат}}$, необходимый для обеспечения заданной степени превращения, определяют по формуле

$$v_{\text{кат}} = \varphi_{\text{з}} V_{\text{г}} \tau_{\text{ф}} \quad (\text{VI. 12})$$

где $\varphi_{\text{з}}$ — коэффициент запаса, принимаемый для компенсации снижения активности катализатора из-за отравления и механических потерь.

Производства, основанные на каталитических процессах, реализуются по циклическим технологическим схемам или по технологическим схемам с открытой цепью. Наиболее совершенны и перспективны циклические технологические схемы, так как они в большей степени безотходны или малоотходны, чем прямоточные, т. е. дают меньше вредных выбросов в окружающую среду. *Циклические схемы* — один из основных элементов экологически совершенной технологии.

В химической промышленности давно уже применяются безотходные циклические системы с практически полным использованием исходных реагентов. Это прежде всего каталитические процессы в газовой фазе с небольшим выходом продукта за один

цикл — синтез аммиака, синтез метанола, синтез этилового спирта и т. д. Разрабатываются циклические схемы для прямого окисления метана в формальдегид на высокоизбирательном катализаторе и для ряда других каталитических процессов. Циклические каталитические процессы отражены в примерах 1, 2, 15, 18 данной главы.

Каталитические процессы с большим выходом продукта за один цикл осуществляются, как правило, по прямоточным технологическим схемам — производство серной кислоты по контактному способу, производство разбавленной азотной кислоты и др. В таких системах для защиты атмосферы применяется санитарная очистка отходящих газов. Методы очистки газов отражены в некоторых примерах главы VII.

Принцип безотходности стремятся осуществить и в производствах, издавна работающих по прямоточной технологической схеме. Разработана и внедряется циклическая технологическая схема производства серной кислоты по контактному способу, благодаря которой в атмосферу не попадают выбросы, содержащие серу. Основной узел этой системы — каталитический реактор окисления SO_2 со взвешенными слоями катализатора. Элементы расчета этого реактора приведены в примере 17 данной главы.

ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Расчеты каталитических процессов и реакторов основаны на общих уравнениях кинетики. Кинетические уравнения для различных видов химических реакций, а также для разных типов химических реакторов подробно рассмотрены в главах IV и V. Все эти уравнения применимы для расчета каталитических реакторов с учетом особенностей каталитических процессов.

При известной удельной поверхности катализатора $S_{уд}$ ($\text{м}^2/\text{м}^3$) кинетическое уравнение для проточных реакторов вытеснения имеет вид

$$u = \frac{dG}{d\tau} = kv_{кат}S_{уд} \Delta C \quad (\text{VI. 13})$$

где k — общая константа скорости процесса; ΔC — движущая сила.

Общее кинетическое уравнение каталитического взаимодействия газовых реагентов на твердом катализаторе с учетом влияния основных параметров технологического режима можно записать так

$$u = k_0 e^{-E/RT} v_{кат} \Delta p P^n \beta \quad (\text{VI. 14})$$

где Δp — движущая сила процесса, выраженная через парциальные давления реагентов (при $p = 0,1$ МПа); P — рабочее давление, отнесенное к нормальному атмосферному, т. е. безразмерное давление; β — коэффициент пересчета к нормальной температуре; n — общий порядок реакции.

При гетерогенном катализе на твердых пористых катализаторах уравнения кинетики имеют различные формы в зависимости от стадии, лимитирующей общую скорость процесса.

а. В области внешней диффузии общее уравнение массопередачи имеет вид

$$u = \frac{1}{S} \frac{dG_{\text{прод}}}{d\tau} = k_m (C_{A_r} - C_{A_r}^*) \quad (\text{VI. 15})$$

где k_m — коэффициент массопередачи, м/ч (k_m для разных условий можно найти в литературных источниках или определить экспериментально); C_{A_r} — концентрация основного реагента А в газе, моль/м³; $C_{A_r}^*$ — равновесная концентрация реагента А у поверхности катализатора, моль/м³.

Для нахождения размеров реактора иногда пользуются методом определения величин высоты единицы переноса массы (ВЕП) и числа единиц переноса. Высота каталитического реактора равна произведению ВЕП на число единиц переноса Z :

$$H_p = \text{ВЕП} Z \quad (\text{VI. 16})$$

Здесь

$$\text{ВЕП} = G_r / (M_{\text{ср}} k_m S_{\text{уд}} \rho_{\text{ср}}) \quad (\text{VI. 17})$$

где G_r — массовая скорость газа, кг/(м²·ч); $M_{\text{ср}}$ — средняя молекулярная масса компонентов газового потока; $\rho_{\text{ср}}$ — среднее логарифмическое парциальное давление реагента А в пленке газа у поверхности катализатора

$$\rho_{\text{ср}} = \frac{(P + p_A \beta_A) - (P + p_{A_i} \beta_A)}{\ln[(P + p_A \beta_A) / (P + p_{A_i} \beta_A)]} \quad (\text{VI. 18})$$

где p_A — парциальное давление реагента А, Па; p_{A_i} — парциальное давление реагента А на поверхности катализатора, Па; β_A — изменение числа молей реагента А в результате реакции (на 1 моль исходного вещества А).

Значение ВЕП иногда определяют по эмпирическим уравнениям вида

$$S_{\text{уд}} \text{ВЕП} = B \text{Re}^m (\text{Pr}')^n \quad (\text{VI. 19})$$

где B — эмпирический коэффициент;

$$\text{Re}_{\text{пр}} = d_{\text{пр}} G_r / (\rho_r D) \quad \text{и} \quad \text{Pr}' = \mu_r / (\rho_r D)$$

Здесь $d_{\text{пр}}$ — приведенный диаметр частиц катализатора, м; D — коэффициент диффузии реагента А в газе, м²/ч; μ_r и ρ_r — вязкость и плотность газа при данных P и T в реакторе.

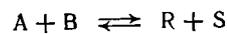
Число единиц переноса рассчитывают по уравнению

$$Z = \int_{p_A}^{p_{A_i}} \frac{\rho_{\text{ср}} dp_A}{(P + p_A \beta_A)(p_A - p_{A_i})} = \int_{N_A}^{N_{A_i}} \frac{N_{\text{ср}} dN_A}{(1 + N_A \beta_A)(N_A - N_{A_i})} \quad (\text{VI. 20})$$

где N_A и N_{A_i} — мольная доля реагента А в газе и на поверхности катализатора; $N_{cp} = p_{cp}/P$ — среднее логарифмическое значение концентрации реагента А в пленке газа.

Число единиц переноса определяется на ЭВМ либо методом приближенного графического интегрирования уравнения (VI. 20) с использованием графика, на оси ординат которого отложены значения p_A , а на оси абсцисс — значение $p_{cp}/[(P + p_A \beta_A)(p_A - p_{A_i})]$.

б. В области химической кинетики форма уравнения зависит от лимитирующей стадии поверхностного взаимодействия. Например, для газовой реакции, протекающей в присутствии инертного вещества



при лимитирующей стадии адсорбции компонента А на поверхности катализатора кинетическое уравнение имеет вид:

$$-u_A = \frac{k \left(p_A - \frac{p_R p_S}{K_p p_B} \right)}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S + K_{ин} p_{ин}} \quad (VI. 21)$$

Если лимитирующей стадией является поверхностное взаимодействие адсорбированных молекул А и В, то:

$$-u_A = \frac{k \left(p_A p_B - \frac{p_R p_S}{K_p} \right)}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S + K_{ин} p_{ин})^2} \quad (VI. 22)$$

Соответственно при лимитирующей стадии — десорбции:

$$-u_A = \frac{k \left(\frac{p_A p_B}{p_S} - \frac{p_R p_S}{K_p} \right)}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_p p_A p_B / p_S + K_{ин} p_{ин}} \quad (VI. 23)$$

В уравнениях (VI. 21)–(VI. 23) K_p — константа равновесия поверхностной реакции; K_A , K_B , K_R , K_S — константы равновесия адсорбции исходных компонентов газовой смеси и продуктов реакции; $K_{ин}$ — константа равновесия адсорбции инертного вещества.

в. В области внутренней диффузии, например для реакции первого порядка или псевдомономолекулярной, средняя скорость реакции внутри поры

$$u = -\frac{1}{S_n} \frac{dG_A}{d\tau} = k_s C_{A_r} \gamma \quad (VI. 24)$$

или

$$u = -\frac{1}{v_n} \frac{dG_A}{d\tau} = k C_{A_r} \gamma \quad (VI. 25)$$

Здесь S_n и v_n — поверхность и объем поры; k_s — константа скорости реакции, отнесенная к единице поверхности катализатора, м/ч;

γ — поправочный множитель, характеризующий степень использования внутренней поверхности поры; $\gamma = \bar{C}_A / C_{A,r}$, где \bar{C}_A — средняя концентрация компонента А внутри поры; $C_{A,r}$ — максимально возможная концентрация компонента А у поверхности катализатора.

Суммарную скорость каталитического процесса для реакции первого порядка можно определить, комбинируя уравнение для скорости массопередачи

$$u = -\frac{1}{S} \frac{dG_A}{d\tau} = k_m (C_{A,r} - C_{A,r}^*)$$

с уравнением диффузии и реакции внутри частицы:

$$u = -\frac{1}{v_n} \frac{dG_A}{d\tau} = k C_{A,r}^* \gamma$$

Исключив неизвестную величину поверхностной концентрации продукта $C_{A,r}^*$, получаем:

$$u = -\frac{1}{S} \frac{dG_A}{d\tau} = \frac{1}{[S/(k\gamma v_n)] + (1/k_m)} C_A \quad (\text{VI. 26})$$

или

$$u = -\frac{1}{v_n} \frac{dG_A}{d\tau} = \frac{1}{[1/(k\gamma)] + [v_n/(k_m S)]} C_{A,r} \quad (\text{VI. 27})$$

(здесь k — в ч^{-1} ; k_m — в м/ч).

Для сферических частиц катализатора радиуса r имеем, например

$$u = -\frac{1}{S} \frac{dG_A}{d\tau} = \frac{1}{[3/(k\gamma r)] + (1/k_m)} C_{A,r} \quad (\text{VI. 28})$$

Кинетические расчеты в совокупности с материальными и тепловыми балансами позволяют определить основные размеры каталитического реактора. Важнейшими задачами расчетов является также определение гидродинамических параметров реактора и поверхности теплообменных элементов.

Основные уравнения химической кинетики, а также закономерности тепло- и массообмена не имеют существенных различий для реакторов с фильтрующим, кипящим (КС) или движущимся слоем катализатора. В кинетических уравнениях, характеризующих реакторы кипящего слоя, изменяются лишь абсолютные величины составляющих этих уравнений по сравнению с неподвижным слоем. Так, значения k во взвешенном слое могут увеличиться в 3—10 раз за счет изотермического режима в реакторе КС, по сравнению с адиабатическим в реакторе фильтрующего слоя, с одновременным увеличением эффективной (используемой) поверхности катализатора. Движущая сила процесса ΔC в результате перемешивания в реакторе КС может значительно понизиться, по сравнению с реактором фильтрующего слоя, работающим в режиме,

близком к идеальному вытеснению. Понижение ΔC тем больше, чем больше заданная степень превращения и выше порядок каталитической реакции. При малых степенях превращения и первом или псевдомолекулярном порядке реакции (частом для каталитических реакций) значения ΔC мало отличаются.

Основными гидродинамическими характеристиками реактора кипящего слоя служат прежде всего величины, определяющие пределы существования взвешенного слоя — критические скорости взвешивания и уноса частиц катализатора. Кроме того, важными характеристиками каталитических реакторов являются коэффициент теплопередачи и гидравлическое сопротивление слоя ΔP .

Скорость начала взвешивания $w_{взв}$ можно определить по формуле

$$Re_{взв} = Ag / (1400 + 5,22 \sqrt{Ag}) \quad (VI. 29)$$

где $Re_{взв} = w_{взв} d_{кат} / \nu$ и $Ag = (gd_{кат}^3 / \nu^2) [(\rho_t - \rho_r) / \rho_r]$; $d_{кат}$ — диаметр зерна катализатора, м; ν — кинематический коэффициент вязкости, м²/с; ρ_t , ρ_r — плотности твердых частиц катализатора и газовой смеси; g — ускорение свободного падения.

Истинная скорость начала взвешивания

$$w_{ист} = w_{взв} / \varepsilon \quad (VI. 30)$$

где ε — порозность кипящего слоя.

Число взвешивания (псевдооживления)

$$W = w / w_{взв} \quad (VI. 31)$$

где w — фактическая (рабочая) скорость газа.

Уравнение (VI. 29) позволяет определить $w_{взв}$ с точностью, достаточной для технических расчетов. Более общей, для расчета широкого диапазона скоростей является формула

$$w_{ист} = 0,5 \sqrt{(94\nu/d)^2 + 3,7 (\rho_t/\rho_r) d} - 47\nu/d \quad (VI. 32)$$

Скорость газа, отвечающую уносу частиц $w_{ун}$, можно определить из соотношения

$$Re_{ун} = Ag_{мин} / (18 + 0,6 \sqrt{Ag_{мин}}) \quad (VI. 33)$$

в котором $Ag_{мин}$ определяется для наиболее мелких частиц твердого материала с $d_{мин}$.

Мерой предела существования взвешенного слоя служит соотношение:

$$w_{ун} / w_{взв} = (1400 + 5,22 \sqrt{Ag}) / (18 + 0,6 \sqrt{Ag}) \quad (VI. 34)$$

При малых значениях Ag (мелкие частицы) $w_{ун} / w_{взв} \rightarrow 80$, для больших значений Ag (крупные частицы) $w_{ун} / w_{взв} \rightarrow 8$. Для частиц с $d_{кат} = 0,2-4$ мм, наиболее часто употребляемых в каталитических реакторах, $w_{ун} = (10 \div 15) w_{взв}$.

Расчет поверхности теплообмена F , необходимый для отвода (подвода) теплоты из слоя катализатора, производят по общему

уравнению теплопередачи:

$$Q = k_{\tau} F \Delta t_{\tau} \quad (\text{VI. 35})$$

где k_{τ} — коэффициент теплопередачи.

Движущую силу теплопередачи Δt определяют по заданной температуре в слое $t_{\text{сл}}$ и температуре хладагента (теплоносителя) $t_{\text{хл}}$. В кипящем слое благодаря перемешиванию наблюдается высокая интенсивность переноса теплоты от зерен катализатора к поверхности теплообмена (или в обратном направлении), в результате чего обеспечивается изотермический режим по высоте слоя и по его сечению.

Для реакторов с фильтрующим слоем катализатора, работающих в адиабатическом режиме, в случае отсутствия теплообменных устройств конечную температуру реакционной смеси $t_{\text{кон}}$ можно определить по заданной начальной температуре $t_{\text{нач}}$

$$t_{\text{кон}} = t_{\text{нач}} \pm q_{\text{р}} C_{\text{прод}} / c \quad (\text{VI. 36})$$

где $q_{\text{р}}$ — тепловой эффект реакции, Дж на моль продукта; $C_{\text{прод}}$ — безразмерная концентрация продукта в реакционной смеси; c — средняя теплоемкость реакционной смеси, Дж/(моль·°C).

Коэффициент теплопередачи k_{τ} определяют по формуле

$$k_{\tau} = 1 / (1/\alpha_1 + 1/\alpha_2 + \delta_{\text{ст}}/\lambda_{\text{ст}}) \quad (\text{VI. 37})$$

где $\delta_{\text{ст}}$ — толщина стенки теплообменного элемента, м; α_1, α_2 — коэффициенты теплоотдачи, Дж/(м²·ч·°C); $\lambda_{\text{ст}}$ — коэффициент теплопроводности стенки, Дж/(м·ч·°C).

При расчете реакторов с фильтрующим слоем катализатора обычно определяют размеры теплообменников, расположенных вне слоев катализатора и предназначенных для отвода теплоты между стадиями катализа. Для этого производят тепловые расчеты с целью определения тепловых потоков, температур газа в различных точках реактора и т. п.

В реакторах взвешенного слоя благодаря изотермичности теплообменники располагают внутри слоев катализатора и реакционную теплоту отводят (или подводят) одновременно с протеканием каталитического процесса. В этом случае уравнение (VI. 37) приобретает вид

$$k_{\tau} = 1 / (1/\alpha_{\text{взв}} + \delta_{\text{ст}}/\lambda_{\text{ст}} + 1/\alpha_{\text{хл}}) \quad (\text{VI. 38})$$

где $\alpha_{\text{взв}}$ — коэффициент теплоотдачи от взвешенного слоя к поверхности теплообмена; $\alpha_{\text{хл}}$ — коэффициент теплоотдачи от стенки теплообменника к хладагенту.

Значение $\alpha_{\text{взв}}$ во много раз превышает коэффициент теплоотдачи от неподвижного слоя. Для расчета $\alpha_{\text{взв}}$ при режиме высокой турбулентности, т. е. при скорости газа $w_{\text{г. опт}}$, отвечающей максимальному значению $\alpha_{\text{взв}}$, применяется формула:

$$Nu_{\text{макс}} = 0,86 Ar^{0,2} \quad (\text{VI. 39})$$

При $w_{\text{г}} < w_{\text{г. опт}}$

$$Nu = 0,08 Re^{0,65} Ar^{0,1} \quad (\text{VI. 40})$$

В уравнениях (VI.39) и (VI.40)

$$Nu = \alpha_{взв} d_{кат} / \lambda_r$$

где λ_r — коэффициент теплопроводности газа, Дж/(м·ч·°С).

Тепловой расчет реакторов с движущимся катализатором, в которых осуществляются главным образом эндотермические реакции, имеет характерные особенности. Одна из задач расчета — определение начальной температуры каталитического процесса в так называемой зоне интенсивного теплообмена. Теплообмен происходит между нагретыми до высокой температуры частицами катализатора и потоком сырья (обычно парогазовая смесь).

Гидравлическое сопротивление фильтрующего слоя катализатора можно определить по формуле

$$\Delta P = \xi (S_{внеш} / \epsilon_0^3) (\rho_r \omega_\phi^2 / 2) H_0 \quad (VI.41)$$

где ξ — коэффициент сопротивления; H_0 — высота неподвижного слоя, м; $S_{внеш}$ — удельная внешняя поверхность зерен катализатора, м²/м³; ω_ϕ — фиктивная скорость газа, м/с; ϵ_0 — порозность неподвижного слоя.

При $Re < 50$ коэффициент сопротивления $\xi = 220/Re$; при $Re > 50$ $\xi = 11,6/Re^{0,25}$.

Гидравлическое сопротивление взвешенного слоя катализатора ΔP определяют из условий существования взвешенного слоя, т. е. из равенства сил трения газа о частицы и силы тяжести частиц; условием равновесия для слоя высотой H служит выражение

$$\Delta P = g \rho_r (1 - \bar{\epsilon}) H \quad (VI.42)$$

где $\bar{\epsilon}$ — средняя порозность взвешенного слоя (в рабочем состоянии).

Для расчетов с достаточной точностью можно принять

$$\Delta P = g \rho_n H_0 \quad (VI.42a)$$

где ρ_n — насыпная плотность взвешенных частиц катализатора, кг/м³.

Высота взвешенного слоя катализатора H :

$$H = H_0 (1 - \epsilon_0) / (1 - \epsilon) \quad (VI.43)$$

Для расчета порозности неоднородного взвешенного слоя часто применяют формулу, определяющую ϵ через Ag и Re :

$$\epsilon = [(18Re + 0,36Re^2) / Ag]^{1,21} \quad (VI.44)$$

Расчет каталитического реактора производится в определенной последовательности. Например, возможны следующие стадии расчета многополочного реактора для проведения обратимой экзотермической реакции в газовой фазе на твердом катализаторе:

1. Составление ориентировочной таблицы распределения выходов и температур по полкам (или построение $x-t$ -диаграммы). Вычисление констант равновесия, определение равновесного выхода по формулам $x_p = f(T_0)$ и построение равновесной кривой

(см. также главы II и IV). Расчет оптимальных температур для каждой стадии процесса и построение кривой оптимальных температур [уравнения (IV. 15), (IV. 33), пример II, глава IV].

2. Составление материального баланса (см. главу I) для реактора в целом и по стадиям катализа (по полкам реактора) с применением $x-t$ -диаграммы (распределение выходов). Определение расхода газа V_r и его компонентов на входе в реактор, на выходе и на каждой стадии процесса.

3*. Определение гидродинамических параметров работы реактора — ориентировочный расчет и выбор оптимальных размеров зерен катализатора, расчет критических скоростей взвешивания и уноса частиц [уравнения (VI. 29)—(VI. 34)], определение рабочей скорости газа в реакторе.

4. Определение объема загружаемого катализатора $v_{кат}$ по стадиям процесса (полкам) и по всему реактору. Для этого служат кинетические уравнения общего типа (VI. 13) и (VI. 14). Константы скорости реакции определяют по уравнениям (IV. 27) и (IV. 28). Расчетом или графическим способом (см. главу V) определяют время соприкосновения газа с катализатором в каждом слое (или в реакторе) τ , необходимое для обеспечения заданного значения x . По известному τ и по данным материального баланса находят объем катализатора $v_{кат}$ с учетом коэффициента запаса ϕ_3 , определяемого обычно по практическим данным.

5. Определение основных размеров реактора — площади сечения s , внутреннего диаметра D , высоты неподвижного слоя H_0 — по данным материального баланса (V_r), по найденным значениям рабочих скоростей газа w_r , объема катализатора $v_{кат}$, оптимальных температур $T_{опт}$.

6. Определение гидравлического сопротивления слоев катализатора и реактора по формулам (VI. 41)—(VI. 44).

7. Составление теплового баланса по полкам реактора и расчет поверхности водяных холодильников*, погруженных во взвешенный катализатор, для отвода теплоты из слоя [формулы (VI. 35)—(VI. 40)].

РАСЧЕТЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И РЕАКТОРОВ

Пример I. Определить производительность 1 м³ катализатора синтеза аммиака при следующих условиях: концентрация [% (об.)] аммиака в конечном газе (на выходе из реактора) $C_{кон} = 26,5$, в начальном газе (на входе в реактор) $C_{нач} = 2,7$. Объемная скорость газа $V_{об} = 45\,000$ м³/(ч·м³).

Решение. Синтез аммиака основан на экзотермической обратимой реакции $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, идущей с уменьшением объема и требующей большой энергии активации. Процесс ведут в промышленности в присутствии катализатора при высоком давлении, повышающем равновесную степень превращения, и высокой температуре, обеспечивающей достаточно большую скорость процесса, но в известной мере смещающей равновесие в сторону исходных продуктов.

* Для расчета реакторов со взвешенным слоем катализатора.

Катализатором синтеза аммиака служит железо с активаторами K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO . Однако и в оптимальных условиях проведения процесса фактический выход аммиака невелик [$x = 18-22\%$ (об.)]. Поэтому процесс ведут по циклической схеме. В колонну синтеза подают циркуляционный газ, содержащий несконденсировавшийся в холодильниках аммиак, и свежую азотоводородную смесь в количестве, компенсирующем полученный продукт и потери.

Выход x аммиака отвечает его содержанию в азотоводородной смеси, выходящей из реактора. В нашем случае

$$x = \frac{C_{\text{кон}} - C_{\text{нач}}}{100 + C_{\text{кон}}} = \frac{26,5 - 2,7}{102,7} = 23,2\% \text{ (об.)} \text{ или } x = 0,232 \text{ мол. доли}$$

Производительность [Π , $\text{кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^3)$] катализатора в колонне синтеза аммиака при данном давлении и составе азотоводородной смеси определяют по формуле, аналогичной (VI. 6)

$$\Pi = 0,771 x V_{\text{об}} \beta \quad (\text{VI. 45})$$

Здесь 0,771 — масса 1 м^3 NH_3 , кг; β — коэффициент, характеризующий уменьшение объема газа в результате реакции синтеза аммиака, определяемый по формуле:

$$\beta = \frac{100 + C_{\text{нач}}}{100 + C_{\text{кон}}} = \frac{100 + 2,7}{100 + 26,5} = 0,81 \quad (\text{VI. 46})$$

$$\Pi = 0,771 \cdot 0,232 \cdot 45\,000 \cdot 0,81 = 6500 \text{ кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^3)$$

Пример 2. Определить объем катализатора $v_{\text{кат}}$ в колонне синтеза аммиака и время контакта τ газа с катализатором по следующим исходным данным: производительность реактора 96 т NH_3 в сутки; давление $P = 80$ МПа; температура $t = 500^\circ\text{C}$; объемная скорость $V_{\text{об}} = 60\,000 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^3)$; степень превращения $x = 20\%$. Свободный объем катализатора $V_{\text{св}} = 30\%$ от общего его объема. На 1 т NH_3 расходуется 3000 м^3 азотоводородной смеси. Для упрощения расчета наличие инертных примесей в газе ($\text{Ar} + \text{CH}_4$), не учитывать.

Решение. Производительность реактора:

$$\Pi = 96/24 = 4 \text{ т}/\text{ч}$$

Расход циркулирующего газа с учетом степени превращения:

$$V_{\text{г}} = 4 \cdot 3000/0,2 = 60\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объем катализатора:

$$v_{\text{кат}} = V_{\text{г}}/V_{\text{об}} = 60\,000/60\,000 = 1 \text{ м}^3$$

Для определения рабочего расхода газа $V_{\text{р}}$ (приведенного к условиям синтеза) воспользуемся значением коэффициента сжимаемости азотоводородной смеси: $f = PV_{\text{р}}/(P_0V_0)$. Значения f в зависимости от давлений и температур приведены в справочниках и специальных монографиях*. Для условий данной задачи, т. е. при $P = 80$ МПа и $t = 500^\circ\text{C}$, можно определить значение $f = 3,5$ экстраполяцией от более низких температур, поскольку измене-

* Бласяк Е., Лайднер К., Павликовский С. и др. Технология связанного азота. Синтетический аммиак. Пер. с польского. М., Госхимиздат, 1961, с. 460.

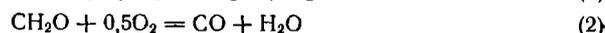
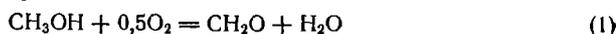
ние коэффициентов сжимаемости с повышением температуры происходит почти линейно. Тогда рабочий расход азотоводородной смеси

$$V_p = P_0 V_0 / P = 3,5 \cdot 0,0981 \cdot 60\,000 / 80 = 264 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Время контакта газа с катализатором [формулы (VI.11) и (VI.12)]:

$$\tau = v_{\text{св}} \cdot 3600 / V_p = 1 \cdot 0,3 \cdot 3600 / 264 = 4,1 \text{ с}$$

Пример 3. В лабораторном реакторе ведется изучение процесса окисления метанола в формальдегид на твердом оксидном катализаторе избирательного действия. Установка имеет циркуляционную схему с выводом продукта из цикла. Скорость циркуляции смеси через установку (с помощью насоса) во много раз превышает скорость подвода исходного газа и отвода продукта, и степень превращения за один проход газа через реактор составляет очень малую долю общей степени превращения. Окисление метанола идет по необратимым реакциям:



Определить константы скоростей реакций (1) и (2) в присутствии избирательного катализатора по следующим исходным данным: расход газа $V_r = 10$ л/ч; объем катализатора $v_{\text{кат}} = 5$ см³; начальная концентрация CH_3OH в метаноле-воздушной смеси $C_{\text{CH}_3\text{OH}} = 6,5\%$ (об.); общая степень превращения CH_3OH $x_1 = 0,98$; степень превращения CH_3OH в продукт (формальдегид) $x_2 = 0,9$.

Решение. Реактор можно считать безградиентным, т. е. принять, что степень превращения и скорость реакции постоянны по всему его объему. Скорости реакций (1) и (2) в общем виде определяются уравнением (IV.1): $u_1 = k_1 \Delta C_1$ и $u_2 = k_2 \Delta C_2$. Необратимые реакции (1) и (2) можно полагать псевдомономолекулярными, поскольку один из реагентов (кислород воздуха) присутствует в большом избытке. Поэтому

$$u_1 = x_1 / \tau = k_1 (1 - x_1) C_{\text{CH}_3\text{OH}}$$

$$u_2 = C_{\text{CO}} / \tau = C_{\text{CH}_3\text{OH}} (x_1 - x_2) / \tau = k_2 C_{\text{CH}_3\text{OH}} x_2$$

Здесь

$$k_1 = (1/\tau) [x_1 / (1 - x_1)]; \quad k_2 = (1/\tau) [(x_1 - x_2) / x_2]$$

Время контакта с катализатором:

$$\tau = v_{\text{кат}} / V_r = 5 / 10\,000 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ ч}$$

Константы скоростей реакций (1) и (2):

$$k_1 = \frac{0,98}{(1 - 0,98) \cdot 5 \cdot 10^{-4}} = 0,98 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}; \quad k_2 = \frac{0,98 - 0,9}{0,9 \cdot 5 \cdot 10^{-4}} = 1,78 \cdot 10^2 \text{ ч}^{-1}$$

Соотношение констант $k_1/k_2 = 5,5 \cdot 10^2$ показывает, что в результате избирательного действия катализатора скорость целевой реакции (1) образования формальдегида больше скорости побочной реакции (2).

Пример 4. По данным лабораторного исследования, рассмотренного в примере 3, определить размеры однополочного реактора КС производительностью $\Pi = 15\,000$ т в год формалина с концентрацией 37% CH_2O : диаметр реактора D ; объем катализатора; высоту слоя катализатора (в покое). Линейная скорость газа $w_r = 0,6$ м/с.

Решение. Формалин — это водный раствор формальдегида. Расход формалина в соответствии с заданной производительностью составляет 1900 кг/ч. Отсюда расход формальдегида: $1900 \cdot 0,37 = 703$ кг/ч. Расход метанола на образование продукта:

$$G_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{703 \cdot 32}{30x_2} = \frac{703 \cdot 32}{30 \cdot 0,9} = 834 \text{ кг/ч} \quad \text{или} \quad V_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{834 \cdot 22,4}{32} = 584 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Расход исходной газовой смеси:

$$V_r = 584/0,065 = 8960 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Определяем D , исходя из заданной линейной скорости газа

$$V_r = w_s \cdot 3600 = w \cdot 0,785D^2 \cdot 3600 = 0,6 \cdot 0,785D^2 \cdot 3600$$

откуда $D = 2,3$ м и площадь сечения реактора $s = 0,785 \cdot 2,3^2 = 4,15 \text{ м}^2$.

Время контакта газа с катализатором принимаем по данным лабораторных исследований (пример 3) $\tau = 5 \cdot 10^{-4}$ ч. Отсюда объем катализатора $v_{\text{кат}} = V_r \tau = 8960 \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 4,48 \text{ м}^3$ и высота его слоя:

$$H = v_{\text{кат}}/s = 4,48/4,15 = 1,08 \text{ м}$$

Пример 5. Для тех же условий, а также заданных и найденных ранее параметров (см. примеры 3 и 4) ориентировочно определить объем катализатора в реакторе КС для окисления метанола в формальдегид при секционировании реактора на три слоя. Заданная степень превращения $x_1 = 0,98$.

Решение. Известно (см. главу V), что при увеличении числа ступеней в каскаде реакторов смешения (или числа полок в реакторе КС) распределение времени пребывания приближается в пределе к распределению времени пребывания в реакторе идеального вытеснения. Поэтому производим ориентировочный расчет времени контакта газа с катализатором для трехсекционного аппарата КС по кинетическим уравнениям, характерным для режима вытеснения.

Расчет ведем по кинетическому уравнению реакции первого порядка (IV. 22a):

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(1-x) \quad \text{или} \quad \frac{dx}{1-x} = k_1 d\tau$$

Отсюда:

$$\tau = \frac{1}{k_1} \int_0^{0,98} \frac{dx}{1-x} = \frac{1}{k_1} [\ln(1-0,98) - \ln(1-0)] = -\frac{2,3 \cdot 0,02}{0,98 \cdot 10^5} = 3,98 \cdot 10^{-5} \text{ ч}$$

Значение константы скорости реакции окисления метанола $k_1 = 0,98 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$ найдено в примере 3.

Объем катализатора $v_{\text{кат}} = V_{\text{г}} \tau = 8960 \cdot 3,98 \cdot 10^{-5} = 0,357 \text{ м}^3$, т. е. в 12,5 раз меньше, чем это требуется в однополочном аппарате.

Таким образом, увеличение числа секций (полок) в реакторе приводит к резкому уменьшению времени контакта газа с катализатором и объема последнего. Однако из-за усложнения реактора возрастают его стоимость и стоимость эксплуатации. Оптимальное число полок определяют с помощью экономических расчетов.

Пример 6. Экзотермическая реакция первого порядка протекает в фильтрующем слое катализатора. Начальная температура в слое $t_{\text{нач}} = 300^\circ\text{C}$. В результате адиабатического режима в реакторе температура в слое повышается до $t_{\text{кон}}$. Ту же реакцию проводят затем в реакторе со взвешенным слоем катализатора при режиме, близком к полному смешению.

Определить соотношение констант скоростей данной реакции в изотермических условиях взвешенного слоя и в адиабатических условиях неподвижного слоя по следующим данным: заданная степень превращения $x = 0,35$; энергия активации каталитической реакции $E = 20\,000 \text{ кДж/кмоль}$; тепловой эффект реакции $q = 22800 \text{ кДж/кмоль}$; теплоемкость реакционной смеси $c = 19 \text{ кДж/(кмоль} \cdot ^\circ\text{C)}$; концентрация основного исходного вещества на входе в реактор $C_{\text{исх}} = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$.

Решение. Конечную температуру в адиабатическом реакторе с фильтрующим слоем катализатора находим по формуле (VI.36) с учетом того, что $C_{\text{прод}} = C_{\text{исх}}x$

$$t_{\text{кон}} = t_{\text{нач}} + q_p C_{\text{исх}} x / c$$

определив концентрацию исходного вещества в объемных долях:

$$C_{\text{исх}} = C_{\text{исх}} R T / P = 5,2 \cdot 10^{-3} \cdot 8,3 \cdot 10^3 \cdot 573 / (9,81 \cdot 10^4) = 0,25$$

Тогда

$$t_{\text{кон}} = 300 + 22\,800 \cdot 0,25 \cdot 0,35 / 19 = 405^\circ\text{C}$$

Коэффициент m , характеризующий увеличение средней (по времени пребывания) температуры в изотермическом реакторе по сравнению с адиабатическим (приблизительно исходя из средне-логарифмического значения температуры):

$$m = \frac{t_{\text{кон}} \cdot 2,3 \lg(t_{\text{кон}}/t_{\text{нач}})}{t_{\text{кон}} - t_{\text{нач}}} = \frac{405 \cdot 2,3 \lg(405/300)}{105} = 1,15$$

Соотношение констант скоростей реакции в изотермическом реакторе со взвешенным слоем катализатора ($k_{\text{в}}$) и в адиабатическом с неподвижным слоем ($k_{\text{н}}$) определяется в соответствии с уравнением (IV.27) при $k_0 = \text{const}$:

$$k_{\text{в}} = k_0 e^{-20\,000/(8,3 \cdot 678)} = k_0 e^{-3,55}; \quad k_{\text{н}} = k_0 e^{-20\,000 \cdot 1,15/(8,3 \cdot 678)} = k_0 e^{-4,1}$$

$$\lg k_{\text{в}}/k_{\text{н}} = 0,434(4,1 - 3,55) = 0,239, \quad \text{откуда} \quad k_{\text{в}}/k_{\text{н}} = 1,75$$

т. е. для одних и тех же условий константа скорости реакции во взвешенном слое катализатора в 1,75 раза больше, чем в фильтрующем. С увеличением заданной степени превращения

соотношение возрастает. Так, при $x = 0,75$ и $t_{\text{кон}} = 530^\circ\text{C}$:

$$m = \frac{530 \cdot 2,3 \lg(530/300)}{530 - 300} = 1,3$$

Тогда

$$k_{\text{в}} = k_0 e^{-20\,000/8,3 \cdot 803} = k_0 e^{-3,0}, \quad k_{\text{н}} = k_0 e^{-20\,000 \cdot 1,3/8,3 \cdot 803} = k_0 e^{-3,9}$$

$$\lg k_{\text{в}}/k_{\text{н}} = 0,39 \quad \text{и} \quad k_{\text{в}}/k_{\text{н}} = 2,5$$

Пример 7. Реакцию окисления NO проводят на катализаторе — активном и промотированном угле. Изучение кинетики этой каталитической реакции показало, что ее скорость [кмоль/(кг·ч)] можно описать эмпирическим уравнением

$$u = p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2} / (a + b p_{\text{NO}}^2 + c p_{\text{NO}_2}^2)$$

где $a = 16,19$; $b = 4,842 \cdot 10^5$; $c = 135$.

Насыпная плотность катализатора $\rho_{\text{кат}} = 480 \text{ кг/м}^3$; $P = 3 \cdot 10^5 \text{ Па}$. В исходной газовой смеси содержится 1,5% (мол.) NO, остальное — воздух.

Определить объем реактора производительностью 50 т NO₂ в сутки, обеспечивающий степень превращения $x = 90\%$.

Решение. Производим материальные расчеты, необходимые для определения парциальных давлений компонентов в конечном газе. Для обеспечения заданной производительности, равной

$$50\,000 / (24 \cdot 46) = 45,3 \text{ кмоль NO}_2 \text{ в 1 ч}$$

требуется NO при $x = 0,9$

$$45,3 / 0,9 = 50,3 \text{ кмоль/ч}$$

Массовый расход исходной газовой смеси

$$G_{\text{г}} = 50,3 \cdot 30 / 0,015 = 100\,500 \text{ кг/ч}$$

Состав конечной газовой смеси (полученной в результате материальных расчетов):

	NO	O ₂	NO ₂
N , мол. доли	0,014	0,204	0,0129
$p = NP$, Па	$4,2 \cdot 10^3$	$6,12 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^3$

Скорость реакции по заданному уравнению:

$$u = \frac{(4,2 \cdot 10^3)^2 \cdot 6,12 \cdot 10^4}{16,19 + 4,842 \cdot 10^5 (4,2 \cdot 10^3)^2 + 135 (3,8 \cdot 10^3)^2} = 0,126 \text{ кмоль/(ч} \cdot \text{кг)}$$

Допустим, что коэффициент заполнения реактора катализатором $\sigma = v_{\text{кат}}/v_{\text{р}} = 1$ и объем реактора равен объему катализатора $v_{\text{кат}} = G_{\text{NO}}/(u \rho_{\text{кат}})$, [где G_{NO} — расход NO (превращенного), кмоль/ч]. Тогда

$$v_{\text{кат}} = v_{\text{р}} = 50,3 / (0,126 \cdot 480) = 0,83 \text{ м}^3$$

Если $\sigma < 1$, $v_{\text{р}} = v_{\text{кат}}/\sigma$.

Пример 8 [4, с. 444]*. Каталитическая газовая реакция $A \rightarrow 4R$ протекает под давлением $3,1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при 117°C в лаборатор-

* Расчет приводится в переработанном виде.

ном реакторе идеального вытеснения. Через него пропускают исходную газовую смесь, которая включает продукт, образующийся из чистого вещества А. Расход реагента А составляет 20 л/ч. Получены следующие результаты:

Номер опыта	1	2	3	4
$C_{A_{нач}}$, моль/л	0,100	0,080	0,060	0,040
$C_{A_{кон}}$, моль/л	0,084	0,070	0,055	0,038

а. Определить, каково кинетическое уравнение этой реакции.

б. Применяя найденное кинетическое уравнение, найти объем катализатора (л), который обеспечивает степень превращения А в В, равную 0,35, при заданных T и P и скорости подачи исходного реагента 2000 моль/ч.

Решение. Максимальное отклонение от средней концентрации составляет 8% (опыт 1). Ввиду столь небольшого отклонения можно считать этот опытный каталитический реактор безградиентным, т.е. полагать, что скорость реакции практически постоянна по всему объему реактора.

Для дифференциального реактора идеального вытеснения по аналогии с уравнением (V.14) имеем:

$$\frac{v}{G_{нач}} = \int_{x_{нач}}^{x_{кон}} \frac{dx}{u} = \frac{1}{-u_{ср}} \int_{x_{нач}}^{x_{кон}} dx = \frac{x_{A_{кон}} - x_{A_{нач}}}{-u_{ср}} \quad (VI. 47)$$

или

$$-u_{ср} = G_{нач} (x_{кон} - x_{нач})/v_p \quad (VI. 47a)$$

Метод исследования кинетики заключается в следующем:

1) проводят серию опытов в экспериментальном реакторе, применяя различные концентрации реагентов; 2) для всех опытов определяют значения $C_{A_{нач}}$, $x_{A_{нач}}$, $x_{A_{кон}}$, $G_{нач}$ и v ; 3) определяют по кинетическому уравнению $u_{ср}$ для каждого опыта.

а. Определяем степень превращения во всех опытах по чистому веществу А, для чего сначала находим исходную концентрацию реагента А:

$$C_{A_{нач}} = N_{A_{нач}}/v = P/(RT) = 3,1 \cdot 10^5 / (8,3 \cdot 10^3 \cdot 390) = 0,1 \text{ моль/л}$$

Массовая скорость подачи реагента А:

$$G_{A_{нач}} = C_{A_{нач}} v = 0,1 \cdot 20 = 2 \text{ моль/ч}$$

При изменении объема в ходе реакции концентрации исходного вещества и степень превращения связаны соотношениями

$$\frac{C_A}{C_{A_{нач}}} = \frac{1 - x_A}{1 + \beta_A x_A} \quad \text{или} \quad x_A = \frac{1 - C_A/C_{A_{нач}}}{1 + \beta_A C_A/C_{A_{нач}}} \quad (VI. 48)$$

где $\beta_A = 3$ [см. уравнение (V. 8)].

Производим расчет кинетических параметров u и x_A по уравнениям (VI. 47a) и (VI. 48). Расчетные данные сведены в таблицу:

$C_{A_{\text{нач}}}/C_A$	$C_{A_{\text{кон}}}/C_A$	$C_{A_{\text{ср}}}$, моль/л	$x_{A_{\text{нач}}} = \frac{1 - C_{A_{\text{нач}}}/C_A}{1 + \beta_A C_{A_{\text{нач}}}/C_A}$
1	0,84	0,092	$\frac{1-1}{1+3} = 0$
0,8	0,70	0,075	0,0588
0,6	0,55	0,0575	0,1429
0,4	0,38	0,039	0,2727

На основании этих данных строим график зависимости u от C_A (рис. 18) и получаем прямую, проходящую через начало координат, что указывает на первый порядок реакции каталитического разложения вещества А.

Пользуясь рис. 18, определяем константу скорости каталитической реакции k . По наклону кривой ($\text{tg } \alpha$) $k = 96 \text{ ч}^{-1}$. Кинетическое уравнение реакции:

$$-u_A = \frac{1}{v} \frac{dN_A}{d\tau} = 96C_A$$

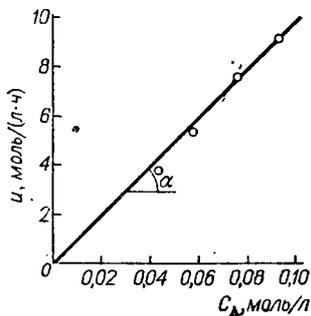
б. Объем катализатора $v_{\text{кат}}$, необходимый для обеспечения заданной степени превращения x , определяем по кинетическому уравнению для реактора идеального вытеснения, аналогичному (V. 14):

$$v_{\text{кат}} = G_{\text{нач}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{kC_{\text{нач}}} = \frac{G_{\text{нач}}}{kC_{\text{нач}}} \int_0^{x_A} \frac{1 + \beta_A x_A}{1 - x_A} dx_A$$

$$v_{\text{кат}} = \frac{G_{\text{нач}}}{kC_{\text{нач}}} \left[(1 + \beta_A) \ln \frac{1}{1 - x_A} - \beta_A x_A \right]_0^{x_A} \quad (\text{VI. 49})$$

Подставляя в формулу (VI. 49) все известные величины, получим:

$$v_{\text{кат}} = 2000/96 \cdot 0,1 [4 \ln (1/0,65) - 0,5] = 140 \text{ л}$$



Пример 9. Каталитическую реакцию $2A \rightarrow R + S$ исследуют в опытном трубчатом реакторе на твердом катализаторе. Реактор работает в режиме идеального вытеснения. Объем катализатора в нем $0,1 \text{ м}^3$. Газообразный реагент А по-

Рис. 18. График для определения движущей силы и константы скорости каталитической реакции (к примеру 8).

$x_{A_{\text{кон}}} = \frac{1 - C_{A_{\text{нач}}} x / C_A}{1 + \beta_A C_{A_{\text{нач}}} x / C_A}$	$\Delta x_A = x_{A_{\text{нач}}} - x_{A_{\text{кон}}}$	$u = \frac{\Delta x_A}{v / C_A}$	$1/u$	$x_{A_{\text{ср}}}$
$\frac{1 - 0,84}{1 + 3 \cdot 0,84} = 0,0455$	0,0455	9,1	0,11	0,02275
0,0938	0,0380	7,6	0,1316	0,0778
0,1698	0,0269	5,4	0,186	0,1563
0,2897	0,0170	3,4	0,294	0,2812

дается в реактор со скоростью $V_r = 15 \text{ м}^3/\text{ч}$ при $P = 2 \text{ МПа}$ и $t = 300^\circ\text{С}$. Степень превращения реагента $x = 65\%$. Разложение А идет согласно кинетическому уравнению: $-u_A = kC_A^2$.

Определить по данным работы опытного реактора объем катализатора для полужаводской установки, который должен обеспечить степень превращения $x = 0,85$. В полужаводскую установку подается $230 \text{ м}^3/\text{ч}$ исходного газа, содержащего 60% . Температура 300°С , давление 4 МПа .

Решение. Определяем константу скорости каталитической реакции по данным работы опытной установки. Концентрация А в исходном газе:

$$C_{A_{\text{нач}}} = P/(RT) = 2/(573 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3}) = 0,425 \text{ кмоль/м}^3$$

Выразим кинетическое уравнение через степень превращения:

$$-u_A = \frac{dx}{d\tau} = kC_{A_{\text{нач}}}^2 (1-x)^2 \quad (\text{VI.50})$$

Интегрируя кинетическое уравнение (VI.50), получим

$$-u_A = \int_0^x \frac{dx}{(1-x)^2} = kC_{A_{\text{нач}}}^2 \tau$$

Откуда

$$\frac{1}{1-x} \Big|_0^{0,65} = kC_{A_{\text{нач}}}^2 \tau \quad (\text{VI.51})$$

Определяем τ (фиктивное время пребывания реагентов в аппарате) по объему катализатора в опытном реакторе:

$$\tau = v_{\text{кат}}/V_r = 0,1/15 = 0,00668 \text{ ч}$$

Подставляем в формулу (VI.51) известные величины:

$$k = \frac{0,65}{(1-0,65) 0,00668 \cdot 0,425^2} = 1,55 \cdot 10^3 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$$

Далее определяем объем катализатора в полужаводской установке, для чего сначала находим, пользуясь значением константы

скорости реакции, время контакта газа с катализатором, необходимое для обеспечения $x = 0,85$. В полузаводском реакторе:

$$C_{A_{\text{нач}}} = 4 \cdot 0,6 / [(273 + 300) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3}] = 0,51 \text{ кмоль/м}^3$$

Определяем τ интегрированием кинетического уравнения

$$-u_A = \frac{dx}{d\tau}$$

$$\int_0^{\tau} d\tau = \int_0^x \frac{dx}{-u_A} = \int_0^x \frac{dx}{kC_{A_{\text{нач}}}^2 (1-x)^2}$$

откуда

$$\tau = \frac{1}{1,55 \cdot 10^3 \cdot 0,51^2} \frac{1}{(1-x)} \Big|_0^{0,85} = \frac{0,85}{(1-0,85) 1,55 \cdot 10^3 \cdot 0,51^2} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ ч}$$

$$v_{\text{кат}} = \tau V_r = 1,4 \cdot 10^{-2} \cdot 230 = 3,25 \text{ м}^3$$

Пример 10. В опытном трубчатом реакторе, в котором находится 2 г (1 см³) катализатора, производится исследование кинетики газовой каталитической реакции $A \rightarrow R$. Исходную газовую смесь, содержащую различные количества продуктов реакции, пропускают через установку, измеряя концентрацию вещества А до контакта с катализатором и после него. Результаты анализов следующие:

$\rho_{A_{\text{нач}}} \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	$\rho_{A_{\text{кон}}} \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	$\rho_{A_{\text{нач}}} \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	$\rho_{A_{\text{кон}}} \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$
101,13	100,30	53,20	52,99
86,42	85,90	46,55	46,39
79,80	79,32	39,90	39,77
66,50	66,17	26,60	26,54
59,80	59,58	13,30	13,28

Скорость подачи газовой смеси $V_r = 0,01$ л/с при давлении $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па и температуре $t = 450^\circ\text{C}$.

Определить: а) кинетическое уравнение этого процесса в единицах концентрации газа и при отнесении скорости к насыпному объему катализатора; б) объем реактора идеального вытеснения, который обеспечил бы степень превращения x вещества А, равную 50%, при скорости подачи газа $V_r = 20$ кмоль/ч.

Решение. Поскольку степень превращения вещества А за один проход через реактор мала, то можно принять дифференциальный метод исследования кинетики реакции. Определяем расход вещества А (моль/ч)

$$V_{A_{\text{нач}}} = \rho_{A_{\text{нач}}} V_r \cdot 3600 \cdot 273 / (101,13 \cdot 22,4 \cdot 96,2) = 4,5 \cdot 10^{-2} \rho_{A_{\text{нач}}}$$

где 96,2 — коэффициент пересчета к нормальным условиям и принятым единицам измерения.

Концентрация вещества А в исходной смеси (моль/л):

$$C_A = \frac{V_{A_{\text{нач}}}}{V_r \cdot 3600} = \frac{V_{A_{\text{нач}}}}{3600 \cdot 0,01} = \frac{V_{A_{\text{нач}}}}{36}$$

Для пересчета расхода реагента V_A в общепринятые единицы (с целью получения времени контакта τ не в условных единицах, а в единицах времени) множим величины $V_{A_{нач}}$, C_A , u_A на $22,4 \cdot 96,2/273 = 7,85$ л/моль, т. е. на объем 1 моля вещества А в рабочих условиях. Ниже приведены результаты расчетов:

$P_{A_{нач}}$, Па	$P_{A_{кон}}$, Па	$x = \frac{P_{A_{нач}} - P_{A_{кон}} \cdot 10^3}{P_{A_{нач}}}$	$V_{A_{нач}} \cdot 10^3$, л/ч	$-u_A = xV_{A_{нач}} \cdot 10^3$, л/ч	$-u'_A = \frac{xV_{A_{нач}} \cdot 10^3}{\tau_{кат}}$, л/ч	C_A	C_A^2
101 130	100 300	7,63	36,1	275	275	1,00	1,00
86 420	85 900	6,45	30,4	200	200	0,86	0,745
79 800	79 320	6,00	28,5	171	171	0,79	0,63
66 500	66 170	5,00	23,8	119	119	0,66	0,44
59 800	59 580	4,45	21,4	95	95	0,594	0,35
53 200	52 990	4,00	19,00	76	76	0,53	0,28
46 550	46 390	3,43	16,6	57	57	0,46	0,22
39 900	39 770	3,00	14,3	42,8	42,8	0,395	0,156
26 600	26 540	2,00	9,5	19,0	19,0	0,264	0,07
13 300	13 280	1,00	4,75	4,75	4,75	0,132	0,017

По этим данным определяем зависимость $-u_A$ от ΔC , полагая движущей силой процесса ΔC начальную концентрацию вещества А (C_A). Зависимость $-u_A = f(C_A)$ показывает, что в координатах $-u_A - C_A$ не получается прямая линия и, следовательно, C_A не является движущей силой реакции.

Строим зависимость $-u_A$ от C_A^2 (рис. 19). Из рис. 19 видно, что в этих координатах получается прямая линия, проходящая через начало координат и, следовательно, кинетическое уравнение имеет вид:

$$-u_A = kC_A^2$$

Определяем константу скорости ($ч^{-1}$) реакции:

$$k = -u_A / C_A^2 = 275 / 1,02 = 274$$

Аналогично для скорости реакции u_A , выраженной в л/ч, получаем:

$$k = 0,275 / 1,02 = 0,274 \text{ л/ч}$$

и кинетическое уравнение

$$-u_A = 0,274 C_A^2$$

Для u_A , выраженной в $ч^{-1}$

$$-u'_A = 274 C_A^2$$

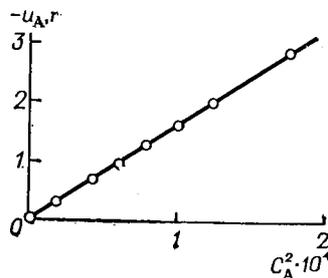


Рис. 19. График для определения движущей силы каталитической реакции (к примеру 19).

По этим данным определяем объем катализатора для промышленного реактора, в котором должна быть достигнута степень превращения $x = 50\%$. В этом случае при идеальном вытеснении:

$$-u_A = \frac{dx}{d\tau}$$

Поскольку $\tau = \frac{v_{\text{кат}}}{V_{A_{\text{нач}}}}$, а $d\tau = \frac{dv_{\text{кат}}}{dV_{A_{\text{нач}}}}$

то

$$-u'_A = \frac{dx}{dv_{\text{кат}}} V_{A_{\text{нач}}}$$

откуда

$$dv_{\text{кат}} = \frac{V_{A_{\text{нач}}}}{-u'_A} dx$$

Учитывая, что $-u'_A = 274C_A^2$ и что $C_A = C_{A_{\text{нач}}}(1-x)$, получим:

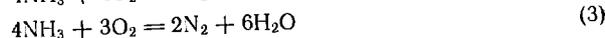
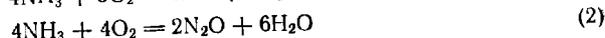
$$v_{\text{кат}} = \int_0^x \frac{V_{A_{\text{нач}}} dx}{274C_{A_{\text{нач}}}^2 (1-x)^2} = \frac{V_{A_{\text{нач}}}}{274C_{A_{\text{нач}}}^2} \int_0^x \frac{dx}{(1-x)^2}$$

$$v_{\text{кат}} = \frac{20\,000 \cdot 59,4}{274 \cdot 1,00^2} \frac{0,5}{0,5} = 4\,300 \text{ л} = 4,3 \text{ м}^3$$

где 59,4 — коэффициент приведения к рабочим условиям.

Пример 11. [15, с. 302—307] *. Процесс каталитического окисления аммиака происходит в реакторе поверхностного контакта при давлении $P = 0,1$ МПа. Определить необходимую высоту слоя катализатора (пакеты сеток из платины) в реакторе для следующих исходных данных. Состав исходного газа [% (об.)]: NH_3 — 10; воздух — 90. Степень превращения NH_3 в NO 0,95. Температура исходного газа 20°C . Температура в зоне реакции ниже обычно применяемой и составляет 700°C . Производительность реактора (считая на 1 м^2 поверхности катализатора) 600 кг NH_3 в сутки. Массовая скорость газа $G_r = 573,6 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Диаметр платиновой проволоки (из которой выполнены сетки) $0,06 \text{ мм}$.

Решение. Окисление аммиака может происходить по следующим направлениям:



Все эти реакции практически необратимы и выход целевого продукта (оксида азота), т. е. селективность, определяется соотношением скоростей реакций (1)—(3). В присутствии избирательного платинового катализатора резко ускоряется реакция (1) (этот процесс служит первой стадией производства азотной кислоты). В оптимальном температурном интервале, определяемом малой скоростью побочных реакций и составляющем 850 — 900°C на платиновом катализаторе, аммиак окисляется в оксид азота на 95 — 98% при весьма малом времени контакта газа с катализатором — $\tau = 10^{-4}$ с. Процесс идет во внешнедиффузионной области.

* Расчет приводится в переработанном виде.

Для определения коэффициентов диффузии устанавливаем с помощью материального баланса состав конечной газовой смеси. При этом пренебрегаем малым количеством образовавшихся по реакциям (2) и (3) N_2O и N_2 . Масса аммиака, окисляемого на 1 м^2 поверхности катализатора в 1 ч:

$$G_{NH_3} = 600 \cdot 1,41/24 = 35,1 \text{ кг/ч}$$

Результаты расчета материального баланса (при $x = 0,95$):

Приход	кмоль	м ³	кг	% (об.)	Расход	кмоль	м ³	кг	% (об.)
NH_3	2,07	46,2	35,1	10,0	NO	1,97	44,0	58,6	9,22
O_2	3,94	88,1	126,0	17,9	H_2O	3,1	69,5	56,0	14,64
N_2	14,76	330,0	412,5	72,1	O_2	1,4	31,4	45,0	6,57
					N_2	14,81	332,0	414,0	69,57

Для определения высоты слоя катализатора воспользуемся изложенным выше методом расчета скорости каталитического процесса, лимитируемого массообменом.

По этому методу определяем высоту единицы переноса NH_3 (ВЕР) и число единиц переноса Z по формулам, аналогичным (VI. 10) — (VI. 22). С этой целью находим физико-химические константы исходной и конечной газовой смеси — плотности ρ_r (кг/м³), динамические коэффициенты вязкости μ_r [кг/(м·ч)], коэффициенты диффузии D (см²/с). Значения плотностей и вязкостей компонентов смесей при начальной температуре и температуре в зоне реакции приведены в таблице:

$t, ^\circ C$	Константа	Компоненты газовой смеси				
		NH_3	O_2	N_2	H_2O	NO
20	ρ_r	0,71	1,33	1,16	—	—
	μ_r	0,034	0,075	0,064	—	—
700	ρ_r	—	0,40	0,35	0,23	0,38
	μ_r	0,116	0,174	0,144	0,15	0,154

Средние значения молекулярных масс M и плотностей газов определяем по правилу аддитивности. На входе ($20^\circ C$) $M = 27,6$; $\rho_{20} = 1,156$. На выходе ($700^\circ C$) $M = 27,0$; $\rho_{700} = 0,339$.

Коэффициенты диффузии находим по следующим соотношениям, определяемым общими закономерностями диффузии газов. Для диффузии газа А в газ В

$$D_{AB} = 0,0043 \frac{T^{3/2}}{P(v_A^{1/3} + v_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (VI. 52)$$

где v_A, v_B — молярные объемы газов А и В, м³/моль.

Для расчета принимаем (по литературным данным) следующие значения молярных объемов: NH_3 — 25,8; NO — 23,6; O_2 — 25,6; H_2O — 18,9; N_2 — 31,2.

Коэффициент диффузии $D_{A_{\text{см}}}$ для газа А, диффундирующего через смесь газов (В + С), вычисляем по формуле

$$D_{A_{\text{см}}} = \frac{1 - N_A}{N_B/D_{AB} + N_C/D_{AC}} \quad (\text{VI. 53})$$

где N_A, N_B, N_C — мольные доли компонентов в газовой смеси; D_{AB}, D_{AC} — коэффициенты диффузии для бинарных газовых смесей, определяемые по уравнению (VI. 52).

Ниже приведены рассчитанные таким путем коэффициенты диффузии аммиака и других компонентов исходного и конечного газов процесса окисления NH_3 в бинарных газовых смесях, а также значения коэффициентов диффузии аммиака D_{NH_3} ($\text{м}^2/\text{ч}$) в начальной и конечной реакционной газовой смеси:

0,067	0,064	0,054	0,065	} 20 °C
$D_{\text{NH}_3, \text{O}_2}$	$D_{\text{NH}_3, \text{N}_2}$	$D_{\text{O}_2, \text{N}_2}$	$D_{\text{NH}_3 \rightarrow \text{O}_2, \text{N}_2}$	
0,407	0,392	0,329	0,582	} 700 °C
$D_{\text{NH}_3, \text{O}_2}$	$D_{\text{NH}_3, \text{N}_2}$	$D_{\text{O}_2, \text{N}_2}$	$D_{\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}}$	
0,422	0,364	0,504	0,464	} 700 °C
$D_{\text{NH}_3, \text{NO}}$	$D_{\text{O}_2, \text{NO}}$	$D_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}$	$D_{\text{NO}, \text{H}_2\text{O}}$	
0,345	0,427	—	0,412	
$D_{\text{NO}, \text{N}_2}$	$D_{\text{N}_2, \text{H}_2\text{O}}$	$D_{\text{NH}_3 \rightarrow (\text{O}_2, \text{N}_2, \text{NO}, \text{H}_2\text{O})}$		

Среднюю вязкость газовой смеси рассчитываем по уравнению:

$$\mu_{\text{см}} = \frac{\mu_1}{1 + \frac{1,38}{N_1 \rho_1} \left(\frac{N_2}{D_{1,2}} + \frac{N_3}{D_{1,3}} + \dots \right)} + \frac{\mu_2}{1 + \frac{1,38}{N_2 \rho_2} \left(\frac{N_1}{D_{2,1}} + \frac{N_3}{D_{2,3}} + \dots \right)} + \dots$$

Здесь $N_1, N_2, N_3 \dots$ — мольные доли компонентов в газе. Получаем μ_r ($\text{Па} \cdot \text{ч}$): при 20 °C — $5,7 \cdot 10^{-2}$; при 700 °C — $1,15 \cdot 10^{-1}$.

Для расчета величин ВЕП и Z принимаем, что слой сеток платинового катализатора подобен слою насадки колец Рашига с $d = h = 0,06$ мм (аналогично диаметру проволоки). Для таких колец эквивалентный диаметр $d_3 = \sqrt{1,5d} = 7,3 \cdot 10^{-5}$ м. Удельная поверхность колец $S_{уд} = 2,84 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

Для расчета ВЕП по формулам, аналогичным (VI. 19), определяем значения критерия Рейнольдса Re и диффузионного критерия Прандтля Pr' :

$$Re = G_r d_3 / \mu_{\text{см}}; \quad Pr' = \mu_{\text{п}} / (\rho_r D_{\text{NH}_3})$$

Подставляя наши данные, имеем:

$$Re_{20} = 0,73; \quad Re_{700} = 0,367; \quad Pr'_{20} = 5,7 \cdot 10^{-2} / (1,156 \cdot 0,0651) = 0,76;$$

$$Pr'_{700} = 0,115 / (0,339 \cdot 0,412) = 0,812$$

Коэффициент массопередачи находим по уравнению

$$k_m = 1,82 \operatorname{Re}^{-0,51} \quad (\text{VI. 54})$$

и аналогично уравнению (VI. 19) имеем:

$$\text{ВЕП } S_{\text{уд}} = (\operatorname{Pr}')^{1/4} / k_m$$

По нашим данным:

	На входе	На выходе
k_m	2,14	3,04
ВЕП $S_{\text{уд}}$	0,39	0,287

Откуда:

$$\text{ВЕП} = [(0,39 + 0,287)/2] / (2,84 \cdot 10^4) = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}$$

Число единиц переноса массы Z определяем по приближенному уравнению, полученному на основе (VI. 20)

$$Z = C_{\text{ср.лог}} \ln \frac{C_{\text{NH}_3 \text{ вх}} (1 + \beta_{\text{NH}_3 \text{ вых}})}{C_{\text{NH}_3 \text{ вых}} (1 + \beta_{\text{NH}_3 \text{ вх}}} \quad (\text{VI. 55})$$

где β — изменение числа молей в результате реакции, рассчитанное на 1 моль NH_3 ; $C_{\text{NH}_3 \text{ вх}}$, $C_{\text{NH}_3 \text{ вых}}$ — концентрация аммиака в газе на входе и выходе из реактора, мол. доли;

$$C_{\text{ср.лог}} = \frac{(1 + C_{\text{NH}_3 \beta}) - (1 + C_{i \text{ NH}_3 \beta})}{\ln [(1 + C_{\text{NH}_3 \beta}) / (1 + C_{i \text{ NH}_3 \beta})]}$$

$C_{i \text{ NH}_3}$ — концентрация аммиака на поверхности катализатора, мол. доли.

Для окисления аммиака на платиновом катализаторе можно принять $C_{i \text{ NH}_3} = 0$, поскольку реакция на поверхности катализатора протекает с высокой скоростью. Тогда $C_{\text{ср.лог}} = 1$. Мольная доля аммиака на выходе по условиям задачи $C_{\text{NH}_3 \text{ вых}} = 0,002$. Подставив известные величины, имеем:

$$Z = 1 \cdot 2,3 \lg \frac{0,1 (1 + 0,02 \cdot 0,25)}{0,002 (1 + 0,1 \cdot 0,25)} = 3,94$$

Принимаем $Z \approx 4$. Тогда высота слоя катализатора: $H_{\text{кат}} = \text{ВЕП } Z = 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot 4 = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ м} = 0,048 \text{ мм}$. Приняв коэффициент запаса $\varphi_3 = 2$ (с учетом того, что доступная для реагентов поверхность слоя из колец больше приблизительно в 2 раза поверхности проволочных сеток), получим $H_{\text{кат}} = 0,048 \cdot 2 = 0,096 \text{ мм}$, т. е. необходимо иметь в работе 2 сетки. Поскольку верхняя сетка быстро прогорает вследствие уноса платины, обычно устанавливают 3 сетки.

Пример 12. Определить гидравлическое сопротивление фильтрующего слоя катализатора высотой $H = 1,7 \text{ м}$ в реакторе диаметром $D = 2,5 \text{ м}$. Расход газа $V_r = 8500 \text{ м}^3/\text{ч}$, плотность газа $\rho_r = 0,45 \text{ кг/м}^3$, вязкость газа $\mu_r = 0,294 \cdot 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Удельная внешняя поверхность зерен катализатора $S_{\text{уд}} = 415 \text{ м}^2/\text{м}^3$, порозность $\epsilon = 0,43$. По данным исследований принято, что число m частиц катализатора в 1 м^3 слоя составляет 10^6 .

Определить также коэффициент формы Φ и эквивалентный диаметр d_s каналов в слое.

Решение. Площадь сечения реактора:

$$F = 0,785 \cdot 2,5^2 = 4,9 \text{ м}^2$$

Фиктивная скорость газа:

$$w_\Phi = V_r/3600 = 8500/(3600 \cdot 4,9) = 0,482 \text{ м/с}$$

Определяем Re по формуле

$$Re = w \bar{d}_s \rho_r / \mu_r = 4 w_\Phi \rho_r / (S \mu_r) \quad (\text{VI. 56})$$

где \bar{d}_s — средний эквивалентный диаметр канала между зернами (поскольку $\bar{d}_s = 4\varepsilon/S$ и $w = w_\Phi/\varepsilon$)

$$Re = 4 \cdot 0,482 \cdot 0,45 / (415 \cdot 0,294 \cdot 10^{-4}) = 71$$

Тогда:

$$\xi = 11,6/71^{0,25} = 4$$

Гидравлическое сопротивление слоя катализатора определяется по формуле (VI. 41):

$$\Delta P = \frac{\xi H S \rho_r w_\Phi^2}{8 \varepsilon^3} = \frac{4 \cdot 1,7 \cdot 4150 \cdot 0,45 \cdot 0,482^2}{8 \cdot 0,43^3} = 4500 \text{ Па}$$

Эквивалентный диаметр каналов:

$$d_s = 4\varepsilon/S = 4 \cdot 0,43/415 = 0,414 \cdot 10^{-2} \text{ м}$$

Коэффициент формы частиц

$$\Phi = S_{ш}/S_q$$

где S_q — поверхность частицы катализатора; $S_{ш}$ — поверхность шара того же объема, что и частицы.

Объем частицы

$$v_q = (1 - \varepsilon)/m = \pi d^3/6 \quad (\text{VI. 57})$$

ее поверхность:

$$S_q = S/m = \pi d^2/\Phi \quad (\text{VI. 58})$$

Здесь d — диаметр шара того же объема, что и частица, м. Из соотношений можно получить:

$$S = 6(1 - \varepsilon)/(\Phi d) \quad (\text{VI. 59})$$

Определяем d по уравнению (VI. 57):

$$d = \sqrt[3]{\frac{6(1 - \varepsilon)}{\pi m}} = \sqrt[3]{\frac{6(1 - 0,43)}{3,14 \cdot 10^6}} = 0,0103 \text{ м}$$

Коэффициент формы определяем из уравнения (VI. 59):

$$\Phi = \frac{6(1 - \varepsilon)}{S_{уд} d} = \frac{6(1 - 0,43)}{415 \cdot 0,0103} = 0,8$$

Пример 13. Требуется провести реакцию в кипящем слое магнетитового катализатора с объемной скоростью $V = 125 \text{ ч}^{-1}$.

Коэффициент сферичности зерен катализатора $\Phi = 0,58$, плотность $\rho_T = 4400 \text{ кг/м}^3$. Диаметр реактора $D = 152 \text{ мм}$. Высота $H = 305 \text{ мм}$. Изучение кинетики реакции показало, что необходимо применять частицы минимального размера, причем гидравлическое сопротивление слоя не должно превышать $\Delta P = 7000 \text{ Па}$. Вязкость газа $\mu_T = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Плотность газа $1,2 \text{ кг/м}^3$. Найти минимальный допустимый размер частиц.

Решение. Одна из гидродинамических характеристик взвешенного слоя — постоянство гидравлического сопротивления ΔP , которое можно определить по уравнению (VI.42):

$$\Delta P = g\rho_T(1 - \varepsilon)H_{\text{сл}}$$

Примем $H_{\text{сл}} = H$, т. е. высота слоя отвечает высоте реакционного объема. Порозность слоя при максимально допустимом ΔP определяется по уравнению (VI.42) как

$$\varepsilon = 1 - \frac{\Delta P}{\rho_T g H} = 1 - \frac{7000}{4400 \cdot 9,8 \cdot 0,305} = 0,465$$

или как

$$\varepsilon = (v_{\text{сл}} - v_{\text{кат}})/v_{\text{сл}}$$

(где $v_{\text{сл}}$ — объем слоя). Отсюда объем катализатора:

$$v_{\text{кат}} = v_{\text{сл}}(1 - \varepsilon) = \frac{\pi D^2}{4} H (1 - \varepsilon) = \frac{3,14 \cdot 0,152^2}{4} \cdot 0,305 (1 - 0,465) = 0,003 \text{ м}^3$$

Найдем линейную скорость (м/с) газа в реакторе

$$\begin{aligned} w &= V_T/F = V_{\text{об}}v_{\text{кат}}/F = V_{\text{об}}v_{\text{кат}} \cdot 4/(\pi D^2) = \\ &= 125 \cdot 0,003 \cdot 4/(3600 \cdot 3,14 \cdot 0,152^2) = 0,00573 \text{ м/с} \end{aligned}$$

Начало уноса монодисперсного взвешенного слоя характеризуется уравнением (VI.33). Определяем:

$$\begin{aligned} Re_{\text{уб}} &= dw\rho_T/\mu_T = d \cdot 0,00573 \cdot 1,2/(1,8 \cdot 10^{-3}) = 3,83d \\ A_{\text{г, мин}} &= d^3(\rho_T - \rho_T) \rho_T g/\mu_T^2 = d^3 \cdot 4400 \cdot 1,2 \cdot 9,8/(1,8 \cdot 10^{-3})^2 = 1,6 \cdot 10^{10} d^3 \\ 3,83d &= 1,6 \cdot 10^{10} d^3/(18 + 0,6 \sqrt{1,6 \cdot 10^{10} d^3}) \end{aligned}$$

Находим методом подбора: $d = 6,57 \cdot 10^{-5}$; с учетом коэффициента сферичности:

$$d_{\text{ч}} = \Phi d = 0,58 \cdot 6,57 \cdot 10^{-5} = 3,79 \cdot 10^{-5} \text{ м} \approx 0,04 \text{ мм}$$

Пример 14. В лабораторном реакторе исследуется каталитическая реакция во взвешенном слое катализатора Фишера — Тропша (никелевый прессованный). Исходные данные: диаметр реактора $D = 0,61 \text{ м}$; объем слоя в покое $v = 0,093 \text{ м}^3$; массовая скорость газа $G_T = 7,0 \text{ кг/(м}^2\cdot\text{ч)}$; плотность частиц катализатора $\rho = 5000 \text{ кг/м}^3$; коэффициент сферичности частиц $\Phi = 0,58$; вязкость газа $\mu_T = 0,256 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; плотность газа на входе в реактор $\rho_{\text{г, вх}} = 14,45 \text{ кг/м}^3$, на выходе $\rho_{\text{г, вых}} = 16,52 \text{ кг/м}^3$.

Определить: а) наибольший размер частиц $d_{\text{макс}}$, при котором начинается их взвешивание; б) степень расширения слоя, полагая $d_{\text{ср}} = 0,6d_{\text{макс}}$.

Решение. При расчете скорости газа в реакторе ω (м/с) берем конечную плотность газа $\rho_{\text{г.вых}}$, считая, что в слое катализатора режим близок к полному смешению:

$$\omega = G_{\text{г}} / (3600 \rho_{\text{г.вых}}) = 7,0 / (3600 \cdot 16,5) = 0,117 \cdot 10^{-3}$$

Для моодисперсного слоя сферических частиц критическая скорость взвешивания определяется из уравнения (VI.29), в котором

$$\text{Re}_{\text{взв}} = \omega_{\text{взв}} d \rho_{\text{г}} / \mu_{\text{г}} \quad \text{и} \quad \text{Ar} = g d^3 (\rho_{\text{т}} - \rho_{\text{г}}) \rho_{\text{г}} / \mu_{\text{г}}^2$$

Принимаем $\omega = \omega_{\text{взв}}$ и $d = d_{\text{макс}}$. Тогда

$$\text{Re}_{\text{взв}} = d_{\text{макс}} 0,117 \cdot 16,52 \cdot 10^{-3} / (0,256 \cdot 10^{-3}) = 7,6 d_{\text{макс}}$$

$$\text{Ar} = d_{\text{макс}}^2 (5000 - 16,52) \cdot 16,52 \cdot 9,8 / (0,256 \cdot 10^{-3})^2 = 12,3 \cdot 10^{12} d_{\text{макс}}^3$$

$$7,6 d_{\text{макс}} = 12,3 \cdot 10^{12} d_{\text{макс}}^3 / (1400 + 5,22 \sqrt{12,3 \cdot 10^{12} d_{\text{макс}}^3})$$

Методом подбора определяем $d_{\text{макс}} = 2,94 \cdot 10^{-5}$ м, с учетом коэффициента сферичности:

$$d'_{\text{макс}} = \Phi d_{\text{макс}} = 0,58 \cdot 2,94 \cdot 10^{-5} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

Средний размер частиц по условию:

$$d_{\text{ср}} = 0,6 d_{\text{макс}} = 0,6 \cdot 2,94 \cdot 10^{-5} = 1,71 \cdot 10^{-5}$$

Критерий Архимеда при среднем диаметре частиц $d_{\text{ср}}$:

$$\text{Ar}_{\text{ср}} = \frac{(\rho_{\text{т}} - \rho_{\text{г}}) \rho_{\text{г}} g d_{\text{ср}}}{\mu_{\text{г}}^2} = 12,3 \cdot 10^{12} \cdot d_{\text{ср}}^3 = 12,3 \cdot 10^{12} \cdot 1,71^3 \cdot 10^{-15} = 6,14 \cdot 10^{-2}$$

Определяем число Рейнольдса для критической скорости взвешивания моодисперсного слоя частиц диаметром $d_{\text{ср}}$:

$$\text{Re}_{\text{ср.взв}} = \frac{\text{Ar}_{\text{ср}}}{1400 + 5,22 \sqrt{\text{Ar}_{\text{ср}}}} = \frac{6,14 \cdot 10^{-2}}{1400 + 5,22 \sqrt{6,14 \cdot 10^{-2}}} = 4,38 \cdot 10^{-5}$$

Порозность слоя частиц при $d = d_{\text{ср}}$ определяется по уравнению (VI.44):

$$\begin{aligned} \epsilon_0 &= [(18 \text{Re}_{\text{ср.кр}} + 0,36 \text{Re}_{\text{ср.кр}}^2) / \text{Ar}_{\text{ср}}]^{0,21} = \\ &= [(18 \cdot 4,38 \cdot 10^{-5} + 0,36 \cdot 4,38^2 (10^{-5})^2) / (6,14 \cdot 10^{-2})]^{0,21} = 0,398 \end{aligned}$$

Порозность слоя при взвешивании со скоростью ω :

$$\epsilon = [(18 \text{Re}_{\text{ср}} + 0,36 \text{Re}_{\text{ср}}^2) / \text{Ar}_{\text{ср}}]^{0,21}$$

В этом случае:

$$\text{Re}_{\text{ср}} = 0,117 \cdot 10^{-3} \cdot 1,71 \cdot 10^{-5} \cdot 16,52 / (0,256 \cdot 10^{-3}) = 1,29 \cdot 10^{-4}$$

$$\epsilon = [(18 \cdot 1,29 \cdot 10^{-4} + 0,36 \cdot 1,29^2 \cdot 10^{-6}) / (6,14 \cdot 10^{-2})]^{0,21} = 0,502$$

Начальная высота слоя катализатора:

$$H_0 = 4v_{сл}/\pi D^2 = 4 \cdot 0,0943/(3,14 \cdot 0,61^2) = 0,322$$

Высота взвешенного слоя катализатора H определяется из уравнения (VI. 43):

$$H = H_0 (1 - \epsilon_0)/(1 - \epsilon) = 0,322 (1 - 0,398)/(1 - 0,502) = 0,39$$

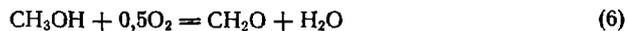
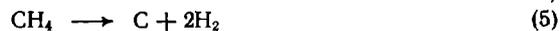
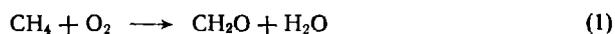
Степень расширения слоя $\alpha = 1,21$.

Пример 15. В реакторе со взвешенным слоем серебряного катализатора (нанесенного на алюмосиликатный носитель) ведется процесс неполного окисления метана природного газа с целью получения формальдегида. Начальный состав газовой смеси [природный газ, содержащий 97,1% (об.) CH_4 , с добавлением воздуха], % (об.): CH_4 — 26,5; O_2 — 14,8; N_2 — 58,7. Конечный состав газовой смеси (после извлечения растворимых продуктов реакций), % (об.): CH_4 — 25,8; O_2 — 11,8; CO_2 — 0,2; CO — 0,4; C_nH_m — 0,2; H_2 — 1,0; N_2 — 60,5. Объемная скорость газа $V_{об} = 3000 \text{ ч}^{-1}$; температура в зоне реакции 750°C . На 1 м^3 природного газа получается 30 г CH_2O и 3,4 г CH_3OH . Диаметр реактора 1 м. Частицы катализатора сферические, средний диаметр $d_{ср} = 1,5 \text{ мм}$. Плотность катализатора $\rho_r = 1200 \text{ кг/м}^3$. Плотность газа $\rho_g = 1,215 \text{ кг/м}^3$ (в рабочих условиях). Вязкость газа $\mu_r = 1,835 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$ (в рабочих условиях).

Определить: а) степень превращения x метана в целевые продукты — формальдегид и метанол; б) критическую $w_{взв}$ и рабочую w_p скорости взвешивания; в) производительность реактора Π , объем катализатора $v_{кат}$, высоту его слоя H и гидравлическое сопротивление ΔP .

Решение. Прямое окисление метана до формальдегида ведут на твердых катализаторах (в частности, на алюмосиликатном катализаторе). Этот процесс можно проводить как в кипящем, так и в фильтрующем слое катализатора, а также в аппаратах поверхностного контакта. Каждый из этих приемов имеет для данного процесса свои выгоды и недостатки. В кипящем слое катализатора, в частности, уменьшается взрывоопасность смеси благодаря изотермичности режима и быстрому снижению начальной концентрации компонентов в результате перемешивания.

При гомогенном окислении метана идет ряд последовательных реакций, протекающих по цепному механизму вплоть до образования CO_2 и H_2O . В присутствии избирательных твердых катализаторов резко увеличивается скорость полезных реакций получения CH_2O и CH_3OH , т. е. реакций (1), (4) и (6), из следующих возможных:



Все эти реакции, в том числе и целевые (1), (4) и (6), практически необратимы, и повышение температуры лимитируется ускорением нежелательных реакций. С этой точки зрения оптимальной является температура 750°C .

В результате каталитического окисления получается газовая смесь, содержащая неконденсируемые, нерастворимые в воде компоненты и продукты реакции, которые при обработке водой переходят в жидкую фазу.

а. Определяем общую степень превращения метана (%), учитывая, что масса азота остается неизменной, но изменяется его концентрация:

$$x_{\text{CH}_4} = 100 - \frac{25,8 \cdot 58,7 \cdot 100}{26,5 \cdot 60,5} = 5,5; \quad x_{\text{CO}_2} = \frac{0,2 \cdot 58,7 \cdot 100}{26,5 \cdot 60,5} = 0,73$$

$$x_{\text{CO}} = \frac{0,4 \cdot 58,7 \cdot 100}{26,5 \cdot 60,5} = 1,46; \quad x_{\text{C}_n\text{H}_m} = \frac{0,2 \cdot 58,7 \cdot 100}{26,5 \cdot 60,5} = 0,73$$

Определяем степень превращения метана в целевые продукты — CH_2O и CH_3OH :

$$x_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{30 \cdot 22,4 \cdot 100}{30 \cdot 1000 \cdot 0,971} = 2,31; \quad x_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{3,4 \cdot 22,4 \cdot 100}{32 \cdot 1000 \cdot 0,971} = 0,24$$

Здесь 30 и 32 — молекулярные массы формальдегида и метанола.

Следовательно, общая степень превращения метана в продукты реакции

$$x_{\text{CH}_4} = x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{C}_n\text{H}_m} + x_{\text{CH}_2\text{O}} + x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 5,47\%$$

а неучтенные потери метана: $5,5 - 5,47 = 0,03\%$.

В пересчете на прореагировавший метан степень превращения его в целевые продукты составляет

$$x = (2,31 + 0,24) 100/5,5 = 46,4\%$$

а потери метана на образование побочных продуктов — 53,6% от общего количества прореагировавшего метана.

б. Определяем критическую скорость взвешивания по уравнению (VI. 29), в котором

$$\text{Ar} = \frac{gd^3(\rho_r - \rho_g)\rho_g}{\mu^2} = \frac{9,81(1,5 \cdot 10^{-3})^3(1200 - 1,215)1,215}{(1,835 \cdot 10^{-5})^2} = 141000$$

$$\text{Re}_{\text{взв}} = 141000/(1400 + 5,22 \sqrt{141000}) = 41,7$$

откуда

$$\omega_{\text{взв}} = \text{Re}_{\text{взв}} \mu_r / d \rho_r = 41,7 \cdot 1,835 \cdot 10^{-5} / (1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,215) = 0,42 \text{ м/с}$$

Принимаем $\omega_p = 2,5 \omega_{\text{взв}} = 1,05 \text{ м/с}$.

в. Определяем часовой расход газа:

$$V_r = \omega_p F = \frac{\omega_p \cdot 0,785 D^2 \cdot 273}{1023} = \frac{1,05 \cdot 0,785 \cdot 1 \cdot 273}{1023} = 0,228 \text{ м}^3/\text{с} = 800 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объем метана

$$v_{\text{CH}_4} = 800 \cdot 0,265 = 212 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Производительность реактора по формальдегиду

$$\Pi = 212 \cdot 30/0,971 = 6550 \text{ г/ч}$$

или в пересчете на продукт — 30% раствор формальдегида

$$\Pi = 6550 \cdot 100 / (30 \cdot 1000) = 21,8 \text{ л/ч}$$

Объем катализатора:

$$v_{\text{кат}} = V_{\text{г}} / V_{\text{об}} = 800 \cdot 1000 / 3000 = 266 \text{ л} = 0,266 \text{ м}^3$$

Высота слоя катализатора в покое:

$$H_0 = v_{\text{кат}} / F = 0,266 / 0,785 = 0,34 \text{ м}$$

Гидравлическое сопротивление слоя, согласно (VI. 42a),

$$\Delta P = \rho_{\text{в}} H_0 g = 1,2 \cdot 0,34 \cdot 9,81 \cdot 10^3 = 4000 \text{ Па}$$

Пример 16.* В реактор установки каталитического крекинга с движущимся слоем шарикового катализатора поступают параллельно потоки паров сырья и катализатора.

Известны следующие характеристики процесса: поток сырья $G_c = 13,5 \text{ кг/с}$ (48,6 т/ч); поток катализатора $G_{\text{кат}} = 27 \text{ кг/с}$ (97,2 т/ч); температуры поступающего сырья $T_{\text{с,нач}} = 748 \text{ К}$ и поступающего катализатора $T_{\text{кат,нач}} = 783 \text{ К}$; теплоемкости сырья $c_c = 3000 \text{ Вт} \cdot \text{с}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ и катализатора $c_{\text{кат}} = 1000 \text{ Вт} \cdot \text{с}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; диаметр зерен катализатора $d = 3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; порозность в реакционной зоне $\varepsilon = 0,5$; коэффициент теплоотдачи от зерен катализатора к парам сырья $\alpha = 465 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

Определить объем зоны интенсивного теплообмена $v_{\text{инт.т.}}$, на выходе из которой температуры потоков отличаются на 1°С от температуры теплового равновесия.

Решение. В данном случае можно пренебречь изменением масс, теплоемкостей и линейных скоростей по длине аппарата, так как зона интенсивного теплообмена обычно невелика. Поэтому уравнения теплового баланса можно решать независимо.

Изменение температуры по объему аппарата определяется уравнением теплового баланса. Так как обмен теплотой происходит между двумя фазами, уравнения должны быть записаны для каждой из фаз отдельно. Вид уравнений теплового баланса для элементарного объема dv аппарата дается соотношением**

$$dQ_1 = (dQ_2 - dQ_2') + (dQ_3 - dQ_3') - dQ_4 + dQ_5 \quad (\text{VI. 60})$$

где Q_1 — накопление теплоты в объеме; Q_2 — количество теплоты, поступающей в объем с конвекционным потоком; Q_2' — количество теплоты, уходящей из объема с конвекционным потоком; Q_3 — количество теплоты, поступающей в объем за счет теплопроводности; Q_3' — количество теплоты, уходящей из объема за счет теплопроводности; Q_4 — количество теплоты, уходящей из объема вследствие эндотермических физико-химических процессов; Q_5 — количество теплоты, поступающей в объем от внешнего теплоносителя.

В рассматриваемом случае для ориентировочного расчета уравнение (VI. 60) может быть упрощено. Допустим, что процесс установившийся ($dQ_1 = 0$);

* Жоров Ю. М. Расчеты и исследование химических процессов нефтепереработки. М., Химия, 1973, с. 86—88.

** В уравнении (VI. 60) Q — количество теплоты в единицу времени.

пренебрежем передачей теплоты вдоль слоя путем теплопроводности ($dQ_3 - dQ_3' = 0$) и теплотой физико-химических процессов ($dQ_4 = 0$). При этих допущениях уравнение (VI.60) примет вид:

$$dQ_5 = -(dQ_2 - dQ_2') \quad (\text{VI. 61})$$

Обычно для промышленных реакторов крекинга потери теплоты через стенку составляют не более 4% от общего расхода теплоты. Поэтому можно считать, что реактор адиабатический и dQ_5 — это теплота, передаваемая от нагретой внешней поверхности катализатора парам сырья в результате теплоотдачи. Тогда имеем

$$dQ_2 - dQ_2' = d(GT_{c_{\text{нач}}}c) d\tau \quad \text{и} \quad dQ_5 = \alpha F (T_{\text{вн}} - T) dv d\tau/v$$

где F — поверхность теплоотдачи, отвечающая поверхности зерен катализатора, м^2 ; $T_{\text{вн}}$ — температура внешнего потока.

Учитывая, что $G_{\text{кат}}c_{\text{кат}}$ и $G_c c_c$ практически постоянны, записываем уравнения теплового баланса:

$$\text{для катализатора} \quad dT_{\text{кат}}/dv = \alpha F (T_c - T_{\text{кат}})/(G_{\text{кат}}c_{\text{кат}}v) \quad (\text{VI. 62})$$

$$\text{для сырья} \quad dT_c/dv = \alpha F (T_{\text{кат}} - T_c)/(G_c c_c v) \quad (\text{VI. 63})$$

Определив $\alpha F(T_{\text{кат}} - T_c)/v$ из уравнения (VI.63) и подставив результат в (VI.62), найдем:

$$G_{\text{кат}}c_{\text{кат}} dT_{\text{кат}} = -G_c c_c dT_c \quad (\text{VI. 64})$$

Интегрируя уравнение (VI.64) для $T_{\text{кат}}$ в пределах от $T_{\text{кат}_{\text{нач}}}$ до $T_{\text{кат}}$ и для T_c от $T_{c_{\text{нач}}}$ до T_c , получим:

$$G_{\text{кат}}c_{\text{кат}} (T_{\text{кат}_{\text{нач}}} - T_{\text{кат}}) = G_c c_c (T_c - T_{c_{\text{нач}}}) \quad (\text{VI. 65})$$

Назовем температуру, которая устанавливается при тепловом равновесии обоих потоков, температурой теплового равновесия T_p ($T_{\text{кат}} = T_c = T_p$). Значение T_p найдем из уравнения:

$$T_p = (G_{\text{кат}}c_{\text{кат}}T_{\text{кат}_{\text{нач}}} + G_c T_{c_{\text{нач}}}c_c)/(G_{\text{кат}}c_{\text{кат}} + G_c c_c) \quad (\text{VI. 66})$$

Объем зоны интенсивного теплообмена $v_{\text{инт.т.}}$, на выходе из которой температура катализатора отличается на 1°C от T_p , можно определить, интегрируя уравнение (VI.62). Для этого выразим $T_c - T_{\text{кат}}$ через $T_{\text{кат}}$ по уравнению (VI.65):

$$T_c - T_{\text{кат}} = \frac{G_{\text{кат}}c_{\text{кат}}T_{\text{кат}_{\text{нач}}} + G_c T_c}{G_c c_c} - \frac{G_{\text{кат}}c_{\text{кат}} + G_c c_c}{G_c c_c} T_{\text{кат}} \quad (\text{VI. 67})$$

Подставим формулу (VI.67) в (VI.62) и проинтегрируем последнее уравнение для $T_{\text{кат}}$ в пределах от $T_{\text{кат}_{\text{нач}}}$ до $T_p + 1$

и для v от 0 до $v_{\text{инт.т.}}$:

$$v_{\text{инт.т.}} = \frac{1}{\alpha} \frac{1}{\frac{F}{v} \left(\frac{1}{G_c c_c} + \frac{1}{G_{\text{кат}}c_{\text{кат}}} \right)} \ln \frac{T_{c_{\text{нач}}} - T_{\text{кат}_{\text{нач}}}}{\frac{G_{\text{кат}}c_{\text{кат}}}{G_c c_c} (T_{\text{кат}_{\text{нач}}} - T_p - 1) - (T_{c_{\text{нач}}} - T_p - 1)} \quad (\text{VI. 68})$$

Внешнюю поверхность шариков в единице объема F/v найдем из соотношения [см. также уравнения (VI.57) и (VI.58)]:

$$F/v = 6(1 - \epsilon)/d = 6 \cdot 0,5/(3 \cdot 10^{-3}) = 10^3 \text{ м}^2/\text{м}^3$$

Из уравнения (VI.66) имеем:

$$T_p = (27,0 \cdot 1000 \cdot 783 + 13,5 \cdot 3000 \cdot 748) / (27,0 \cdot 1000 + 13,5 \cdot 3000) = 762 \text{ К}$$

Подставляя найденные значения в уравнение (VI.68), получим:

$$v_{\text{инт.т}} = \frac{1}{465 \cdot 10^3} \frac{1}{\frac{1}{13,5 \cdot 3000} + \frac{1}{27,0 \cdot 1000}} \times \\ \times \ln \frac{748 - 783}{\frac{27,0 \cdot 1000}{13,5 \cdot 3000} (783 - 762 - 1) - (748 - 762 - 1)} = 0,1 \text{ м}^3$$

Найденное значение $v_{\text{инт.т}}$ составляет менее 1% от общего объема реакционной зоны. Поэтому во всех расчетах реактора можно считать, что тепловое равновесие потоков катализатора и сырья устанавливается немедленно и T_p представляет собой температуру начала химического процесса.

Пример 17. [19, с. 265—278]*. Каталитическое окисление SO_2 в SO_3 должно производиться в четырехполочном реакторе со взвешенными слоями ванадиевого катализатора. Состав исходного газа [% (об.)]: SO_2 —11; O_2 —10; N_2 —79. Общая степень превращения $x = 0,97$. Принимается следующее распределение степени превращения по полкам реактора (слоям катализатора):

Слой	1	2	3	4
x	0,64	0,87	0,94	0,97

1. Построить оптимальную и равновесную кривые $x-T$, а также изотермы, отвечающие температурному режиму в каждом слое.

2. Определить константу скорости реакции и ориентировочно объем катализатора в первом и втором слоях по следующим дополнительным данным: скорость газовой смеси (расход газа) в условиях первого слоя $V_{r_1} = 31\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$; коэффициент запаса $\Phi_{z_1} = 1,1$ — для первого слоя, $\Phi_{z_2} = 1,2$ — для второго слоя.

3. Определить поверхность холодильников, погруженных во второй слой катализатора по следующим дополнительным данным.

По данным материального баланса на входе во второй слой расход компонентов газа V и их удельная теплоемкость c составляют:

	SO_2	O_2	N_2	SO_3
$V, \text{ м}^3/\text{с}$	0,35	0,57	7,03	0,63
$c, \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$	2,05	1,38	1,34	

Физические и гидродинамические параметры, характеризующие условия второго слоя: $Ag = 2,26 \cdot 10^4$ (значение критерия Архимеда определено аналогично примерам 14 и 15); диаметр частиц $d_{\text{ч}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; теплопроводность газа $\lambda_r = 6 \cdot 10^{-2} \text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$;

* Расчет дан в сокращенном и переработанном виде.

плотность газа $\rho_r = 3,74 \text{ кг/м}^3$; кинематический коэффициент вязкости $\nu_r = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$. Холодильник выполнен из стали, диаметр труб $d_{\text{тр}} = 35 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, толщина стенки $\delta_{\text{ст}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, теплопроводность $\lambda_{\text{ст}} = 46,4 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$. Температура воды: $t_{\text{нач}} = 15^\circ\text{C}$; $t_{\text{кон}} = 80^\circ\text{C}$. При средней температуре воды $(t_{\text{нач}} + t_{\text{кон}})/2 = 47,5^\circ\text{C}$: $\mu_{\text{в}} = 0,57 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, $\lambda_{\text{в}} = 6,45 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$. Скорость течения воды по трубам $w_{\text{хол}} = 0,4 \text{ м/с}$.

Решение. 1. Окисление SO_2 в SO_3 — обратимая экзотермическая реакция, для которой кривая зависимости $x-T$ (или $u-T$) имеет максимум (см. главу IV, рис. 3). Формула для расчета оптимальной температуры выводится из уравнения, определяющего максимум функции $x = f(T)$

$$\left(\frac{dx}{dT} \right)_{x=\text{const}} = 0$$

$$T_{\text{опт}} = T_p + \Delta T = T_p \left[1 + \frac{2,3RT_p}{mq_p} \lg \left(\frac{E + mq_p}{E} \right) \right] \quad (\text{VI. 69})$$

где T_p — равновесная температура, отвечающая заданной степени превращения x ; q_p — теплота реакции; E — энергия активации; m — порядок реакции по основному компоненту.

Расчет оптимальной температуры обратимой экзотермической реакции приведен также в главе IV (пример 11).

Для процесса каталитического окисления SO_2 с целью получения расчетной формулы $T_{\text{опт}}$ уравнение (VI. 69) комбинируют с температурной зависимостью константы равновесия

$$\lg K_p = \lg K_p + q_p/(2,3T_p)$$

а также с формулой, где K_p выражена через начальные концентрации SO_2 и O_2 [C_{SO_2} и C_{O_2} , % (об.)] и степень превращения x . При $P = 10^5 \text{ Па}$:

$$\lg K_p = \lg \left\{ x / \left[(1-x) \sqrt{C_{\text{O}_2} - 0,5C_{\text{SO}_2}x} / 100 - 0,5C_{\text{SO}_2}x \right] \right\} \quad (\text{VI. 70})$$

Преобразованное уравнение для расчета $T_{\text{опт}}$:

$$T_{\text{опт}} = \frac{q_p/(2,3P)}{\left[\lg \frac{x}{(1-x) \sqrt{\frac{C_{\text{O}_2} - 0,5C_{\text{SO}_2}x}{100 - 0,5C_{\text{SO}_2}x}}} - \lg K_p + \frac{1}{m} \lg \frac{E + mq_p}{E} \right]} \quad (\text{VI. 71})$$

В уравнении (VI. 71) $q_p/2,3P = 4905$ и $\lg K_p = -4,64$; для ванадиевых катализаторов $E = 87900 \text{ кДж/кмоль}$ и $m=2$. Подставив эти величины, получаем:

$$T_{\text{опт}} = \frac{4905}{\lg \frac{x}{(1-x) \sqrt{\frac{C_{\text{O}_2} - 0,5C_{\text{SO}_2}x}{100 - 0,5C_{\text{SO}_2}x}}} + 4,937}$$

Для первого слоя:

$$T_{\text{опт1}} = \frac{4905}{\lg \frac{0,64}{(1-0,64) \frac{10 - 0,5 \cdot 11 \cdot 0,64}{100 - 0,5 \cdot 11 \cdot 0,64}} + 4,937} = 850 \text{ K}$$

Аналогично рассчитываем оптимальную температуру для последующих слоев. Определяем равновесную степень превращения по формуле (V. 37):

$$x_p = K_p / \left[K_p + \sqrt{\frac{100 - 0,5C_{\text{SO}_2}x_p}{P(C_{\text{O}_2} - 0,5C_{\text{SO}_2}x_p)}} \right]$$

Константу равновесия реакции для 660—800 К находим по уравнению (V. 34):

$$\lg K_p = 4905/T - 4,6455$$

Для первого слоя

$$\lg K_p = 4905/850 - 4,6455 = 1,13; \quad K_p = 13,5$$

Тогда

$$x_p = 13,5 / \left(13,5 + \sqrt{\frac{100 - 0,5 \cdot 11x_p}{10 - 0,5 \cdot 11x_p}} \right)$$

Методом подбора находим $x_p = 0,775$. Таким же путем определяем x_p для последующих слоев. Результаты расчетов:

Слой	1	2	3	4
x	0,64	0,87	0,94	0,97
x_p	0,775	0,928	0,968	0,984
K_p	13,5	55	126	276
$T_{\text{опт}}, \text{К}$	850	770	730	695
$t_{\text{опт}}, \text{°C}$	577	497	457	422

По этим данным строим график $x-t$ (рис. 20).

Определение оптимальных температур и равновесных степеней превращения можно выполнить на ЭВМ по следующему алгоритму:

I. Задать исходные данные.

II. Изменяя i от 1 до 4:

- вычислить $T_{\text{опт}}[i]$;
- вычислить $K_p[i]$, соответствующую $T_{\text{опт}}[i]$;
- задать начальное приближение для равновесной степени превращения i -го слоя $x_{pн}$;
- вычислить конечное значение равновесной степени превращения

$$x_{pк} = \frac{13,5}{13,5 + \sqrt{\frac{100 - 5,5x_{pн}}{10 - 5,5x_{pн}}}}$$

д) сравнить $x_{pк} - x_{pн}$ с α (где α — заданная точность расчета равновесной степени превращения) и если $(x_{pк} - x_{pн}) > \alpha$, $x_{pн} \neq x_{pк}$, то выполнить позиции «г» и «д» алгоритма; если $(x_{pк} - x_{pн}) \leq \alpha$, тогда выполнить позицию «е» алгоритма:

е) $x_p[i] = x_{pк}$.

III. Получить печать найденных значений массивов x , $T_{\text{опт}}$, x_p , K_p и вычертить кривую оптимальных температур.

2. Определяем константу скорости реакции k по преобразованной формуле (VI. 27), пользуясь известным значением константы скорости этой реакции: при $T = 793 \text{ К}$ $k = 5,45$. При $E = 87900 \text{ кДж/кмоль}$:

$$k = 5,45e^{(87900/8,31)(1/793 - 1/850)} = 13,7$$

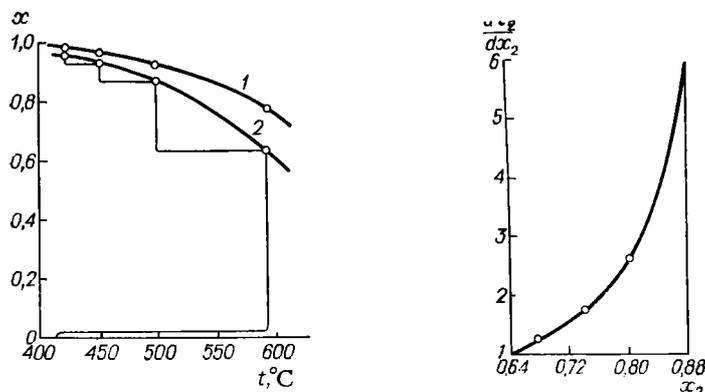


Рис. 20. Диаграмма $x - t$ для окисления SO_2 в SO_3 в четырехполочном реакторе: 1 — равновесная кривая $x_p = f(t)$; 2 — оптимальная кривая $x = f(t_{\text{опт}})$.

Рис. 21. График для определения времени контактирования во втором слое катализатора (к примеру 17).

При расчете времени контакта газа с катализатором в первом слое τ_1 воспользуемся приближенной формулой Борескова

$$\tau = \frac{C_{\text{SO}_2} x}{k \left(\frac{x_p - x}{x} \right)^{0,8} \left(C_{\text{O}_2} - \frac{C_{\text{SO}_2} x}{2} \right) \beta} \quad (\text{VI. 72})$$

где β — коэффициент, учитывающий изменение концентрации SO_2 в результате уменьшения объема реакционной смеси

$$\beta = 1 / \left(1 - \frac{C_{\text{SO}_2} x}{200} \right)$$

Предполагая для первого слоя режим полного смешения, определяем:

$$\tau_1 = \frac{11 \cdot 0,64}{13,7 \left(\frac{0,775 - 0,64}{0,64} \right)^{0,8} \left(10 - \frac{11 \cdot 0,64}{2} \right) \left(1/1 - \frac{11 \cdot 0,64}{200} \right)} = 0,27 \text{ с}$$

Объем катализатора на первой полке:

$$v_{\text{кат}_1} = 31\,000 \cdot 0,27 \cdot 850 \cdot 1,1 / (3600 \cdot 273) = 7,9 \text{ м}^3$$

Во втором и последующих слоях катализатора гидродинамический режим промежуточный, приближающийся к режиму вытеснения. Расчет времени контакта газа с катализатором производят по кинетическому уравнению, характеризующему фильтрующий слой, в которое вводят поправочный коэффициент η на снижение скорости процесса (движущей силы ΔC) в результате перемешивания и проскока газа.

Уравнение Борескова для фильтрующего слоя ванадиевого катализатора (V.35) применимо для расчета второго слоя:

$$u = \frac{dx}{d\tau} = \frac{k}{2C_{SO_2}} \left(\frac{x_p - x}{x} \right)^{0,8} (2C_{O_2} - C_{SO_2}x)$$

Для условий второго слоя:

$$\tau_2 = \eta \frac{2C_{SO_2}}{k_2} \int_{0,64}^{0,87} \left(\frac{x_2}{x_p - x_2} \right)^{0,8} \frac{dx_2}{2C_{O_2} - C_{SO_2}x_2}$$

Значение η находим по эмпирической формуле

$$\eta = 1 / \left[1 - \left(\frac{x_i - x_{i-1}}{1 - x_i} \right)^5 \right] \quad (\text{VI. 73})$$

где x_i — степень превращения в данном слое; x_{i-1} — степень превращения в предыдущем слое.

Аналогично приведенному в главе V примеру 1 определяем τ_2 методом графического интегрирования, производя расчеты по уравнению

$$\frac{1}{u_2} = \frac{d\tau_2}{dx_2} = \frac{2 \cdot 11}{3,5} \left(\frac{0,87}{0,928 - 0,87} \right)^{0,8} \frac{1}{2 \cdot 10 - 11 \cdot 0,87} = 1,12$$

поскольку при 770 К $k=3,5 \text{ с}^{-1}$ и

$$\eta_2 = 1 / \left[1 - \left(\frac{0,87 - 0,64}{1 - 0,64} \right)^5 \right] = 1,12$$

Результаты расчета для произвольно принятых значений x_2 :

x_2	0,64	0,69	0,74	0,79	0,84	0,87
$\frac{dx_2}{d\tau_2}$	1,09	1,33	1,76	2,5	4	5,9

Строим график зависимости $\frac{d\tau_2}{dx_2}$ от x_2 (рис. 21) и определяем фиктивное время контактирования во втором слое: $\tau_2=0,545 \text{ с}$. Отсюда

$$v_{\text{кат}\tau_2} = 1,2 \cdot 31000 \cdot 0,545 \cdot 770 / (3600 \cdot 273) = 15,7 \text{ м}^3$$

Аналогично рассчитываем время контактирования и объем катализатора для последующих слоев.

3. Расчет холодильника, погруженного во взвешенный слой катализатора, производим для второго слоя, так как в первом слое оптимальная температура поддерживается в результате уменьшения количества теплоты входящего газа, температура которого может быть значительно ниже температуры зажигания катализатора (благодаря быстрому выравниванию температур в кипящем слое).

Количество теплоты, которое необходимо отвести из слоя с помощью холодильника, $Q_{\text{хол}}$ определяем из уравнения теплового

баланса второго слоя:

$$Q_1 + Q_p = Q_2 + Q_n + Q_{хол}$$

Находим Q_1 на входе во второй слой:

$$\begin{aligned} Q_1 &= \sum V_1 c_1 T_{опт1} = (V_{SO_2} c_{SO_2} - V_{O_2} c_{O_2} + V_{N_2} c_{N_2}) T_{опт} = \\ &= (0,35 \cdot 2,05 + 0,57 \cdot 1,38 + 7,03 \cdot 1,34) 850 = 11\,120 \text{ кДж/с} \end{aligned}$$

Оптимальную температуру каждого слоя и распределение степени превращения x по слоям находим по данным, приведенным выше. Тепловой эффект q_2 реакции окисления SO_2 во втором слое определяем по эмпирической формуле:

$$\begin{aligned} q_2 &= 101\,430 - 9,25 T_{опт2} = 101\,430 - 9,25 \cdot 770 = 94\,310 \text{ кДж/моль} \\ Q_{p2} &= q_2 \frac{V_{SO_2} (x_2 - x_1)}{22,4} = \frac{0,35 (0,87 - 0,64)}{22,4} 94\,310 = 950 \text{ кДж/с} \end{aligned}$$

Потери теплоты Q_n в каждом из слоев определяем по приближенной эмпирической формуле (VI.74), полагая из практических данных, что на каждый слой катализатора в реакторе приходится наружной площади поверхности теплоизоляции $S_{из} = 50 \text{ м}^2$; температура теплоизоляции $t_{из} = 50^\circ\text{C}$; температура окружающего воздуха $t_{возд} = 15^\circ\text{C}$:

$$Q_n = S_{из} \alpha_{из} (t_{из} - t_{возд}) \quad (\text{VI.74})$$

Коэффициент теплоотдачи поверхности реактора находим по эмпирической формуле:

$$\alpha_{из} = 9,74 + 0,07 (t_{из} - t_{возд}) = 12,2 \text{ Дж/(с} \cdot \text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C)}$$

Тогда:

$$Q_n = 50 \cdot 12,2 \cdot 35 = 21\,000 \text{ Дж/с} = 21 \text{ кДж/с}$$

Q_2 второго слоя определяем аналогично Q_1 :

$$Q_2 = \sum V_2 c_2 T_2 = 10\,220 \text{ кДж/с}$$

Количество отводимой теплоты:

$$Q_{хол} = 11\,120 + 950 - 10\,220 - 21 = 1829 \text{ кДж/с}$$

Поверхность $F_{хол}$ холодильников во втором слое определяем по формуле (VI.35):

$$F_{хол} = Q_{хол} / (k_{T_2} \Delta T_2)$$

Коэффициент теплопередачи определяем по формуле (VI.38). Расчет $\alpha_{вzv}$ — коэффициента теплоотдачи от взвешенного слоя к поверхности холодильника — производят по формуле (VI.39) для режима высокой турбулентности, т. е.

$$\begin{aligned} Nu_2 &= 0,86 (2,26 \cdot 10^4)^{0,2} = 6,36 \\ \alpha_{вzv} &= Nu_{\max} \lambda_{\Gamma} / d_{кат} = 6,36 \cdot 6,0 \cdot 10^{-2} / (1,5 \cdot 10^{-3}) = 224 \text{ Дж/(с} \cdot \text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

Коэффициент теплоотдачи $\alpha_{\text{хол}}$ от стенки к охлаждающей воде определяем по формуле (VI. 75):

$$\text{Nu}_{\text{хол}} = \alpha_{\text{хол}} d_{\text{тр}} / \lambda_{\text{хол}} = 0,021 \text{Re}_{\text{хол}}^{0,8} \text{Pr}^{0,43} \quad (\text{VI. 75})$$

$$\text{Re}_{\text{хол}} = w_{\text{хол}} d_{\text{тр}} \rho_{\text{в}} / \mu_{\text{в}} = 0,4 \cdot 35 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3 / (0,57 \cdot 10^{-3}) = 24,6 \cdot 10^3$$

Тогда

$$\text{Nu}_{\text{хол}} = 0,021 (24,6 \cdot 10^3)^{0,8} \cdot 3,74^{0,43} = 123 \quad \text{и} \quad \alpha_{\text{хол}} = 2230 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot ^\circ\text{C})$$

Общий коэффициент теплопередачи:

$$k_{\text{T}_2} = 1 / \left(\frac{1}{254} + \frac{0,0025}{46,4} + \frac{1}{2230} \right) = 224 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot ^\circ\text{C})$$

Поверхность холодильников, погруженных во второй слой:

$$F_{\text{хол}} = Q_{\text{хол}} / (k_{\text{T}_2} \Delta t_2) = 1829 \cdot 10^3 / (224 \cdot 449,5) = 18,1 \text{ м}^2$$

Здесь $\Delta t = t_{\text{опт}_2} - t_{\text{ср. в}} = 497 - 47,5 = 449,5 ^\circ\text{C}$.

Аналогичными расчетами определяют поверхность холодильников в последующих слоях.

Пример 18 [19, с. 293—311] *. Выполнить ориентировочный расчет колонны синтеза аммиака по следующим исходным данным. Синтез аммиака производится в полочном реакторе (колонне) со взвешенными слоями железного мелкопористого катализатора, промотированного добавками Al_2O_3 , K_2O , CaO , SiO_2 . Выбранный катализатор устойчиво эксплуатируется в следующих пределах рабочих температур: $t_{\text{макс}} = 540 ^\circ\text{C}$, $t_{\text{мин}} = 475 ^\circ\text{C}$. Плотность частиц катализатора $\rho_{\text{T}} = 3500 \text{ кг}/\text{м}^3$. Для проведения синтеза при температурном режиме, близком к оптимальному, число полок (слоев катализатора) принято $i = 5$.

Фракционный состав катализатора с учетом исследования гидродинамики процесса выбран следующий (d — диаметр частиц):

Первый и второй слой	$d_1 = d_2 = 1,5 \text{ мм}$
Третий и четвертый слой	$d_3 = d_4 = 2,0 \text{ >}$
Пятый слой	$d_5 = 2,5 \text{ >}$

Колонна синтеза работает под давлением 30 МПа с вторичной конденсацией аммиака. Соотношение $\text{H}_2 : \text{N}_2$ в исходной азотоводородной смеси близко к стехиометрическому. Содержание инертных примесей ($\text{CH}_4 + \text{Ar}$) в газе $S_{\text{ин}} = 0,96\%$ (об.). Динамический коэффициент вязкости газовой смеси при 30 МПа $\mu_{\text{T}} \approx 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Данные материального баланса колонны синтеза для этих исходных условий приведены без расчета ** в следующей таблице:

* Расчет приведен в сокращенном и переработанном виде.

** Материальные расчеты процесса синтеза аммиака см. в главе II.

	Компоненты газовой смеси	Состав, % (об.)	Объемный расход газа, V_r , м ³ /с	
На входе в первый слой	{	NH ₃	4,00	0,93
		H ₂	71,28	16,73
		N ₂	23,76	5,55
		CH ₄ + Ar	0,96	0,22
Итого:		100,0	23,45	
На выходе из первого слоя и на входе во второй слой	{	NH ₃	10,50	2,32
		H ₂	66,40	14,67
		N ₂	22,12	4,89
		CH ₄ + Ar	0,98	0,22
Итого:		100,0	22,10	
На выходе из второго слоя и на входе в третий	{	NH ₃	13,50	2,90
		H ₂	64,10	13,76
		N ₂	21,38	4,61
		CH ₄ + Ar	1,02	0,22
Итого:		100,0	21,50	
На выходе из третьего слоя и на входе в четвертый	{	NH ₃	16,50	3,46
		H ₂	61,84	12,96
		N ₂	20,61	4,32
		CH ₄ + Ar	1,05	0,22
Итого:		100,0	20,96	
На выходе из четвертого слоя и на входе в пятый	{	NH ₃	19,50	3,98
		H ₂	59,57	12,19
		N ₂	19,85	4,06
		CH ₄ + Ar	1,08	0,22
Итого:		100,0	20,45	
На выходе из пятого слоя (из реактора)	{	NH ₃	22,50	4,50
		H ₂	57,30	11,41
		N ₂	19,10	3,80
		CH ₄ + Ar	1,10	0,22
Итого:		100,0	19,93	

а. Определить содержание аммиака в равновесной газовой смеси в выбранном интервале температур, построить равновесную кривую и кривую оптимальных температур.

б. Определить критические скорости взвешивания, рабочие скорости газа и площадь сечения катализаторной коробки реактора.

в. Рассчитать константы скорости реакции и определить высоту слоев и общий объем катализатора, загружаемого в реак-

тор; определить гидравлическое сопротивление слоев катализатора.

Решение. а. Константа равновесия реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + q$ может быть рассчитана по эмпирическому уравнению изохоры Ларсона и Доджа [см. главу II, уравнение (II.7)], в котором дана температурная зависимость K_p и учтено влияние высокого давления:

$$\lg \sqrt{K_p} = \lg \sqrt{p_{N_2} p_{H_2}^3 / p_{NH_3}^2} =$$

$$= -\frac{2074,8}{T} + 2,4943 \lg T + \beta T - 1,8564 \cdot 10^{-7} T^2 - 2,206$$

При $P = 30$ МПа $\beta = 1,256 \cdot 10^{-4}$.

Значения K_p , рассчитанные по уравнению (II.7) для диапазона давлений 10–100 МПа, приведены выше (см. главу II, табл. 1).

Содержание аммиака в равновесной газовой смеси (для стехиометрической исходной азотоводородной смеси) можно определить с помощью константы равновесия по уравнению, выведенному на основе объемных соотношений компонентов в конечном газе:

$$x_p = 1 + \frac{1,54}{\sqrt{K_p P}} - \sqrt{\left(1 + \frac{1,54}{\sqrt{K_p P}}\right)^2 - 1} \quad (\text{VI.76})$$

Значения x_p , рассчитанные по уравнению (VI.76) для выбранного диапазона температур, следующие*:

$t, ^\circ\text{C}$	450	475	500	527	550
x_p , доли единицы	0,358	0,315	0,264	0,21	0,198

Расчет оптимальных температур для заданных условий (промотированный железный катализатор; $P = 30$ МПа) можно производить с помощью эмпирической зависимости

$$x = 27 - 0,18 (T_{\text{опт}} - 450) \quad (\text{VI.77})$$

или

$$T_{\text{опт}} = 873 - 5,55x \quad (\text{VI.78})$$

Значения практического выхода аммиака x , отвечающие содержанию аммиака в газе после каждой полки реактора, приведены в исходных данных (таблица материального баланса).

Значения $T_{\text{опт}}$, определенные по формуле (VI.78), а также другие данные, требуемые для построения равновесной кривой и кривой оптимальных температур, следующие:

Слой	1	2	3	4	5
x_p , доли единицы	0,196	0,218	0,25	0,282	0,315
x , доли единицы	0,105	0,135	0,165	0,195	0,225
$t_{\text{опт}}, ^\circ\text{C}$	541	525	507	491	475

На основании этих данных строим график распределения температур и выходов аммиака по полкам реактора (рис. 22).

* Эти величины (как и K_p) можно найти в справочной литературе и специальных монографиях.

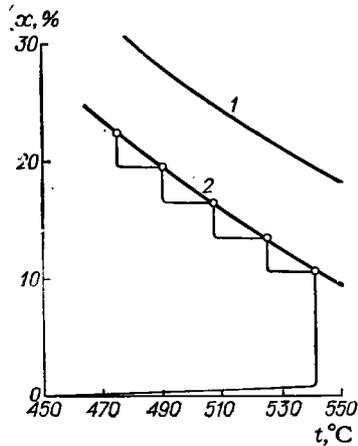


Рис. 22. Диаграмма $x-t$ для синтеза аммиака в пяти-полочном реакторе:
1 — равновесная кривая; 2 — оптимальная кривая.

б. Для определения рабочей скорости газовых потоков w_p находим критические скорости взвешивания $w_{взв}$ и уноса частиц катализатора $w_{ун}$ по формулам (VI.20) и (VI.33).

Согласно исходным данным, вязкость газа $\mu_r = 3,0 \cdot 10^{-5}$ Па·с. Плотность газа определяем по правилу аддитивности:

$$\rho_r = (\rho_{H_2} p_{H_2} + \rho_{N_2} p_{N_2} + x \rho_{NH_3} + \rho_{ин} p_{ин}) T_0 P / (T P_0) \quad (VI.79)$$

При расчете по формуле (VI.79) принимается состав газа на выходе из каждого слоя, причем плотность инертных примесей полагается равной плотности метана. Для первого слоя:

$$\rho_{r1} = (0,664 \cdot 0,0895 + 0,221 \cdot 1,25 + 0,105 \cdot 0,76 + 0,0098 \cdot 1,15) 273 \cdot 300 / 814 \cdot 1 = 42,6 \text{ кг/м}^3$$

$$Ar_1 = g d^3 \rho_{r1} (\rho_T - \rho_{r1}) / \mu_r^2 = 9,8 (1,5 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 42,6 (3500 - 42,6) / (3,0 \cdot 10^{-5})^2 = 55 \cdot 10^5$$

$$Re_{взв1} = 55 \cdot 10^5 / (1400 + 5,22 \sqrt{55 \cdot 10^5}) = 405 \text{ и } w_{взв1} = Re_{взв1} \mu_r / (d_1 \rho_{r1}) = 0,19 \text{ м/с}$$

Определяем $Ar_{мин}$, принимая $d_{мин} = 0,5$ мм:

$$Ar_{мин} = 9,8 (0,5 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 42,6 (3500 - 42,6) / (3,0 \cdot 10^{-5})^2 = 2 \cdot 10^5$$

$$Re_{ун} = 2 \cdot 10^5 / (18 + 0,6 \sqrt{2 \cdot 10^5}) = 690 \text{ и}$$

$$w_{ун} = 690 \cdot 3,0 \cdot 10^{-5} / (0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 42,6) = 0,97 \text{ м/с}$$

Аналогичными расчетами устанавливаем гидродинамические параметры пятого слоя, поскольку при выборе рабочей скорости газового потока w_r ориентируются на условия последнего слоя, принимая значение w_{r5} близким к $w_{взв5}$; на нижележащих полках рабочая скорость газа выше вследствие более высокого объемного расхода газа V_r . Этот фактор, а также загрузка нижних полок катализатором с меньшими размерами частиц гарантирует полное взвешивание слоев на этих полках.

Для пятого слоя $\rho_{r5} = 51,3$ кг/м³; $Ar_5 = 224 \cdot 10^5$; $Re_{взв5} = 590$ и $w_{взв5} = 0,22$ м/с. Принимаем для пятого слоя минимальное число взвешивания $W = 1,18$. Этот прием приближает режим в пятом слое к идеальному вытеснению из-за уменьшения осевого перемешивания и проскока газа в виде пузырей, т. е. увеличивает выход аммиака.

Рабочая скорость газа $w_{p_5} = 1,18 \cdot 0,22 = 0,26$ м/с. На основании этих данных определяем поперечный размер катализаторной коробки. Площадь ее сечения

$$s_{\text{кат. к}} = V_{p_5} / w_{p_5}$$

где V_{p_5} — расход газа на пятой полке в рабочих условиях, м³/с

$$V_{p_5} = V_{p_1} T_5 / (T_0 P) = 19,93 \cdot 748 / (273 \cdot 300) = 0,182 \text{ м}^3/\text{с}$$

Тогда

$$s_{\text{кат. к}} = 0,182 / 0,26 = 0,705 \text{ м}^2$$

Внутренний диаметр катализаторной коробки:

$$D_{\text{кат. к}} = 1,13 \sqrt{s_{\text{кат. к}}} = 0,95 \text{ м}$$

Принимаем внутренний диаметр колонны синтеза $D = 1$ м.

в. Для расчета константы скорости синтеза аммиака на промотированном железном катализаторе можно применить уравнение Аррениуса (IV. 27), приведенное к виду:

$$k = 3,485 \cdot 10^{19} \beta \frac{1}{T} \exp [-E/(RT)] \quad (\text{VI. 80})$$

Здесь β — безразмерный коэффициент пересчета к рабочим условиям. При $P = 3 \cdot 10^7$ Па и $t = 470\text{--}550^\circ\text{C}$ $\beta \approx 0,8$. Энергия активации для промышленного железного катализатора $E = 170$ кДж/моль. Для оптимальных температур, определенных ранее, константа скорости синтеза, рассчитанная по уравнению (VI. 80), имеет следующие значения:

$T_{\text{опт}}, \text{K}$	814	798	780	764	748
$k \cdot 10^{-4}$	24,2	16,1	8,4	4,6	2,96

Скорость синтеза аммиака на железном катализаторе в условиях, не слишком далеких от равновесия, определяют по уравнению Темкина и Пыжова (IV. 35).

Для практических расчетов преобразуют уравнение (IV. 35) к более удобной форме. Для этого выражают содержание компонентов в исходном и равновесном газе через степень превращения и общее давление, элиминируя тем самым величину u_2 , а также выражают время контакта τ газа с катализатором с помощью величин среднemasсовой скорости газа, его плотности и поперечного размера реактора.

В расчетном кинетическом уравнении учитывают содержание в газе инертных примесей. В преобразованном виде уравнение Темкина—Пыжова имеет вид:

$$u = \frac{dx}{dH_0} = \frac{k p_{\Gamma}}{(1 - C_{\text{ин}})^{1,5} P^{0,5} G_{\Gamma}} \left[\frac{x_p^2}{(1 - b x_p)^4} - \frac{x^2}{(1 - b x)^4} \right] \frac{(1 - b x)^{2,5}}{x} (1 + x)^3 \quad (\text{VI. 81})$$

Здесь H_0 — высота неподвижного слоя катализатора, обеспечивающая требуемое время контакта газа с катализатором, м; $C_{\text{ин}}$ —

содержание инертных примесей в исходном газе, доли единицы; $b = (1 + C_{ин}) / (1 - C_{ин})$; G_r — среднemasсовая скорость газа, кг/(м²·ч):

$$G_r = 3600 V_r \rho_r / s_{кат.к} \quad (VI.82)$$

Дифференциальное уравнение (VI.81) характеризует кинетику синтеза аммиака при режиме идеального вытеснения. По данным практики можно полагать, что на первых четырех полках колонны синтеза со взвешенными слоями катализатора гидродинамические условия близки к полному смешению. Для определения высоты слоя катализатора при режиме смешения уравнение (VI.81) с учетом соотношения (VI.82) преобразуется к виду:

$$H_0 = \frac{3600 \Delta x V_r P^{0,5}}{k s_{кат.к}} \frac{x(1 - C_{ин})^{1,5}}{(1 - bx)^{2,5} (1 + x)^3} \frac{1}{\left[\frac{x_p^2}{(1 - bx_p)^4} - \frac{x^2}{(1 - bx)^4} \right]} \quad (VI.83)$$

В этом уравнении $\Delta x = x_i - x_{i-1}$, где x_i — содержание NH₃ в газе после i -го слоя. Для первого слоя катализатора: $x_1 = 0,105$; $x_{p1} = 0,196$; $\Delta x_1 = 0,105 - 0,04 = 0,065$; $C_{ин1} = 0,01$; $b_1 = 1,01/0,99 = 1,02$; $k_1 = 24,2 \cdot 10^4$; $V_{r1} = 22,1$ м³/с. Подставив эти величины в уравнение (VI.83), получим:

$$H_{01} = \frac{3600 \cdot 0,065 \cdot 22,1 \cdot 300^{0,5}}{24,2 \cdot 10^4 \cdot 0,705} \frac{0,105 (1 - 0,01)^{1,5}}{(1 - 1,02 \cdot 0,105)^{2,5} (1 + 0,105)^3} \times \\ \times \frac{1}{\left[\frac{0,196^2}{(1 - 1,02 \cdot 0,196)^4} - \frac{0,105^2}{(1 - 1,02 \cdot 0,105)^4} \right]} \approx 0,69 \text{ м}$$

Таким же образом рассчитывают значения H_0 для второго, третьего и четвертого слоев: $H_{02} = 0,47$ м; $H_{03} = 0,82$ м и $H_{04} = 1,03$ м. Для пятого слоя ввиду относительно малого числа взвешивания (см. выше) принимаем гидродинамический режим близким к идеальному вытеснению и определяем H_0 путем графического интегрирования уравнения (VI.81), приведенного к виду:

$$\frac{dH_{05}}{dx} = \frac{3600 V_r P^{0,5}}{k s_{кат.к}} \frac{x(1 - C_{ин})^{1,5}}{(1 - bx)^{2,5} (1 + x)^3} \frac{1}{\left[\frac{x_p^2}{(1 - bx_p)^4} - \frac{x^2}{(1 - bx)^4} \right]} \quad (VI.84)$$

Принимая x равным 0,195; 0,205; 0,215 и 0,225, определяем для каждого из них значение $\frac{dH_{05}}{dx}$. Результаты расчетов по уравнению (VI.84) следующие:

x	0,195	0,205	0,215	0,225
$\frac{dH_{05}}{dx}$	31	34	37,6	42,3

Рис. 23. График для определения высоты пятого слоя катализатора (к примеру 18).

Строим график зависимости dH_{0_5}/dx от x (рис. 23) и определяем высоту пятого слоя по площади, ограниченной кривой, осью абсцисс и перпендикулярами к ней в точках, отвечающих x_4 (0,195) и x_5 (0,225). $H_{0_5} = 1,05$ м.

Для расчета объема катализатора на полках, который должен обеспечить заданную степень превращения, необходимо ввести поправочный коэффициент c , учитывающий потери катализатора в результате истираемости и снижение его активности вследствие отравления. Объем катализатора в каждом слое определяется по формуле:

$$v_{\text{кат}} = cH_0s_{\text{кат. к}} \quad (\text{VI. 85})$$

Выбор коэффициентов запаса производится с учетом повышенной истираемости и отравляемости катализатора в первых двух слоях, для которых принимается наиболее высокий коэффициент запаса. Результаты расчета следующие:

Слой	1	2	3	4	5
c	1,35	1,35	1,1	1,1	1,2
$v_{\text{кат. м}^3}$	0,66	0,45	0,71	0,89	0,94

Суммарный объем катализатора, загружаемого в реактор, составляет 3,65 м³.

Гидравлическое сопротивление слоев катализатора определяем по уравнению (VI. 42)

$$\Delta P_{\text{сл}} = g\rho_{\text{T}}H(1 - \epsilon)$$

где $H = cH_0$.

Принимая порозность слоя $\epsilon = 0,4$, находим сопротивление первого слоя:

$$\Delta P_{\text{сл}_1} = 9,8 \cdot 3500 \cdot 1,35 \cdot 0,69 (1 - 0,4) = 19\,200 \text{ Па}$$

Аналогично находим сопротивление последующих слоев: $\Delta P_{\text{сл}_2} = 13\,100$ Па; $\Delta P_{\text{сл}_3} = 20\,800$ Па; $\Delta P_{\text{сл}_4} = 26\,000$ Па; $\Delta P_{\text{сл}_5} = 27\,400$ Па. Суммарное сопротивление всех слоев реактора:

$$\Delta P = \sum \Delta P_{\text{сл}} = \frac{v_{\text{кат}}\rho_{\text{T}}(1 - \epsilon)}{s_{\text{кат. к}}} = 0,1 \text{ МПа}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определить объем катализатора (для окисления SO_2 в SO_3), если время контакта газа с катализатором $\tau = 0,55$ с. Порозность слоя $\epsilon = 0,364$. Температура в реакционной зоне 550°C . Расход газа $V_{\text{T}} = 10\,300$ м³/ч.

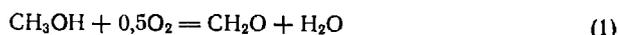
2. Определить объемную скорость газа в реакторе окисления SO_2 , если линейная скорость газа $w_{\text{T}} = 0,8$ м/с. Диаметр реактора $D = 3$ м. Высота слоя катализатора $H_0 = 300$ мм. Температура в реакторе 500°C .

3. Определить повышение температуры при окислении SO_2 , если степень окисления $x = 0,01$; в исходном газе содержится 5% (об.) SO_2 . Теплота реакции (кДж/кмоль): $q_p = 102\,500 - 9,26 T$. Теплоемкости компонентов исходного газа [кДж/(м³·°C)]: $c_{\text{O}_2} = 1,4$; $c_{\text{N}_2} = 1,33$; $c_{\text{SO}_2} = 2,03$.

4. Определить производительность [кг/(ч·л)] катализатора синтеза аммиака, если расход азотоводородной смеси 20 000 м³/ч, содержание аммиака в газе после реактора 20% (об.), объем катализатора в реакторе 1,5 м³.

5. Определить производительность [кг/(ч·м³)] катализатора синтеза аммиака при следующих условиях: концентрация NH_3 на выходе из реактора 26,5% (об.), на входе — 2,7% (об.). Объемная скорость газа 45 000 ч⁻¹.

6. Определить производительность реактора для каталитического окисления метанола в формальдегид во взвешенном слое катализатора (Ag на пемзе) при следующих условиях: содержание метанола в исходной спирто-воздушной смеси 35%. При окислении метанола предполагаются две реакции:



Степень превращения CH_3OH в CH_2O $x = 70\%$, причем на реакцию (1) расходуется 75% превращенного CH_3OH , а на реакцию (2) — 25%. Температура в реакторе $t = 600^\circ\text{C}$. Диаметр зерен катализатора $d = 2,5$ мм. Его плотность $\rho_t = 10\,680$ кг/м³. Плотность газа в рабочих условиях $\rho_r = 4,12$ кг/м³. Кинематический коэффициент вязкости газа $\nu_r = 8,07 \cdot 10^{-5}$ м²/с. Продукт — раствор формальдегида в воде (формалин) концентрацией $C = 40\%$ (масс.).

7. Каталитическая реакция $A \rightarrow R$ происходит в опытном реакторе идеального вытеснения, в котором находится 10 см³ катализатора. Расход реагента A 20 л/ч. Давление $P = 2,5 \cdot 10^5$ Па. Температура $t = 125^\circ\text{C}$. Через реактор пропускают смесь, которая включает продукт, образующийся из вещества A .

Результаты опытов см. пример 8 главы VI.

Определить: а) порядок реакции и б) объем реактора, необходимый для достижения степени превращения $x = 0,35$.

8. Каталитическую реакцию $A \rightarrow R$ изучают в опытном реакторе идеального вытеснения, применяя различные количества катализатора. Расход реагента A 20 л/ч, температура $t = 117^\circ\text{C}$, давление $P = 3 \cdot 10^5$ Па. Концентрация реагента A на выходе из реактора $C_{A_{\text{кон}}}$ для различных опытов следующая:

Объем катализатора, см ³	20	40	30	120	160
$C_{A_{\text{кон}}}$, моль/л	0,074	0,06	0,044	0,035	0,029

Определить объем реактора, обеспечивающий $x = 0,35$ при расходе реагента A 2000 моль/ч и указанных P и t .

9. В одноступенчатом реакторе идеального вытеснения с фильтрующим слоем ванадиевого катализатора осуществляется каталитическое окисление SO_2 в SO_3 . Производительность реактора 75 т серной кислоты (моногидрата) в сутки. Исходный газ содержит [% (об.)]: SO_2 — 11; O_2 — 10; N_2 — 79. Заданная степень окисления $x = 0,75$. Температура 570 °C. Линейная скорость газа в рабочих условиях $w = 1$ м/с; $x_p = 0,78$.

Определить: а) время контакта газа с катализатором τ и объем катализатора $V_{\text{кат}}$, необходимые для обеспечения заданной степени окисления; б) диаметр реактора и высоту слоя катализатора H ; в) для тех же условий определить время контакта τ при режиме, близком к полному смешению (кипящий слой).

10. Исследуется кинетика реакции $3\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ на никелевом катализаторе. Кинетическое уравнение, характеризующее начальную скорость реакции: $u = 1,1 p_{\text{CO}} (p_{\text{H}_2})^{0,5} / (1 + 1,5 p_{\text{H}_2})$. Заданная степень превращения, для которой справедливо приведенное кинетическое уравнение $x = 0,3$. Насыпная плотность катализатора $\rho_{\text{кат}} = 480$ кг/м³.

Определить объем реактора для превращения 4,536 кмоль/ч CO , присутствующего в эквимолекулярной смеси метана и водорода.

МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

ВВЕДЕНИЕ

Большинство промышленных химико-технологических процессов относится к гетерогенным. Огромное разнообразие гетерогенных процессов затрудняет их классификацию. Принято некаталитические гетерогенные процессы делить по фазовому состоянию реагентов на процессы в системах Г—Ж, Ж—Т, Г—Т и т. п.

Механизм гетерогенных процессов сложнее гомогенных, так как взаимодействию реагентов, находящихся в разных фазах, предшествует их доставка к поверхности раздела фаз и массообмен между фазами. Гетерогенный процесс представляет собой совокупность взаимосвязанных физико-химических явлений и химических реакций. Для количественной характеристики сложного технологического процесса в ряде случаев допустимо расчленение его на отдельные стадии и анализ каждой из них. Такой анализ позволяет, например, установить, в какой области — диффузионной или кинетической — идет процесс, и при расчете пренебречь той стадией, которая оказывает малое влияние, если только скорости диффузии и химических реакций не соизмеримы.

Подвод реагирующих компонентов в зону реакции и отвод полученных продуктов совершается *молекулярной диффузией* или *конвекцией*. При очень сильном перемешивании реагирующих веществ конвективный перенос называют также *турбулентной диффузией*. В двух- или многофазных системах подвод реагирующих компонентов может совершаться *абсорбцией*, *адсорбцией* или *десорбцией* газов, *конденсацией* паров, *плавлением* твердых веществ или *растворением* их, *испарением* жидкости или *возгонкой* твердых веществ. *Межфазный переход* — это сложный диффузионный процесс.

Важными технологическими показателями промышленных процессов служат *равновесный выход продукта*, определяемый равновесием при данных условиях, и *фактический выход продукта* (к. п. д.), определяемый как равновесием, так и скоростью процесса.

Равновесные концентрации компонентов в соприкасающихся фазах определяются *законом распределения вещества*, который устанавливает постоянное соотношение между равновесными концентрациями вещества в двух фазах системы при определенной температуре. Постоянство соотношения не нарушается при изменении начальной концентрации компонента или общего давления в системе. Существует несколько формулировок закона распределения для разных фазовых систем; так, частные случаи закона распределения для равновесий в системе Г—Ж известны под названием законов *Генри* и *Рауля*.

Для процессов абсорбции и десорбции равновесие между газами и их растворами в жидкости выражается *законом Генри*

$$p^* = \psi C_{\text{ж}}^* \quad (\text{VII. 1})$$

где p^* — равновесное парциальное давление поглощаемого компонента в газе, Па; $C_{\text{ж}}^*$ — равновесная концентрация компонента в жидкости, мол. доли; ψ — коэффициент Генри, выраженный в единицах давления.

При расчете абсорбционного (или десорбционного) равновесия чаще выражают состав жидкости и газа в относительных молярных концентрациях и пользуются зависимостью

$$C_{\text{г}}' = \psi C_{\text{ж}}' \quad (\text{VII. 2})$$

где $C_{\text{г}}'$ — концентрация газа при равновесии, кмоль на кмоль инертного газа

$$C_{\text{г}}' = C_{\text{г}}^*/(1 - C_{\text{г}}^*) \quad (\text{VII. 3})$$

$C_{\text{ж}}'$ — концентрация жидкости при равновесии, кмоль на кмоль растворителя

$$C_{\text{ж}}' = C_{\text{ж}}^*/(1 - C_{\text{ж}}^*) \quad (\text{VII. 4})$$

$C_{\text{г}}^*$ — равновесная концентрация компонента в газе, мол. доли.

Коэффициент распределения ψ здесь — безразмерная величина, используемая в расчетах как критерий подобия:

$$\psi = C_{\text{г}}'/C_{\text{ж}}' \quad (\text{VII. 5})$$

Зависимость растворимости от температуры описывается термодинамическим уравнением:

$$\lg(\psi_1/\psi_2) = -\Delta H(1/T_1 - 1/T_2)/(2,3R) \quad (\text{VII. 6})$$

В ограниченном интервале температур теплота растворения ΔH — величина постоянная. Методы расчета растворимости с учетом современной теории растворов изложены в литературе [25, с. 656].

Для хемосорбционных процессов, когда, например, растворенный газ реагирует с жидкостью, равновесие определяется с использованием константы химической реакции. Так, в простейшем случае, если в жидкой фазе идет обратимая реакция между абсорбируемым компонентом А и активным веществом поглотителя В с образованием продукта D ($A + B \rightleftharpoons D$) и если система следует закону Генри (при небольших концентрациях раствора), то константа фазового равновесия ψ' определяется по формуле

$$\psi' = \psi/(1 + K_p C_{\text{в}}) \quad (\text{VII. 7})$$

где $C_{\text{в}}$ — концентрация активного вещества поглотителя.

Если при абсорбции газа А раствором хемосорбента В протекает реакция $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, то константа равновесия

K_p равна

$$K_p = \frac{(cX_{\text{хим}}/a)^{c/a} (dX_{\text{хим}}/a)^{d/a}}{(N_A - X_{\text{хим}})(N_B - bX_{\text{хим}}/a)^{b/a}} \quad (\text{VII. 8})$$

где N_A и N_B — число молей веществ А и В до реакции; $X_{\text{хим}}$ — число молей газа А, прореагировавшего с хемосорбентом В при равновесии.

Величина $N_A - X_{\text{хим}} = X_{\text{физ}}$, где $X_{\text{физ}}$ — количество газа, содержащегося в растворителе вследствие физической абсорбции. В наиболее простом случае (когда общее количество растворенного вещества $X \rightarrow 0$) $X_{\text{физ}} = p_A^*/\psi$, где ψ — коэффициент Генри, зависящий от P , T и состава растворителя. В более сложном случае учитывают коэффициент $\psi_{\text{физ}}$, зависящий еще и от концентрации растворенного вещества А. Обычно $X_{\text{физ}} < X_{\text{хим}}$, поэтому $X_{\text{хим}} \approx X$. В этом случае

$$p_A^* = \frac{\psi_{\text{физ}} (c/a)^{c/a} (d/a)^{d/a} X^{(c+d)/a}}{K_p (N_B - dX/a)^{b/a}} \quad (\text{VII. 9})$$

Равновесие в системах Г—Ж, Ж—Т и Ж—Ж основано на правиле фаз

$$C = K + \Pi - \Phi \quad (\text{VII. 10})$$

(где C — число степеней свободы или вариантность системы; K — число независимых химических компонентов в системе; Π — число внешних параметров, влияющих на равновесие фаз; Φ — число фаз) и выражается при помощи диаграмм фазового состояния, определяющих зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от ее состава или внешних условий. Анализ таких диаграмм описан в литературе, он позволяет определить равновесный выход продукта и условия максимального приближения реального производственного процесса к равновесию.

Адсорбционное равновесие (система Г—Т) характеризуется уравнением изотермы адсорбции:

$$G_a = f(p)$$

Одной из простейших изотерм адсорбции является изотерма Лэнгмюра

$$G_a = AVp/(1 + Ap) \quad (\text{VII. 11})$$

где A , B — константы, зависящие от свойств поглотителя и поглощаемого вещества; G_a — масса вещества, поглощаемого массовой (объемной) единицей адсорбента; p — парциальное давление адсорбируемого газа.

В общем виде уравнение изотермы адсорбции можно представить так:

$$G_a = A_1 e^{-B_1 W} + A_2 e^{-B_2 W} \quad (\text{VII. 12})$$

где

$$W = T^2 \lg^2 (p_{\text{нас}}/p)/\beta_a^2; \quad \beta_a = v_2/v_1$$

A_1, A_2, B_1, B_2 — константы, характеризующие адсорбент и адсорбтив; β_a — коэффициент аффинности; v_1, v_2 — мольные объемы стандартного и исследуемого вещества (в жидком состоянии), $\text{м}^3/\text{кмоль}$; $p_{\text{нас}}$ — давление насыщенного пара поглощаемого компонента.

Изотерма адсорбции одного пара для температуры T_2 может быть вычислена по известной изотерме другого пара стандартного вещества при температуре T_1 . При этом абсциссы соответствующих изотерм подчиняются зависимости:

$$\ln p_2 = \ln p_{\text{нас}_2} - \beta_a T_1 \ln (p_{\text{нас}_1}/p_1)/T_2 \quad (\text{VII. 13})$$

где p_1, p_2 — парциальные давления стандартного и исследуемого веществ, Па; $p_{\text{нас}_1}$ — давление насыщенного пара стандартного вещества при абсолютной температуре T_1 , Па; $p_{\text{нас}_2}$ — давление насыщенного пара исследуемого вещества при абсолютной температуре T_2 , Па.

Значения ординат для неизвестной изотермы G_2 определяются через известные значения G_1 по формуле:

$$G_2 = G_1/\beta_a \quad (\text{VII. 14})$$

Если такое построение осуществляется по известной изотерме адсорбции бензола при $T_1 = 293$ К, то уравнения (VII. 13) и (VII. 14) принимают вид:

$$\begin{aligned} \ln p_2 &= \ln p_{\text{нас}_2} - \beta_a \cdot 293 \ln (75/p_1)/T_2; \\ G_2 &= G_1 \cdot 0,089/v_2 \end{aligned}$$

Основной технологический показатель — фактический выход продукта или к. п. д. аппарата — определяется как отношение фактической массы переработанного компонента G_f к равновесной G_p , т. е. показывает степень приближения к равновесию:

$$x_f = \eta = G_f/G_p \quad (\text{VII. 15})$$

Расчетные формулы для определения выхода продукта в гетерогенных процессах осложнены наличием нескольких фаз. Пользуясь законом сохранения массы, расчет степени превращения обычно ведут только по одной фазе, чаще всего передающей. Например, степень превращения (степень извлечения) при адсорбции или абсорбции рассчитывают по формуле

$$x = (G_{\text{нач}_r} - G_{\text{кон}_r})/G_{\text{нач}_r} \quad (\text{VII. 16})$$

где $G_{\text{нач}_r}, G_{\text{кон}_r}$ — масса передаваемого компонента в газе, поступающем в аппарат и выходящем из него. Можно определить x по формуле

$$x = (C_{\text{нач}_r} - C_{\text{кон}_r}\beta)/C_{\text{нач}_r} \quad (\text{VII. 17})$$

где $C_{\text{нач}_r}$ и $C_{\text{кон}_r}$ — концентрации (объемные или массовые) передаваемого вещества; β — коэффициент, учитывающий изменение объема газа в результате сорбции (см. пример 7).

Фактический выход (к. п. д.) определяется следующим образом. В общем виде можно записать (при абсорбции):

$$x_{\phi} = \eta_{аб} = (C_{начг} - C_{конг}) / (C_{начг} - C_{г}^*) \quad (\text{VII. 18})$$

где $C_{г}^*$ — концентрация передаваемого компонента в газе, равновесная со средней концентрацией его в жидкости.

Например, для некоторых случаев

$$C_{г}^* = (C_{начг}^* + C_{конг}^*) / 2 \quad (\text{VII. 19})$$

где $C_{начг}^*$ и $C_{конг}^*$ — концентрации передаваемого компонента в газе, равновесные с содержанием его в жидкости до и после аппарата.

Уравнение (VII.18) и аналогичные ему выражения к. п. д. (например, в единицах концентрации жидкой фазы) выводят из материального баланса процесса. К. п. д. десорбции рассчитывают обычно в единицах концентрации жидкой фазы:

$$\eta_{д} = (C_{начж} - C_{конж}) / (C_{ж}^* - C_{конж}) \quad (\text{VII. 20})$$

Определение равновесных концентраций $C_{г}^*$ и $C_{ж}^*$ представляет собой задачу, решаемую по-разному для конкретных гетерогенных систем и реакторов для них.

Расчеты к. п. д. связаны с равновесными соотношениями, хотя эта величина определяется в основном кинетикой процесса, так как фактическое количество поглощаемого или выделяемого компонента зависит от скорости массопередачи и обычно меньше равновесного.

При расчете и моделировании гетерогенных процессов степень приближения к равновесию характеризуется критерием равновесности Pa

$$Pa = 1/(1 - \eta) \quad \text{или} \quad Pa = \ln [1/(1 - \eta)] \quad (\text{VII. 21})$$

Фактический выход продукта зависит от множества факторов — как химических, влияющих на скорость химических реакций, так и физических и гидродинамических, влияющих на скорость массопередачи.

Вид общего кинетического уравнения зависит от области — кинетической, диффузионной или переходной, — в которой идет процесс, т. е. от соотношения констант скоростей его диффузионных и химических стадий. В общем виде скорость гетерогенного процесса при идеальном вытеснении и неполном перемешивании выражается уравнением:

$$u = \frac{dG}{d\tau} = k \Delta CF \quad (\text{VII. 22})$$

При режимах, близких к полному смешению, уравнение (VII. 22) имеет вид:

$$u = G/\tau = k \Delta CF \quad (\text{VII. 23})$$

Общие кинетические уравнения (VII. 22) и (VII. 23) в каждом конкретном случае принимают определенный, иногда сложный, вид в соответствии с характером движущей силы ΔC , способами выражения поверхности контакта фаз F , факторами, влияющими на коэффициент скорости процесса k . Эти уравнения служат основой расчета реакторов и массообменных аппаратов. Для этого необходимо в первую очередь знать численное значение коэффициента скорости процесса k — наиболее характерного показателя эффективности работы аппаратов. Основная сложность разнотемпературного влияния многих независимых переменных на скорость процесса учитывается именно параметром k .

Для гетерогенных процессов (для двухфазной системы) в общем случае

$$k = f(k_1, k_2, k_{\text{поб}}, \dots, D_1, D_2, D'_1, D'_2, \dots, \omega_1, \omega_2, \dots, \sigma, \nu_1, \nu_2, \rho_1, \rho_2, \dots, \Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \dots) \quad (\text{VII. 24})$$

где $k_1, k_2, k_{\text{поб}}$ — константы скоростей прямой, обратной и побочных реакций; D_1, D_2, D'_1, D'_2 — коэффициенты диффузии реагентов и продуктов реакции; ω_1, ω_2 — линейные скорости потоков; σ — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела фаз; ν_1, ν_2 — кинематические коэффициенты вязкости фаз; ρ_1, ρ_2 — плотности реагентов; $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ — геометрические характеристики аппарата или его основных частей.

Эта сложная зависимость, как правило, может быть упрощена в результате исключения ряда факторов для процессов в диффузионной или кинетической области.

Кинетику процессов с участием жидких и газообразных реагентов можно рассмотреть на примерах абсорбции (десорбции). Чаще всего общую скорость этих процессов и размеры реакторов определяют физические диффузионные стадии. Для диффузионной области кинетические уравнения в наиболее общем виде можно представить следующим образом:

$$\text{для абсорбции} \quad u = k_r F (p - p^*) \quad (\text{VII. 25})$$

$$\text{для десорбции} \quad u = k_{\text{ж}} F (C_{\text{ж}}^* - C_{\text{ж}}) \quad (\text{VII. 26})$$

где $C_{\text{ж}}$ — концентрация растворенного газа в жидкости, мол. доли; k_r и $k_{\text{ж}}$ — коэффициенты массопередачи, выраженные соответственно в единицах парциального давления или концентрации жидкой фазы.

При моделировании абсорбционно-десорбционных процессов расчетные уравнения, как правило, имеют критериальную форму, причем за определяемую величину обычно принимается величина коэффициента массопередачи, например

$$\text{Nu}' = f(\text{Re}, \text{Ga}, \text{Pr}', \Gamma) \quad (\text{VII. 27})$$

где $\text{Nu}' = k_m l / D$ — диффузионный критерий Нуссельта; $\text{Re} = \omega l / \nu$ — гидродинамический критерий Рейнольдса; $\text{Ga} = g l^3 / \nu^2$ — критерий Галилея; $\text{Pr}' = \nu / D$ — диффузионный критерий Пранд-

тля; k_m — коэффициент массопередачи; l — характерный линейный размер; D — коэффициент диффузии; ω — линейная скорость потока; ν — кинематический коэффициент вязкости; Γ — симплекс геометрического подобия, характеризующий данный реактор.

В зависимости от аппаратурных и технологических условий уравнение (VII.27) приобретает тот или иной конкретный вид. Так, массообмен между поверхностью отдельного пузырька, капли или частицы и окружающей средой, движущейся с относительной скоростью ω_0 , описывается уравнением:

$$\text{Nu}' = A \text{Re}^m (\text{Pr}')^n \quad (\text{VII. 28})$$

Когда поверхность раздела инертна, $A \approx 0,6$, $m \approx 1/2$ и $n \approx 1/3$; для свободно движущейся поверхности раздела $A = 1,1$; $m \approx 1/2$ и $n \approx 1/2$. При повышении турбулентности системы m увеличивается, а n снижается.

Для труб с орошаемыми стенками:

$$\text{Nu}' = 0,023 \text{Re}^{0,81} \text{Pr}^{0,44} \quad (\text{VII. 29})$$

При массопередаче в турбулентном режиме лучше пользоваться критерием контакта Ma (Маргулиса):

$$\text{Ma} = k/\omega \quad (\text{VI. 30})$$

Величина критерия контакта характеризует скорость растворения газов в жидкостях. Так, при турбулентном режиме абсорбции можно принять, что хорошая растворимость газов определяется $\text{Ma} > 1$, а плохая — $\text{Ma} < 0,1$. Газы, соответствующие $0,1 < \text{Ma} < 1$, можно отнести к среднерастворимым в данных жидкостях.

Для массопередачи при пенном режиме критериальное уравнение имеет вид:

$$\text{Ma} = A \text{Re}^m (\text{Pr}')^n H_{\text{уд}}^p \Gamma^r \quad (\text{VII. 31})$$

где $H_{\text{уд}} = H_{\text{п}}/h_0$ — удельная высота пенного слоя; $H_{\text{п}}$ — высота слоя пены; $\Gamma = h_0/d_3$ — симплекс геометрического подобия; d_3 — эквивалентный диаметр аппарата; h_0 — высота исходного слоя жидкости.

Для абсорбции при перекрестном направлении потоков жидкости и газа:

$$\eta = 2k_{a6}/(2\omega_r + k_{a6}) \quad (\text{VII 32})$$

При количественном выражении хемосорбционных процессов обычно вводят поправки к величине движущей силы или коэффициента массопередачи, которые характеризуют равновесие и скорость реакции в жидкой фазе. Можно представить, например, равновесное парциальное давление компонента при хемосорбции как

$$p^* = \alpha/[K\psi(1 - \alpha)] \quad (\text{VII. 33})$$

где K — константа равновесия химической реакции в жидкой фазе; α — степень насыщения абсорбента поглощаемым компонентом.

В этом случае:

$$u = k_{a6}F \{p - \alpha/[K\psi(1 - \alpha)]\} \quad (\text{VII. 34})$$

Более точное выражение скорости, в котором $k_{аб}$ не зависит от концентраций газовой и жидкой фаз, можно получить при опытным определении движущей силы как

$$\Delta C = p - p_i^* \quad (\text{VII. 35})$$

где p_i^* — равновесное давление поглощаемого компонента на границе раздела фаз при данных условиях.

Изменение скорости хемосорбции по сравнению с физической абсорбцией может быть учтено и другим способом — по увеличению коэффициента массопередачи в жидкой фазе при условии, что движущая сила эквивалентна движущей силе физической абсорбции. Тогда

$$u = k_{ж} \kappa F \Delta C \quad (\text{VII. 36})$$

где κ — коэффициент ускорения абсорбции в жидкой фазе в результате реакции.

Коэффициент κ является функцией многих параметров и выражается различно в зависимости от принятой модели хемосорбционного процесса. В общем случае

$$\kappa = f(k_1, k_2, \tau_0, p, p_i^*, C, D_1, D_2, \dots) \quad (\text{VII. 37})$$

где τ_0 — период обновления (время контакта жидкости с газом от одного обновления ее поверхности до другого).

Сравнение показывает, что значения κ , рассчитанные на базе различных моделей, отличаются незначительно. Некоторые значения κ приведены на рис. 24 и 25. Если в жидкой фазе протекает

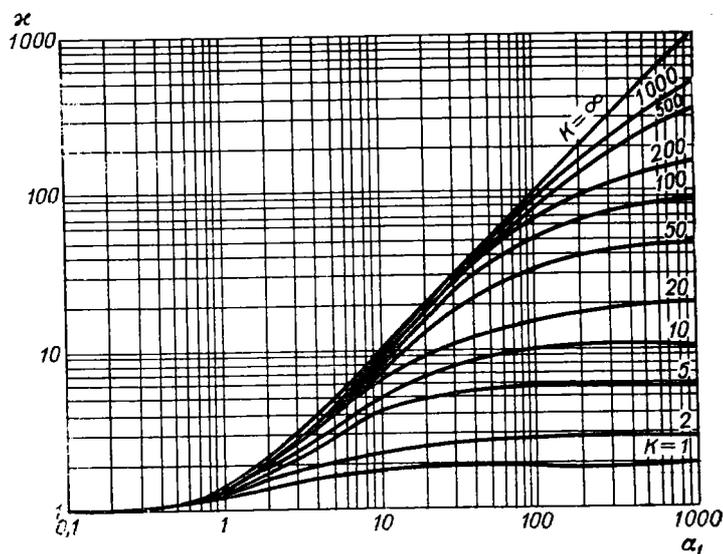


Рис. 24. Коэффициенты ускорения абсорбции κ при реакциях первого порядка в зависимости от констант равновесия K и параметра α_1 (см. текст).

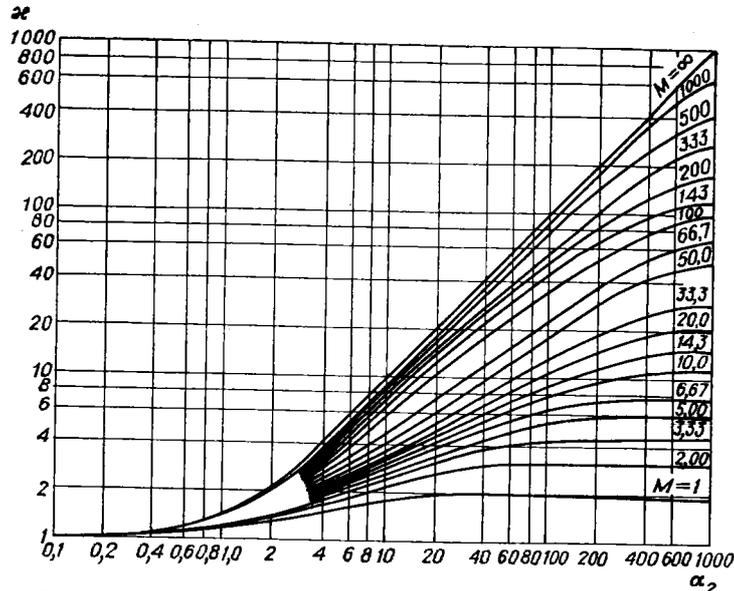


Рис. 25. Коэффициенты ускорения абсорбции α_2 при реакции второго порядка в зависимости от параметров M и α_2 (см. текст).

обратимая реакция первого порядка $A \rightleftharpoons B$, то для определения α в расчетах можно пользоваться данными рис. 24.

На оси абсцисс рис. 24 отложены значения параметра

$$\alpha_1 = \sqrt{D_A k_1 / k_{ж}} \quad (\text{VII. 38a})$$

где k_1 — константа скорости реакции первого порядка, $1/\text{с}$; $k_{ж}$ — коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при физической абсорбции, $\text{м}^2/\text{с}$; D_A — коэффициент диффузии абсорбируемого газа, $\text{м}^2/\text{с}$.

При значении константы равновесия $K = 0$ коэффициент α равен единице, что соответствует случаю физической абсорбции. Случай $K = \infty$ соответствует необратимой реакции.

Данные для необратимой реакции второго порядка между компонентами A и B приведены на рис. 25 в зависимости от параметров α_2 и M . Здесь на оси абсцисс отложены значения

$$\alpha_2 = \sqrt{D_A k_2 C_{B_{ж}} / k_{ж}} \quad (\text{VII. 38б})$$

где k_2 — константа скорости реакции второго порядка, $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$; $C_{B_{ж}}$ — концентрация несвязанной активной части поглотителя в основной массе жидкости, $\text{кмоль}/\text{м}^3$.

Значения M определяем по формуле

$$M = C_{B_{ж}} D_B / (\beta C_{A_p} D_A) \quad (\text{VII. 39})$$

где C_{A_p} — концентрация компонента A у границы раздела фаз; β — число киломолей B , расходуемых по реакции на 1 кмоль A .

На рис. 25 можно выделить три крайних области, в которых решение упрощается:

1) область малых значений параметра α_2 (примерно $\alpha_2 < 0,5$), где $\kappa \approx 1$, т. е. влияние реакции на абсорбцию незначительно и процесс соответствует физической абсорбции;

2) область больших значений параметра α_2 по сравнению с M (примерно $\alpha_2 > 5M$). В этой области κ не зависит от α_2 и равно $M + 1$ (случай быстрой реакции);

3) область больших значений параметра M по сравнению с α_2 (примерно $M < 5\alpha_2$). В этой области при $\alpha_2 > 2$ значения κ не зависят от M , причем $\kappa = \alpha_2$.

Величина межфазной поверхности F отвечает поверхности более тяжелой фазы (жидкости) и иногда определяется экспериментально. При высокой турбулизации, когда определение F затруднено, пользуются при расчетах фиктивной (условной) поверхностью (площадь сечения аппарата, полок, поверхность насадки и т. п.) или объемом (реакционный объем, объем жидкости и т. п.). В ряде случаев условную F определяют, пользуясь кинетическим уравнением, характерным для данного режима.

Скорость растворения (система Ж—Т) уменьшается по мере повышения концентрации растворенного вещества C в жидкой фазе согласно кинетическому уравнению физического растворения:

$$u = kF (C_{\text{нач}} - C) \quad (\text{VII. 40})$$

В этом уравнении k — коэффициент скорости физического растворения, зависящий от скоростей диффузии и разрушения кристаллической решетки, который иногда выражают следующим образом

$$k = D_{\text{ж}}/\delta \quad (\text{VII. 41})$$

где $D_{\text{ж}}$ — коэффициент диффузии растворенного вещества; δ — условная толщина пограничного диффузионного слоя.

Критериальные зависимости для выражения скорости физического растворения имеют вид:

$$\text{Nu}' = f(\text{Re}, \text{Pr}', \text{Ar}) \quad (\text{VII. 42})$$

Так, критериальное уравнение для скорости растворения взвешенных кристаллов соли в условиях вынужденной конвекции ($\text{Re} = \text{const}$) записывается следующим образом

$$k_{\text{м}}l/D = A \{(\nu/D) (gl^3/\nu^2) [(\rho_{\text{т}} - \rho_{\text{ж}})/\rho_{\text{ж}}]\}^{1/3} \quad (\text{VII. 43})$$

где A — постоянный коэффициент.

Для реакторов с мешалками коэффициент массопередачи $k_{\text{м}}$ можно определить из уравнения

$$k_{\text{м}}d_{\text{м}}/D = A (\nu/D)^{-0,5} B (nd_{\text{м}}^2/\nu) \quad (\text{VII. 44})$$

где $d_{\text{м}}$ — диаметр круга, описываемого лопастью мешалки при вращении, м; A и B — коэффициенты, характеризующие тип ме-

шалки (например, для пропеллерной мешалки $A = 0,13$, $B = 0,58$); n — частота вращения мешалки, с^{-1} .

Скорость химического растворения можно выражать при помощи уравнения (VII.40). В этом случае влияние химических и физико-химических параметров учитывают значением k . В литературе приведены для конкретных процессов и более сложные кинетические уравнения.

РАСЧЕТЫ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ И РЕАКТОРОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ Ж—Г

Пример 1. Определить, какой объем кислорода из воздуха будет растворен в 100 кг воды при 18°C под давлением 1 МПа.

Решение. По закону Генри мольная доля газа в растворе

$$N_r = \psi p \quad (\text{VII. 45})$$

Коэффициент ψ с повышением температуры, как правило, уменьшается; он зависит также от природы газа и растворителя. Значения ψ для некоторых газов приведены на рис. 26. При нормальных условиях коэффициент ψ выражает мольную долю газа в растворе ($\psi = N_r$).

По рис. 26 находим, что $\psi = 26 \cdot 10^{-6}$ для кислорода при 18°C . Парциальное давление кислорода в воздухе при давлении 1 МПа составит: $0,21 \cdot 1 = 0,21$ МПа. Мольная доля кислорода в растворе

$$N_{\text{O}_2} = 26 \cdot 10^{-6} \cdot 10 \cdot 0,21 = 54,6 \cdot 10^{-6}$$

т. е. в 1 кмоль воды растворено $54,6 \cdot 10^{-6}$ кмоль кислорода. Следовательно, в 100 кг воды растворено

$$100 \cdot 54,6 \cdot 10^{-6} / 18 \text{ кмоль или } 100 \cdot 54,6 \cdot 10^{-6} \cdot 22,4 / 18 = 6,71 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \text{ O}_2$$

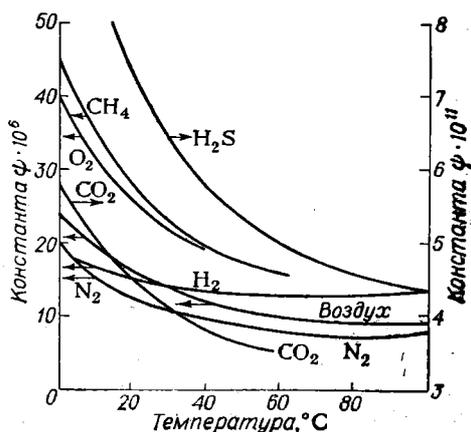
Пример 2. Жидкость, состоящая из смеси 30% бензола, 45% толуола и 25% *о*-ксилола, нагрета до 100°C . Найти равновесный состав пара над жидкостью, если известно, что при этой температуре давление паров чистого бензола составляет $1,78 \times 10^5$ Па, толуола, $0,75 \cdot 10^5$ Па и *о*-ксилола $0,29 \cdot 10^5$ Па.

Решение. По закону Рауля

$$p_A = N_{A_i} p_0 \quad (\text{VII. 46})$$

где p_A — парциальное давление компонента А в парах; N_{A_i} — мольная доля этого компонента в растворе; p_0 — парциальное давление пара чистого компонента А.

Рис. 26. Зависимость константы растворимости некоторых газов в воде от температуры.



Расчет ведем на 100 кг раствора:

	кмоль	мол. доля	% (мол.)
Бензол	$30/78 = 0,384$	$0,384/1,11 = 0,346$	34,6
Толуол	$45/92 = 0,490$	$0,490/1,11 = 0,441$	44,1
Ксильол	$25/106 = 0,236$	$0,236/1,11 = 0,213$	21,3
Итого:	1,110	1,000	100

Парциальное давление (Па) каждого компонента в паровой фазе по уравнению (VII. 46) составляет:

$$p_{\text{бенз}} = 0,346 \cdot 1,78 \cdot 10^5 = 0,618 \cdot 10^5; \quad p_{\text{тол}} = 0,441 \cdot 0,75 \cdot 10^5 = 0,33 \cdot 10^5$$

$$p_{\text{ксиль}} = 0,213 \cdot 0,29 \cdot 10^5 = 0,059 \cdot 10^5; \quad p = 1,007 \text{ (при } 100^\circ\text{C)}$$

Паровая фаза содержит (%):

$$\begin{aligned} \text{бензол} & 0,618 \cdot 10^5 \cdot 100 / (1,007 \cdot 10^5) = 61,3 \\ \text{толуол} & 0,33 \cdot 10^5 \cdot 100 / (1,007 \cdot 10^5) = 32,8 \\ \text{o-ксильол} & 0,059 \cdot 10^5 \cdot 100 / (1,007 \cdot 10^5) = 5,9 \end{aligned}$$

Пример 3. При 20°C давление паров воды равно 2340 Па. Подсчитать, какое давление пара будет над водой, содержащей 15% (масс.) глицерина.

Решение. Согласно закону Рауля

$$(p_0 - p)/p_0 = n/(n_{\text{раст}} + n) \quad (\text{VII. 47})$$

где p_0 — парциальное давление пара чистого растворителя; p — парциальное давление пара растворителя над раствором данной концентрации; n — число молей растворенного вещества в данном растворе; $n_{\text{раст}}$ — число молей растворителя в растворе.

Молекулярная масса воды равна 18,0, глицерина — 92,0, т. е. мольная доля глицерина в растворе составит:

$$\frac{n_{\text{гл}}}{n_{\text{вод}} + n_{\text{гл}}} = \frac{0,15/92}{0,85/18 + 0,15/92} = 0,0332$$

По уравнению (VII. 47) получаем:

$$(p_0 - p)/p_0 = 0,0332 \quad \text{или} \quad (2340 - p)/2340 = 0,0332$$

Определяем давление пара над 15% раствором глицерина при 20°C :

$$p = 2340 - 0,0332 \cdot 2340 = 2262 \text{ Па}$$

Пример 4. Давление пара чистого этанола (p_0) при 20°C равно 5925 Па, а метанола 11860 Па. Рассчитать процентный состав (по массе) паров этанола и метанола над их смесью, состоящей из равного количества (по массе) того и другого вещества.

Решение. Возьмем смесь из 1 г C_2H_5OH и 1 г CH_3OH . Произведем следующие подсчеты:

	C_2H_5OH	CH_3OH
Количество	1	1
Молекулярная масса M	46	32
Число молей в жидкой смеси	$1/46$	$1/32$
Мольная доля в смеси	0,410	0,590
$N_i = \frac{1/M_i}{1/M_1 + 1/M_2}$		
Парциальное давление (Па) над жидкостью	$0,410 \cdot 5925 = 2430$	$0,590 \cdot 11860 = 7000$
$p_i = N_i p_0$		
Мольная доля в паровой фазе $N'_i = \frac{p_i}{\sum p_i}$	$\frac{2430}{2430 + 7000} = 0,258$	$\frac{7000}{2430 + 7000} = 0,742$

Эти расчеты показывают, что паровая фаза содержит 25,8% (мол.) C_2H_5OH и 74,2% (мол.) CH_3OH . Выразим этот результат в процентах по массе. Для этого обозначим через g_1 массу этанола в 100 г паров. Тогда масса пара метанола в том же количестве паров составит: $g_2 = 100 - g_1$. В пересчете на мольные доли:

$$\frac{g_1}{46} \text{ моль или } N'_1 = \frac{g_1/46}{(g_1/46) + (100 - g_1)/32} \text{ мол. доли } C_2H_5OH$$

$$\frac{g_2}{32} \text{ моль или } N'_2 = \frac{(100 - g_1)/32}{(g_1/46) + (100 - g_1)/32} \text{ мол. доли } CH_3OH$$

Приравняв эти количества к полученным выше числовым значениям N'_1 и N'_2 , имеем;

$$\frac{g_1/46}{(g_1/46) + (100 - g_1)/32} = 0,258 \quad \text{или} \quad \frac{(100 - g_1)/32}{(g_1/46) + (100 - g_1)/32} = 0,742$$

Решив любое из этих уравнений, получим: $g_1 = 33,3\%$ C_2H_5OH и $g_2 = 100 - g_1 = 66,7\%$ CH_3OH .

Пример 5. Рассчитать движущую силу процесса взаимодействия аммиака с водой при проведении его в аппарате с движением фаз: а) при прямотоке; б) при противотоке; в) при полном перемешивании жидкости. В процессе абсорбции, проводимой при давлении 0,1 МПа и 27°C, концентрация аммиака в газе снижается от $C_{начг} = 4\%$ (об.) до $C_{конг} = 0,8\%$ (об.), а концентрация аммиака в воде увеличивается от $C_{начж} = 0,05$ кмоль/м³ до $C_{конж} = 0,25$ кмоль/м³.

Решение. В общем виде средняя движущая сила процесса равна:

$$\Delta C_{ср} = \frac{\Delta C_{нач} - \Delta C_{кон}}{2,3 \lg (\Delta C_{нач} / \Delta C_{кон})} \quad (\text{VII. 48})$$

Форма выражений локальных движущих сил $\Delta C_{нач}$ и $\Delta C_{кон}$ зависит от направления взаимного движения фаз (рис. 27):

а) при прямотоке

$$\Delta C_{ср\text{пр}} = \frac{(C_{начг} - C_{начг}^*) - (C_{конг} - C_{конг}^*)}{2,3 \lg [(C_{начг} - C_{начг}^*) / (C_{конг} - C_{конг}^*)]}$$

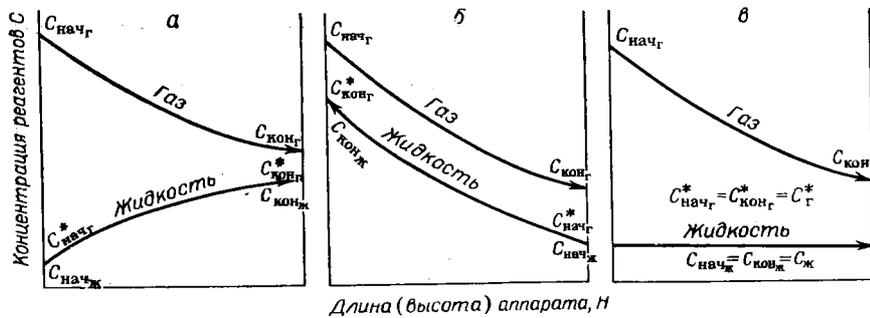


Рис. 27. Схема изменения концентраций реагентов:
 а — при прямотоке; б — при противотоке; в — при полном перемешивании жидкости.

б) при противотоке

$$\Delta C_{\text{ср}\psi\uparrow} = \frac{(C_{\text{нач}_г} - C_{\text{кон}_г}^*) - (C_{\text{кон}_г} - C_{\text{нач}_г}^*)}{2,3 \lg \left[\frac{(C_{\text{нач}_г} - C_{\text{кон}_г}^*)}{(C_{\text{кон}_г} - C_{\text{нач}_г}^*)} \right]}$$

в) при полном перемешивании жидкости

$$\Delta C_{\text{ср}\text{пер}} = \frac{(C_{\text{нач}_г} - C_{\text{г}}^*) - (C_{\text{кон}_г} - C_{\text{г}}^*)}{2,3 \lg \left[\frac{(C_{\text{нач}_г} - C_{\text{г}}^*)}{(C_{\text{кон}_г} - C_{\text{г}}^*)} \right]}$$

Для определения константы фазового равновесия между аммиаком и его водными растворами (до 3 кмоль/м³) можно пользоваться эмпирической формулой

$$\lg \psi = 9,705 - (1922/T) \quad (\text{VII. 49})$$

где ψ выражено в м³·Па/кмоль; T — в К.

Находим ψ по формуле (VII. 49):

$$\lg \psi = 9,705 - (1922/300) = -3,294; \quad \psi = 2 \cdot 10^3 \text{ м}^3 \cdot \text{Па/кмоль}$$

Определяем соответствующие равновесные концентрации аммиака:

$$C_{\text{нач}_г}^* = 0,05 \cdot 2 \cdot 10^3 = 100 \text{ Па}; \quad C_{\text{кон}_г}^* = 0,25 \cdot 2 \cdot 10^3 = 500 \text{ Па}$$

Пересчитываем концентрации аммиака в газе на входе и выходе, выраженные в процентах (объемных), в единицы давления:

$$C_{\text{нач}_г} = 10^5 \cdot 0,04 = 4000 \text{ Па}; \quad C_{\text{кон}_г} = 10^5 \cdot 0,008 = 800 \text{ Па}$$

Подставляя полученные значения концентраций, определяем движущую силу (Па) для разных видов движения фаз:

$$\Delta C_{\text{ср}\psi\downarrow} = 1400; \quad \Delta C_{\text{ср}\psi\uparrow} = 1700; \quad \Delta C_{\text{ср}\text{пер}} = 1300$$

Таким образом, при данных условиях задачи «длина пути» процесса для достижения одинаковых концентраций аммиака в жидкости будет меньше всего в случае противотока.

Пример 6. Определить (для условий предыдущего примера) движущую силу процесса в аппарате с перекрестным движением фаз.

Решение. В аппаратах с перекрестным движением фаз, например в пенном абсорбере, движущую силу определяют по формуле, достаточно точной для технологических расчетов:

$$\Delta C_{\text{пер}} = \frac{(C_{\text{нач}} - C_{\text{нач}}^*) - (C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}^*)}{2,3 \lg [(C_{\text{нач}} - C_{\text{нач}}^*) / (C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}^*)]} - \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}}{2} \quad (\text{VII. 50})$$

Подставляя полученные в предыдущем примере значения концентраций, получаем: $\Delta C_{\text{ср пер}} = 2100$ Па. Таким образом, перекрестный ток интенсивней, чем противоток, на $(2100 - 1700) \times 100 / 2100 \approx 20\%$.

Пример 7. Определить степень превращения (степень извлечения) при абсорбции (адсорбции), если известны объемные концентрации извлекаемого компонента до и после проведения процесса: $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{кон}}$.

Решение. Степень извлечения (%) можно рассчитать по формуле

$$x = (C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}) \cdot 100 / C_{\text{нач}} \quad (\text{VII. 51})$$

где C — концентрация (по анализу), в процентах (объемных) или в единицах массы, приходящихся на единицу объема всей газовой смеси.

Формула справедлива лишь при постоянстве объема несущей фазы. Если в процессе объем существенно изменяется, то это надо учитывать.

Выведем формулу, учитывающую изменение объема несущей фазы. Пусть объем несущей фазы в начале процесса равен $v_{\text{нач}}$ при процентной концентрации передаваемого компонента $C_{\text{нач}}$, а в конце процесса имеет соответственно $v_{\text{кон}}$ и $C_{\text{кон}}$. Тогда степень извлечения (%) равна:

$$x = \frac{(C_{\text{нач}} v_{\text{нач}} / 100) - (C_{\text{кон}} v_{\text{кон}} / 100)}{C_{\text{кон}} v_{\text{нач}} / 100} \cdot 100$$

Поскольку начальный и конечный объемы не известны, выразим $v_{\text{кон}}$ через $v_{\text{нач}}$. С некоторым допущением (пренебрегая влиянием изменения объема на количество поглощаемого компонента) можно записать:

$$v_{\text{кон}} = v_{\text{нач}} - \frac{(C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}) v_{\text{нач}}}{100}$$

Тогда:

$$\begin{aligned} x &= \frac{(C_{\text{нач}} v_{\text{нач}} / 100) - C_{\text{кон}} \left[v_{\text{нач}} - \frac{(C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}) v_{\text{нач}}}{100} \right] / 100}{C_{\text{нач}} v_{\text{нач}} / 100} \cdot 100 = \\ &= \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}} \left(1 - \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}}{100} \right)}{C_{\text{нач}}} \cdot 100 \end{aligned} \quad (\text{VII. 52})$$

При более точном выводе получаем:

$$x = \frac{(C_{\text{нач}} v_{\text{нач}} / 100) - C_{\text{кон}} \left(v_{\text{нач}} - \frac{C_{\text{нач}} v_{\text{нач}}}{100} \right) / 100}{C_{\text{нач}} v_{\text{нач}} / 100} \cdot 100$$

Откуда:

$$x = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{нач}} [1 - C_{\text{кон}}/100]} \cdot 100 \quad (\text{VII. 52a})$$

Обе формулы дают практически одинаковые результаты.

Пусть $C_{\text{нач}} = 50\%$ (об.); $C_{\text{кон}} = 5\%$ (об.), т. е. в результате извлечения объем газа сильно изменяется. Найдем x : по формуле (VII. 52) — $x = 94,5\%$, по формуле (VII. 52a) — $x = 94,5\%$, по формуле (VII. 51) — $x = 90\%$. Как видно, существенная погрешность получается в последнем случае. Она уменьшается по мере снижения разницы между $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{кон}}$.

Пример 8. Рассчитать коэффициент диффузии аммиака в воздухе при 25°C и давлении 10^5 Па.

Решение. Коэффициент диффузии D (м²/с) газа А в газе В (или газа В в газе А) может быть вычислен по полуэмпирической формуле Джиллиленда

$$D = \frac{0,00435 \cdot 10^{-5} T^{3/2}}{P (v_A^{1/3} + v_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} - \frac{1}{M_B}} \quad (\text{VII. 53})$$

где T — абсолютная температура, К; P — общее давление, МПа; v_A и v_B — мольные объемы газов А и В, см³/моль; M_A и M_B — молекулярные массы А и В.

Мольные объемы определяют как сумму атомных объемов элементов, входящих в состав газа (см. Приложение I). Например, для паров бензола (C_6H_6): $\text{C}_6\text{H}_6 = 6 \cdot 14,8 + 63,7 - 15 = 96$ см³/моль.

Для расчета D предложены и другие, более сложные соотношения, например довольно точная формула Чен Нинг Хсинго и Омара

$$D = \frac{0,151 \cdot 10^{-4} (T/100)^{1,81} \sqrt{1/M_A + 1/M_B}}{P [(v_A/100)^{0,4} + (v_B/100)^{0,4}]^2 (T_{A_{\text{кр}}} T_{B_{\text{кр}}}/10\,000)^{0,14}} \quad (\text{VII. 54})$$

где $T_{A_{\text{кр}}}$ и $T_{B_{\text{кр}}}$ — критические температуры газов А и В.

В Приложении II приведены значения коэффициента диффузии D_0 некоторых газов при давлении $P_0 = 0,1$ МПа и температуре $T_0 = 273$ К.

Значение коэффициента диффузии D при температуре T и давлении P можно найти по D_0 из уравнения:

$$D = D_0 (P_0/P) (T/T_0)^{3/2} \quad (\text{VII. 55})$$

Для заданных условий имеем (А — аммиак; В — воздух): $M_A = 17$; $v_A = 15,6 + 3 \cdot 3,7 = 26,7$ см³/моль; $T_{A_{\text{кр}}} = 405$ К; $M_B = 29$; $v_B = 29,9$ см³/моль; $T_{B_{\text{кр}}} = 132$ К.

По формуле (VII. 53) находим:

$$D = \frac{0,00435 \cdot 10^{-4} (273 + 25)^{3/2}}{1 (26,7^{1/3} + 29,9^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{17} + \frac{1}{29}} = 0,185 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$$

Если воспользуемся формулой (VII. 54), то получим:

$$D = \frac{0,151 \cdot 10^{-4} [(273 + 25)/100]^{1,81} \sqrt{1/17 + 1/29}}{1 [(26,7/100)^{0,4} + (29,9/100)^{0,4}]^2 (405 \cdot 132/10\,000)^{0,14}} = 0,180 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$$

Результаты расчетов по обеим формулам практически совпадают.

Пример 9. Рассчитать коэффициент диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$) аммиака в воде при 25°C .

Решение. Для определения коэффициента диффузии газа А в растворителе В при 20°C можно воспользоваться формулой Арнольда

$$D_{20} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{ab \sqrt{\mu_{20} (v_A^{1/2} + v_B^{1/2})^2}} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (\text{VII.56})$$

где μ_{20} — вязкость растворителя при 20°C , МПа·с; a и b — поправочные коэффициенты для диффундирующего вещества и растворителя (для газов $a = 1$, для воды $b = 4,7$, для метанола и этанола $b = 2$, для ацетона $b = 1,15$).

В зависимости от температуры коэффициент диффузии в жидкостях увеличивается

$$D = D_{20} \{1 + [0,2 \sqrt{\mu_{20}} (t - 29)/\rho^{1/2}]\} \quad (\text{VII.57})$$

где ρ — плотность растворителя, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Для практических расчетов можно пользоваться формулой Уилки и Чанга, как достаточно простой и проверенной на большом числе систем

$$D = 7,4 \cdot 10^{-12} (dM_B)^{1/2} T / (\mu \sigma^{0,6}) \quad (\text{VII.58})$$

где d — поправочный коэффициент (для несконденсированных жидкостей, диэтилового эфира, бензола, гептана $d = 1$; для воды $d = 2,6$; для метанола $d = 1,9$; для этанола $d = 1,5$).

Для заданных условий сначала определим коэффициент диффузии при 20°C . Имея (А — аммиак; В — вода) $a = 1$; $b = 4,7$; $\mu = 1$ МПа·с; $v_A = 26,7$ $\text{см}^3/\text{моль}$ (см. предыдущий пример); $v_B = 2 \cdot 3,7 + 7,4 = 14,8$; $M_A = 17$; $M_B = 18$, по формуле (VII.56) получим:

$$D_{20} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 4,7 \sqrt{1} (26,7^{1/2} + 14,8^{1/2})^2} \sqrt{\frac{1}{17} + \frac{1}{18}} = 0,244 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$$

По формуле (VII.57) найдем коэффициент диффузии при 25°C ($\rho = 1000$ $\text{кг}/\text{м}^3$):

$$D = 0,244 \cdot 10^{-8} \{1 + [0,2 \sqrt{1} (25 - 20)/1000^{1/2}]\} = 0,27 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$$

Для сравнения найдем D по формуле (VII.58), для которой $d = 2,6$ и $\mu = 0,9$ МПа·с:

$$D = 7,4 \cdot 10^{-12} (2,6 \cdot 18)^{1/2} (273 + 25)/(0,9 \cdot 26,7^{0,6}) = 0,25 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$$

Как видно, результаты сравнительно близкие.

Пример 10. Определить коэффициент эффективной диффузии (коэффициент перемешивания) при абсорбции аммиака водой в пенном аппарате при 20°C . Скорость газа в аппарате 2 м/с; плотность орошения 5 $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; высота исходного слоя жидкости 20 мм.

Решение. Коэффициент перемешивания ($e_{\text{пер}}$, $\text{м}^2/\text{ч}$) при пенном режиме определяют по уравнению

$$e_{\text{пер}} = 0,1 \omega_{\text{ж}}^{1,15} H_{\text{п}} \quad (\text{VII.59})$$

где $\omega_{\text{ж}}$ — скорость жидкости (плотность орошения), $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; $H_{\text{п}}$ — высота пенного слоя, м.

В свою очередь, высота пенного слоя при известной высоте h_0 (м) исходного слоя жидкости равна

$$H_{\text{п}} = 4,35 \cdot 10^{-5} h_0^{0,6} \omega_{\text{г}}^{0,5} / (\sigma^{1,3} \nu_{\text{ж}}^{0,25}) \quad (\text{VII. 60})$$

где $\omega_{\text{г}}$ — скорость газа в полном сечении аппарата, м/с; σ — поверхностное натяжение жидкости, Н/м; ν — кинематический коэффициент вязкости жидкости, м²/с.

Для системы воздух — вода при комнатной температуре и для других систем, близких к ним по физическим свойствам, уравнение (VII. 60) принимает более простой вид:

$$H_{\text{п}} = 0,806 h_0^{0,6} \omega_{\text{г}}^{0,5} \quad (\text{VII. 61})$$

Определяем высоту пенного слоя

$$H_{\text{п}} = 0,806 \cdot 0,02^{0,6} \cdot 2^{0,5} = 0,11 \text{ м}$$

коэффициент перемешивания

$$\epsilon_{\text{пер}} = 0,1 \cdot 5^{1,15} \cdot 0,11 = 7 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{ч} = 0,195 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$$

Сравнение с данными предыдущего примера показывает, что коэффициент перемешивания, характеризующий турбулентный перенос в жидкой фазе, примерно на 4 порядка выше коэффициента молекулярной диффузии в той же среде.

Пример 11 [21, с. 52]. Произвести расчет среднего времени пребывания реагентов в реакторе на основании замеров концентрации индикатора, покидающего реактор в определенные интервалы времени. Известны следующие опытные данные:

τ , с	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
C , моль/л	0	0	1	4	11	10	7	4	2	0,5	0

Решение. Среднее время пребывания тем больше, чем больше объем реактора $v_{\text{р}}$, и тем меньше, чем больше расход реагентов V [по аналогии с уравнением (VI. 11)]

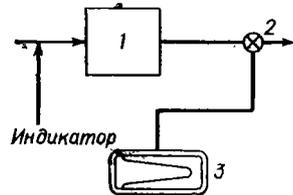
$$\tau_{\text{ср}} = v_{\text{р}}/V$$

Время пребывания частицы в аппарате — случайная величина.

Из теории вероятности известно, что, проведя опыты с импульсным вводом индикатора и измерением его концентрации $C_{\text{нат}}$ (рис. 28), $\tau_{\text{ср}}$ можно рассчитать по формуле:

$$\tau_{\text{ср}} = \int_0^{\infty} \tau C(\tau) d\tau / \int_0^{\infty} C(\tau) d\tau \quad (\text{VII. 62})$$

Интеграл в знаменателе этого выражения служит для нормирования концентрации индикатора C . Так как по приведенным выше опытным данным $C = 0$ при $\tau > 100$ (весь индикатор покинул реактор), то для любых функций $\varphi(\tau)$, содержащих C в качестве множителя:



$$\int_0^{\infty} \varphi(\tau) d\tau = \int_0^{100} \varphi(\tau) d\tau$$

Рис. 28. Схема измерения концентрации индикаторов: 1 — аппарат; 2 — датчик концентрации; 3 — самопишущий прибор.

Расчет интегралов ведем по приближенной формуле прямоугольников

$$\int_a^b \varphi d\tau \approx \Delta\tau (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \dots + \varphi_{n-1}) \quad (\text{VII. 63})$$

где $\Delta\tau$ — интервал между соседними значениями τ , в данном случае $\Delta\tau = 10$ с (предполагается, что все $\Delta\tau$ одинаковы); φ_1, φ_2 и т. д. — последовательные значения функции. Последнее значение (φ_n) в расчет не принимается, поэтому формула оканчивается предпоследним значением (φ_{n-1}).

Следует указать, что в формуле (VII. 62) концентрация C входит и в числитель и в знаменатель, поэтому безразлично, в каких единицах она выражена.

Предварительный расчет произведения τC для числителя формулы (VII. 62) удобно сгруппировать:

$\tau, \text{ с}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$C, \text{ моль/л}$	0	0	1	4	11	10	7	4	2	0,5	0
τC	0	0	20	120	440	500	420	280	160	45	0

Тогда, используя формулу (VII. 63), получим:

$$\tau_{\text{ср}} = \frac{10(0 + 0 + 20 + 120 + 440 + 500 + 420 + 280 + 160 + 45)}{10(0 + 0 + 1 + 4 + 11 + 10 + 7 + 4 + 2 + 0,5)} = 50 \text{ с}$$

Пример 12 [21, с. 55]. Произвести расчет степени превращения в реакторе по распределению времени пребывания частиц для необратимой реакции первого порядка с $k = 0,1 \text{ с}^{-1}$ по данным предыдущего примера.

Решение. Заметим прежде всего, что при рассмотрении вопроса на простейшем примере протекания в потоке необратимой реакции первого порядка основные выводы можно распространить и на обратимые реакции первого порядка. Далее, уравнения тепло- и массопередачи аналогичны уравнению обратной реакции первого порядка (а при абсорбции, когда равновесное давление компонента равно нулю, — уравнению необратимой реакции первого порядка); скорость реакции

$$u = k(C_A - C_A^*)$$

скорость абсорбции на единицу поверхности

$$u_{\text{аб}} = k_m(C_A - C_A^*) \quad (\text{VII. 64})$$

поток теплоты [Дж/(м²·с)] (см. главу III)

$$Q_\tau = k_\tau(T_1 - T_2)$$

Поэтому выводы, полученные для реакции первого порядка, в значительной степени (с поправками на движение фаз) можно отнести и к процессам массо- и теплопередачи.

Кинетическое уравнение необратимой реакции первого порядка:

$$dC_A'/d\tau = -kC_A$$

Откуда

$$C_A = C_{A_0} e^{-k\tau} \quad (\text{VII. 65})$$

где C_{A_0} — концентрация вещества А в начальный момент.

При изохорном протекании реакции степень превращения:

$$x = 1 - (C_A/C_{A_0}) \quad (\text{VII. 66})$$

В уравнении (VII. 65) τ — время протекания реакции; часто вместо τ подставляют среднее время пребывания. Но такой способ усреднения в общем случае может быть неверен.

Для получения общего правильного ответа следует воспользоваться распределением времени пребывания с тем же нормирующим множителем, что и в уравнении (VII. 62):

$$x = 1 - \frac{\int_0^{\infty} e^{-k\tau} C d\tau}{\int_0^{\infty} C d\tau} \quad (\text{VII. 67})$$

Применим для расчета формулу (VII. 67). Сгруппируем исходные данные для интегрирования

τ	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
C	0	0	1	4	11	10	7	4	2	0,5	0
$e^{-k\tau}$	—	—	0,135	0,0498	0,01832	0,00674	0,00248	0,00091	0,00033	0,00012	—
$e^{-k\tau}C$	0	0	0,135	0,198	0,202	0,0674	0,017	0,004	0,001	0,000	0

и получим:

$$x = 1 - \frac{10(0 + 0 + 0,135 + 0,198 + 0,202 + 0,0674 + 0,017 + 0,004 + 0,001 + 0)}{10(0 + 0 + 1 + 4 + 11 + 10 + 7 + 4 + 2 + 0,5)} = 1 - 0,016 = 0,984$$

Пример 13. Определить расход серной кислоты для осушки воздуха при следующих условиях. Производительность абсорбера 1000 м³ сухого воздуха в час. Содержание влаги в воздухе, кг на 1 кг сухого воздуха: $Y_{\text{нач}} = 0,02$; $Y_{\text{кон}} = 0,006$. Содержание воды в кислоте, кг на 1 кг моногидрата: $X_{\text{нач}} = 0,75$; $X_{\text{кон}} = 1,0$. Сушка воздуха производится при атмосферном давлении.

Решение. Массу серной кислоты (считая на моногидрат) на 1 кг сухого воздуха рассчитываем по формуле:

$$L = G \frac{Y_{\text{нач}} - Y_{\text{кон}}}{X_{\text{кон}} - X_{\text{нач}}} = 1 \frac{0,02 - 0,006}{1,0 - 0,75} = 0,015 \text{ кг}$$

Общий расход серной кислоты (моногидрата)

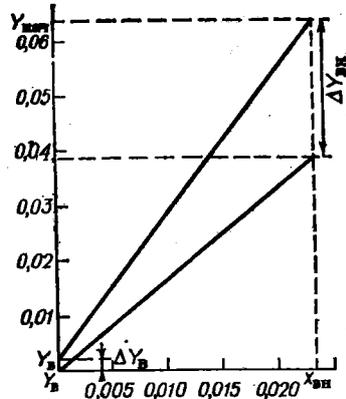
$$1000 \cdot 1,29 \cdot 0,015 = 19,4 \text{ кг/ч}$$

где 1,29 — плотность сухого воздуха, кг/м³.

Пример 14 [23, с. 278—280]. Насадочный абсорбер для поглощения паров ацетона из воздуха орошается водой, расход L которой составляет 3000 кг/ч. Температура воды 20 °С. Через абсорбер пропускают смесь воздуха с парами ацетона, содержащую 6% (об.) ацетона, а чистого воздуха в этой смеси — 1400 м³/ч. Степень абсорбции ацетона 98%.

Найти высоту абсорбционной башни, заполненной керамическими кольцами размерами 25 × 25 × 3 мм, если коэффициент массопередачи $k_m = 0,4$ кмоль/(м²·ч) на единицу разности концентраций в газовой фазе, выраженной в киломолях ацетона на киломоль воздуха. Скорость газа в полном сечении башни принять на 25% меньше скорости газа, соответствующей началу эмульгиро-

Рис. 29. Зависимость равновесных и парциальных давлений газовой фазы от концентрации жидкой (в примере 14).



вания жидкости. Равновесные концентрации в системе ацетон — вода взять по литературным данным.

Решение. Количество поглощаемого ацетона в час:

$$G_{аб} = 1400 \cdot 0,06 \cdot 0,98 / [(1 - 0,06) \cdot 22,4] = 3,9 \text{ кмоль}$$

Начальная концентрация ацетона в воде, орошающей абсорбционную башню (вверху башни), $X_в = 0$. Конечная концентрация ацетона в воде, вытекающей из башни (внизу башни):

$$X_{вн} = G_{аб} / L = 3,9 \cdot 18 / 3000 = 0,0234 \text{ кмоль/кмоль}$$

Начальная концентрация ацетона в воздухе (внизу, при входе в абсорбер):

$$Y_{вн} = 0,06 / 0,94 = 0,0639 \text{ кмоль/кмоль}$$

Концентрация ацетона в воздухе, выходящем из башни (т. е. вверху башни):

$$Y_в = 3,9 \cdot 0,02 \cdot 22,4 / (0,98 \cdot 1400) = 0,00128 \text{ кмоль/кмоль}$$

По этим точкам на диаграмме $Y-X$ (рис. 29) нанесена рабочая линия. Там же проведена равновесная линия по уравнению: $Y^* = 1,68 X$.

Рассчитываем движущую силу абсорбции в низу башни:

$$\Delta Y_{вн} = Y_{вн} - Y_{вн}^* = 0,0639 - 0,0393 = 0,0246 \text{ кмоль/кмоль}$$

Значение $Y_{вн}^*$ определено по уравнению равновесной линии для $X_{вн}$, соответствующего низу башни:

$$Y_{вн}^* = 1,68 \cdot 0,0234 = 0,0393 \text{ кмоль/кмоль}$$

Движущая сила абсорбции на верху абсорбера:

$$\Delta Y_в = Y_в - Y_в^* = 0,00128 - 0 = 0,00128 \text{ кмоль/кмоль}$$

Средняя движущая сила в абсорбере:

$$\Delta Y_{ср} = \frac{0,0246 - 0,00128}{2,3 \lg (0,0246 / 0,00128)} = 0,0079 \text{ кмоль/кмоль}$$

Необходимая поверхность массопередачи:

$$F = G_{аб} / (k_m \Delta Y_{ср}) = 3,9 / (0,4 \cdot 0,0079) = 1230 \text{ м}^2$$

Объем слоя керамических колец, необходимый для создания такой поверхности массопередачи, определяем из формулы для

насадочных колонн, работающих при пленочном режиме стекания жидкости

$$F = H_n S \sigma_n \psi_c \quad (\text{VII. 68})$$

где $H_n S = v$ — объем, занятый слоем насадки, м^3 ; H_n — высота слоя насадки, м ; $S = \pi D^2/4$ — площадь сечения колонны, м^2 ; D — диаметр колонны, м ; σ_n — удельная поверхность насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$; ψ_c — коэффициент смоченности насадки (при плотностях орошения $L_0 > 5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ принимают обычно $\psi_c = 1$).

Отсюда

$$v = 1230/(204 \cdot 1) = 6 \text{ м}^3$$

где 204 — удельная поверхность σ_n данной насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$ (см. Приложение III).

Определим площадь сечения башни. Скорость газа в аппарате w_r (считая на полное сечение) для режима эмульгирования найдем из уравнения:

$$\lg \left[\frac{w_r^2 \sigma_n \rho_r \mu_{\text{ж}}^{0,16}}{0,00145 g v_{\text{св}}^3 (\rho_{\text{ж}} - \rho_r)} \right] = A - 1,75 \left(\frac{L}{G} \right)^{0,25} \left(\frac{\rho_r}{\rho_{\text{ж}} - \rho_r} \right)^{0,125} \quad (\text{VII. 69})$$

где $v_{\text{св}}$ — свободный объем насадки, $\text{м}^3/\text{м}^3$; $A = -0,125$ (для процесса ректификации) и $0,022$ (для процесса абсорбции); L — расход жидкости, $\text{кг}/\text{ч}$; G — расход газа, $\text{кг}/\text{ч}$.

Значения входящих в это уравнение величин: $L = 3000 \text{ кг}/\text{ч}$; $\rho_r = 1,2 \text{ кг}/\text{м}^3$; $G = 1400 \cdot 1,29 + 3,9 \cdot 58/2 \approx 1900 \text{ кг}/\text{ч}$; $\rho_{\text{ж}} = 1000 \text{ кг}/\text{м}^3$; $L/G = 3000/1900 = 1,58$; $\rho_r/\rho_{\text{ж}} = 1,2 \cdot 1000 = 0,0012$; $\mu_{\text{ж}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $v_{\text{св}} = 0,74 \text{ м}^3/\text{м}^3$ (см. Приложение III). Подставляя эти значения в формулу (VII. 69), имеем

$$\lg \left(\frac{w_r^2 \cdot 204 \cdot 0,0012 \cdot 10^{-2,84}}{0,00145 \cdot 9,81 \cdot 0,74^3} \right) = 0,022 - 1,75 \cdot 1,58^{0,25} \cdot 0,0012^{0,125}$$

откуда находим: $w_r = 1,56 \text{ м}/\text{с}$.

По условию берем скорость газа на 25% меньше, т. е.:

$$w_r = 1,56 - 0,25 \cdot 1,56 = 1,17 \text{ м}/\text{с}$$

Площадь сечения колонны:

$$S = 1400 \cdot 293/(3600 \cdot 273 \cdot 1,17) = 0,356 \text{ м}^2$$

Отсюда диаметр колонны $D = 0,67 \text{ м}$. Необходимая высота слоя насадки:

$$H_n = v/S = 6/0,356 = 16,9 \text{ м}$$

Проверяем плотность орошения:

$$L_0 = L/(\rho_{\text{ж}} S) = 3000/(1000 \cdot 0,356) = 8,4 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$$

При такой плотности орошения $\psi_c = 1$, т. е., как и было принято.

Пример 15. В час поглощается чистой водой 1 т диоксида серы из газов обжиговых печей, содержащих 5% (об.) SO_2 . Степень поглощения SO_2 составляет 90%. Количество орошающей во-

ды принять на 20% больше минимально необходимого. Общее давление, при котором ведется процесс, 10^5 Па. Температура воды 20°C .

Определить среднюю движущую силу абсорбции для обеспечения требуемой полноты поглощения SO_2 .

Решение. Растворимость SO_2 в воде при 20°C и соответствующее парциальное давление следующие:

Содержание SO_2 ч. (масс.) [на 100 ч. (масс.) H_2O]	1	0,7	0,5	0,3	0,2	0,1	0,05	0,02
Парциальное давление SO_2 над раствором, Па	7850	5200	3460	1880	1120	426	160	66,7

Парциальное давление SO_2 во входящем газе в низу абсорбера.

$$p_{\text{вн}} = 10^5 \cdot 0,05 = 5000 \text{ Па}$$

Этому давлению соответствует в растворе (при равновесии) 0,69 кг SO_2 на 100 кг воды. Общая масса поглощаемого SO_2 1000 кг. Отсюда минимальный расход поглощающей воды:

$$L_{\text{мин}} = 1000 \cdot 100 / 0,69 = 145\,000 \text{ кг/ч} = 145 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Действительный расход подаваемой воды:

$$L = 145 \cdot 1,2 = 174 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Движущая сила процесса абсорбции на верху абсорбера:

$$\Delta p_{\text{в}} = p_{\text{в}} - p_{\text{в}}^*$$

Концентрация SO_2 в выходящем из аппарата газе:

$$C_{\text{в}} = \frac{5(1 - 0,9)}{95 + 5(1 - 0,9)} \cdot 100 = 0,52\% \text{ (об.)}$$

Откуда

$$p_{\text{в}} = 10^5 \cdot 0,0052 = 520 \text{ Па}$$

Так как на орошение подается чистая вода, то $p_{\text{в}}^* = 0$. Следовательно:

$$\Delta p_{\text{в}} = 520 - 0 = 520 \text{ Па}$$

Движущая сила процесса абсорбции в низу абсорбера:

$$\Delta p_{\text{вн}} = p_{\text{вн}} - p_{\text{вн}}^*$$

Выше найдено: $p_{\text{вн}} = 5000$ Па. В воде, вытекающей из абсорбера (внизу), содержится:

$$X_{\text{вн}} = 1000 \cdot 100 / 174\,000 = 0,575 \text{ кг } \text{SO}_2 \text{ на } 100 \text{ кг воды}$$

Этому содержанию SO_2 в растворе (при равновесии) соответствует парциальное давление 4100 Па (см. выше). Следовательно:

$$\Delta p_{\text{вн}} = 5000 - 4100 = 900 \text{ Па}$$

Принимая приближенно равновесную линию за прямую, находим среднюю движущую силу всего процесса:

$$\Delta p_{\text{ср}} = (900 + 520) / 2 = 710 \text{ Па}$$

Пример 16 [23, с. 287]. Определить коэффициент массопередачи k_m по данным предыдущего примера. Скорость газа, считая на полное сечение абсорбера, 0,35 м/с; режим пленочный. Абсорбер — башня, заполненная кусками кокса со средним размером 75 мм ($\sigma_n = 41,7 \text{ м}^2/\text{м}^3$, $v_{св} = 0,58 \text{ м}^3/\text{м}^3$).

Решение. Можно принять, что диффузионное сопротивление жидкости ничтожно мало по сравнению с сопротивлением газа, т. е. общий коэффициент массопередачи k_m приближенно равен коэффициенту массоотдачи k_r для газа. Для этого случая воспользуемся обобщенным уравнением для пленочного режима работы абсорбера [в соответствии с уравнением (VII. 28)]:

$$Nu'_r = 0,027 Re_r^{0,8} (Pr'_r)^{0,33} \quad (\text{VII. 70})$$

Здесь $Nu'_r = k_r d_3 \rho_{н.г} / (\rho_r D_r)$ — диффузионный критерий Нуссельта, при малых концентрациях поглощаемого компонента в газовой фазе $\rho_{н.г} = P$ и $Nu'_r = k_r d_3 P M_r / (\rho_r D_r)$; $Re_r = 4 \omega_r \rho_r / (\sigma_n \mu_r)$ — критерий Рейнольдса; $Pr'_r = 3600 \mu_r / (\rho_r D_r)$ — диффузионный критерий Прандтля для газа.

В этих формулах: k_r — коэффициент массоотдачи для газа, кмоль/($\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{МПа}$); $d_3 = 4 v_{св} / \sigma_n$ — эквивалентный диаметр насадки, м; $\rho_{н.г}$ — среднее парциальное давление инертного газа в газовой смеси, МПа; M_r — молекулярная масса газа (газовой смеси); σ_n — удельная площадь поверхности насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$; $v_{св}$ — свободный объем насадки, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

Находим критерии Рейнольдса и Прандтля по приведенным выше формулам

$$Re_r = \frac{4 \cdot 0,35 \cdot 1,16 \cdot 10^3}{41,7 \cdot 0,0175} = 2220; \quad Pr'_r = \frac{3600 \cdot 0,0175 \cdot 10^{-3}}{1,16 \cdot 0,049} = 1,32$$

определив предварительно плотность, вязкость и коэффициент диффузии газа:

$$\rho_r \approx 28 \cdot 273 / [22,4 (273 + 20)] = 1,16 \text{ кг/м}^3; \quad \mu_r = 0,0175 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$$

$$D_r = (0,122 \cdot 3600 / 10^4) (293 / 273)^{3/2} = 0,049 \text{ м}^2/\text{ч} \text{ (см. Приложение II)}$$

Теперь можно решить уравнение (VII. 70)

$$Nu'_r = 0,027 \cdot 2220^{0,8} \cdot 1,32^{0,33} = 14,1$$

и найти k_r :

$$k_r = \frac{Nu'_r \rho_r D_r}{d_3 P M_r} = \frac{14,1 \cdot 1,16 \cdot 0,049}{0,0556 \cdot 0,937 \cdot 28} = 4,4 \text{ кмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{МПа})$$

где $d_3 = 4 \cdot 0,58 / 41,7 = 0,0556$.

Пример 17. Определить к. п. д. одной полки пенного аппарата при абсорбции соляровым маслом бензолных углеводородов из коксового газа (пример абсорбции хорошо растворимых газов) при следующих условиях: скорость газа в полном сечении аппарата $\omega_r = 1,5 \text{ м/с}$, высота слоя пены на полке $H_\pi = 0,15 \text{ м}$, начальная концентрация бензолных углеводородов в газе 35 г/м^3 , температура в зоне абсорбции 30°C , давление в аппарате — атмосферное $P = 10,1 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

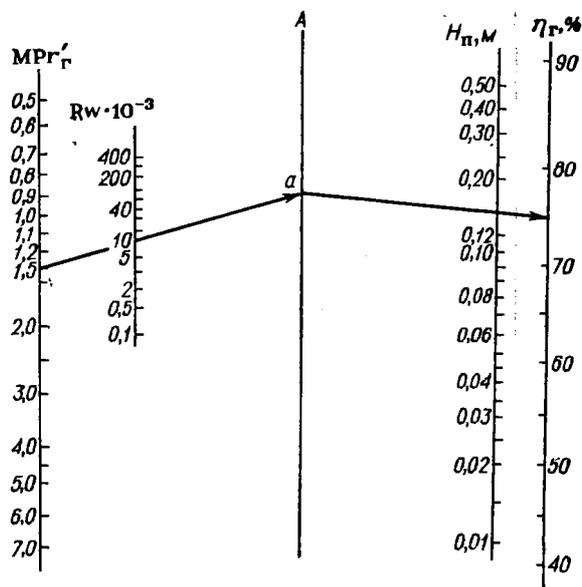


Рис. 30. Номограмма для определения к. п. д. абсорбции одной полки пенного аппарата.

Решение. При абсорбции хорошо растворимых газов в пенном слое к. п. д. полки можно найти из уравнения для определения критерия равновесности Pa_r .

$$Pa_r = 5,3 \left[\frac{w_r^3}{(v_r g)} \right]^{-0,04} (v_r / D_r)^{-0,2} (\psi / P)^{-0,2} (H_{п} / d_s)^{0,45} \quad (\text{VII.71})$$

где $Pa_r = 1 / (1 - \eta_r)$ — критерий равновесности по газовой фазе [см. уравнение (VII.21)]; $\eta_r = (Y_{\text{нач}} - Y_{\text{кон}}) / (Y_{\text{нач}} - Y_{\text{ср}}^*)$ — к. п. д. полки массообменного аппарата по газовой фазе; $Y_{\text{нач}}$, $Y_{\text{кон}}$ — концентрация поглощаемого компонента в газовой фазе в начале и конце процесса соответственно, г/м³; $Y_{\text{ср}}^*$ — концентрация поглощаемого компонента в газовой фазе, равновесная со средней концентрацией жидкости на полке, г/м³.

Поскольку диаметр не влияет на пенообразование, принято подставлять в критерии $d_s = 1,13$ м (диаметр аппарата с площадью сечения 1 м²).

Графическая интерпретация уравнения (VII.71) представлена номограммой для определения к. п. д. одной полки пенного аппарата при абсорбции (рис. 30). Зная условия работы, по этой номограмме с хорошей точностью легко определить к. п. д. пенного абсорбера.

Для пользования номограммой предварительно вычисляем следующие величины (физические константы находим по справочным данным, например [6, т. 1, с. 982]):

$$Rw = w_r \rho_r / (g^2 \mu_r) = 1,5^3 \cdot 0,45 / (9,81^2 \cdot 1,33 \cdot 10^{-6}) = 11\,800$$

$$Pr'_r = \mu_r g / (\rho_r D_r) = 1,33 \cdot 10^{-6} \cdot 9,81 / (0,45 \cdot 8,3 \cdot 10^{-6}) = 3,5$$

$$M = \psi / P = 3,88 \cdot 10^4 / (10,1 \cdot 10^4) = 0,385; \quad MP'_r = 0,385 \cdot 3,5 = 1,35$$

С помощью этих величин по номограмме находим значение к. п. д. одной полки пенного абсорбера. Для этого соединяем точку 1,35 шкалы MP'_r с точкой 11800 шкалы Rw прямой линией.

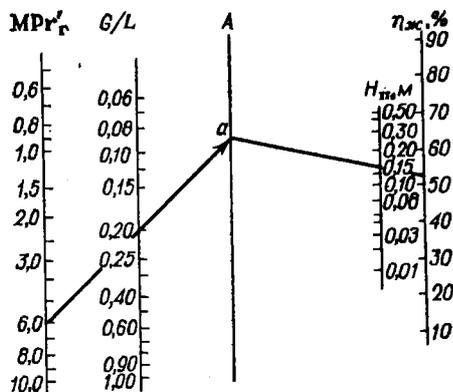


Рис. 31. Номограмма для определения к. п. д. десорбции одной полки пенного аппарата.

которую продолжаем до пересечения с линией A . Затем точку пересечения a соединяем с точкой 0,15 шкалы H_p прямой линией и продолжаем ее до пересечения со шкалой η_r в точке, дающей искомое значение к. п. д. Для заданных условий $\eta_r = 74,5\%$.

Пример 18. Определить к. п. д. полки пенного аппарата для десорбции аммиака из

слабой аммиачной воды острым паром при следующих условиях: удельный расход пара (отношение расхода пара к расходу жидкости) 0,2 кг/кг; высота слоя пены на полке 0,15 м; $P = 1,01 \cdot 10^5$ Па.

Решение. При десорбции хорошо растворимых газов в пенном слое к. п. д. полки можно найти из уравнения для определения критерия равновесности $R_{a,ж}$

$$R_{a,ж} = 4,84 \left(\frac{G}{L}\right)^{0,4} \left(\frac{v_r}{D_r}\right)^{-0,2} \left(\frac{\psi}{P}\right)^{-0,2} \left(\frac{H_p}{d_3}\right)^{0,45} \quad (\text{VII. 72})$$

где $R_{a,ж} = \ln [1/(1 - \eta_{ж})]$ — критерий равновесности по жидкой фазе (см. уравнение (VII. 21)); $\eta_{ж} = (X_{кон} - X_{нач}) / (X^* - X_{нач})$ — к. п. д. полки массообменного аппарата по жидкой фазе; $X_{нач}$, $X_{кон}$ — концентрации десорбируемого компонента в жидкости в начале и конце процесса соответственно, г/м³; X^* — равновесная концентрация десорбируемого компонента в жидкости при данных условиях, г/м³; G — расход пара через аппарат, кг/ч; L — расход жидкости в десорбере, кг/ч. Остальные обозначения см. в примере 17.

При помощи номограммы на рис. 31, представляющей собой графическую интерпретацию уравнения (VII. 72), можно легко определить к. п. д. пенного десорбера.

Предварительным расчетом, пользуясь справочными данными, находим, что $R_{r'} = 0,62$. Без существенной погрешности можно допустить, что для слабых аммиачных растворов (при концентрациях NH_3 ниже 2 г/кг) система подчиняется закону Генри. Из литературных данных имеем: $\psi = 9,9 \cdot 10^5$ Па. Тогда

$$M = 9,9 \cdot 10^5 (10,1 \cdot 10^4) = 9,8 \quad \text{и} \quad MR_{r'} = 9,8 \cdot 0,62 = 6,1$$

Откладывая эти величины на соответствующих шкалах номограммы, находим точку a на линии A и затем, подобно примеру 17, по заданному значению высоты пены H_p отсекаем прямой линией на шкале $\eta_{ж}$ значение к. п. д. одной полки пенного десорбера, выраженного по жидкой фазе. Оно составляет $\eta_{ж} = 53\%$.

Пример 19. [15, с. 150]. Определить необходимую поверхность контакта фаз в абсорбционной колонне для поглощения аммиака из смеси газов раствором серной кислоты.

Парциальное давление аммиака в смеси газов (МПа): на входе в колонну 0,005, на выходе 0,001. Концентрация серной кислоты

в абсорбере (кмоль/м³): на входе 0,6, на выходе 0,5. Частные коэффициенты массоотдачи: $k_r = 3,5$ кмоль/(м²·ч·МПа), $k_{ж} = 0,005$ м²/ч, $\psi = 750$ кмоль/(м²·МПа). Расход смеси газов 45 кмоль/ч; общее давление 0,1 МПа. Газ и жидкость движутся противотоком.

Реакция протекает с большой скоростью по уравнению $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и практически необратима.

Решение. При реакции между газообразным реагентом А и реагентом В в жидкой фазе, протекающей по схеме $aA + bB \rightarrow dD$, скорость абсорбции определяется по формуле

$$u_{аб} = \frac{p_A + (D_B C_B / D_A m \psi)}{(1/k_r) + (1/\psi k_{ж})} \quad (\text{VII. 73})$$

где $u_{аб}$ — количество компонента А, перемещенного из газовой фазы в жидкую через единицу межфазной поверхности в единицу времени (скорость абсорбции), кмоль/(м²·ч); p_A — парциальное давление компонента А в смеси газов, МПа; C_B — концентрация реагента в жидкой фазе, кмоль/м³; D_A и D_B — коэффициенты диффузии, м²/ч; $m = b/a$.

Уравнение (VII. 73) дает значения $u_{аб}$ в случае, когда концентрация C_B ниже определенной критической концентрации $C_{B_{кр}}$ жидкого реагента, при которой межфазная и реакционная поверхности совпадают. При $C_B \geq C_{B_{кр}}$:

$$u_{аб} = k_r p_A \quad (\text{VII. 74})$$

Критическая концентрация активной части абсорбтива в этом случае равна:

$$C_{B_{кр}} = m D_A k_r p_A / (D_B k_{ж}) \quad (\text{VII. 75})$$

Числитель уравнения (VII. 73) характеризует движущую силу процесса, а знаменатель — общее сопротивление процесса, выраженное тем же способом, что и в случае физической абсорбции.

Обозначим $D_B / (D_A m \psi) = q$, и, так как $1/k_r + 1/\psi k_{ж} = 1/k_m$, то уравнение (VII. 73) примет вид

$$u_{аб} = k_m (p_A + q C_B) \quad (\text{VII. 76})$$

где k_m — общий коэффициент массопередачи.

По заданным условиям (принимая $D_A = D_B$) определяем критическую концентрацию активного компонента жидкой фазы в соответствии с уравнением (VII. 75):

$$C_{B_{кр}} = 0,5 \cdot 3,5 p_A / 0,005 = 350 p_A$$

в нижней части аппарата $C_{B_{кр}} = 350 \cdot 0,005 = 1,75$ кмоль/м³ ($C_{B_{кр}} > 0,5$)

в верхней его части $C_{B_{кр}} = 350 \cdot 0,001 = 0,35$ кмоль/м³ ($C_{B_{кр}} < 0,6$)

Чтобы облегчить расчет, делим абсорбционный аппарат на две зоны: в нижней зоне концентрация компонента жидкой фазы (серной кислоты) меньше, а в верхней — больше, чем $C_{B_{кр}}$. В реакторе на определенном уровне будет существовать участок, в котором критическая концентрация $C_{B_{кр}}$ будет равна концентрации серной кислоты.

Из общего материального баланса определяем расход
 аммиака $45(0,005 - 0,001)/0,1 = 1,8$ кмоль/ч
 серной кислоты $1,8/2 = 0,9$ кмоль/ч или $0,9/(0,6 - 0,5) = 9$ м³/ч

Положение границ между зонами находим из уравнения баланса для нижней зоны:

$$\frac{45(0,005 - p_A)}{0,1} = 2 \cdot 9 (C_{B_{кр}} - 0,5) = 2 \cdot 9 (350p_A - 0,5)$$

Откуда

$$p_A = 11,25/6750 = 0,00166 \text{ МПа}$$

$$C_{B_{кр}} = 350 \cdot 0,00166 = 0,58 \text{ кмоль/м}^3$$

Для определения числа превращаемых киломолей подставим $q = 1/(0,5 \cdot 750) = 0,00267$ в уравнение (VII. 76).

Обозначим движущие силы для нижней зоны через Δ'_1 , а для верхней — через Δ'_2 ; получим:

$$\Delta'_1 = 0,005 + 0,00267 \cdot 0,5 = 0,00633 \text{ МПа}$$

$$\Delta'_2 = 0,00166 + 0,00267 \cdot 0,58 = 0,00321 \text{ МПа}$$

Среднее значение движущей силы процесса:

$$\Delta'_{ср} = (0,00633 + 0,00321)/2 = 0,00477 \text{ МПа}$$

Общий коэффициент массопередачи

$$1/k_m = 1/k_r + 1/\phi k_{ж} = 1/3,5 + 1/(750 \cdot 0,005)$$

откуда $k_m = 1,8$ кмоль/(м²·ч·МПа).

Теперь из уравнения (VII. 76) имеем для нижней зоны:

$$u'_{аб} = 1,8 \cdot 0,00477 = 0,0083 \text{ кмоль/(м}^2 \cdot \text{ч)}$$

Для верхней зоны обычно находят значения движущей силы процесса в низу и в верху зоны:

$$\Delta''_1 = 0,00166 \text{ МПа}; \quad \Delta''_2 = 0,001 \text{ МПа}$$

$$\Delta''_{ср} = \frac{0,00166 + 0,001}{2} = 0,00133 \text{ МПа}$$

Отсюда для верхней зоны:

$$u''_{аб} = 3,5 \cdot 0,00133 = 0,00465 \text{ кмоль/(м}^2 \cdot \text{ч)}$$

Расход (кмоль/ч) аммиака:

$$\begin{aligned} \text{в нижней зоне} & 45(0,005 - 0,00166)/0,1 = 1,5 \\ \text{в верхней зоне} & 1,8 - 1,5 = 0,3 \end{aligned}$$

Поверхность (м²) контакта для каждой зоны и общая:

$$F' = 1,5/0,0083 = 180; \quad F'' = 0,3/0,00465 = 65; \quad F_{общ} = 245$$

Пример 20. Рассчитать пенный аппарат для очистки газа, получаемого при электролизе $MgCl_2$, от возгонов пыли. Необходимо

учесть целесообразность возможно более глубокого охлаждения газа с целью снижения в нем водяных паров.

Производительность аппарата $800 \text{ м}^3/\text{ч}$ 70%-ного по хлору газа. Начальная температура газа 40°C , температура воды 10°C . Содержание пыли (хлориды Mg, Ca, Na, K) в газе $5,6 \text{ г}/\text{м}^3$. Предполагается, что размер частиц 10—20 мкм. Остаточное содержание пыли $0,04 \text{ г}/\text{м}^3$. Влагосодержание газа $4,0 \text{ г}/\text{м}^3$.

Решение. Расход газа в рабочих условиях (принимая, что общее давление газа составляет $0,975 \cdot 10^5 \text{ Па}$):

$$800 (273 + 40) \cdot 100\,000 / (273 \cdot 97\,500) = 930 \text{ м}^3/\text{ч}$$

С газом вносится:

$$\text{влаги } 4,0 \cdot 930 = 3720 \text{ г}/\text{ч} \text{ или } 3720 \cdot 22,4 / (18 \cdot 1000) = 5 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$\text{пыли } 5,6 \cdot 930 = 5200 \text{ г}/\text{ч}$$

Расход сухого газа: $800 - 5 = 795 \text{ м}^3/\text{ч}$.

В соответствии с технологическими требованиями, учитывая имеющиеся опытные данные (разность температур между газом и жидкостью на выходе из пенного аппарата обычно составляет $\Delta t = 3 \div 5^\circ\text{C}$), принимаем температуру газа на выходе 13°C . Тогда расход сухого газа на выходе из аппарата (принимая, что перепад давления в аппарате ориентировочно равен $\Delta P = 1600 \text{ Па}$) составит:

$$795 (273 + 13) \cdot 100\,000 / 273 (100\,000 - 1600) = 855 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Парциальное давление водяного пара при 13°C равно 1490 Па [[6, т. 1, с. 724]. Содержание H_2O в газе на выходе:

$$1490 \cdot 100 / (100\,000 - 1600) = 1,5\%$$

Расход газа на выходе из аппарата:

$$855 \cdot 100 / (100 - 1,5) = 868 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Расход водяных паров на выходе из аппарата:

$$868 - 855 = 13 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Влагосодержание газа на выходе:

$$13 \cdot 273 (100\,000 - 1600) \cdot 18 \cdot 1000 / (273 + 13) \cdot 100\,000 \cdot 22,4 \cdot 868 = 11 \text{ г}/\text{м}^3$$

С газом уносится:

$$\text{влаги } 11 \cdot 868 = 9550 \text{ г}/\text{ч}$$

$$\text{пыли } 0,04 \cdot 868 = 35 \text{ г}/\text{ч}$$

Чтобы обеспечить принятую концентрацию пыли в очищенном газе, необходимый к. п. д. должен составлять:

$$\eta_{\text{п}} = \{(5200 - 35) / 5200\} \cdot 100 = 99,3\%$$

Определим режим работы аппарата и его конструктивные размеры. Работа пенного пылеуловителя во многом зависит от наблюдения в нем оптимальной скорости газа $w_{\text{г}}$, возможные пределы изменения и характер влияния которой выявлены при

улавливании различных видов пыли в лабораторных и промышленных аппаратах [24].

Учитывая некоторое снижение объема газа на выходе из аппарата, нежелательность брызгоуноса (возникающего при высоких ω_r), целесообразность ограничения гидравлического сопротивления аппарата P и возможность изменения производительности аппарата в пределах $\pm 25\%$, принимаем $\omega_r = 2$ м/с (под решеткой). Применяя однополочный аппарат, подсчитаем высоту пены, чтобы обеспечить принятый к. п. д. (η_n) пылеуловителя.

Коэффициент скорости пылеулавливания k_n (м/с) связан с η_n выражением:

$$k_n = 2\eta_n\omega_r/(2 - \eta_n) = 2 \cdot 0,993 \cdot 2/(2 - 0,993) = 3,94 \text{ м/с}$$

Влияние высоты H_n слоя подвижной пены на k_n (при улавливании гидрофильной пыли со средним размером частиц $\delta = 15 \div 20$ мкм) определяется эмпирической формулой

$$k_n = H_n + 1,95\omega_r - 0,09 \quad (\text{VII. 77})$$

откуда

$$H_n = k_n - 1,95\omega_r + 0,09 = 3,94 - 1,95 \cdot 2 + 0,09 = 0,13 \text{ м}$$

В условиях, приближающихся к работе пылеуловителей, H_n определяется по формуле

$$H_n = 0,65\omega_r(h_0 + 0,015) + 2h_0$$

в которой высота исходного слоя жидкости равна:

$$h_0 = (H_n - 0,01\omega_r)/(2 + 0,65\omega_r) = (0,13 - 0,01 \cdot 2)/(2 + 0,65 \cdot 2) = 0,035 \text{ м} = 35 \text{ мм}$$

Площадь сечения аппарата:

$$S = 930/(3600 \cdot 2) = 0,13 \text{ м}^2$$

Форму сечения можно принять как круглую, так и прямоугольную, исходя из конструктивных соображений и места установки аппарата. При круглом сечении диаметр аппарата

$$D_{ан} = \sqrt{4 \cdot 0,13/3,14} = 0,41 \text{ м}$$

Принимая более удобную при небольших размерах аппарата квадратную форму, определяем стороны аппарата: $a=b=\sqrt{0,13}=0,36$ м или 360 мм. Если сохранить такие размеры аппарата по всей его высоте, то скорость газа ω_r на выходе из аппарата будет равна

$$\omega_r = 868/(3600 \cdot 0,13) = 1,85 \text{ м/с}$$

что приемлемо.

По данным лабораторных и промышленных опытов удельный расход m воды на очистку газов со средней запыленностью ($C_n \leq 10$ г/м³) и при невысокой температуре ($t \leq 100^\circ\text{C}$) составляет 0,2—0,3 л/м³. Учитывая необходимость максимального

охлаждения газа, принимаем $m = 1,0 \text{ л/м}^3$. Тогда необходимый расход промывающей воды:

$$L = 1,0 \cdot 930/1000 \approx 1,0 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Интенсивность i потока воды (считая, что сливное отверстие занимает всю ширину решетки):

$$i = 1,0/0,36 = 2,8 \text{ м}^3/(\text{м} \cdot \text{ч})$$

Обычно принимают $i = 1 \div 5 \text{ м}^3/(\text{м} \cdot \text{ч})$.

Высота исходного слоя жидкости h_0 определяется высотой порога h_n и слоем жидкости поверх порога

$$h_0 = \Psi_n h_n + 3\varepsilon' \sqrt[3]{i^2} \quad (\text{VII. 78})$$

где Ψ_n — коэффициент подпора пены порогом (изменяется от 0,4 до 1; для данных условий $\Psi_n = 0,6$); ε' — коэффициент увеличения слоя жидкости вследствие дополнительного сопротивления ее движению, возникающего при работе решетки (для данных условий $\varepsilon' = 1$; см. Приложение XII).

Тогда

$$h_n = (35 - 3 \sqrt[3]{2,8^2})/0,6 = 50 \text{ мм}$$

На основании опытных данных устанавливаем решетку типа 12/6*, свободное сечение которой:

$$S_0 = 91 d_0^2 / i^2 = 91 \cdot 6^2 / 12^2 = 22,7\%$$

Скорость газа в отверстиях решетки

$$w_0 = w_r \cdot 100 (S_0 z) = 2,0 \cdot 100 / (22,7 \cdot 0,9) = 10 \text{ м/с}$$

(где z — доля перфорированной части решетки; $z = 0,9$), что рационально при улавливании пыли.

Установлено, что для гидрофильной пыли

$$\eta_n = 0,89 \{w_r i / [3600g (0,1 - h_n)^2]\}^{0,005} [\rho_n \delta^2 w_r / (g \mu_r d_0)]^{0,04} \quad (\text{VII. 79})$$

где ρ_n — кажущаяся плотность пыли, кг/м^3 ; δ — средний диаметр частиц пыли.

Поскольку свойства улавливаемой пыли в точности не известны, можно воспользоваться частным видом этого уравнения

$$\eta_n = 1,01 \{w_r i / [3600g (0,1 - h_n)^2]\}^{0,005} \quad (\text{VII. 80})$$

применимым при улавливании гидрофильной пыли с $\delta = 15 \text{ мкм}$. Тогда

$$\eta_n = 1,01 \{2,0 \cdot 2,8 / [3600 \cdot 9,81 (0,1 - 0,05)^2]\}^{0,005} = 0,995 \text{ или } 99,5\%$$

что хорошо совпадает с принятым ранее значением η_n .

Общее гидравлическое сопротивление:

$$\Delta P = \Delta P_{c.p} + \Delta P_{cl} + \Delta P_{an} \quad (\text{VII. 81})$$

* Числитель — шаг t_1 между центрами отверстий, мм; знаменатель — диаметр d_0 (мм) отверстий.

Сопротивление сухой решетки (Па):

$$\Delta P_{c.p} = 1,45 \rho_r \omega_0^2 / 2 \quad (\text{VII.82})$$

$$\Delta P_{c.p} = \frac{1,45 (0,7 \cdot 3,233 + 0,3 \cdot 1,243) 273 \cdot 97 \cdot 500 \cdot 10^2}{2 (273 + 40) 100 \cdot 000} = 170 \text{ Па}$$

где $\rho_r = (0,7 \rho_{\text{Cl}_2} + 0,3 \rho_{\text{воз}}) T^\circ P / (T P^\circ)$.

Сопротивление пенного слоя:

$$\Delta P_{cl} = (325 H_n - 23 w_r + 43,5) g = (325 \cdot 0,13 - 23 \cdot 2 + 43,5) \cdot 9,81 = 400 \text{ Па}$$

Сопротивление ввода и вывода газа и брызгоотбойника (по 100 Па): $\Delta P_{an} = 3 \cdot 100 = 300 \text{ Па}$. Тогда $\Delta P = 870 \text{ Па}$, что не слишком отличается от ранее принятого.

Пример 21. Рассчитать пенный аппарат для осушки газа серной кислотой концентрации 93%. Конечное содержание влаги в газе не должно превышать 0,04% (масс.). Производительность аппарата 750 м³/ч (сухого газа). На осушку поступает газ со следующими параметрами: температура 13°C; расход влажного газа 819 м³/ч; влагосодержание 11 г/м³. С газом поступает влаги 9,0 кг/ч.

Решение. Материальный баланс. В соответствии с техническими требованиями к аппарату конечное влагосодержание газа составляет 0,04% (масс.). Принимаем, что объем газа при прохождении через аппарат не изменяется (поправками на изменение температуры и давления газа пренебрегаем).

Расход газа:

$$750 \cdot 3,233 = 2420 \text{ кг/ч} = 2,42 \text{ т/ч}$$

С газом уносится влаги:

$$2420 \cdot 0,04 / (100 - 0,04) = 0,97 \text{ кг/ч} \quad \text{или} \quad 0,97 \cdot 22,4 / 18 = 1,2 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Сушка хлора производится серной кислотой. Принимаем, что возможное разбавление кислоты (вследствие поглощения влаги) происходит за один цикл, причем кислота разбавляется до 78%-ной. Таким образом, начальная концентрация кислоты 93%, конечная 78%.

Масса воды на 1 кг 100%-ной кислоты:

$$\begin{aligned} \text{на входе в аппарат} & (1 - 0,93) / 0,03 = 0,075 \text{ кг} \\ \text{на выходе из аппарата} & (1 - 0,78) / 0,78 = 0,282 \text{ кг} \end{aligned}$$

Водопоглощаемость 1 кг 100%-ной серной кислоты:

$$0,282 - 0,075 = 0,207 \text{ кг}$$

Расход (кг/ч) серной кислоты:

$$\begin{aligned} \text{в пересчете на 100\%-ную} & (9,0 - 0,97) / 0,207 = 38,8 \\ \text{свежей} & 38,8 \cdot 1 / 0,93 = 41,7 \\ \text{отработанной} & 38,8 / 0,78 = 49,7 \\ \text{93\%-ной на осушку 1 т хлора} & 41,7 / 2,42 = 17,3 \end{aligned}$$

Тепловой баланс. Сушка газа сопровождается выделением теплоты вследствие разбавления серной кислоты абсорбируемой

водой. Теплота разбавления 1 кг 93%-ной H_2SO_4 до 78%-ной составляет 213,3 кДж/кг (подсчитано по правилу Томсона). Приход теплоты в результате разбавления кислоты:

$$213,3 \cdot 41,7 = 8882 \text{ кДж/ч}$$

Для упрощения расчета можно допустить, что вся теплота, выделяющаяся при разбавлении, расходуется на нагревание кислоты и газа (т. е. теплотерями аппарата пренебрегаем). Тогда нагрев хлора и кислоты в процессе сушки составит:

$$8882/[4,19(2420 \cdot 0,124 + 49,7 \cdot 0,358)] = 6,7^\circ C$$

По технологическим соображениям такой нагрев кислоты и газа можно считать допустимым, тем более что не учтены теплотерии аппарата.

Расчет аппарата. В соответствии с принятыми параметрами газа на входе и выходе из аппарата, к. п. д. пенного осушителя газа должен быть равным

$$\eta = (9,0 - 0,97)/9,0 = 0,9$$

(парциальным давлением водяных паров над серной кислотой, поступающей в аппарат, пренебрегаем). По результатам лабораторного исследования к. п. д. одной полки пенного осушителя может быть принят равным 80%, т. е. 0,8. Тогда необходимое число полок в аппарате:

$$n = \lg(1 - 0,9)/\lg(1 - 0,8) \approx 2 \text{ полки}$$

Принимаем 3 полки, поскольку возможны снижение показателей при переходе в заводские условия и неравноценность последующих полок.

Учитывая результаты исследований, необходимость обеспечения оптимального гидравлического сопротивления и нежелательность брызгоуноса, а также возможность изменения производительности аппарата ($\pm 25\%$), принимаем скорость газа в полном сечении аппарата $w_r = 1,75$ м/с при расходе сухого газа 750 м³/ч.

Для обеспечения принятых значений к. п. д. полок и, следовательно, требуемой эффективности осушителя, необходимо создание на каждой полке слоя пены высотой $H_n = 0,2$ м. В наших условиях высота пены определяется по формуле:

$$H_n = 0,7w_r(h_0 - 0,012) + 1,75h_0 \quad (\text{VII. 83})$$

Тогда для создания нужной высоты пены 0,2 м высота исходного слоя кислоты на всех решетках должна составлять:

$$h_0 = \frac{H_n - 0,008w_r}{1,75 + 0,7w_r} = \frac{0,2 - 0,008 \cdot 1,75}{1,75 + 0,7 \cdot 1,75} = 0,06 \text{ м} = 60 \text{ мм}$$

Расход влажного газа, поступающего на осушку, равен 819 м³/ч. При принятой скорости газа в полном сечении аппарата площадь сечения аппарата:

$$S = 819/(3600 \cdot 1,75) = 0,13 \text{ м}^2$$

Диаметр аппарата для круглого сечения

$$D_{\text{ап}} = \sqrt{4 \cdot 0,13/3,14} = 0,4 \text{ м}$$

однако для лучшего распределения жидкости на решетке принимаем форму сечения аппарата прямоугольную. Тогда стороны аппарата: $a = 480$ мм, $b = 270$ мм.

Интенсивность потока кислоты на нижней решетке

$$i = 49,7/(1704 \cdot 0,27) = 0,11 \text{ м}^3/(\text{м} \cdot \text{ч})$$

где 1704 — плотность 78%-ной H_2SO_4 , $\text{кг}/\text{м}^3$; 0,27 — длина сливного отверстия, м.

Принимаем, что интенсивность потока кислоты постоянна и равна $0,1 \text{ м}^3/(\text{м} \cdot \text{ч})$.

Высота порога может быть определена по формуле:

$$h_{\text{п}} = (h_0 + 3\varepsilon' \sqrt{i^2})/\psi_{\text{п}} \quad (\text{VII. 84})$$

Выше найдено, что высота исходного слоя кислоты должна составлять на всех полках 60 мм. Для условий работы пенного осушителя коэффициенты $\psi_{\text{п}}$ и ε' можно принять следующими (см. Приложение XII): $\varepsilon' = 1$, $\psi_{\text{п}} = 0,45$. Тогда:

$$h_{\text{п}} = (60 + 3 \sqrt{0,1^2})/0,45 = 125 \text{ мм}$$

Для условий работы пенного осушителя газа можно признать пригодной решетку типа 6/3. Такую решетку устанавливаем на всех трех полках аппарата. Свободное сечение решетки 6/3 $S_0 = 22,7\%$. Скорость газа в отверстиях каждой решетки

$$\omega_0 = 1,75 \cdot 100/22,7 = 7,7 \text{ м/с}$$

(площадь перфорированной части решетки равна площади свободного сечения аппарата). Учитывая небольшой диаметр отверстий в решетках, высокую плотность газа и значительную вязкость серной кислоты, такую скорость газа в отверстиях можно признать приемлемой.

Движущую силу абсорбции водяных паров серной кислотой подсчитываем на основании следующих данных:

	На входе	На выходе
Содержание H_2O в газе, Па	1490	160
Давление паров H_2O над кислотой, Па	200	2,7

$$\Delta p_{\text{ср}} = \frac{(1490 - 200) - (160 - 2,7)}{2,3 \lg [(1490 - 200)/(160 - 2,7)]} = 545 \text{ Па}$$

Всего необходимо в аппарате поглотить воды из газа $9,0 - 0,97 = 8,03 \text{ кг/ч}$.

Коэффициент абсорбции водяных паров серной кислотой при принятых режимных условиях составляет в среднем $0,0565 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па})$ (считая на площадь решетки пенного аппарата). Тогда общая площадь решеток должна составлять:

$$S_{\text{общ}} = 8,03/(545 \cdot 0,0565) = 0,26 \text{ м}^2$$

Общая площадь решеток в запроектированном аппарате равна $0,13 \cdot 3 = 0,39 \text{ м}^2$, что превышает оптимально потребную площадь и, следовательно, обеспечит необходимую эффективность работы пенного осушителя.

Пример 22. Расчет аппарата со взвешенной орошаемой насадкой (ВН).

А. Определить коэффициент абсорбции фтороводорода 3—5% раствором Na_2CO_3 в аппарате ВН с двумя слоями насадки производительностью $100\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$ при условии, что: концентрация фтороводорода на входе и выходе соответственно 0,1 и $0,002 \text{ г}/\text{м}^3$; температура газа на входе 70°C , на выходе — 20°C ; диаметр аппарата 2,5 м. Высота неподвижного слоя насадки на каждой опорной решетке $H_n = 0,3 \text{ м}$.

Б. Определить высоту слоя насадки $H'_{ст}$, необходимую для достижения эффективности абсорбции $\eta = 0,985$ в аппарате ВН с двумя слоями насадки, и гидравлическое сопротивление абсорбционной зоны при скорости газа $5,5 \text{ м}/\text{с}$ и плотности орошения $10 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, если плотность шаров $\delta_{ш} = 200 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Решение. Аппарат с орошаемой взвешенной насадкой представляет собой цилиндрическую колонну с одной или несколькими перфорированными, щелевыми или прутковыми решетками и расположенными на них слоями насадки из полых шаров. При подаче газа под нижнюю решетку в результате взаимодействия потоков газа и жидкости с насадкой образуется турбулизованная газожидкостная смесь с развитой межфазной поверхностью. В зависимости от скорости газа в аппаратах ВН различают три основных гидродинамических режима — стационарное состояние насадки, начальное и развитое взвешивание. Оптимальным для осуществления массообменных процессов является режим развитого взвешивания насадки.

А. Скорость газа в аппарате при заданных условиях:

$$w_r = 1000\,000 / (3600 \cdot 0,785 \cdot 2,5^2) = 5,5 \text{ м}/\text{с}$$

Эффективность (к. п. д.) абсорбции [см. уравнение (VII.17)]:

$$\eta = x = (C_{начг} - C_{конг}) / C_{начг} = (0,1 - 0,002) / 0,1 = 0,98$$

Коэффициент скорости абсорбции фтороводорода находят совместным решением уравнений материального баланса

$$G_{аб} = V_r (C_{начг} - C_{конг})$$

(здесь V_r — расход газа, $\text{м}^3/\text{ч}$; $G_{аб}$ — масса фтороводорода, уловленного в течение 1 ч) и массопередачи

$$G_{аб} = k_n v_n \Delta C$$

где k_n — коэффициент скорости абсорбции, отнесенный к статическому объему насадки, ч^{-1} ; v_n — объем неподвижной насадки, м^3 ; ΔC — движущая сила абсорбции, $\text{г}/\text{м}^3$.

Так как установлено, что парциальное давление HF над абсорбентом (раствором Na_2CO_3) равно нулю, то ΔC определяется по формуле:

$$\Delta C = \frac{C_{начг} - C_{конг}}{2,3 \lg (C_{начг} / C_{конг})}$$

К.п.д. и коэффициент скорости абсорбции связаны между собой соотношением:

$$\eta = 1 - \exp [k_n H_n / (3600 \omega_r)] \quad (\text{VII. 85})$$

Коэффициент скорости абсорбции зависит от гидродинамического режима и может быть найден из выражения:

$$k_n = 4600 \omega_r^{1,2} L^{0,4} H^{-0,54} \quad (\text{VII. 86})$$

При двух слоях насадки и $H_n = 0,3$ м имеем: $H = 2H_n = 0,6$ м. Из выражения (VII. 85) находим:

$$k_n = 8280 \omega_r \lg [1/(1 - \eta)]/H$$

Для приведенных условий:

$$k_n = 8280 \cdot 5,5 \lg [1/(1 - 0,98)]/0,6 \approx 129\,000 \text{ ч}^{-1}$$

Б. Совместным решением выражений (VII. 85) и (VII. 86) находим:

$$\eta = 1 - \exp (1 - 1,28 \omega_r^{0,2} L^{0,4} H_{ст}^{0,46})$$

Отсюда при $\eta = 0,985$, $\omega_r = 5,5$ м/с и $L = 10$ м³/(м²·ч) имеем: $H = 0,8$, а $H_n = 0,8/2 = 0,4$ м.

Гидравлическое сопротивление абсорбционной зоны:

$$\begin{aligned} \Delta P &= 2 \cdot 9,81 \Delta P_n = \\ &= 2 \cdot 9,81 (0,3 \cdot 5,5^2 + 0,524 \cdot 200 \cdot 0,4) (1 + 0,68 \cdot 10^{-2} \cdot 10 \cdot 5,5 \cdot 1,2) = 1450 \text{ Па} \end{aligned}$$

Расчет ΔP_n см. [24].

Пример 23. Определить к.п.д. перекрестноточной тарелки с кольцевыми клапанами (размеры клапана даны на рис. 32) для колонны диаметром 260 мм, а также коэффициент массопередачи в процессе десорбции диоксида углерода из его водного раствора при продувке воздухом. Концентрация CO_2 в растворе на входе в тарелку 0,65 г/л, на выходе с тарелки 0,12 г/л, температура на тарелке 20 °С. Плотность орошения колонны $L_0 = 15,1$ м³/(м²·ч). Нагрузка колонны по газовой фазе обеспечивает подъем клапанов (зазор между клапаном и плоскостью тарелки) на тарелках на высоту $a_i = 6,5$ мм. Масса клапана $G_{кл} = 0,03$ кг; относительное свободное сечение тарелок $S_0 = 0,12$ м²/м². Высота газожидкостного слоя на тарелке $H_n = 130$ мм.

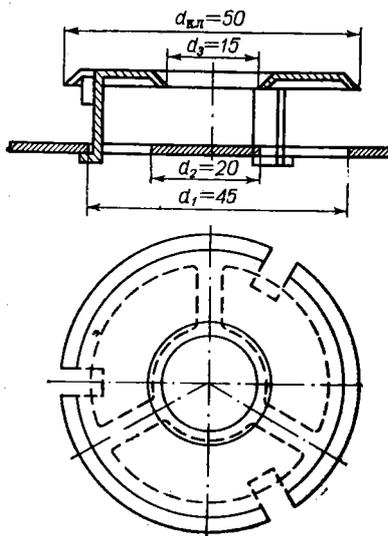


Рис. 32. Схема кольцевого клапана (к примеру 23).

Решение. Скорость газа w_0 (м/с) в отверстиях тарелки под клапаном определяем по формуле *

$$w_0 = \frac{8a_i}{1,55d_1^2 [1 - (d_2/d_1)]} \sqrt{\frac{G_{\text{кл}}}{\pi \rho_r B}} \quad (\text{VII. 87})$$

где

$$B = \frac{d_2^2}{2d_1^2} + \frac{2d_2^2}{d_1^2} \ln \frac{d_2}{d_3} + 0,5 \frac{d_1^2}{d_2^2} \left(1 - \frac{d_1^2}{d_{\text{кл}}^2}\right) + \ln \frac{d_1}{d_{\text{кл}}} - \frac{d_2^4 d_{\text{кл}}^2}{2d_1^4 d_3^2} \quad (\text{VII. 88})$$

Подставляя геометрические размеры клапана в формулу (VII.88) и используя полученное значение B , по формуле (VII.87) находим $w_0 = 8,0$ м/с.

Скорость газа в колонне:

$$w_r = w_0 S_0 = 8,0 \cdot 0,12 = 0,916 \text{ м/с}$$

Критерий Рейнольдса для газовой и жидкой фаз

$$Re_r = w_r \rho_r l / \mu_r; \quad Re_{\text{ж}} = L_0 \rho_{\text{ж}} l / (3600 \mu_{\text{ж}})$$

где l — геометрический параметр клапана:

$$l = ad_1 / (d_1 - d_2) = 8 \cdot 45 / (45 - 20) = 14 \text{ мм} = 0,014 \text{ м} \quad (\text{VII. 89})$$

Здесь a — максимальная высота подъема клапана ($a = 8$ мм). Подставляя известные величины в формулы для Re_r и $Re_{\text{ж}}$, находим: $Re_r = 850$; $Re_{\text{ж}} = 45$.

Определяем критерий равновесности по формуле **

$$Pa_{\text{ж}} = 0,8 Re_r^{0,36} Re_{\text{ж}}^{-0,52} (H_{\text{ш}}/a_i)^{0,23} S_0^{0,18} \chi^{0,36} \quad (\text{VII. 90})$$

где χ — безразмерный параметр клапана:

$$\chi = a / (d_1 - d_2) = 8 / (45 - 20) = 0,32 \quad (\text{VII. 91})$$

Тогда

$$Pa_{\text{ж}} = 0,8 \cdot 850^{0,36} \cdot 45,0^{-0,52} (130/6,5)^{0,23} 0,12^{0,18} \cdot 0,32^{0,36} = 1,13$$

Критерий равновесности можно с достаточной точностью определить и по номограмме (рис. 33).

Из формулы

$$Pa_{\text{ж}} = \ln [1 / (1 - \eta_{\text{ж}})]$$

находим к.п.д. тарелки $\eta_{\text{ж}} = 0,81$.

* Тараг Э. Я., Задорский В. М., Сегаль В. А. и др. — ЖПХ, 1972, т. XLV, № 9, с. 1989—1993.

** Сегаль В. А. — Автореф. канд. дисс. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1973.

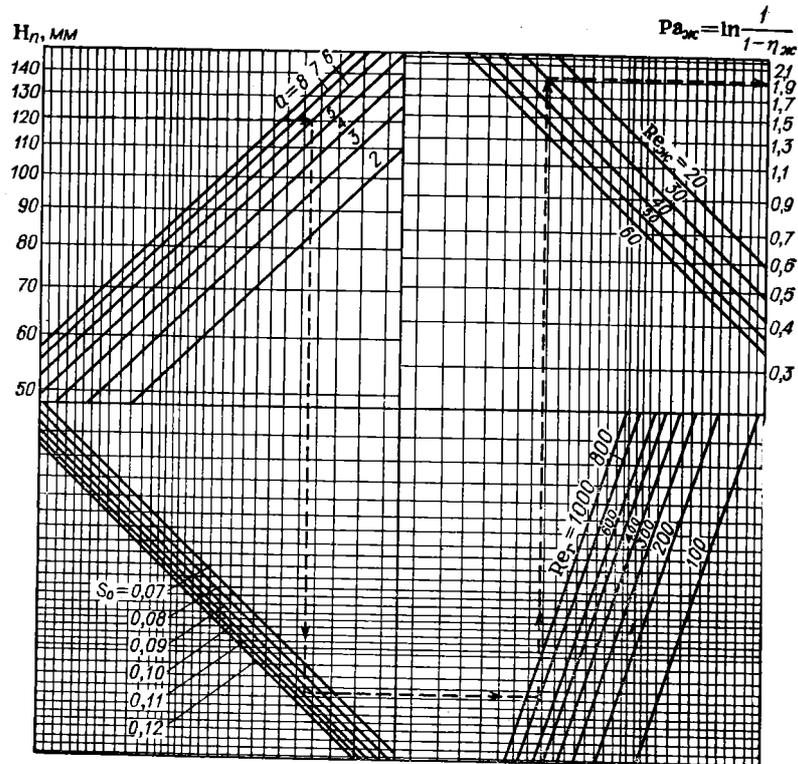


Рис. 33. Номограмма для определения к. п. д. тарелок с кольцевыми клапанами при десорбции плохо растворимого газа.

Коэффициент массопередачи, отнесенный к площади тарелки, определяем из формулы

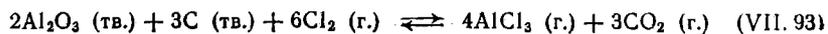
$$Pa_{ж} = \ln [1/(1 - \eta_{ж})] = 0,735 k_m / L_o \quad (VII. 92)$$

откуда:

$$k_m = 1,13 \cdot 15,1 / 0,735 = 23,3 \text{ м/ч}$$

Пример 24. В процессе хлорирования оксида алюминия хлором в расплаве хлоридов в присутствии нефтяного кокса определен состав газообразных продуктов хлорирования после конденсации из них паров хлорида алюминия. Рассчитать скорость хлорирования оксида алюминия при следующих условиях. Расход хлора 100 л/ч, содержание хлора в исходном газе 100% (об.). В газообразных продуктах хлорирования содержится 80% (об.) хлора и 20% (об.) диоксида углерода. Барометрическое давление принять равным 0,1 МПа.

Решение. Хлорирование оксида алюминия в расплаве хлоридов протекает по реакции:



После поглощения паров хлорида алюминия газообразные продукты хлорирования состоят из диоксида углерода и непрореагировавшего хлора. Из уравнения реакции хлорирования следует, что на каждые 6 моль прореагировавшего хлора образуется 3 моль диоксида углерода. Следовательно, хлорирование протекает с уменьшением объема неконденсируемой газовой фазы в 2 раза. Отсюда следует, что исходный объем хлора можно определить из выражения:

$$v'_{\text{Cl}_2} = 2v_{\text{CO}_2} + v_{\text{Cl}_2} \quad (\text{VII. 94})$$

где v_{CO_2} и v_{Cl_2} — соответственно объемы диоксида углерода и хлора в газообразных продуктах хлорирования.

Отношение объемов Cl_2 и CO_2 равно отношению их объемных концентраций [% (об.)]:

$$v_{\text{Cl}_2}/v_{\text{CO}_2} = [\text{Cl}_2]/[\text{CO}_2] \quad (\text{VII. 95})$$

Решая совместно выражения (VII. 94) и (VII. 95), определяем объем хлора в газообразных продуктах хлорирования, после чего по формуле

$$\eta = (v'_{\text{Cl}_2} - v_{\text{Cl}_2}) \cdot 100/v'_{\text{Cl}_2} \quad (\text{VII. 96})$$

находим коэффициент использования хлора η , равный 33,4%. По коэффициенту использования хлора рассчитываем скорость (г/ч) хлорирования оксида алюминия из выражения

$$u_{\text{хл}} = 1,52 \cdot 10^{-2} v'_{\text{Cl}_2} \eta \quad (\text{VII. 97})$$

где $1,52 \cdot 10^{-2}$ — коэффициент пересчета объема прореагировавшего хлора на оксид алюминия по уравнению (VII. 93).

Таким образом: $u_{\text{хл}} = 1,52 \cdot 10^{-2} \cdot 100 \cdot 33,4 = 51$ г/ч.

Пример 25. При хлорировании оксида алюминия в расплаве хлоридов происходит абсорбция хлора расплавом, сопровождающаяся взаимодействием растворенного хлора с оксидом алюминия и углеродом.

Определить коэффициент массопередачи при абсорбции хлора расплавом, если площадь сечения хлорирующего отделения реактора $S = 33,2 \cdot 10^{-4}$ м², усредненный диаметр пузырька $d_{\text{п}} = 0,005$ м, газонаполнение расплава $\phi = 0,113$, коэффициент использования хлора $\eta = 34\%$. Расход 100%-ного хлора $V_{\text{Cl}_2} = 100$ л/ч. Высота слоя расплава в реакторе $h = 0,62$ м.

Решение. Из уравнения реакции хлорирования оксида алюминия (VII. 93) следует, что при взаимодействии 6 моль хлора образуется 7 моль хлорида алюминия и диоксида углерода. Учитывая это обстоятельство, для упрощения расчета полагаем, что хлорирование протекает практически без изменения объема газовой фазы.

Объем пузырьков газа в реакторе

$$v = h\phi S = 0,62 \cdot 0,113 \cdot 33,2 \cdot 10^{-4} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \quad (\text{VII. 98})$$

Поверхность пузырьков в реакторе:

$$F = vS_{\text{п}}/v_{\text{п}} = 6v/d_{\text{п}} = 6,23 \cdot 10^{-4}/0,005 = 0,278 \text{ м}^2 \quad (\text{VII. 99})$$

где S_n — площадь поверхности пузырька; v_n — объем пузырька.

Количество хлора, абсорбированного в единицу времени:

$$G_{Cl_2} = 3,17V'_{Cl_2}\eta/(1000 \cdot 71 \cdot 100) = 0,446 \cdot 10^{-6}V'_{Cl_2}\eta = \\ = 0,446 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1 \cdot 0,34 = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/ч} = 4,22 \cdot 10^{-7} \text{ кмоль/с}$$

Среднелогарифмическая величина движущей силы абсорбции

$$\Delta p_{cp} = \frac{(p_{нач} - p^*) - (p_{кон} - p^*)}{2,3 \lg [(p_{нач} - p^*)/(p_{кон} - p^*)]} \quad (\text{VII. 100})$$

где $p_{нач}$, $p_{кон}$, p^* — соответственно начальное, конечное и равновесное парциальные давления хлора, Па.

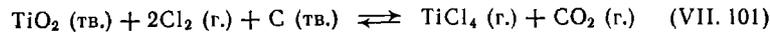
Значение $p_{нач}$ с учетом давления столба расплава высотой $h = 0,62$ м при плотности расплава 1500 кг/м^3 : $0,1 \cdot 1,096 = 0,1096$ МПа; $p^* = 0$; $p_{кон}$ по коэффициенту использования хлора: $0,1(1,0 - 1,0 \cdot 0,34) = 0,066$ МПа. Решение уравнения (VII. 100) дает при данных условиях значение $\Delta p_{cp} = 0,0858$ МПа.

Коэффициент массопередачи при абсорбции хлора расплавом:

$$k_r = G_{Cl_2}/(F_n \Delta p_{cp}) = 1,52 \cdot 10^{-3}/(0,278 \cdot 0,0858) = \\ = 6,36 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{МПа}) = 1,77 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{МПа})$$

Пример 26. Рассчитать размеры аппарата для хлорирования титановых шлаков в расплаве хлоридов. Производительность реактора $G_p = 170$ т Cl_2 в сутки, содержание хлора в исходном газе 70% (об.), давление газа на входе в расплав 0,15 МПа. Температура расплава $t = 800^\circ\text{C}$. Давление парогазовой смеси на выходе из расплава 0,1 МПа; парциальное давление хлора в отходящем газе 0,0002 МПа; равновесное давление в газе над расплавом 0,00015 МПа. Усредненный диаметр пузырька газа в расплаве 5 мм. Коэффициент массопередачи при абсорбции хлора расплавом $NaCl$, $MgCl_2$, содержащим хлориды железа, составляет по экспериментальным данным * $k_r = 1,0$ кмоль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{МПа})$.

Решение. Хлорирование диоксида титана, входящего в состав титанового шлака (85% TiO_2), протекает по реакции:



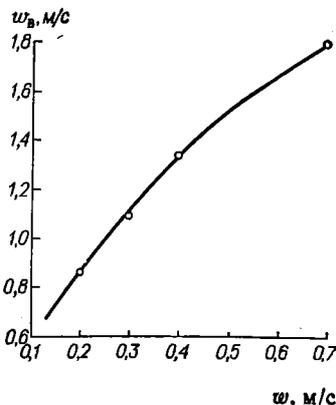
Из уравнения реакции следует, что на 2 моль хлора приходится 2 моль газообразных продуктов реакции. Следовательно, хлорирование протекает без изменения объема газовой фазы.

Время (с) пребывания пузырька хлора в расплаве, необходимое для абсорбции хлора

$$\tau = 2,3 (\lg p_{нач} - \lg p_{кон}) v_n / (k_r F v_m) \quad (\text{VII. 102})$$

* Безукладников А. Б., Байбаков Д. П., Тарат Э. Я. — Цветная металлургия, 1974, № 9, с. 30.

Рис. 34. Зависимость вертикальной скорости w_B всплывания газовых пузырьков от скорости w хлора, отнесенной к свободному поперечному сечению хлоратора (к примеру 26).



где $p_{нач}$ и $p_{кон}$ — соответственно начальное и конечное парциальные давления хлора в газе, МПа; v_m — объем 1 моль хлора при температуре расплава и давлении 10^5 Па.

Решая уравнение (VII.102), получим, что время, необходимое для поглощения хлора, составляет 2,12 с.

Принимая скорость хлора в полном сечении хлоратора $w = 0,6$ м/с, по рис. 34 определим вертикальную скорость подъема пузырька относительно стенки хлоратора: $w_B = 1,67$ м/с.

Высота (м) слоя расплава в хлораторе:

$$H = \tau w_B = 2,12 \cdot 1,67 = 3,4 \text{ м}$$

В целях полного исключения проскоков хлора через расплавленный слой найдено значение высоты слоя расплава необходимо умножить на коэффициент надежности, равный 1,5. Тогда высота слоя расплава в хлораторе: $3,4 \cdot 1,5 = 5,1$ м.

Определим поперечное сечение хлорирующих отделений хлоратора. При скорости движения хлора в пересчете на свободное сечение хлоратора 0,6 м/с удельная производительность в сутки, считая на 1 м² сечения хлоратора, составит:

$$G_{уд} = w \frac{273}{273 + t} \frac{M}{22,4} = 0,6 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \frac{273}{273 + 800} \frac{71}{22,4} = 42 \text{ т/(м}^2 \cdot \text{сут)} \quad (\text{VII. 103})$$

где M — молекулярная масса хлора.

Тогда

$$S = G_p / G_{уд} = 170 / 42 = 4 \text{ м}^2$$

Из условий лучшего распределения хлора в расплаве хлоратора с учетом практических данных принимаем ширину хлорирующего отделения 0,9 м. Тогда длина хлорирующего отделения $4 / 0,9 = 4,4$ м.

РАСЧЕТЫ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ Ж—Ж, Г—Т И Ж—Г

Пример 27. Смешано 300 мл воды, 200 мл бензола и 0,2 моль пикриновой кислоты. Подсчитать, сколько пикриновой кислоты будет растворено в воде и сколько в бензоле, если коэффициент распределения ее между водой и бензолом равен 0,005.

Решение. Согласно закону распределения, отношение концентраций вещества в каждой жидкости, состоящей из смеси двух взаимно нерастворимых жидкостей, есть величина постоянная

$$C_A / C_B = K \quad (\text{VII. 104})$$

где C_A — концентрация вещества в жидкости А, моль/л; C_B — то же для жидкости В; K — коэффициент распределения.

Если одной из жидкостей (например, А) служит вода, а третье вещество С является электролитом и распадается при растворении его в воде на ионы, то уравнение (VII.104) имеет следующий вид

$$C_A^m / C_B = K'$$

где m — поправка на электролитическую диссоциацию растворенного вещества.

Обозначим концентрацию пикриновой кислоты после распределения ее между растворителями: в воде — n_1 моль/л; в бензоле — n_2 моль/л. Общее количество ее в том и другом растворителе составит: $0,3n_1 + 0,2n_2 = 0,2$. По уравнению (VII.104), поскольку пикриновая кислота является электролитом и значение m для нее равно 2, имеем: $C_1^2 / C_2 = 0,005$. Решая совместно эти уравнения, получим: $0,3n_1 + (0,2n_1^2 / 0,005) = 0,2$, откуда: $n_1 = 0,067$ моль/л.

Таким образом, количество пикриновой кислоты в 0,3 л воды равно: $0,067 \cdot 0,3 \approx 0,02$ моль. Остальные $0,2 - 0,02 = 0,18$ моль кислоты будут растворены в бензоле, т. е. в бензоле будет содержаться $0,18 \cdot 100 / 0,2 = 90\%$ всей пикриновой кислоты.

Пример 28*. Из насыщенного водного раствора экстрагируют иод сероуглеродом при 20°C . Удельный коэффициент распределения иода между водой и сероуглеродом $K_{уд} = 0,0017$. Определить: 1) оставшуюся концентрацию иода в водном растворе после взбалтывания 2 л последнего с 100 мл сероуглерода и 2) сколько раз необходимо подвергать экстрагированию иод из насыщенного водного раствора свежими порциями сероуглерода (по 150 мл), чтобы довести концентрацию его в воде до 10^{-6} г/л. Растворимость иода в воде при 20°C принять равной 0,03 г на 100 мл растворителя.

Решение. 1. Концентрация иода в насыщенном водном растворе до экстракции его сероуглеродом равна 0,3 г/л. На каждый литр водного раствора берется при экстракции 50 мл (0,05 л) сероуглерода. Обозначим концентрацию иода в воде после экстракции через C г/л. Остальные $0,3 - C$ г/л иода перейдут в раствор сероуглерода с концентрацией, равной $(0,3 - C) / 0,05$ г/л. Тогда можно записать

$$K_{уд} = \frac{C}{(0,3 - C) / 0,05} = 0,0017$$

откуда:

$$C = 0,00051 / (0,05 + 0,0017) = 0,01 \text{ г/л}$$

Таким образом, при экстракции 2 л насыщенного водного раствора иода с помощью 100 мл сероуглерода концентрация иода в воде понизится до 0,01 г/л.

* Бесков С. Д. Техно-химические расчеты. 3-е изд. М., Высшая школа, 1950, с. 337.

2. Определяя аналогичным образом концентрацию иода в разбавленном водном растворе после второй, третьей и n -й экстракции, получим

$$C_n = [0,00051 / (0,05 + 0,0017)]^n \quad (\text{VII. 105})$$

где C_n — концентрация иода в воде после n -го экстрагирования, равная по условию задачи 10^{-6} г/л; n — число экстракций.

Решим уравнение (VII. 105) относительно n

$$10^{-6} = [0,00051 / (0,05 + 0,0017)]^n \approx 0,01^n$$

откуда $n \approx 3$.

Таким образом, после третьего экстрагирования концентрация иода в водном растворе будет равна $1 \cdot 10^{-6}$ г/л.

Пример 29. По равновесным составам сосуществующих фаз для системы вода (А) — ацетон (В) — хлорбензол (С) построить диаграммы фазового равновесия в координатах: а) треугольной диаграммы; б) $X - Y$; в) $X - Z, Y - Z'$.

Здесь $X = x_B / (x_A + x_B)$; $Y = y_B / (y_A + y_B)$; $Z = x_C / (x_A + x_B)$; $Z' = y_C / (y_A + y_B)$; x_A, x_B, x_C — соответственно содержание первичного растворителя А, экстрагируемого вещества В и экстрагента С в рафинате R, % (масс.); y_A, y_B, y_C — содержание соответствующих веществ в экстракте E, % (масс.).

Состав равновесной смеси:

Точка на треугольной диаграмме	Содержание компонентов в водном слое (рафинате), % (масс.)			Точка на треугольной диаграмме	Содержание компонентов в слое хлорбензола (экстрагенте), % (масс.)		
	x_A	x_B	x_C		y_A	y_B	y_C
1	99,89	0	0,11	1'	0,18	0	99,82
2	89,79	10	0,21	2'	0,49	10,79	88,72
3	79,69	20	0,31	3'	0,79	22,23	76,98
4	69,42	30	0,58	4'	1,72	37,48	60,80
5	58,64	40	1,36	5'	3,05	49,44	47,51
6	46,28	50	3,72	6'	7,24	59,19	33,57
7	27,41	60	12,59	7'	22,85	61,07	15,08
8	25,66	60,58	13,76	8'	25,66	60,58	13,76

Напомним, что экстракт E — это раствор экстрагируемого компонента В в экстрагенте С, содержащий небольшое количество компонента А; рафинат R — раствор небольших количеств компонентов В и С в первичном растворителе А.

Решение. Метод построения треугольной диаграммы рассмотрим на примере точек б и б' (рис. 35). Сначала на стороне AC откладываем значение $x_A \approx 46,28$ и проводим через эту точку прямую MN, параллельную стороне BC. Откладываем на стороне BC значение $x_C \approx 3,72$ и проводим через эту точку прямую PQ, параллельную стороне AB. Пересечение прямых MN и PQ однозначно определяет точку б.

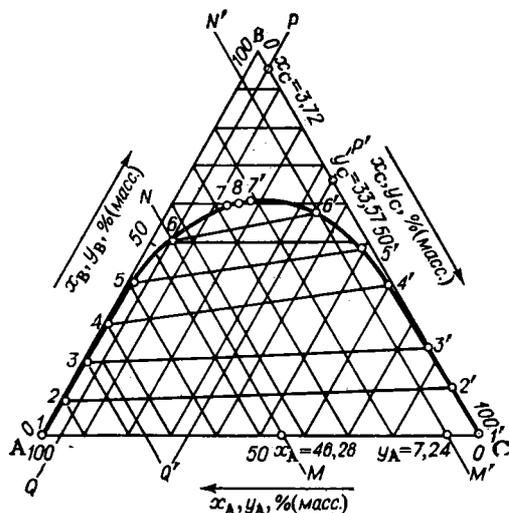


Рис. 35. Треугольная диаграмма фазового равновесия в системе вода — ацетон — хлорбензол.

Для нахождения точки b' на стороне AC фиксируем точку $y_A \approx 7,24$ и проводим через нее прямую $M'N'$, параллельную стороне BC . Через точку $y_C \approx 33,57$ на стороне BC проводим прямую $P'Q'$, параллельную стороне AB . Пересечение прямых $M'N'$ и $P'Q'$ определяет точку b' .

Аналогичным образом строим и остальные точки этой диаграммы. В результате получаем диаграмму фазового равновесия в исследуемой системе. Соединяя точки 1 и $1'$, 2 и $2'$... , получаем хорды равновесия $1,1'$ и $2,2'$ и т. д. Точка 8 на этой диаграмме является критической для исследуемой системы.

Для построения диаграммы фазового равновесия в других системах координат сделаем предварительные вычисления, результаты которых сведем в таблицу:

Для построения диаграммы фазового равновесия в других системах координат сделаем предварительные вычисления, результаты которых сведем в таблицу:

Хорда равновесия	Координаты водного слоя			Координаты слоя хлорбензола		
	$x_A + x_B$	x	z	$y_A + y_B$	y	z'
1, 1'	99,89	0	0,0011	0,18	0	553
2, 2'	99,79	0,10	0,0021	11,28	0,955	7,85
3, 3'	99,69	0,20	0,0031	23,02	0,963	3,36
4, 4'	99,42	0,302	0,0058	39,20	0,960	1,55
5, 5'	98,64	0,407	0,0138	52,49	0,945	0,95
6, 6'	96,28	0,52	0,0386	66,43	0,89	0,51
7, 7'	87,41	0,69	0,144	83,92	0,73	0,18
8	86,24	0,7	0,16	86,24	0,705	0,16

По полученным данным строим фазовые диаграммы в координатах $X—Y$ (рис. 36) и в координатах $X, Y—Z, Z'$ (рис. 37). При этом значения X и Z для определенной хорды соответствуют составу рафината, а Y и Z' для той же хорды — составу экстракта. Поскольку отклонение равновесной кривой от биссектрисы, проходящей через начало координат, характеризует способность хлорбензола экстрагировать ацетон из смеси его с водой, то можно доказать, что хлорбензол обладает хорошей экстракционной селективностью для этой системы.

Пример 30. Для системы вода (А)—ацетон (В)—хлорбензол (С) построить хорду равновесия, соответствующую составу смеси в точке M : $x_{A, M} = 16\%$, $x_{B, M} = 26\%$, $x_{C, M} = 58\%$, и определить состав равновесных фаз.

Решение. По известной диаграмме фазового равновесия исследуемой системы можно получить вспомогательную интерполяционную кривую для построения неизвестных хорд равновесия (рис. 38). Делается это следующим образом. Из известных точек хорды равновесия проводим прямые, параллельные стороне BC для одной фазы и стороне AB для другой — равновесной. Точки их пересечения $1'', 2'', \dots, 6''$ соединяем плавной кривой, которая и является интерполяционной для построения неизвестных хорд равновесия.

В соответствии с заданным составом находим на диаграмме точку M . Через эту точку проводим прямую BM_6 . Через точки M_1, M_2, \dots, M_6 пересечения этой прямой с известными хордами равновесия проводим прямые, параллельные AB . Точки пересечения $1''', 2''', \dots, 6'''$ этих прямых и прямых, проведенных из точек $6, 5, \dots, 1$ параллельно BC , соединим плавной кривой. Эта кривая и является интерполяционной для построения хорд равновесия точек, составы которых соответствуют точкам, лежащим на прямой BM_6 . Для построения хорды равновесия, соответствующей точке M , находим точку K пересечения прямой, проведенной через точку M параллельно AB , с интерполяционной кривой. Из точки K проводим прямую KR параллельно BC . Точка R пересечения этой прямой с пограничной кривой определяет состав фазы рафината. Соединяя точки R и M прямой и продолжая ее до пересечения с пограничной кривой, получим точку E . Полученная прямая RE представляет собой хорду равновесия (конноду), соответствующую

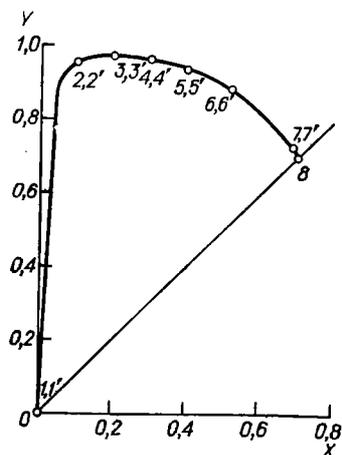


Рис. 36. Диаграмма фазового равновесия в системе вода — ацетон — хлорбензол в координатах $X - Y$.

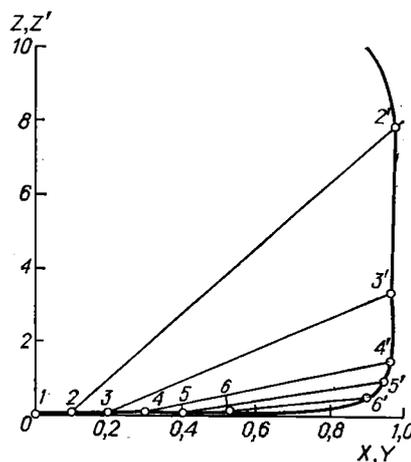


Рис. 37. Диаграмма фазового равновесия в системе вода — ацетон — хлорбензол в координатах $X, Y - Z, Z'$.

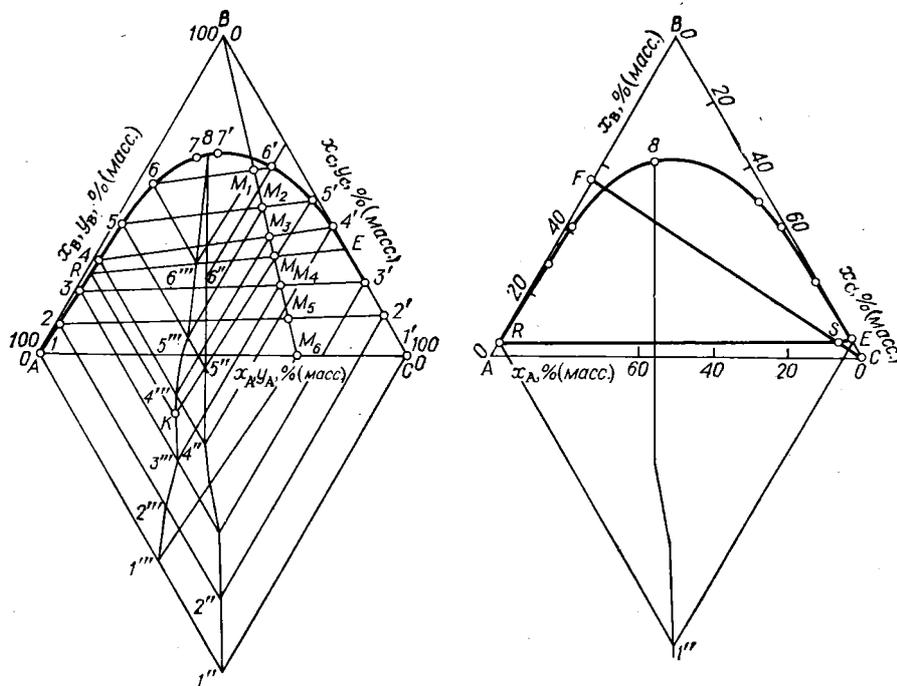


Рис. 38. График построения хорды равновесия (конноды) смеси.

Рис. 39. Диаграмма фазового равновесия (к примеру 31).

смеси точки M , а точки R и E характеризуют составы равновесных фаз, на которые расслаивается эта смесь: $x_{A,R} = 73\%$; $x_{B,R} = 26\%$; $x_{C,R} = 1\%$; $y_{A,E} = 2\%$; $y_{B,E} = 33\%$; $y_{C,E} = 65\%$.

Пример 31. 1000 кг раствора ацетон (В) — вода (А), содержащего 55% ацетона, подвергают одноступенчатой экстракции хлорбензолом (С). Определить количество хлорбензола, необходимое для получения на выходе рафината, содержащего 3,5% ацетона.

Решение. Для расчета воспользуемся известной диаграммой фазового равновесия в исследуемой системе (рис. 39) и уравнением материального баланса процесса

$$G_F + G_C = G_E + G_R = G_S$$

где G_F , G_C , G_E , G_R , G_S — соответственно массы исходного раствора, экстрагента, экстракта, рафината и смеси, кг. Индексы относят указанные массы к соответствующей точке диаграммы.

Согласно этому уравнению, точка S лежит на пересечении прямых FC и ER . Прямую FC проводим через точку C , характеризующую состав экстрагента ($x_C = 100\%$), и точку F , соответствующую исходной смеси ($x_B = 55\%$, $x_A = 45\%$).

Хорду равновесия ER проводим через точку E на пограничной кривой ($x_{B,E} = 3,5\%$), воспользовавшись вспомогательной интерполяционной кривой 8—1" (см. рис. 38).

По правилу рычага $G_S/FC = G_C/FS = G_F/SC$, откуда $G_C = G_F FS/SC$ или, найдя из рис. 39, что $FS = 72$, а $SC = 9$, вычислим: $G_C = 1000 \cdot 72/9 = 8000$ кг.

Пример 32. 1000 кг раствора ацетон (В) — вода (А), содержащего 55% ацетона, подвергают экстракции хлорбензолом (С) для получения рафината, содержащего 3,5% ацетона. Определить необходимое число теоретических ступеней, составы и массы полученных на каждой ступени продуктов, если экстракция проводится:

1) при перекрестной подаче в каждую ступень 200 кг чистого хлорбензола;

2) при противоточной подаче экстрагента, причем в последнюю ступень подается 664 кг чистого хлорбензола.

Решение. Схема многоступенчатой экстракции с перекрестной и противоточной подачей реагента показана на рис. 40. Расчет этих процессов основан на диаграмме фазового равновесия в исследуемой системе и на уравнениях материального баланса процессов.

1. Уравнение материального баланса для i -й ступени имеет вид

$$G_C + G_{R,i-1} = G_{R,i} + G_{E,i} = G_{S,i}; \quad i = 1, 2, \dots, n$$

где G_C — масса экстрагента, кг; $G_{R,i}$, $G_{E,i}$, $G_{S,i}$ — соответственно массы рафината, экстракта и смеси на выходе i -й ступени; n — число теоретических ступеней экстракции.

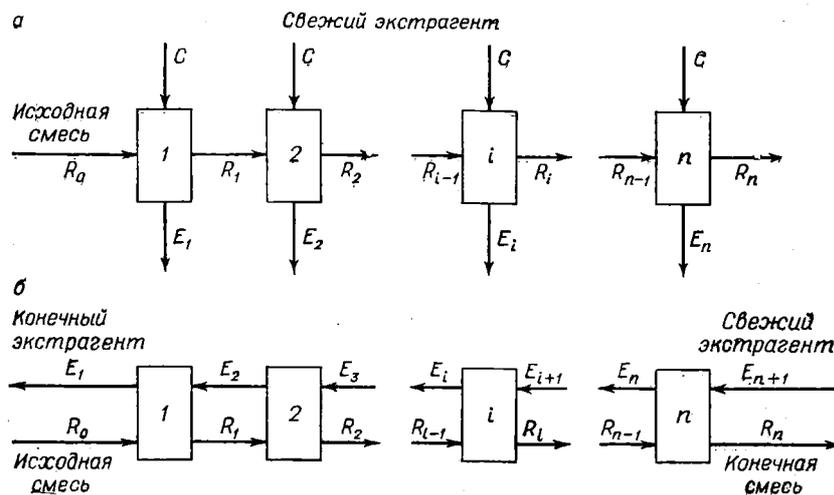


Рис. 40. Многоступенчатые процессы жидкостной экстракции с перекрестной (а) и противоточной (б) подачей экстрагента.

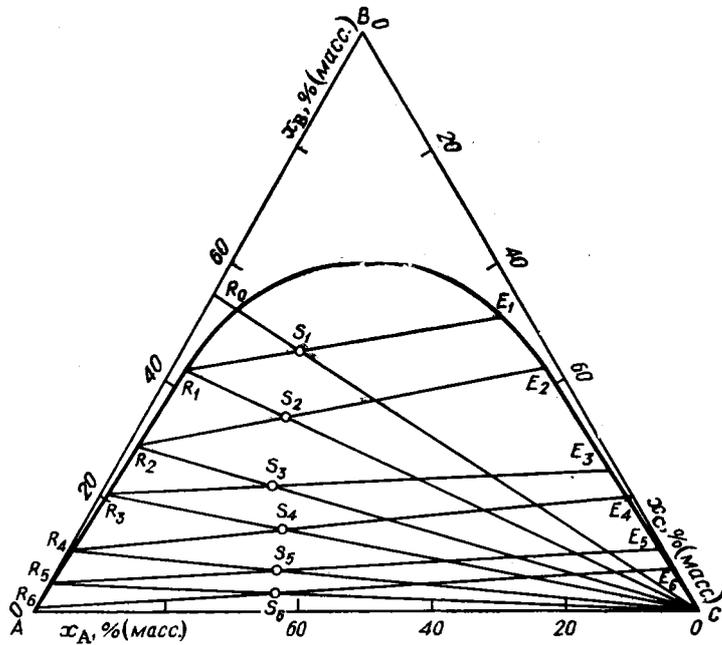


Рис. 41. Диаграмма для расчета прямой экстракции.

Поставленную задачу можно решить графическим путем (рис. 41). При $i = 1$ имеем:

$$G_C + G_{R_0} = G_{R_1} + G_{E_1} = G_{S_1}$$

Следовательно, точка S_1 , характеризующая состав смеси в 1-й ступени, лежит на пересечении прямых CR_0 и R_1E_1 . Более того, по правилу рычага имеем $G_{R_0}R_0S_1 = G_C S_1 C$ или $G_{R_0}R_0S_1 = G_C(R_0C - R_0S_1)$, поскольку очевидно, что $S_1C = R_0C - R_0S_1$. Определим значение R_0C . Для этого соединим точку C , характеризующую состав экстрагента ($x_C = 100\%$), и точку R_0 , соответствующую составу исходной смеси для экстракции ($x_B = 55\%$). Из рис. 41 находим $R_0C = 78$ мм.

Таким образом, положение точки S_1 может быть определено по следующей формуле:

$$R_0S_1 = \frac{R_0C}{1 + G_{R_0}/G_C} = \frac{78}{1 + 1000/200} = 13 \text{ мм}$$

Так как фазы рафината и экстракта находятся в равновесии и, кроме того, точка S_1 должна лежать на хорде равновесия E_1R_1 , то дальнейшее решение задачи сводится к построению хорды равновесия, проходящей через точку S_1 . Как это делается, мы уже рассмотрели в предыдущем примере. Построив эту хорду равновесия, определим соответствующие точкам R_1 и E_1 составы фаз рафината и экстракта на выходе из 1-й ступени, а стало быть, и на

входе во 2-ю ступень: $x_{A, R1} = 56$; $x_{B, R1} = 42$; $x_{C, R1} = 2$; $y_{A, E1} = 5$; $y_{B, E1} = 53$; $y_{C, E1} = 42$.

Для определения массы экстракта и рафината в 1-й ступени можно воспользоваться простыми соотношениями правила рычага:

$$\begin{aligned} G_{S1} &= G_{R0} + G_C = 1000 + 200 = 1200 \text{ кг} \\ G_{R1} &= G_{S1} E_1 S_1 / E_1 R_1 = 1200 \cdot 28 / 43,5 = 776 \text{ кг} \\ G_{E1} &= G_{S1} - G_{R1} = 1200 - 776 = 424 \text{ кг} \end{aligned}$$

Переходим теперь к определению соответствующих параметров 2-й ступени. Уравнение материального баланса имеет вид:

$$G_C + G_{R1} = G_{R2} + G_{E2} = G_{S2}$$

Точка S_2 лежит на пересечении прямых R_1C и R_2E_2 . При этом по аналогии с предыдущим имеем:

$$R_1 S_2 = \frac{R_1 C}{1 + G_{R1}/G_C} = \frac{76}{1 + 776/200} = 15,6 \text{ мм}$$

Построив хорду равновесия R_2E_2 , проходящую через точку S_2 , находим: $x_{A, R2} = 70$; $x_{B, R2} = 29$; $x_{C, R2} = 1$; $y_{A, E2} = 2$; $y_{B, E2} = 43$; $y_{C, E2} = 55$.

Продолжая аналогичные построения и вычисления для $i = 3, 4, 5, 6 \dots$, получим следующие результаты:

Номер ступени	Рафинат				Экстракт			
	масса, кг	состав, % (масс.)			масса, кг	состав, % (масс.)		
		x_A	x_B	x_C		y_A	y_B	y_C
1	776	56	42	2	424	5	53	42
2	620	70	29	1	356	2	43	55
3	550	78	21	1	270	1	25,5	73,5
4	464	89	10,5	0,5	286	1	20	79
5	410	95,5	4,2	0,3	254	0,2	12	87,8
6	378	99	1	0	232	0	8	92

При этом для любого i справедливы соотношения:

$$\begin{aligned} R_{i-1} S_i &= \frac{R_{i-1} C}{1 + G_{R, i-1}/G_C}; & G_{R, i} &= G_{S, i} E_i S_i / E_i R_i \\ G_{S, i} &= G_{R, i-1} + G_C; & G_{E, i} &= G_{S, i} - G_{R, i} \end{aligned}$$

Из таблицы видно, что число ступеней, необходимое для получения концентрации ацетона в рафинате, равной примерно 3,5%, составляет 5—6, общая масса экстрагента при этом равна 1000—1200 кг. Масса экстракта, полученного во всех шести ступенях: $G_E = 424 + 356 + 270 + 286 + 254 + 232 = 1822$ кг.

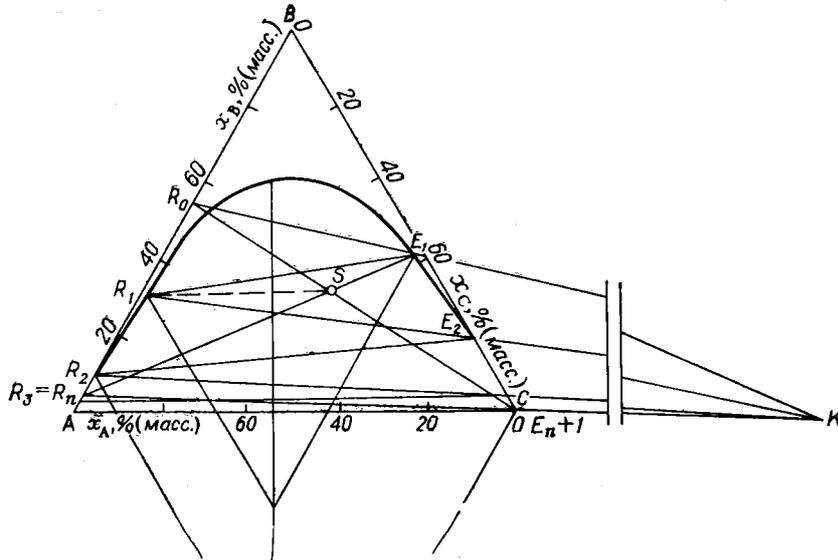


Рис. 42. Диаграмма для расчета противоточной экстракции.

Концентрации компонентов после смешения полученных экстрактов определим из уравнений материальных балансов по компонентам А, В и С:

$$y_{A, E} G_E + G_{R6} x_{A, R6} = G_{R0} x_{A, R0}; \quad y_{A, E} = \frac{1000 \cdot 45 - 378 \cdot 99}{1822} = 4,1$$

$$y_{B, E} G_E + G_{R6} x_{B, R6} = G_{R0} x_{B, R0}; \quad y_{B, E} = \frac{1000 \cdot 55 - 378 \cdot 1}{1822} = 30,2$$

$$y_{C, E} = 100 - y_{A, E} - y_{B, E}; \quad y_{C, E} = 65,7$$

2. Рассмотрим теперь проведение процесса экстракции противотоком (см. рис. 40, б). Уравнение материального баланса для i -й ступени:

$$G_{E, i+1} - G_{R, i} = G_{E1} - G_{R0} = G_{E, n+1} - G_{R, n} = G_S \quad (\text{VII. 106})$$

или

$$G_{E, n+1} + G_{R0} = G_{E1} + G_{R, n} = G_S \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Из последнего уравнения следует, что смеси составов, соответствующих точкам E_{n+1} и R_0 , с одной стороны, и точкам E_1 и R_n — с другой, имеют один и тот же состав, соответствующий точке S (масса этой смеси G_S) (рис. 42). Поэтому точка S должна лежать на пересечении прямых $E_{n+1}R_0$ и R_nE_1 . Прямую $E_{n+1}R_0$ проводим через точку E_{n+1} , соответствующую составу чистого экстрагента, и точку R_0 , соответствующую составу исходной смеси. По правилу рычага точка S должна лежать на прямой $E_{n+1}R_0$, причем

$$G_{R0} R_0 S = G_{E, n+1} S E_{n+1}$$

Так как $R_0S + SE_{n+1} = R_0E_{n+1}$, то

$$G_{R_0}R_0S = G_{E, n+1}(R_0E_{n+1} - R_0S)$$

откуда

$$R_0S = \frac{R_0E_{n+1}}{1 + G_{R_0}/G_{E, n+1}} = \frac{88}{1 + 1000/760} = 38 \text{ мм}$$

где $R_0E_{n+1} = 88$ мм найдено из рис. 42.

Поскольку точка S принадлежит и прямой R_nE_1 , то прямая, проходящая через точки R_n и S , пересекает пограничную кривую в точке E_1 . Проводя через эту точку соответствующую хорду равновесия, найдем точку R_1 . Точки E_1 и R_1 характеризуют составы фаз рафината и экстракта 1-й ступени: $x_{A, R_1} = 68$; $x_{B, R_1} = 30$; $x_{C, R_1} = 2$; $y_{A, E_1} = 1$; $y_{B, E_1} = 42$; $y_{C, E_1} = 57$.

Массу экстракта для 1-й ступени определим по правилу рычага:

$$G_{E_1} = G_S R_n S / R_n E_1 = (1000 + 760) \cdot 61/83 = 1300 \text{ кг}$$

где $R_nS = 61$ мм и $R_nE_1 = 83$ мм найдены из рис. 42.

Масса рафината в n -й ступени:

$$G_{R, n} = 1760 - 1300 = 460 \text{ кг}$$

Дальнейшее решение задачи связано с построениями, отражающими уравнение:

$$G_K + G_{R, i} = G_{E, i+1}$$

Для этого прежде всего необходимо найти положение точки K . Положение этой точки, называемой рабочим полюсом, определим из следующих соображений. Поскольку $G_{R, n} + G_K = G_{E, n+1}$, то точка K должна лежать на продолжении прямой R_nE_{n+1} ; так как $G_{R_0} + G_K = G_{E_1}$, то она должна лежать и на продолжении прямой R_0E_1 . Таким образом, продолжая прямые R_nE_{n+1} и R_0E_1 до их пересечения, найдем точку K (см. рис. 42).

После того как положение точки K определено, можно найти и состав экстракта для 1-й ступени. Точка E_2 пересечения прямой KR_1 с правой ветвью пограничной кривой и определяет состав экстракта. Проводя через эту точку хорду равновесия, получим точку R_2 , характеризующую состав рафината.

Продолжая аналогичные построения до достижения точки R_n , получим следующие результаты:

Номер ступени	Рафинат				Экстракт			
	масса, кг	состав, % (масс.)			масса, кг	состав, % (масс.)		
		x_A	x_B	x_C		y_A	y_B	y_C
1	590	68	30	2	1300	1	42	57
2	380	90	10	0	890	0,5	19,5	80
3	460	97	3	0	680	0	5	95

При том массу рафината и экстракта для i -й ступени можно определить из следующих уравнений, вытекающих из уравнений материального баланса:

$$G_{R,i} = \frac{G_{R,i-1}(x_{B,R,i-1} - y_{B,E,i+1}) + G_{E,i}(y_{B,E,i+1} - y_{B,E,i})}{x_{B,R,i} - y_{B,E,i+1}} \quad (\text{VII. 107})$$

$$G_K = G_{E1} - G_{R0}; \quad G_{E,i+1} = G_K + G_{R,i}$$

Так, для $i = 1$ будем иметь:

$$G_{R1} = \frac{G_{R0}(x_{B,R0} - y_{B,E2}) + G_{E1}(y_{B,E2} - y_{B,E1})}{x_{B,R1} - y_{B,E2}} =$$

$$= \frac{1000(55 - 19,5) + 1300(19,5 - 42)}{30 - 19,5} = 590 \text{ кг} \quad (\text{VII. 108})$$

$$G_K = 1300 - 1000 = 300 \text{ кг}; \quad G_{E2} = 300 + 590 = 890 \text{ кг}$$

Ниже приведен алгоритм вычисления массы рафината и экстракта для i -й ступени:

1. Задать $GR[0]$, $GE[1]$, массив значений составов рафината xBR и экстракта yBE .
2. Изменяя i от 1 до 3, вычислить:
 - а) $GR[i]$ по формуле (VII. 107);
 - б) GK ;
 - в) $GE[i + 1]$.
3. Печать полученных значений массивов GR и GE .

Пример 33. 1200 л газовой смеси, содержащей 5% (об.) бензола, пропускают при 20°C через 0,45 кг активного угля. После насыщения угля парами бензола через него пропускают перегретый водяной пар при 200°C с целью десорбции бензола. Определить содержание бензола в газе после адсорбции и степень использования его после десорбции.

Решение. Известно, что поглотительная способность угля при 20°C равна 0,382 г, а при 200°C — 0,0696 г бензола на 1 т угля.

При 20°C 0,45 кг активного угля адсорбируют

$$0,382 \cdot 450 = 0,172 \text{ кг} \quad \text{или} \quad 172 \cdot 22,4 \cdot 293 / (78 \cdot 273) = 53 \text{ л бензола}$$

В газовой смеси после адсорбции останется

$$1200 \cdot 0,05 - 53 = 7 \text{ л} \quad \text{или} \quad 7 \cdot 100 / (1200 - 53) = 0,61\% \text{ бензола}$$

После десорбции в угле останется (при 20°C):

$$0,0696 \cdot 450 = 31,5 \text{ г} \quad \text{или} \quad 31,5 \cdot 22,4 \cdot 293 / (78 \cdot 273) = 9,7 \text{ л бензола}$$

Таким образом, десорбируется $53 - 9,7 = 43,3$ л бензола. Степень его использования:

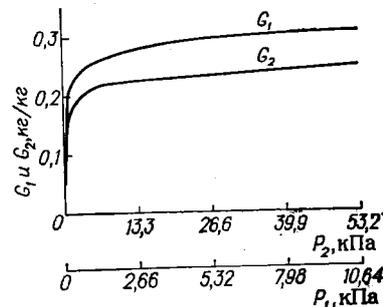
$$43,3 \cdot 100 / 53 = 81,6\%$$

Пример 34. Построить изотерму адсорбции диэтилового эфира активным углем для 293 К, если известна изотерма адсорбции бензола тем же углем при 293 К (рис. 43).

Изотерма адсорбции бензола углем при 293 К:

p_1 , кПа	0,133	0,332	1,330	2,660	3,990	5,320	6,650	7,980	9,250
G_1 , $\frac{\text{кг}}{\text{кг}}$	0,150	0,200	0,260	0,280	0,288	0,292	0,297	0,302	0,304

Рис. 43. Изотерма адсорбции бензола и диэтилового эфира при 293 К.



Давление насыщенного пара диэтилового эфира при 293 К $p_{\text{нас2}} = 59$ кПа. Плотность диэтилового эфира при этой температуре 714 кг/м^3 . Молекулярная масса: бензола — 78, диэтилового эфира — 74.

Решение. Мольный объем диэтилового эфира:

$$v_2 = 74/714 = 0,104 \text{ м}^3/\text{кмоль}$$

Коэффициент афинности:

$$\beta_{\text{аф}} = 0,104/0,089 = 1,17$$

Используя формулу (VII.13), получаем расчетные формулы для изотермы диэтилового эфира:

$$\ln p_2 = \ln 59 - (1,17 \cdot 293/293) \ln (74/p_1)$$

$$G_2 = (G_1/78) (0,089/0,104) \cdot 74 \text{ кг эфира на кг угля}$$

или

$$p_2 = \exp [4,08 - 1,17 \ln (10/p_1)]; \quad G_2 = 0,81 G_1$$

Значения вычисленных точек изотермы адсорбции диэтилового эфира активным углем при 293 К следующие:

p_2 , кПа	0,39	1,10	5,60	12,50	20,00	28,00	36,70	45,00	54,00
G_2 , $\frac{\text{кг}}{\text{кг}}$	0,121	0,162	0,210	0,226	0,233	0,237	0,240	0,244	0,246

По найденным точкам строим изотерму диэтилового эфира для 293 К (см. рис. 43).

Построение изотермы можно выполнить при помощи ЭВМ по следующему алгоритму:

1. Задать массив значений p_1 , G_1 .
2. Изменяя i от 1 до 9, вычислить элементы массивов p_2 и G_2 :

$$p_2 [i] = \exp \{4,08 - 1,17 \times \ln (10/p_1 [i])\}$$

$$G_2 [i] = 0,81 \times G_1 [i]$$

3. Вычертить полученную изотерму и привести перечень найденных значений p_2 и G_2 .

Пример 35. Определить продолжительность τ поглощения активным углем смеси паров этанола и диэтилового эфира из воздуха при 293 К. Начальная концентрация паровоздушной смеси, подаваемой в адсорбер, $C_{\text{нач}} = 1,08 \text{ кг/м}^3$, конечная, на выходе из адсорбера — $C_{\text{кон}} = 0,0054 \text{ кг/м}^3$. Скорость паровоздушной смеси, рассчитанная на полное сечение аппарата, $w = 0,167 \text{ м/с}$. Высота слоя поглотителя $H = 0,6 \text{ м}$. Средний диаметр частиц угля $d_{\text{ср}} = 0,004 \text{ м}$. Насыпная плотность угля $\rho_{\text{уг}} = 500 \text{ кг/м}^3$. Коэффициент кинематической вязкости паровоздушной смеси $\nu = 0,16 \times 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$. Коэффициент диффузии смеси при 293 К $D = 0,083 \times 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$.

Решение. Математическое описание этого процесса можно представить в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial \tau} &= -w \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial G}{\partial \tau} \\ \frac{\partial G}{\partial \tau} &= k(C - C^*) \\ G &= f(C^*) \end{aligned} \right\} \quad (\text{VII. 109})$$

Начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} \text{при } x=0 \quad C &= C_0 \\ \text{при } \tau=0 \quad C &= 0, \quad G=0 \end{aligned}$$

В этих уравнениях: w — линейная скорость движения паровоздушной смеси в направлении движения x , м/с; C — концентрация поглощаемого вещества в газе, кг/м³.

Однако существует метод приближенного определения по известной изотерме адсорбции диэтилового эфира (см. рис. 43).

Поскольку содержание диэтилового эфира в газовом потоке 1,08 кг/м³, то его парциальное давление:

$$p_{\text{нач}_2} = C_{\text{нач}_2} RT = 1,08 \cdot 0,0821 \cdot 293 \cdot 101,3/74 = 35,50 \text{ кПа}$$

По изотерме адсорбции находим соответствующее значение

$$G_{\text{нач}_2} = 0,24 \text{ кг эфира на кг угля} = 0,24 \cdot 500 = 120 \text{ кг/м}^3$$

или

$$G_1 = 0,24 \cdot 78/74 = 0,253 \text{ кг бензола на кг угля}$$

По изотерме адсорбции бензола (см. рис. 43) этому значению соответствует $p_1 = 2,12$ кПа. Так как $p_1/p_{\text{нач}_2} = 2,12/10 > 0,17$, то продолжительность процесса адсорбции можно определить по формуле:

$$\sqrt{\tau_{\text{кон}}} = \sqrt{G_{\text{нач}_1} H / (w C_{\text{нач}_1})} - b \sqrt{G_{\text{нач}_1} / (k_m C_{\text{нач}_1})} \quad (\text{VII. 110})$$

где $b = f(C_{\text{кон}}/C_{\text{нач}})$; в нашем случае для $C_{\text{кон}}/C_{\text{нач}} = 5 \cdot 10^{-3}$ $b = 1,84$.

Найдем значения остальных параметров, входящих в формулу (VII. 110). Коэффициент массопередачи:

$$k_m = 1,6 D w^{0,54} / (v^{0,54} d_{\text{ср}}^{1,46}) \quad (\text{VII. 111})$$

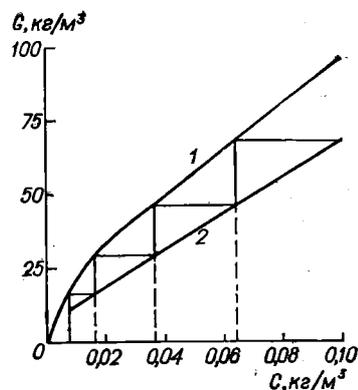
$$\begin{aligned} \ln k_m &= \ln 1,6 + \ln D + 0,54 \ln w - 0,54 \ln v - 1,46 \ln d_{\text{ср}} \\ \ln k_m &= 0,47 + \ln 0,083 \cdot 10^{-4} + 0,54 \ln 0,167 - 0,54 \ln 0,16 \cdot 10^{-4} - \\ &\quad - 1,46 \ln 0,004 = 1,79 \\ k &= 6,05 \text{ с}^{-1} \end{aligned}$$

Определяем $\tau_{\text{кон}}$:

$$\begin{aligned} \sqrt{\tau_{\text{кон}}} &= \sqrt{120 \cdot 0,6 / (0,167 \cdot 1,08)} - 1,84 \sqrt{120 / (6,05 \cdot 1,08)} \\ \sqrt{\tau_{\text{кон}}} &= 11,8; \quad \tau_{\text{кон}} = 224 \text{ с} \end{aligned}$$

Пример 36. В адсорбционную колонну поступает непрерывно со скоростью 0,5 м/с паровоздушная смесь, имеющая начальную кон-

Рис. 44. Изотерма адсорбции поглощаемого вещества (1) и рабочая линия адсорбции (2).



центрацию $C_{нач} = 0,1 \text{ кг/м}^3$. Концентрация паров поглощаемого компонента на выходе $C_{кон} = 0,006 \text{ кг/м}^3$. Поглощение производится активным углем, непрерывно поступающим в колонну. Дана изотерма адсорбции поглощения вещества на угле (рис. 44). Коэффициент массопередачи $k_m = 6 \text{ с}^{-1}$. Уголь выходит из колонны насыщенным на 70% от своей равновесной активности.

Определить скорость движения и высоту слоя угля в колонне.

Решение. По изотерме адсорбции определяем $G_{нач}$, соответствующее $C_{нач} = 0,1 \text{ кг/м}^3$: $G_{нач} = 68 \text{ кг/м}^3$. Принимая во внимание то, что уголь насыщается лишь на 70%, имеем:

$$G_{нач} = 68 \cdot 0,7 = 47,6 \text{ кг/м}^3$$

Скорость движения слоя поглотителя может быть определена по формуле*

$$\omega_{ц} = C_{нач} \omega / G_{нач} = 0,1 \cdot 0,5 / 47,6 = 0,105 \cdot 10^{-2} \text{ м/с}$$

Высота слоя угля в колонне:

$$H = \omega m / k \quad (\text{VII. 112})$$

Здесь m — общее число единиц переноса, для определения которого существуют два способа.

Способ 1 (см. рис. 44). Между изотермой адсорбции 1 и рабочей линией 2 строим ступенчатую линию. Это построение начинаем из точки на рабочей линии, соответствующей начальному содержанию вещества в газовом потоке $C_{нач}$, проводя из нее прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с изотермой адсорбции. Из полученной точки построение продолжаем до тех пор, пока не приходим в точку на рабочей линии, примерно совпадающую со значением $C_{кон}$. Число ступеней $n = 4$. В этом случае

$$m = \sum_{i=1}^n m_i \quad (\text{VII. 113})$$

где m_i — число единиц переноса i -й ступени:

$$m_i = 2(C_{t-1} - C_t) / (C_{t-1} + C_{i+1}) \quad i = 1, 2, \dots, n$$

* Романков П. Г., Лепилин В. Н. Непрерывная адсорбция газов и паров. Л., Химия, 1968. 320 с.

В соответствии с этим определим m_i для каждой ступени (см. рис. 44):

$$\begin{aligned} m_1 &= 2(0,1 - 0,065)/(0,1 - 0,037) = 1,11 \\ m_2 &= 2(0,065 - 0,037)/(0,065 - 0,016) = 1,14 \\ m_3 &= 2(0,037 - 0,016)/(0,037 - 0,006) = 1,35 \\ m_4 &= 2(0,016 - 0,006)/(0,016 - 0,003) = 1,54 \end{aligned}$$

$\sum_{i=1}^4 m_i = 5,14$, следовательно, высота слоя угля составит:

$$H = 0,5 \cdot 5,14/6 = 0,43 \text{ м}$$

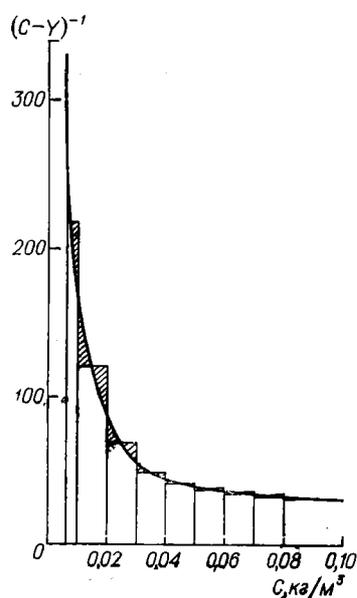
Способ 2. Общее число единиц переноса может быть определено по формуле:

$$m = \int_{C_{\text{кон}}}^{C_{\text{нач}}} \frac{dC}{C - Y} \quad (\text{VII. 114})$$

В соответствии с изотермой адсорбции составляем таблицу для определения интеграла:

C	0,006	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
$C - Y$	0,003	0,006	0,012	0,018	0,022	0,025	0,027	0,029	0,031	0,035
$1/(C - Y)$	333	167	83,5	55,5	45,5	40	37	34,5	32,3	28,6

По полученным данным строим график зависимости C от $1/(C - Y)$ (рис. 45). Значение интеграла определим графически:



$$\begin{aligned} m &= \int_{0,006}^{0,1} (C - Y)^{-1} dC = 0,01 \cdot 120 + \\ &+ 0,01 \cdot 48 + 0,01 \cdot 68 + 0,01 \cdot 42 + 0,01 \cdot 38 + \\ &+ 0,01 \cdot 34 + 0,01 \cdot 32 + 0,02 \cdot 30 + \\ &+ 0,004 \cdot 216 = 5,28 \end{aligned}$$

Высота слоя угля:

$$H = 0,5 \cdot 5,28/6 = 0,44 \text{ м}$$

Вычисление определенного интеграла целесообразно осуществлять на ЭВМ с использованием соответствующей стандартной программы.

Пример 37. Определить средний размер кристаллов, которые получают в каскаде из трех кристаллизаторов, если скорость линейного

Рис. 45. График для нахождения общего числа единиц переноса графическим интегрированием.

роста кристаллов во всех кристаллизаторах $\lambda = 1,5 \cdot 10^{-7}$ м/с. Определенное экспериментально число кристаллов, образующихся в первом кристаллизаторе, равно $W_1 = 1 \cdot 10^{12}$, во втором — $W_2 = 2 \cdot 10^{12}$, в третьем — $W_3 = 4 \cdot 10^{12}$. Полезный объем кристаллизатора $v = 2$ м³; расход раствора $L = 20$ м³/ч.

Решение. Функция распределения кристаллов по размерам в рассматриваемом случае равна

$$\varphi = e^{-l/\lambda\tau} \sum_{j=1}^i W_j \frac{l^{i-j}}{(\lambda\tau)^{i-j} (i-j)!} \quad (\text{VII. 115})$$

где l — линейный размер кристаллов; τ — время пребывания кристаллов в кристаллизаторе; i — число кристаллизаторов в каскаде; j — индекс суммирования. Средний размер кристаллов:

$$l_{\text{ср}} = \int_0^{\infty} l\varphi(l) dl / \int_0^{\infty} \varphi(l) dl = \lambda\tau \sum_{j=1}^i W_j (i-j+1) / \sum_{j=1}^i W_j \quad (\text{VII. 116})$$

Время пребывания кристаллов в кристаллизаторе:

$$\tau = v/L = 2/20 = 0,1 \text{ ч}$$

Для каскада из трех кристаллизаторов формула (VII.116) имеет вид:

$$\begin{aligned} l_{\text{ср}} &= \lambda\tau \sum_{j=1}^3 W_j (i-j+1) / \sum_{j=1}^3 W_j = \lambda\tau [W_1(3+1+1) + \\ &+ W_2(3-2+1) + W_3(3-3+1)] / (W_1 + W_2 + W_3) = \\ &= \lambda\tau (3W_1 + 2W_2 + W_3) / (W_1 + W_2 + W_3) \end{aligned}$$

Откуда:

$$\begin{aligned} l_{\text{ср}} &= 1,5 \cdot 10^{-7} \cdot 360 (3 \cdot 1 \cdot 10^{12} + 2 \cdot 2 \cdot 10^{12} + \\ &+ 1 \cdot 4 \cdot 10^{12}) / (1 \cdot 10^{12} + 2 \cdot 10^{12} + 4 \cdot 10^{12}) = 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ м} = 0,085 \text{ мм} \end{aligned}$$

РАСЧЕТ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Пример 38*. Произвести расчет материальных и тепловых балансов для потоков химико-технологической системы (ХТС) применительно к синтезу нитрила акриловой кислоты (НАК).

Решение. При синтезе НАК исходят из пропилена, аммиака и кислорода воздуха. В результате проведения процесса получают НАК, а также ряд побочных продуктов (акролеин, ацетонитрил, синильную кислоту и др.). Упрощенная блок-схема, которая положена в основу моделирования ХТС, представлена на рис. 46.

Поток воздуха I подогревается в теплообменнике I , затем смешивается с пропиленом (поток 2) и аммиаком (поток 3) в смесителе III . Смесь 4 посту-

* Пример разработан преподавателями кафедр «Математическое моделирование и оптимизация химических процессов» ЛТИ им. Ленсовета и «Системотехника» Высшей технической школы им. К. Шорлеммера (ГДР, Лейна-Мерзебург). В работе принимали участие К. Хартманн, В. А. Холоднов, Н. В. Кузичкин, В. А. Сидоров, В. Коллерт.

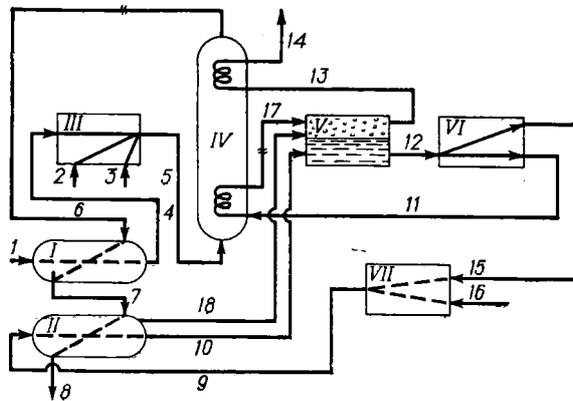


Рис. 46. Упрощенная технологическая схема синтеза нитрила акриловой кислоты (НАК): I, II—теплообменники; III, VII—смесители; IV—реактор синтеза НАК; V—сепаратор; VI—делитель потока; 1–18—потоки.

пает в реактор IV, где протекает экзотермический процесс синтеза НАК. Выделяющаяся при реакции теплота отводится в нижней части реактора через испаритель, в верхней части — через теплообменник. Продукты реакции 6 охлаждаются в теплообменнике I потоком поступающего воздуха и в теплообменнике-испарителе II потоком 9 воды. Выходящий из нижнего испарителя реактора пар (поток 17) направляется в сепаратор V. Туда же поступает и пароводяная эмульсия, условно показанная на рис. 46 потоками пара 18 и воды 10. После сепаратора пар используется для охлаждения верхней части реактора и выводится в виде потока 14 из ХТС. Поток воды 12 делится в делителе потока VI на два потока: 15 и 11. Поток 11 поступает в испаритель реактора, поток 15 смешивается с потоком свежей воды 16 в смесителе потоков VII и служит для охлаждения потока 7 в теплообменнике II. Таким образом, рассматриваемая ХТС состоит из семи элементов и характеризуется четырьмя входными потоками (1–3, 16) и двумя выходными (14 и 8).

Для моделирования установившегося режима этой ХТС и расчета материальных и тепловых балансов необходимо составить математическое описание отдельных ее элементов.

Теплообменники I и II. В основу расчета теплообменников положена модель идеального вытеснения, в соответствии с которой стационарный режим их работы описывается следующей системой дифференциальных уравнений теплового баланса

$$\left. \begin{aligned} \frac{dt_r}{df} &= -(k_T/W_r)(t_r - t_x) \\ \frac{dt_x}{df} &= (k_T/W_x)(t_r - t_x) \end{aligned} \right\}$$

с граничными условиями: $t_r|_{f=0} = t_{r_{нач}}$; $t_x|_{f=F} = t_{x_{нач}}$.

Здесь t_r , t_x , $t_{r_{нач}}$ и $t_{x_{нач}}$ — соответственно текущие и начальные температуры горячего и холодного теплоносителей, °С; f , F — текущая и полная поверхности теплообмена, м²; k_T — коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·К); W_r и W_x — водяные эквиваленты ($W_r = G_r c_r$; $W_x = G_x c_x$); G_r , G_x — расход горячего и холодного теплоносителей, кг/с; c_r , c_x — удельные теплоемкости горячего и холодного теплоносителей, Дж/(кг·К).

Если предположить, что теплофизические свойства теплоносителей мало изменяются по поверхности теплообмена, то значения температур горячего $t_{г\text{кон}}$ и холодного $t_{х\text{кон}}$ теплоносителей на выходе для противотока составят:

$$\begin{aligned} t_{г\text{кон}} &= t_{г\text{нач}} - (t_{г\text{нач}} - t_{х\text{нач}})r \\ t_{х\text{кон}} &= t_{х\text{нач}} + (t_{г\text{нач}} - t_{х\text{нач}})rZ \end{aligned} \quad (\text{VII. 117})$$

где

$$\begin{aligned} r &= \exp [d(1-Z) - 1] / \exp [d(1-Z) - Z] \\ Z &= W_r / W_x; \quad d = k_T F / W_r \end{aligned}$$

В противоточном теплообменнике I (рис. 47) потоком воздуха (поток 1) охлаждается смесь, поступающая из реактора (поток 2). Известны входные параметры потоков: температуры t_1^e, t_2^e ; общие массовые расходы потоков G_1^e, G_2^e и покомпонентные расходы; давления P_1^e, P_2^e . Задаются полная поверхность теплообмена F и коэффициент теплопередачи k_T . Необходимо определить параметры выходных потоков.

Расчетные величины определяем из следующих соотношений:

1) для холодного теплоносителя — $G_1^a = G_1^e; t_1^a = t_{х\text{кон}}; P_1^a = P_1^e; G_{O_2} = 0,233G_1^e; G_{N_2} = 0,767G_1^e;$

2) для горячего теплоносителя — $G_2^a = G_2^e; t_2^a = t_{г\text{кон}}; P_2^a = P_2^e;$ покомпонентные расходы на выходе равны соответствующим покомпонентным расходам на входе.

В противоточном теплообменнике II (рис. 48) при дальнейшем охлаждении продуктов реакции (поток 1) водой (поток 2) последняя нагревается и может частично превращаться в пар. Если агрегатное состояние холодного теплоносителя не изменяется, то расчет теплообменника можно вести по рассмотренной ранее методике, используя формулы (VII.117). В этом случае температура холодного теплоносителя на выходе $t_{х\text{кон}}$ меньше температуры насыщенного пара $t_{н.п.}$

Если это условие не выполняется, то холодный теплоноситель находится в двухфазном состоянии (в виде пара и воды). Температура воды и пара на выходе из теплообменника $t_{х\text{кон}}$ в этом случае равная $t_{н.п.}$ Температуру горячего теплоносителя можно определить из условия равенства количества теплоты, которое передается через поверхность теплообмена F , количеству теплоты, отдаваемому горячим теплоносителем.

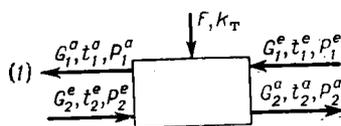


Рис. 47. Теплообменник I.

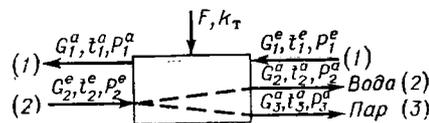


Рис. 48. Теплообменник II.

Уравнение теплопередачи для поверхности теплообмена имеет вид

$$Q = k_{\Gamma} F \Delta t$$

где

$$\Delta t = \frac{(t_{\Gamma_{\text{нач}}} - t_{x_{\text{кон}}}) - (t_{\Gamma_{\text{кон}}} - t_{x_{\text{нач}}})}{\ln [(t_{\Gamma_{\text{нач}}} - t_{x_{\text{кон}}}) / (t_{\Gamma_{\text{кон}}} - t_{x_{\text{нач}}})]}$$

Количество теплоты, которое отдается горячим теплоносителем:

$$Q_{\Gamma} = W_{\Gamma} (t_{\Gamma_{\text{кон}}} - t_{\Gamma_{\text{нач}}})$$

Приравнивая правые части последних уравнений, имеем

$$k_{\Gamma} F \Delta t = -W_{\Gamma} (t_{\Gamma_{\text{кон}}} - t_{\Gamma_{\text{нач}}})$$

откуда

$$t_{\Gamma_{\text{кон}}} = t_{\Gamma_{\text{нач}}} - k_{\Gamma} F \Delta t / W_{\Gamma} \quad (\text{VII. 118})$$

Решая это нелинейное алгебраическое уравнение одним из численных методов, можно определить $t_{\Gamma_{\text{кон}}}$. В качестве начального приближения для $t_{\Gamma_{\text{кон}}}$ можно задать значения из интервала $t_{x_{\text{нач}}} - t_{\Gamma_{\text{нач}}}$.

Количество теплоты, которое идет на образование пара:

$$Q_{\text{п}} = W_{\Gamma} (t_{\Gamma_{\text{нач}}} - t_{\Gamma_{\text{кон}}}) - W_{\text{х}} (t_{\text{н. п}} - t_{x_{\text{нач}}}) \quad (\text{VII. 119})$$

Масса пара

$$G_{\text{п}} = Q_{\text{п}} / L_{\text{уд}} \quad (\text{VII. 120})$$

где $L_{\text{уд}}$ — удельная теплота парообразования, кДж/кг.

На основании вышесказанного алгоритм расчета теплообменника II можно представить в следующем виде.

1. Рассчитать температуры горячего и холодного теплоносителей по формулам (VII. 117).

2. Проверить условие $t_{x_{\text{кон}}} < t_{\text{н. п}}$.

3. Если условие выполняется (в выходном потоке холодного теплоносителя пара нет), то расчет теплообменника вести по следующим соотношениям:

а) для горячего теплоносителя — $G_1^a = G_1^e$; $t_1^a = t_{\Gamma_{\text{кон}}}$; $P_1^a = 0,1$; покомпонентные расходы на выходе равны соответствующим покомпонентным расходам на входе;

б) для воды — $G_2^a = G_2^e$; $t_2^a = t_{x_{\text{кон}}}$; $P_2^a = P$; $G_{\text{воды}} = G_2^a$;

в) для пара — $G_3^a = 0$; $t_3^a = 0$; $P_3^a = 0$; $G_{\text{п}} = 0$

4. Если условие не выполняется, то расчет теплообменника вести в следующем порядке:

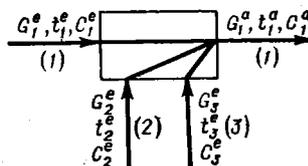
а) найти $t_{\Gamma_{\text{кон}}}$ из уравнения (VII. 118);

б) положить $t_{x_{\text{кон}}}^{\text{воды}} = t_{x_{\text{кон}}}^{\text{пара}} = t_{\text{н. п}}$;

в) по уравнениям (VII. 119) и (VII. 120) определить количество теплоты $Q_{\text{п}}$, идущее на пар, и массу пара $G_{\text{п}}$;

г) для горячего теплоносителя — $G_1^a = G_1^e$; $t_1^a = t_{\Gamma_{\text{кон}}}$; $P_1^a = 0,1$; покомпонентные расходы на выходе равны соответствующим покомпонентным расходам на входе;

Рис. 49. Смеситель III.



- д) для воды — $G_2^a = G_2^e - G_{\text{II}}$; $t_2^a = t_{\text{X}_{\text{кон}}}^{\text{ВОДЫ}}$;
 $p_2^a = p$; $G_{\text{ВОДЫ}} = G_2^a$;
 е) для пара — $G_3^a = G_{\text{II}}$; $t_3^a = t_{\text{X}_{\text{кон}}}^{\text{ПАРА}}$; $p_3^a = p$

Смеситель III (рис. 49). В нем исходные вещества: воздух (поток 1), аммиак (поток 2) и пропилен (поток 3) — соединяют в выходной поток 1, направляемый в реактор. Параметры входных потоков заданы. Требуется определить параметры выходного потока.

Расчетные уравнения:

1. Материальный поток на выходе смесителя

$$G_1^a = G_1^e + G_2^e + G_3^e$$

2. Теплоемкость выходного потока

$$c_1^a = (G_1^e c_1^e / G_1^a) + (G_2^e c_2^e / G_1^a) + (G_3^e c_3^e / G_1^a)$$

3. Температура потока на выходе смесителя (определяется из уравнения теплового баланса)

$$t_1^a = (G_1^e t_1^e c_1^e + G_2^e t_2^e c_2^e + G_3^e t_3^e c_3^e) / (G_1^a c_1^a)$$

4. Массовые расходы компонентов на выходе смесителя:

а) кислорода и азота [принимая, что воздух содержит 23,3% (масс.) O_2 и 76,7% (масс.) N_2] — $G_{O_2} = 0,233 G_1^e$; $G_{N_2} = G_1^e - G_{O_2}$;

б) аммиака — $G_{NH_3} = G_2^e$;

в) пропилена — $G_{C_3H_6} = G_3^e$

5. Давление в выходном потоке равно давлению во входном потоке 1, которое задается.

Реактор синтеза НАК IV (рис. 50). Нитрил акриловой кислоты производят в кипящем слое катализатора (фосформолибдат висмута) путем окислительного аммонолиза пропилена. Балансовое уравнение основной экзотермической реакции:



Кроме основной протекает ряд побочных реакций. Выделяющаяся теплота реакции отводится в нижней части реактора кипящей водой, в верхней части — перегретым паром. Известны параметры входных потоков, требуется рассчитать параметры выходных потоков.

В основу математического описания реактора положена модель идеального смешения. Уравнения материального и теплового балансов имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} 1. \quad G_1^a &= G_1^e = G_{\text{возд}} + G_{NH_3} + G_{C_3H_6} \\ 2. \quad G_1^e t_1^e c_1^e + G_{C_3H_6} x_{\text{п}} q_p &= G_1^a t_1^a c_1^a + k_r F \Delta t + G_2^e L_{yd} \\ 3. \quad k_r F \Delta t &= G_3^e c_3^e (t_3^a - t_3^e) \end{aligned} \right\} \quad (\text{VII. 121})$$

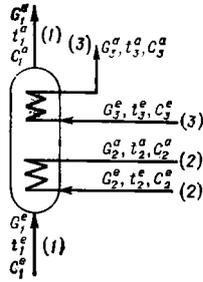


Рис. 50. Реактор синтеза НАК IV.

Здесь $G_{\text{возд}}$, G_{NH_3} , $G_{\text{C}_3\text{H}_6}$ — соответственно массовые расходы воздуха, аммиака, пропилена, кг/с; $x_{\text{C}_3\text{H}_6}$ — степень превращения пропилена; q_p — тепловой эффект реакции ($q_p = 12000$ кДж на кг пропилена); k_T — коэффициент теплопередачи для верхнего теплообменника, Вт/(м²·К); F — поверхность теплообмена верхнего теплообменника, м²; Δt — среднелогарифмическая разность температур

$$\Delta t = \frac{t_3^a - t_3^e}{\ln \left[\frac{t_1^a - t_3^e}{t_1^a - t_3^a} \right]}; \quad t_3^e = t_{\text{н. п}}$$

В уравнениях (VII.121) второе из них описывает тепловой баланс реактора, третье — процесс теплопередачи в верхнем теплообменнике. В уравнении теплового баланса реактора слагаемые в левой части учитывают приход теплоты с входным потоком и в результате реакции соответственно; слагаемые правой части учитывают расход теплоты соответственно с выходным потоком, в верхнем теплообменнике и для испарения горячей воды в нижнем теплообменнике.

Время контакта (с) определяется из соотношения

$$\tau = v_{\text{кат}} \rho_{\text{кат}} \cdot 3600 / G_1^e$$

где $v_{\text{кат}}$ — объем катализатора ($v_{\text{кат}} = 22,73$ м³); $\rho_{\text{кат}}$ — плотность катализатора ($\rho_{\text{кат}} = 1,3$ кг/м³).

Степень превращения пропилена рассчитывается из уравнения материального баланса реактора на основе модели идеального смешения для реакции первого порядка

$$x_{\text{C}_3\text{H}_6} = k\tau / (1 + k\tau)$$

где k — константа скорости реакции получения НАК, зависимость которой от температуры имеет вид:

$$k = 10^{5,5} \exp \left\{ -87950 / [8,31 (t_1^a + 273)] \right\}$$

Неизвестными параметрами во втором и третьем уравнениях (VII.121) являются температура на выходе из реактора t_1^a и температура перегретого пара t_3^a на выходе из верхнего теплообменника. Эти два параметра могут быть определены путем решения системы из двух нелинейных уравнений теплового баланса методом Ньютона с использованием соответствующей стандартной программы.

Перед обращением к стандартной программе метода Ньютона необходимо составить процедуру $g(i, x)$ вычисления левых частей

нелинейных алгебраических уравнений

$$g_i(x_1, x_2) = 0$$

где i — номер уравнения ($i = 1, 2 \dots$).

В этой процедуре непосредственно перед вычислением левых частей рассчитывают величины: $\tau, k, x_{\text{с.н.}}, \Delta t$.

Алгоритм расчета реактора может быть представлен в следующем виде.

1. Задать начальные приближения для неизвестных: $x_1 = t_1^a, x_2 = t_3^a$.
2. Задать соответствующие значения параметров процедуры метода Ньютона (порядок системы, погрешность итераций, приращения для расчета частных производных).
3. Обратиться к процедуре метода Ньютона.
4. Рассчитать материальные потоки.

Сепаратор V (рис. 51). В нем производится разделение пароводяной смеси на две фазы — пар (выходной поток 1, направляемый в верхний теплообменник реактора) и воду (выходной поток 2, поступающий в делитель VI).

В виде пароводяной смеси в сепаратор поступают: пар из нижнего теплообменника реактора (поток 1), вода (поток 2) и пар (поток 3) из теплообменника II. Если известны параметры входных потоков, то расчетные уравнения могут быть представлены в виде

$$G_1^a = G_1^e + G_2^e; \quad G_2^a = G_2^e; \quad t_1^a = t_2^a = t_{\text{н.п}}; \quad t_{\text{н.п}} = f(P);$$

$$P_1^a = P_2^a = P_1^e = P_2^e = P_3^e = P$$

где P — давление в сепараторе.

Количество пара в первом выходном потоке: $G_{\text{пара}} = G_1^a$; количество воды — во втором: $G_{\text{воды}} = G_2^a$.

Делитель потока VI распределяет в заданном соотношении однородную смесь входного потока (воды из сепаратора V) по двум выходным потокам одинакового состава и температуры (рис. 52). Первый выходной поток направляется на охлаждение реактора IV, второй — поступает в смеситель VII.

Если расход и температура входного потока известны и доля каждого выходного потока задана, то математическое описание делителя имеет вид

$$G_1^a = (1 - b) G_1^e; \quad G_2^a = G_1^e - G_1^a; \quad t_1^a = t_2^a = t_1^e = t_{\text{н.п}}; \quad P_1^a = P_2^a = P$$

где b — коэффициент разделения.

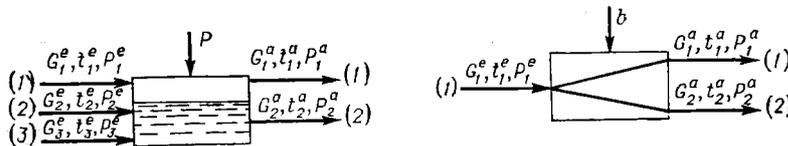


Рис. 51. Сепаратор V.

Рис. 52. Делитель потока VI.

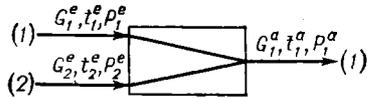


Рис. 53. Смеситель VII.

Смеситель VII (рис. 53) соединяет два входных потока [первый — поток горячей воды из делителя VI, второй — поток свежей воды на подпитку] в общий выходной поток.

Если известны характеристики входных потоков, то расчетные уравнения для выходного потока имеют вид:

$$G_1^a = G_1^e + G_2^e; \quad t_1^a = (G_1^e t_1^e + G_2^e t_2^e) / G_1^a$$

$$P_1^a = \begin{cases} P_1^e, & \text{если } P_1^e \geq P_2^e \\ P_2^e, & \text{если } P_1^e < P_2^e \end{cases}$$

Перед составлением программы для расчета ХТС синтеза НАК необходимо все математические описания элементов ХТС оформить в виде вычислительных процедур на языке Алгол-60 (модулей). При этом необходимо придерживаться определенных требований.

Требования к составлению модулей. Заголовок процедуры должен иметь вид:

```
procedure (name) (ne, na, n, kp, xe, xa);
value ne, na, n; integer na, na, n;
array kp, xe, xa
```

Здесь *ne* — число входных потоков модуля; *na* — число выходных потоков модуля; *n* — общее число различных веществ во входных и выходных потоках в данном модуле; *kp* — массив конструктивных параметров и параметров модулей; *xe* [1 : *ne*, - 2 : *n*] — массив входных переменных; *xa* [1 : *na*, - 2 : *n*] — массив выходных переменных.

В последних двух массивах нижняя граница второго индекса выбрана так, чтобы цифры 1, ..., *n* относились к составу, а -2, -1, 0 к расходу, температуре и давлению соответственно:

-2	-1	0	1, ..., <i>n</i>
расход	температура	давление	состав

Всем веществам ХТС синтеза НАК присвоены следующие номера:

Вещество	Номер	Молекулярная масса	Вещество	Номер	Молекулярная масса
Кислород	1	32	Пар	5	18
Аммиак	2	17	Вода	6	18
Пропилен	3	42	Азот	7	28
Акрилонитрил	4	53			

Составление программы расчета ХТС. При составлении программы необходимо иметь в виду следующее.

1. Задача расчета данной ХТС может быть сформулирована таким образом: по известным температурам, давлениям и расхо-

дам входных потоков ХТС и известным параметрам элементов ХТС определить значения температур, давлений и расходов промежуточных и выходных потоков ХТС.

Эти параметры однозначно определяют и состав соответствующих потоков.

2. При расчете ХТС используется декомпозиционный метод разрыва обратных связей, который сводится к многократному расчету соответствующей разомкнутой ХТС

$$\{ \overbrace{\text{ГИБ, 1, 3, 6, 7, 2, 5, 4}}^{\downarrow} \}$$

где ГИБ — глобальный итерационный блок.

Эта последовательность расчета ХТС определяется в результате структурного анализа*. При этом число итерируемых переменных может быть сокращено вследствие использования дополнительных условий:

а) температура потока 12 однозначно определяется заданием давления насыщенного пара в сепараторе V;

б) расход и температура потока 17 определяются расходом и температурой потока 12 и коэффициентом распределения делителя VI;

в) из уравнения материального баланса для всей ХТС следует, что расход потока 6 однозначно определяется расходами потоков 1, 2 и 3.

Таким образом, итерация осуществляется по двум переменным: температуре потока 6 и расходу потока 12. Критерием правильности расчета ХТС является примерное с заданной точностью равенство расхода пара (поток 14) расходу свежей воды (поток 16), а также равенство с заданной точностью температуры потока 6 и расхода потока 12 на местах разрыва. В том случае, если это равенство не выполняется, расход и температура изменяются по следующему правилу

$$G_{12}^{\text{новое}} = 0,5 (G_{12}^{\text{новое}} + G_{12}^{\text{старое}}); \quad T_6^{\text{новое}} = 0,5 (T_6^{\text{новое}} + T_6^{\text{старое}})$$

и расчет повторяется вновь, начиная с глобального итерационного блока (ГИБ).

Таким образом, программа расчета ХТС должна состоять из операторов процедур, соответствующих данной последовательности расчета, и операторов, корректирующих расход и температуру итерируемых потоков.

В программу необходимо ввести массив параметров потока для всего процесса в целом x (табл. 1), массив коэффициентов для всего процесса в целом k (табл. 2). При составлении

* Холоднов В. А., Викторов В. К., Таганов И. Н. Математическое моделирование сложных химико-технологических схем. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1977, с. 74.

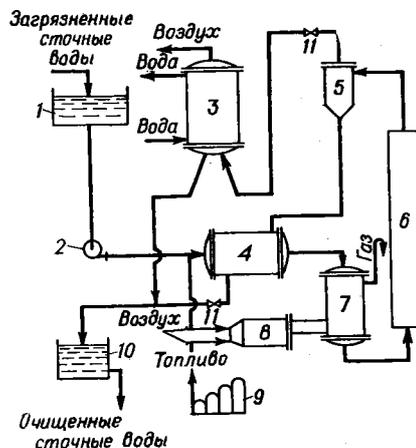
Таблица 1. Результаты расчета ХТС синтеза НАК

Номер потока	Расход, кг/ч	Температура, К	Давление, МПа	Состав, кг/ч						
				O ₂	NH ₃	C ₃ H ₆	C ₃ H ₃ N	H ₂ O (пар)	H ₂ O	N ₂
1 *	16200	303	0,1	3774,6	—	—	—	—	—	12425,4
2 *	3000	303	0,1	—	—	3000,0	—	—	—	—
3 *	1300	303	0,1	—	1300,0	—	—	—	—	—
4	16200	799	0,1	3774,6	—	—	—	—	—	12425,4
5	20500	649	0,1	3774,6	1300,0	3000,0	—	—	—	12425,4
6	20500	905	0,1	589,6	171,9	213,1	3516,7	3583,1	—	12425,4
7	20500	716	0,1	589,6	171,9	213,1	3516,7	3583,1	—	12425,4
8	20500	537	0,1	589,6	171,9	213,1	3516,7	3583,1	—	12425,4
9	60009	483	3,0	—	—	—	—	—	60009,0	—
10	60009	505	3,0	—	—	—	—	—	60009,0	—
11	6956	507	3,0	—	—	—	—	—	6956,0	—
12	59965	507	3,0	—	—	—	—	—	59965,0	—
13	6955	507	3,0	—	—	—	—	6955,0	—	—
14	6955	861	3,0	—	—	—	—	6955,0	—	—
15	53009	507	3,0	—	—	—	—	—	53009,0	—
16 *	7000	303	0,1	—	—	—	—	—	7000,0	—
17	6956	303	3,0	—	—	—	—	—	6956,0	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 2. Значения параметров элементов ХТС синтеза НАК

Элемент	Общее число параметров, характеризующих данный элемент	Физический смысл параметра, его численное значение		
		1-й параметр	2-й параметр	3-й параметр
Теплообменник I	2	Коэффициент теплопередачи, 25	Поверхность теплообмена, 320	—
Теплообменник II	2	Коэффициент теплопередачи, 35	Поверхность теплообмена, 320	—
Смеситель III	—	—	—	—
Реактор IV	3	Объем катализатора, 22,7	Поверхность теплообмена верхнего теплообменника, 250	Коэффициент теплопередачи верхнего теплообменника, 40
Сепаратор V	1	Давление в сепараторе, 3,0	—	—
Делитель потока VI	1	Коэффициент деления потока, 0,116	—	—
Смеситель VII	—	—	—	—

Рис. 54. Технологическая схема установки для обезвреживания ПСВ-Г методом ЖФО:
 1, 10 — емкости; 2 — насос; 3 — конденсатор;
 4, 7 — теплообменники; 5 — сепаратор; 6 — реактор;
 8 — печь; 9 — компрессор; 11 — вентиль.



программы необходимо придерживаться следующей схемы движения информации:

Перед работой модуля:

$$x \rightarrow xe, \quad k \rightarrow kr$$

После работы модуля:

$$xa \rightarrow x$$

Значения фактических параметров ne , na , n могут быть заданы числами. Таким образом, информация для расчета отдельного элемента выбирается из массивов x и k и после его расчета результаты отсылаются в массив x .

В табл. 1 приведены результаты расчета ХТС синтеза НАК. Звездочкой отмечены заданные потоки. Параметры остальных потоков вычислены при расчете ХТС на ЭВМ.

Пример 39*. Рассчитать объем реактора ХТС для обезвреживания сточных вод производством полимерных материалов методом жидкофазного окисления (ЖФО).

Производительность всей ХТС и реактора 5 м^3 сточной воды в час; начальное содержание органических веществ в сточных водах 10 кг/м^3 . Процесс ЖФО протекает при 613 К и давлении 25 МПа . Время контакта 2 ч . Сточная вода содержит органическое вещество $\text{C}_{10}\text{H}_{40}\text{N}_{10}$. Давление водяных паров: при $T_{\text{нач}} = 293 \text{ К}$ $p_{\text{нач}} = 2,35 \cdot 10^{-3} \text{ МПа}$, при $T = 613 \text{ К}$ $p = 14,61 \text{ МПа}$.

Решение. Процесс обезвреживания сточных вод осуществляется по схеме, представленной на рис. 54. Сточная вода собирается в емкости 1. После определения среднего количества органических продуктов сточную воду насосом 2 под давлением 25 МПа подают в теплообменник 4. Воздух в количестве, необходимом для процесса обезвреживания, компрессором 9 под давлением 25 МПа также подается в теплообменник 4, где смешивается с обрабатываемой водой. Газожидкостная смесь нагревается в теплообменнике 4 от $T_{\text{нач}} = 293$ до 523 К за счет теплоты, отдаваемой обезвреженными сточными водами, а в теплообменнике 7 — до $T = 613 \text{ К}$ за счет теплоты продуктов сгорания, образующихся при сжигании топлива или горючих отходов в печи 8. Далее смесь поступает в реактор 6, а затем в сепаратор 5, где происходит отделение газа от жидкости. Жидкость (жидкая фаза, состоящая из воды и растворенного в ней воздуха) с температурой $573\text{--}593 \text{ К}$ из сепаратора 5 поступает в теплообменник 4 для нагревания исходной сточной воды.

Влажный газ охлаждается в конденсаторе 3 до $323\text{--}333 \text{ К}$ и выбрасывается в атмосферу, а сконденсированная жидкость смешивается с основной массой и собирается в емкости 10. После анализа на содержание вредных веществ,

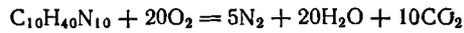
* Термические методы обезвреживания отходов/Под ред. К. К. Богушевой, Г. П. Беспямятнова. 2-е изд., Л., Химия, 1975, с. 142—165. Расчет переработан и упрощен.

солевой остаток, рН сточная вода подается либо в канализацию, либо в оборотную систему предприятия. Давление в системе регулируется вентилями //

Содержание органических веществ в сточной воде в единицу времени:

$$G_{\text{орг}} = 5 \cdot 10 = 50 \text{ кг/ч}$$

Расход кислорода, необходимый для полного окисления органических продуктов, определяем по реакции:



$$G_{\text{O}_2} = 50 \cdot 640/300 = 106,6 \text{ кг/ч}$$

Здесь 300 и 640 — молекулярные массы $\text{C}_{10}\text{H}_{40}\text{N}_{10}$ и O_2 . Принимая двухкратный избыток кислорода от необходимого на окисление, получим: $G_{\text{O}_2} = 2 \cdot 106,6 = 213,2 \text{ кг/ч}$.

Расход воздуха на процесс

$$G_{\text{возд}} = 213,2/0,231 = 923 \text{ кг/ч}$$

где 0,231 — концентрация кислорода в воздухе, доли единицы.

При общем давлении в системе 25 МПа и парциальном давлении паров воды $p = 14,61 \text{ МПа}$ парциальное давление воздуха составит:

$$p_{\text{возд}} = 25 - 14,61 = 10,39 \text{ МПа}$$

Влагосодержание воздуха:

$$x = 0,622p/p_{\text{возд}} = 0,622 \cdot 14,61/10,39 = 0,875 \text{ кг влаги на кг воздуха}$$

Содержание в единицу времени, кг/ч:

$$G_{\text{п}} \text{ пара в воздухе при } 613 \text{ К и } 25 \text{ МПа } G_{\text{п}} = 923 \cdot 0,875 = 807,6$$

$$\text{воды в жидкой фазе } G_{\text{H}_2\text{O}} = 5000 - 807,6 = 4192,4$$

$$\text{воздуха в газовой фазе } G'_{\text{возд}} = 923 - 4192,4 \cdot 0,0175 = 849,63$$

Здесь значение растворимости воздуха $\alpha = 0,0175$ взято из справочных данных.

Объемный расход жидкости:

$$V_{\text{ж}} = G_{\text{H}_2\text{O}} v^T = 4192,4 \cdot 0,001639 = 6,87 \text{ м}^3/\text{ч}$$

где v^T — удельный объем воды при температуре процесса, $\text{м}^3/\text{кг}$ (определяем из таблиц насыщенного водяного пара).

Объемный расход ($\text{м}^3/\text{ч}$) газовой фазы

$$V_{\text{возд}} = (z_{\text{возд}} G'_{\text{возд}} R_{\text{возд}} T/P) + (z_{\text{п}} G_{\text{п}} R_{\text{п}} T/P)$$

где $z_{\text{возд}}$ и $z_{\text{п}}$ — соответственно коэффициент сжимаемости воздуха при температуре и давлении процесса и водяного пара; $R_{\text{возд}}$ и $R_{\text{п}}$ — удельная газовая постоянная воздуха и водяного пара, Дж/(кг·К);

$z_{\text{возд}} = 1,115$ при $T = 613 \text{ К}$ и $P = 25 \text{ МПа}$. Значение $z_{\text{п}}$ рассчитываем по приведенным температуре и давлению: $T_{\text{п}}^{\text{нр}} = 613/647 = 0,95$; $P_{\text{п}}^{\text{нр}} = 25/22,1 = 1,13$. По диаграмме $z = f(T^{\text{нр}},$

$P^{пр})*$ находим: $z_n^{613} = 0,2$; $R_{возд} = 287 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; $R_n = 462 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.
Тогда:

$$V_{возд} = 613/(25 \cdot 10^6) (1,115 \cdot 849,63 \cdot 287 + 0,2 \cdot 807,6 \cdot 462) = 8,5 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объем реакционного пространства, рассчитанный на часовую производительность:

$$v_p = 2 (6,87 + 8,5) = 30,74 \text{ м}^3$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Рассчитать количество растворенного кислорода из воздуха в 25 кг воды под давлением 15 МПа при 20 °С.

2. Найти равновесный состав газа над жидкостью, состоящей из смеси 25 % бензола, 35% толуола и 40% *о*-ксилола, при 100 °С. Давление паров чистых компонентов взять по справочным данным.

3. Рассчитать давление пара над водой, содержащей 19% (масс.) глицерина, при 22 °С.

4. В пенном аппарате абсорбируют аммиак из газа промывкой его водой. Рассчитать движущую силу абсорбции на противоточных и перекрестноточных решетках, если процесс абсорбции проводят при давлении 10⁵ Па и 20 °С; концентрация аммиака в газе снижается от $C_{нач} = 6\%$ (об.) до $C_{кон} = 0,9\%$ (об.), а содержание аммиака в воде увеличивается от $X_{нач} = 0,06 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ до $X_{кон} = 0,3 \text{ кмоль}/\text{м}^3$.

5. Какова степень извлечения аммиака в условиях предыдущего примера?

6. Определить движущую силу абсорбции и к. п. д. прямоточного насадочного скруббера при поглощении оксидов азота содовым раствором при 30 °С и давления 0,1 МПа. Начальная концентрация оксидов азота (считая на NO₂) — 1% (об.); конечная — 0,1% (об.). Концентрация содового раствора на входе в скруббер — 3 н.

7. Рассчитать коэффициент диффузии диоксида серы в воздухе при 18 °С и давлении 0,1 МПа.

8. Рассчитать коэффициент диффузии SO₂ в воде при 18 °С.

9. Каково значение коэффициента эффективной диффузии при абсорбции бензола каменноугольным маслом в пенном аппарате при 250 °С? Скорость газа в полном сечении аппарата 2,1 м/с, плотность орошения 6 м³/(м²·ч), высота исходного слоя жидкости 25 мм.

10. Рассчитать среднее время пребывания реагентов в реакторе, если известны следующие опытные данные замеров концентрации индикатора, покидающего реактор в определенные интервалы времени:

τ , с	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
C , кмоль/л	0	1	2	12	14	11	7	4	1	0	0

11. По данным предыдущего примера произвести расчет степени превращения в реакторе по распределению времени пребывания частиц для необратимой реакции первого порядка, если константа скорости этой реакции 0,147 с⁻¹.

12. Каков будет расход серной кислоты для осушки воздуха, если процесс проводят при атмосферном давлении в насадочной противоточной башне; начальное содержание влаги в воздухе 0,03 кг/кг (сухого воздуха), конечное содержание — 0,005 кг/кг, а начальное содержание воды в кислоте 0,5 кг/кг (могидрата), конечное содержание — 1,4 кг/кг?

13. Рассчитать коэффициент массопередачи в водяном скруббере при поглощении из газа диоксида углерода. В 1 ч пропускается 5000 м³ газа, чистой воды подается 650 м³/ч. Начальное содержание CO₂ в газе 28,4% (об.), конечное (вверху скруббера) — 0,2% (об.). Давление в скруббере 16,5·10⁵ Па, темпера-

* См., например, Хоуген О., Ватсон К. Физико-химические расчеты в технике. М., Госхимиздат, 1941. 598 с.

тура 15 °С. В нижнюю часть скруббера загружено 6000 колец размером 75 × 75 × 2 мм, выше загружено 320 000 колец размером 50 × 50 × 1,5 мм.

14. Найти коэффициент массопередачи в насадочном скруббере для поглощения ацетона из воздуха водой, расход которой составляет 4000 кг/ч. Смесь воздуха с парами ацетона содержит 5% (об.) ацетона, причем расход чистого воздуха 2000 м³/ч. Степень поглощения ацетона при 20 °С достигает 98,2%. Абсорбционная башня заполнена керамическими кольцами размерами 25 × 25 × 3 мм, слой которых имеет высоту 18 м. Скорость газа в полном сечении башни принять на 20% меньше скорости, соответствующей началу эмульгирования.

15. При абсорбции хлора известковым молоком концентрацией 100 г/л СаО в многополочном пенном абсорбере с противоточными решетками степень извлечения хлора должна составлять не менее 95%. Какова должна быть средняя движущая сила абсорбции для обеспечения требуемой полноты поглощения хлора?

16. Определить коэффициент массопередачи по данным предыдущего примера, если скорость газа в полном сечении аппарата 2,0 м/с, а высота пены на каждой полке 200 мм. Определить также требуемое число полок в аппарате. Принять, что процесс подчиняется закономерностям абсорбции хорошо растворимого газа.

17. По номограмме (рис. 30) определить к. п. д. полки пенного аппарата при десорбции аммиака из слабой аммиачной воды острым паром при следующих условиях: удельный расход пара (отношение расхода пара к расходу жидкости) 0,3 кг/кг, высота слоя пены на полке 0,18 м, $P = 1,01 \cdot 10^5$ Па.

18. Для абсорбции из смеси газов одного компонента, химически реагирующего с абсорбентом, необходимо иметь площадь поверхности 3000 м². Известны также следующие данные: вязкость абсорбента $\mu_{ж} = 10^{-3}$ Па·с; плотность газовой смеси $\rho_{г} = 0,65$ кг/м³; плотность жидкого абсорбента $\rho_{ж} = 1000$ кг/м³; массовый расход абсорбента $L = 16\,000$ кг/ч; объемный расход газа (при рабочих температуре и давлении) $G = 6500$ м³/ч. Рассчитать размеры колонны.

19. В одном из процессов массообмена, в котором заметное сопротивление оказывает и газовая, и жидкая фаза, получены * следующие данные:

	Газовая фаза	Жидкая фаза
Критерий Re	500	50
Критерий Pg'	0,74	13,9
Расход жидкости L , кмоль/(м ² ·ч)	146	73
Концентрация недиффундирующего компонента жидкой фазы C , кмоль/м ³	—	25,6
Парциальные давления недиффундирующего компонента газовой фазы, p , МПа	0,09	—

Коэффициент Генри $\psi = 625$ Па/(кмоль·м³). Определить частные (k_r , $k_{ж}$) и общий (k_m) коэффициенты массопередачи.

20. Для системы, описанной в задаче 19, проведены опыты по изучению влияния расхода газа и температуры. Результаты опытов для $Re = 500$ и $Pg' = 0,74$ приведены ниже:

t , °С	37,78	93,33	148,89	37,78	37,78
L , кмоль/ч	13,6	13,6	13,6	4,54	31,7
D , м ² /ч	0,066	0,0845	0,103	—	—
μ , Па·с	0,0185	0,0208	0,0230	—	—
ρ , кг/м ³	1,20	1,008	0,88	—	—

Во всех опытах парциальное давление недиффундирующего компонента $p = 0,09$ МПа.

Рассчитать k_r для каждого опыта.

* Вейлаас С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. М., Химия, 1967, 414 с.

21. Построить фазовые диаграммы равновесия в координатах $X, Y-Z$ и $Z, X-Y$ для системы вода — уксусная кислота — диизопропиловый эфир при 20°C , пользуясь данными [% (масс.)] следующей таблицы:

Водный слой			Эфирный слой		
вода	уксусная кислота	диизопропиловый эфир	вода	уксусная кислота	диизопропиловый эфир
98,1	7,70	1,2	0,5	0,20	99,3
97,1	1,40	1,5	0,7	0,40	98,9
95,5	2,90	1,6	0,8	0,80	98,4
91,7	6,40	1,9	1,0	1,90	97,1
84,4	13,30	2,3	1,9	4,80	93,3
71,1	25,50	3,1	3,9	11,40	84,7
58,9	36,70	4,4	6,9	21,00	71,5
45,1	44,30	10,6	10,8	31,10	58,1
37,1	46,40	16,5	15,1	36,20	48,7

22. Построить пограничную кривую и конноды на треугольной диаграмме для системы вода (А)—уксусная кислота (В)—диизопропиловый эфир (С), пользуясь опытными данными, приведенными в задаче 21.

23. Пользуясь данными задачи 21, построить конноду, соответствующую рафинату состава: $x_{A, R_1} = 49\%$, $x_{B, R_1} = 42\%$, $x_{C, R_1} = 9\%$. Вычислить число фаз, находящихся в равновесии (R_1 и E_1), если известно, что общее количество смеси $M_1 = 200$ кг, а количество уксусной кислоты в смеси 80 кг.

24. 1000 кг раствора уксусной кислоты в воде, содержащего 60% уксусной кислоты, подвергают экстракции диизопропиловым эфиром для получения рафината, содержащего 10% уксусной кислоты. Определить необходимое число теоретических ступеней, если экстракция проводится прямотоком, причем в каждой ступени используется 250 кг чистого растворителя. При решении задачи воспользоваться данными таблицы задачи 21.

25. Раствор уксусная кислота — вода, содержащий 60% уксусной кислоты, подвергают противоточной многоступенчатой экстракции диизопропиловым эфиром с целью получения рафината, содержащего 5% уксусной кислоты. Расход исходного раствора 1000 кг/ч, экстрагента 500 кг/ч. Определить число теоретических ступеней, составы и расходы продуктов каждой ступени.

26. Через адсорбер периодического действия за один период проходит 200 м^3 паровоздушной смеси с концентрацией диэтилового эфира $C_{\text{нач}} = 0,006 \text{ кг/м}^3$. Температура процесса 20°C , давление атмосферное, скорость потока паровоздушной смеси 13 м/мин, концентрация смеси после выхода из адсорбера $C_{\text{кон}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$. В качестве поглотителя используют активный уголь с $d_p = 0,004$ мм и насыпной плотностью 500 кг/м^3 . Высота слоя угля $H = 0,7$ м.

По изотерме бензола для 20°C на том же угле (см. рис. 43) построить изотерму адсорбции диэтилового эфира из воздуха при 20°C .

Пользуясь этой изотермой, определить количество активного угля, необходимое на одну загрузку, диаметр адсорбера и продолжительность поглощения.

Глава VIII

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическими называются процессы, которые связаны с превращением электрической энергии в химическую или химической в электрическую.

В основе электрохимических процессов лежат законы Фарадея. По *первому закону Фарадея* для любого электродного процесса масса вещества, превращаемого при электролизе, прямо пропорциональна силе тока и времени его прохождения, т.е. прямо пропорциональна количеству прошедшего электричества.

Второй закон Фарадея характеризует влияние природы ионов. Закон устанавливает, что при пропускании одинакового количества электричества через растворы различных электролитов количества каждого вещества, претерпевающие превращения, пропорциональны их эквивалентным массам, причем для выделения одного эквивалента любого вещества требуется пропустить 96500 Кл или 26,8 А·ч электричества.

Вследствие протекания побочных процессов выделяется вещества всегда меньше, чем должно бы выделиться по закону Фарадея.

Основными критериями рационального использования электроэнергии при электролизе служат *выход по току* и *коэффициент использования энергии*. Выходом по току η (%) называется отношение массы вещества $G_{\text{факт}}$, действительно полученной при электролизе, к массе вещества $G_{\text{макс}}$, которая должна была получиться по законам Фарадея при той же затрате электричества:

$$\eta = (G_{\text{факт}}/G_{\text{макс}}) \cdot 100 \quad (\text{VIII. 1})$$

Понятие выхода по току аналогично понятию выхода продукта в химическом процессе. Теоретическое значение массы вещества $G_{\text{макс}}$ (кг) можно вычислить по формуле, вытекающей из законов Фарадея

$$G_{\text{макс}} = I\tau E/1000 \quad (\text{VIII. 2})$$

где I — сила тока, А; τ — продолжительность электролиза, ч; E — масса вещества, выделяющаяся на электроде при прохождении 1 А·ч.

Коэффициентом использования энергии μ (%) называется отношение теоретически необходимого при электролизе расхода энергии $W_{\text{т}}$ к фактическому $W_{\text{факт}}$

$$\mu = (W_{\text{т}}/W_{\text{факт}}) \cdot 100 \quad (\text{VIII. 3})$$

Теоретический расход энергии (кВ·ч на кг продукта) определяют по уравнению:

$$W_{\text{т}} = U_{\text{т}}I\tau/G_{\text{макс}} \quad (\text{VIII. 4})$$

Теоретическое напряжение $U_{\text{т}}$ на электролизере равно разности равновесных потенциалов (В) анодной $\varphi_{\text{а}}$ и катодной $\varphi_{\text{к}}$ реакций

$$U_{\text{т}} = \varphi_{\text{а}} - \varphi_{\text{к}} \quad (\text{VIII. 5})$$

Электродные равновесные потенциалы можно определить по формулам Нернста

$$\varphi_{\text{к}} = \varphi^{\circ} + [RT/(nF)] \ln a_1 \quad (\text{VIII. 6})$$

$$\varphi_{\text{а}} = \varphi^{\circ} - [RT/(nF)] \ln a_2 \quad (\text{VIII. 7})$$

где φ° — стандартный электродный потенциал; R — газовая постоянная; T — температура; a_1, a_2 — активности ионов в растворах электролитов; n — число зарядов иона; F — число Фарадея.

Стандартные электродные потенциалы при 25°C, активностях равных единице и давлении 10⁵ Па приведены в табл. 3.

Таблица 3. Стандартные электродные потенциалы при стандартных условиях

Реакция	$\varphi^\circ, \text{В}$	Реакция	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,05	$\frac{1}{2}\text{Co}^{2+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Co}$	-0,277
$\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,92	$\frac{1}{2}\text{Ni}^{2+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Ni}$	-0,250
$\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,92	$\frac{1}{2}\text{Sn}^{2+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Sn}$	-0,136
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92	$\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Pb}$	-0,126
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Ba}$	-2,9	$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$	0,000
$\frac{1}{2}\text{Sr}^{2+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Sr}$	-2,89	$\frac{1}{2}\text{S} + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2\text{S}$	0,141
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Ca}$	-2,87	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons$	0,17
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,712	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_3$	0,345
$\frac{1}{3}\text{Al}(\text{OH})_3 + e \rightleftharpoons$	-2,35	$\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cu}$	0,40
$\frac{1}{3}\text{Al} + \frac{4}{3}\text{OH}^-$		$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	0,53
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Mg}$	-2,34	$\frac{1}{2}\text{I}_2(\text{кр.}) + e \rightleftharpoons \text{I}^-$	0,682
$\frac{1}{2}\text{Be}^{2+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Be}$	-1,85	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$	0,771
$\frac{1}{3}\text{Al}^{3+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{3}\text{Al}$	-1,67	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,799
$\frac{1}{2}(\text{Zn})\text{OH}_4^{2-} + e \rightleftharpoons$	-1,216	$\frac{1}{2}\text{Hg}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Hg}$	0,800
$\frac{1}{2}\text{Zn} + 2\text{OH}^-$		$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,81
$\frac{1}{2}\text{Mn}^{2+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Mn}$	-1,18	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons$	
$\frac{1}{2}\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + e \rightleftharpoons$	-1,03	$\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	0,854
$\frac{1}{2}\text{Zn} + 2\text{NH}_3$		$\frac{1}{2}\text{Hg}^{2+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Hg}$	1,23
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightleftharpoons$	-0,83	$\frac{1}{2}\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons$	
$\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$		$\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{Mn}^{2+}$	1,358
$\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Zn}$	-0,762	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	1,5
$\frac{1}{3}\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{3}\text{Cr}$	-0,74	$\frac{1}{3}\text{Au}^{3+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{3}\text{Au}$	1,77
$\text{CO}_2 + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	1,84
$\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Fe}$	-0,44	$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	2,65
$\frac{1}{2}\text{Cd}^{2+} + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cd}$	-0,402	$\frac{1}{2}\text{F}_2 + e \rightleftharpoons \text{F}^-$	

Фактическое напряжение $U_{\text{факт}}$ на электролизере больше теоретического из-за поляризации и перенапряжения, а также омических сопротивлений электролита и токоподводов. Фактическое напряжение рассчитывают по формуле

$$U_{\text{факт}} = (\varphi_a - \varphi_k) + \Delta\varphi_a + \Delta\varphi_k + \sum IR \quad (\text{VIII.8})$$

где $\Delta\varphi_a$ и $\Delta\varphi_k$ — напряжения, компенсирующие электрохимическую поляризацию анода и катода; $\sum IR$ — падение напряжения в проводниках вследствие омических сопротивлений.

Фактический расход энергии определяют из уравнения

$$W_{\text{факт}} = U_{\text{факт}} I \tau / G_{\text{факт}} \quad (\text{VIII.9})$$

Подставляя в формулу (VIII.3) значения W_τ из (VIII.4) и $W_{\text{факт}}$ из (VIII.9), находим

$$\mu = U_\tau \eta / U_{\text{факт}} \quad (\text{VIII.10})$$

При электролизе растворов в производственных условиях выход по току часто составляет 0,8—0,9, а при электролизе расплавов еще меньше. Коэффициент использования энергии при электролизе растворов обычно выше 0,5, а при электролизе расплавов меньше 0,5.

РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Пример 1. В течение 24 ч при электролизе раствора хлорида натрия при силе тока 15 500 А получено 4200 л электролитического щелока, содержащего 125 г/л NaOH. Определить выход по току.

Решение. Выход по току определяем по формуле (VIII.1). Для этого подсчитаем фактически полученную массу вещества и максимально возможную [по формуле (VIII.2)]:

$$G_{\text{факт}} = 125 \cdot 4200/1000 = 525 \text{ кг}; \quad G_{\text{макс}} = 15\,500 \cdot 24 \cdot 40/(1000 \cdot 26,8) = 555 \text{ кг}$$

Откуда

$$\eta = (525/555) \cdot 100 = 94,6\%$$

Пример 2. Определить степень использования электроэнергии при электролизе раствора хлорида натрия, если концентрация раствора NaCl равна 310 г/л, перенапряжение выделения хлора 0,192 В, водорода — 0,210 В; суммарные омические потери, включая диафрагму, составляют 1,051 В. Выход по току 0,96.

Решение. При электролизе раствора хлорида натрия на аноде (графит) можно ожидать выделения хлора по реакции $\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2$, а также кислорода по реакции $2\text{OH}^- - 2e \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Определим равновесные потенциалы разряда ионов OH^- и Cl^- на графите.

Из табл. 3 найдем стандартные потенциалы разряда ионов OH^- и Cl^- : $\Phi_{\text{OH}^-}^\circ = 0,40 \text{ В}$; $\Phi_{\text{Cl}^-}^\circ = 1,358 \text{ В}$. По уравнению Нернста (VIII.7) подсчитаем Φ_{aOH^-} и Φ_{aCl^-} :

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{aOH}^-} &= \Phi_{\text{OH}^-}^\circ - [RT/(nF)] \ln a_2 = \\ &= 0,4 - 0,082 \cdot 298/(1 \cdot 96\,500) \cdot 2,3 \lg (10^{-7} \cdot 0,8) = 0,82 \text{ В} \\ \Phi_{\text{aCl}^-} &= \Phi_{\text{Cl}^-}^\circ - [RT/(nF)] \ln a_2 = \\ &= 1,36 - 0,082 \cdot 298/(1 \cdot 96\,500) \cdot 2,3 \lg (5,3 \cdot 0,67) = 1,32 \text{ В} \end{aligned}$$

Здесь под знаком логарифма стоит произведение концентрации С на коэффициент активности f .

В нейтральном насыщенном растворе хлорида натрия концентрация OH^- около 10^{-7} моль/л; коэффициент активности 0,8. Концентрация ионов хлора в насыщенном растворе хлорида натрия (310 г/л) равна 5,3 моль/л, коэффициент активности при 25°C 0,67.

Как видно из расчетов, потенциал разряда ионов OH^- меньше потенциала разряда ионов Cl^- . Однако большее значение пере-

напряжения кислорода на графитовом электроде, на котором хлор выделяется почти без перенапряжения, делает потенциал выделения ионов OH^- более положительным, чем потенциал выделения ионов Cl^- . Благодаря этому из концентрированных растворов хлорида натрия на графитовом аноде разряжаются только ионы Cl^- с последующим выделением хлора в виде газа.

На катоде происходит выделение водорода по реакции: $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. Концентрация ионов водорода определяется из уравнения диссоциации воды $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$:

$$K = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}] \text{ или } K' = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

При 25°C $K' = 1,05 \cdot 10^{-14}$, откуда $[\text{H}^+] = 1,05 \cdot 10^{-14}/[\text{OH}^-]$. Концентрация ионов OH^- в катодном пространстве равна молярной концентрации едкого натра, так как последний диссоциирован полностью. Однако для расчета равновесного потенциала по уравнению Нернста необходимо знать не концентрацию ионов OH^- , а их активность

$$a_2 = C_{\text{OH}^-} \cdot f_{\text{OH}^-} \quad (\text{VIII. 11})$$

Так как в электролите, кроме едкого натра, присутствует хлорид натрия, то последний будет оказывать влияние на коэффициент активности f_{OH^-} . Это влияние может быть точно учтено лишь на основании экспериментальных данных. Приблизительную оценку можно сделать из определения ионной силы католита и правила: коэффициент активности данного иона одинаков для всех растворов с одинаковой ионной силой.

Ионная сила раствора

$$I = \frac{1}{2} (m_1 n_1^2 + m_2 n_2^2 + \dots) \quad (\text{VIII. 12})$$

где m — молярная концентрация каждого иона; n — заряд иона. В электролите состава 100 г/л NaOH и 190 г/л NaCl :

$$m_{\text{Na}^+} = \frac{100}{40} + \frac{190}{58,5} = 5,75; \quad m_{\text{Cl}^-} = \frac{190}{58,5} = 3,25; \quad m_{\text{OH}^-} = \frac{100}{40} = 2,5$$

Откуда

$$I = (5,75 + 3,25 + 2,5)/2 = 5,75$$

Коэффициент активности для раствора NaOH с ионной силой 5,75 равен 0,73. Отсюда активность ионов H^+ в электролите

$$a_1 = C_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}^+} = 1,05 \cdot 10^{-14} \cdot 0,73/2,5 = 0,307 \cdot 10^{-14}$$

и

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{H}_2} &= 0,0 + [RT/(nF)] \ln a_1 = \\ &= 0,082 \cdot 298/(1 \cdot 96500) \cdot 2,3 \lg (0,307 \cdot 10^{-14}) = -0,530 \text{ В} \end{aligned}$$

Теоретическое напряжение разложения хлорида натрия:

$$U_{\text{T}} = \varphi_{\text{a}} - \varphi_{\text{к}} = 1,32 - (-0,530) = 1,850 \text{ В}$$

Фактическое напряжение разложения:

$$U_{\text{факт}} = 1,32 - (-0,530) + (0,192 + 0,210) + 1,051 = 3,3 \text{ В}$$

При выходе по току 0,96:

$$\mu = (1,850/3,3) \cdot 0,96 = 54\%$$

Пример 3. Металлическую пластинку размером 10×10 см требуется покрыть с обеих сторон слоем никеля толщиной 50 мкм. В растворе никель находится в виде ионов Ni^{2+} . Определить необходимое время электролиза, если пропускать ток силой 2,5 А. Процесс проводится в условиях, обеспечивающих равномерное распределение никеля по всей поверхности. Выход по току 94,4%.

Решение. Количество никеля, которое необходимо осадить на пластинку: $10 \cdot 10 \cdot 2 \cdot 0,005 = 1,0 \text{ см}^3$. При плотности никеля 8900 кг/м^3 получим: $G_{\text{факт}} = 1,0 \cdot 8,9 = 8,9 \text{ г}$. Для выделения такого количества никеля требуется:

$$8,9 \cdot 2 \cdot 26,8/58,69 = 8,12 \text{ А} \cdot \text{ч} \text{ или } 8,12/0,944 = 8,6 \text{ А} \cdot \text{ч}$$

где 58,69 — атомная масса никеля; 0,944 — выход по току.

Таким образом, $I\tau = 8,6 \text{ А} \cdot \text{ч}$, а $\tau = 8,6/2,5 = 3,44 \text{ ч}$.

Пример 4. Определить дополнительный расход электроэнергии (на 1 т продукта), вызываемый перенапряжением 0,25 В при электролитическом получении водорода.

Решение. Для получения эквивалента водорода необходимо затратить 26,8 А·ч. Дополнительный расход энергии составит при этом $26,8 \cdot 0,25 = 6,7 \text{ Вт} \cdot \text{ч}$ или в расчете на 1 т продукта

$$6,7 \cdot 10^6/1 = 6,7 \cdot 10^6 \text{ Вт} \cdot \text{ч} = 6700 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$$

Пример 5. Рассчитать выход по току и расход электроэнергии при электролите раствора KCl , если в катодное пространство лабораторного электролизера залито 500 мл раствора и увеличение массы медного катода в кулометре, последовательно включенном в цепь, составляет 5 г. При анализе жидкости катодного пространства на содержание KOH на 10 мл жидкости пошло 25 мл 0,1 н. раствора HCl . Напряжение на клеммах электролизера 4,5 В.

Решение. Количество электричества, израсходованное на электролиз за время опыта, определим по увеличению массы медного катода, используя уравнение (VIII. 2):

$$I\tau = 26,8 \cdot 5/32 = 4,2 \text{ А} \cdot \text{ч}$$

Количество KOH по закону Фарадея и фактически:

$$G_{\text{макс}} = 4,2 \cdot 56/26,8 = 8,8 \text{ г}; \quad G_{\text{факт}} = 25 \cdot 0,0056 \cdot 500/10 = 7 \text{ г}$$

Выход по току:

$$\eta = 7/8,8 = 0,795 = 79,5\%$$

Расход электроэнергии на 1 кг KOH :

$$W_{\text{факт}} = 4,5 \cdot 4,2 \cdot 1000/7 = 2700 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг} = 2700 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$$

Пример 6 [2, с. 255]. При помощи электролиза воды требуется получить 0,6 л гремучего газа при 20°C и давлении $0,97 \cdot 10^5$ Па. Сколько для этого требуется времени, если сила тока при электролизе равна 2А?

Решение. Гремучий газ состоит из 2 объемов водорода и 1 объема кислорода. Следовательно, 0,6 л его состоят из 0,4 л H_2 и 0,2 л O_2 . Определяем по формуле Менделеева — Клапейрона массу водорода и кислорода:

$$G_{H_2} = 2,0 \cdot 0,97 \cdot 10^5 \cdot 0,4 / (10^5 \cdot 0,0821 \cdot 293) = 0,0325 \text{ г}$$

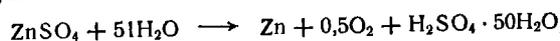
$$G_{O_2} = 32,0 \cdot 0,97 \cdot 10^5 \cdot 0,2 / (10^5 \cdot 0,0821 \cdot 293) = 0,2591 \text{ г}$$

Время, необходимое для получения 0,6 г гремучего газа:

$$\tau = \frac{26,8}{IE} = 26,8 \cdot 0,0325 / (1 \cdot 2) = 0,433 \text{ ч} \quad \text{или} \quad \tau = \frac{26,8 \cdot 0,2591}{8 \cdot 2} = 0,433 \text{ ч}$$

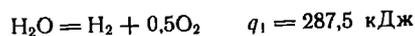
где 1 — атомная масса H_2 ; 8 — атомная масса кислорода.

Пример 7 [30, с. 604—606]. Рассчитать количество теплоты, выделившееся при электрохимическом получении цинка, при следующих исходных данных. Электролиз идет при силе тока 10000 А и напряжении 3,4 В. Выход по току для цинка $\eta = 80\%$, концентрация H_2SO_4 в вытекающем отработанном электролите 80 г/л, концентрация цинка в протекающем свежем электролите 118 г/л. Суммарная химическая реакция процесса разложения $ZnSO_4$ следующая

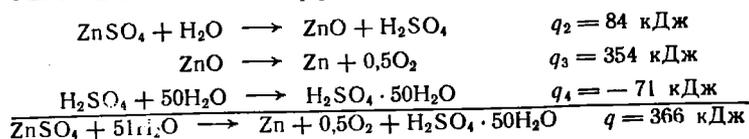


($5H_2O$ примерно соответствует разбавлению H_2SO_4 в вытекающем растворе. Теплотой разбавления $ZnSO_4$ пренебрегаем).

Кроме основной реакции, идет побочный процесс:



Решение. Тепловой эффект основной реакции:



За 1 час работы электролизера:

выделится цинка $10\,000 \cdot 0,8 \cdot 1,219 = 9760$ г
 разложится воды $10\,000 \cdot 0,2 \cdot 0,336 = 672$ г
 поглотится теплоты при выделении цинка $9760 \cdot 366 / 65,4 = 54\,500$ кДж
 поглотится теплоты при разложении воды $672 \cdot 287,5 / 18 = 10\,720$ кДж

Здесь 1,219 — масса (г) Zn , выделяющегося при прохождении 1 А·ч; 0,336 — масса (г) воды, разлагающейся при прохождении 1 А·ч.

Таким образом, в течение 1 ч поглотится $54\,500 + 10\,720 = 65\,220$ кДж теплоты, будет подведено к электролизеру

$3,62 \cdot 10\,000 \cdot 3,4 = 123\,000$ кДж, затратится на нагревание электролизера $123\,000 - 65\,220 = 57\,780$ кДж.

Если необходимо поддерживать температуру электролита не выше 40°C и охлаждающая вода имеет температуру 15°C , а вытекающая 35°C , то примерный расход воды, поступающей в холодильники электролизера (без учета тепловых потерь от лучеиспускания, конвекции и испарения), составит (на один электролизер):

$$13\,700 / [(35 - 15) \cdot 1000] = 0,689 \text{ м}^3/\text{ч}$$

В вытекающем растворе содержится 80 г/л H_2SO_4 , что соответствует извлечению $80 \cdot 65/98 = 53$ г цинка из 1 л раствора. Тогда объем раствора, подаваемого в 1 ч в электролизер, равен $9760/53 = 184$ л.

Если раствор поступает с температурой 20°C , то количество теплоты, отводимое свежим раствором, составит:

$$184 (40 - 20) \cdot 4,18 = 15\,400 \text{ кДж}$$

где $4,18$ — теплоемкость раствора, Дж/(кг·°C).

Количество теплоты, поглощаемое свежим раствором, недостаточно, но это позволяет соответственно сократить расход охлаждающей воды.

Пример 8 [30, с. 613—617]. Для электролизного отделения производительностью $50\,000$ т алюминия в год определить требуемое число электролизеров, среднее напряжение на них и составить баланс напряжения по следующим исходным данным:

- 1) конструкция электролизера с самообжигающимся анодом на силу тока $50\,000$ А;
- 2) выход по току 89% ;
- 3) выход металла по энергии 62 г АI на 1 кВт·ч;
- 4) потери алюминия при переплавке 2% ;
- 5) простой электролизеров на капитальный ремонт 3% .

Решение. Электролизер работает в году (с учетом простоя) $365 \cdot 24 - 365 \cdot 24 \cdot 0,03 = 8500$ ч. Учитывая потери при переплавке алюминия, производительность в 1 ч должна быть:

$$(50\,000 + 50\,000 \cdot 0,02) / 8500 = 6000 \text{ кг}$$

При выходе по току 89% на 1 А·ч выделяется $0,335 \cdot 0,89 = 0,3$ г АI, где $0,335$ — электрохимический эквивалент алюминия. Электролизер на $50\,000$ А дает за 1 ч

$$50\,000 \cdot 0,3 / 1000 = 15 \text{ кг АI}$$

Для достижения заданной производительности необходимо иметь $6000 : 15 = 400$ электролизеров.

Среднее напряжение на электролизере:

$$1000 \cdot 0,335 \cdot 0,89 / 62 = 4,8 \text{ В}$$

Составляем баланс напряжения на электролизере. Характер электродных процессов, протекающих при электролизе криолитно-глиноземного расплава, определить затруднительно, так как

неизвестны не только потенциалы заряда присутствующих ионов, но даже характер и концентрация этих ионов. Поэтому, исходя из практических данных, примем напряжение на электролизере равным 1,7 В.

Частоту анодных вспышек* принимаем равной одной вспышке продолжительностью 6 мин за двое суток. Повышение напряжения при вспышке составляет 30 В. Среднее повышение напряжения от вспышки: $6 \cdot 30 / (2 \cdot 24 \cdot 60) = 0,06$ В.

За вычетом напряжения разложения и повышения напряжения от вспышек оставшая часть напряжения приходится на падение его в электролите и контактах: $4,8 - 1,7 - 0,06 = 3,04$ В. Из этого значения на внешние (негреющие) контакты и проводники приходится 12%, т. е. $3,04 \cdot 0,12 = 0,36$ В, на внутренние греющие контакты и проводники — 20%, т. е. $3,04 \cdot 0,2 = 0,61$ В. Остальная часть падения напряжения определяется потерями в электролите: $3,04 - 0,36 - 0,61 = 2,07$ В.

Таким образом, баланс напряжения (В):

Напряжение разложения	1,7
Падение напряжения в электролите	2,07
Внешние негреющие проводники и контакты	0,36
Внутренние греющие проводники и контакты	0,61
Среднее повышение напряжения от вспышек	0,06

Итого: 4,8

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Металлический предмет с площадью поверхности 250 см² необходимо покрыть слоем никеля толщиной 0,2 мм. Сколько времени потребуется пропускать ток силой 2,8 А через раствор соли никеля, если выход по току 91%?
2. Подсчитать потенциал разложения NaOH при выделении из него металлического натрия путем электролиза расплавленного едкого натра при 300 °С.
3. Подсчитать массу водорода, выделившегося при электролизе разбавленного раствора H₂SO₄, если через электролит пропущено 7,5 А·ч электричества.
4. Какое количество электроэнергии потребуется затратить на получение 1 кг алюминия при напряжении на электролизере 4,8 В и выходе по току 89%?
5. Подсчитать коэффициент расхода энергии при получении металлического натрия из расплавленного NaOH, если напряжение на электролизере 4,5 В, а выход по току 45%.
6. Расход электроэнергии для получения 1 кг меди 2,25 кВт·ч. Напряжение на электролизере 2 В. Определить выход по току.

* *Анодная вспышка* (иначе, *анодный эффект*) — это временное возрастание напряжения в результате образования газового изолирующего слоя вокруг анода. Анодный эффект устраняется перемешиванием электролита.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение I. Молекулярные и атомные объемы некоторых веществ

Вещество	Объем, см ³ /моль	Вещество	Объем, см ³ /моль
H ₂	14,3	I	37
O ₂	25,6	N (в первичных аминах)	10,5
N ₂	31,2	N (во вторичных аминах)	12
Воздух	29,9	N (в прочих соединениях)	15,6
CO	30,7	O (в метиловом эфире простом и сложном)	9,1
CO ₂	34	O (в диэтиловом эфире простом и сложном)	9,9
SO ₂	44,8	O (в высших эфирах простых и сложных)	11,0
N ₂ O	36,4	O (в кислотах)	12,0
NO	23,6	O (связанный с S, P, N)	8,3
NH ₃	25,8	O (в прочих соединениях)	7,4
H ₂ O	18,9	S	25,6
H ₂ S	32,9	Трехчленное кольцо (вычитать)	6,0
COS	51,5	Четырехчленное кольцо (вычитать)	8,5
Cl ₂	48,4	Пятичленное кольцо (вычитать)	11,5
Br ₂	53,2	Шестичленное кольцо (вычитать)	15,0
I ₂	71,5	Нафталиновое кольцо (вычитать)	30,0
Br	27	Антраценовое кольцо (вычитать)	47,5
C	14,8		
Cl	24,6		
F	8,7		
H	3,7		

Приложение II. Коэффициенты диффузии (см²/с) некоторых газов при диффузии в газе (D_r) и жидкости ($D_{ж}$)

Газ	D_r (при 10 ⁵ Па и 0 °С)			$D_{ж} \cdot 10$ (при 20 °С)
	в воздухе	в CO ₂	в H ₂	
Азот	0,132	0,146	0,674	1,64
Азота диоксид	0,119	—	—	—
Азота оксид	0,145	—	—	1,54
Аммиак	0,198	—	0,745	1,76
Ацетон	0,082	—	—	1,03
Бензол	0,077	0,053	0,295	—
Вода (пар)	0,220	0,139	0,752	—
Водород	0,611	0,550	—	5,13
Диэтиловый эфир	0,078	0,055	0,296	—
Кислород	0,178	—	0,697	1,8
Метан	0,223	0,153	0,625	2,06
Метанол	0,132	0,088	0,506	1,28
Сероводород	0,127	—	—	1,41

Продолжение табл.

Газ	D_r (при 10^5 Па и 0°C)			$D_{\text{ж}} \cdot 10^5$ (при 20°C)
	в воздухе	в CO_2	в H_2	
Сероуглерод	0,089	0,063	0,369	—
Серы диоксид	0,122	—	0,480	1,47
Серы триоксид	0,094	—	—	—
Толуол	0,071	—	—	—
Углерода диоксид	0,138	—	0,550	1,77
Углерода оксид	0,202	0,137	0,651	1,19
Уксусная кислота	0,106	0,072	0,416	0,88
Хлор	0,124	—	—	1,22
Хлороводород	0,130	—	0,712	2,64
Этанол	0,102	0,068	0,375	1,0
Этилацетат	0,072	0,049	0,273	—
Этилен	0,152	—	0,486	1,59

Приложение III. Характеристика насадок из колец и кускового материала

Вид насадки	Размеры элемента насадки, мм	Число элементов в 1 м^3 объема, заполненного насадкой	Свободный объем, $\text{м}^3/\text{м}^3$	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{м}^3$	Масса 1 м^3 насадки, кг
Кольца:					
фарфоровые керамические	8×8×1,5	1 465 000	0,64	570	600
	15×15×2	250 000	0,70	330	690
	25×25×3	53 200	0,74	204	532
	35×35×4	20 200	0,78	140	505
	50×50×5	6 000	0,785	87,5	530
железные	35×35×2,5	19 000	0,83	147	—
	50×50×1	6 000	0,95	110	430
Гравий	42	14 400	0,388	80,5	—
Андезит кусковой	43,2	12 600	0,565	68	1200
Кокс кусковой	42,6	14 000	0,56	77	455
	40,8	15 250	0,545	86	585
	28,6	27 700	0,535	110	660
	24,4	64 800	0,532	120	600
Катализатор синтеза аммиака в кусочках	6,1	5 200 000	0,465	960	2420
Катализатор конверсии CO в таблетках	$d = 11,5; h = 6$	1 085 000	0,38	460	1100
Катализатор серно-кислотный (ванадиевый) в таблетках	$d = 11; h = 6,5$	1 000 000	0,43	415	614

Приложение IV. Плотность газов

Газ	Плотность, кг/м ³	Газ	Плотность, кг/м ³
Азот	1,25055	Кислород	1,42895
Азот атмосферный (N ₂ + Ar)	1,2568	Метан	0,7168
Азота диоксид	2,0539	Сероводород	1,539
Азота оксид	1,3402	Серы диоксид	2,9268
Аммиак	0,7710	Серы триоксид	3,574
Аргон	1,7837	Углерода диоксид	1,9769
Водород	0,08988	Углерода оксид	1,2504
Водяной пар	0,8043	Хлор	3,214
Воздух сухой	1,2929	Хлороводород	1,6391
		Этан	1,356

Приложение V. Константы равновесия важнейших химических реакций при $P = 1,01325 \cdot 10^5$ Па (1 атм)

Реакция	Константа равновесия	
	формула	численное значение
$2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$	$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}}^2}$	$\lg K_p = \frac{22\,370}{T} - 1,504 \lg T - 0,767$
$2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2$	$K_p = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{Cl}}^2}$	$\lg K_p = \frac{12\,600}{T} - 0,535 \lg T - 4,090$
$2\text{Br}(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{г.})$	$K_p = \frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Br}}^2}$	$\lg K_p = \frac{10\,000}{T} - 0,763 \lg T + 1,035 \cdot 10^{-4}T - 3,341$
$2\text{I}(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{г.})$	$K_p = \frac{p_{\text{I}_2}}{p_{\text{I}}^2}$	$\lg K_p = \frac{7550}{T} - 1,75 \lg T + 4,09 \cdot 10^{-4}T + 0,44$
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$	$K = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{Cl}_2][\text{H}_2]}$	$\lg K = \frac{9586}{T} - 0,440 \lg T + 2,16$
$\text{Br}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$	$K = \frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{Br}_2][\text{H}_2]}$	$\lg K = \frac{5223}{T} - 0,553 \lg T + 2,72$
$\text{I}_2(\text{г.}) + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$	$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]}$	$\lg K = \frac{540,4}{T} - 0,503 \lg T + 2,35$
$2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{HCl} + \text{O}_2$	$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^4 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{Cl}_2}^2 p_{\text{H}_2\text{O}}^2}$	$\lg K_p = \frac{-5150}{T} + 2,136 \lg T + 8,57 \cdot 10^{-4}T - 6,83 \cdot 10^{-8}T^2 - 0,296$
$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$	$K_p = \frac{p_{\text{COCl}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}}$	$\lg K_p = \frac{5020}{T} - 1,75 \lg T - 1,158$
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	$K_C = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]}$	$\lg K_C = \frac{24\,900}{T} - 1,335 \lg T + 9,65 \cdot 10^{-5}T - 1,37 \cdot 10^{-7}T^2 + 6,65 \cdot 10^{-11}T^3 - 1,907 \cdot 10^{-18}T^5 + 1,08$

Реакция	Константа равновесия	
	формула	численное значение
$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$	$K_C = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 [\text{O}_2]}$	$\lg K_C = \frac{29\,500}{T} - 1,75 \lg T + 1,215 \cdot 10^{-3} T - 1,35 \cdot 10^{-7} T^2 - 3,29$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$	$K = \frac{[\text{H}_2][\text{CO}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$	$\lg K = \frac{2203,24}{T} + 5,1588 \cdot 10^{-5} T + 2,5426 \cdot 10^{-7} T^2 - 7,4617 \cdot 10^{-11} T^3 - 2,3$
$\text{S}_2(\text{r.}) + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{S}$	$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}^2}{p_{\text{S}_2} p_{\text{H}_2}^2}$	$\lg K_p = \frac{8400}{T} - 0,974 \lg T - 7,2 \cdot 10^{-4} T - 0,72$
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$	$K_C = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$ $K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2}$	$\lg K_C = \frac{10\,373}{T} + 2,222 \lg T - 14,585$ $\lg K_p = -\frac{9480}{T} + 6,38 \lg T - 0,0049 T - 5,41$
$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{r.}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4(\text{r.})$	$K_C = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{SO}_3]}$	$\lg K_C = \frac{5000}{T} - 0,75 \lg T + 5,7 \cdot 10^{-4} T - 4,086$
$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$	$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2}}$	$\lg K_p = \frac{5749}{T} - 1,70 \lg T + 5 \cdot 10^{-4} T - 2,839$
$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$	$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2}$	$\lg K_p = \frac{2692}{T} - 1,75 \lg T - 4,83 \cdot 10^{-3} T + 7,144 \cdot 10^{-6} T^2 - 3,062$
$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$	$K_C = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$	$\lg K_C = -\frac{9460}{T} + 1,09$
$\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$	$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{N}_2}^{1/2}}$	$\lg K_p = \frac{(\text{r.}) 2098,2}{T} + 2,509 \lg T + 1,006 \cdot 10^{-4} T - 1,6859 \cdot 10^{-7} T^2 - 2,10$
$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$	$K_p = \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2}$	$\lg K_p = \frac{3348}{T} - 5,957 \lg T + 1,86 \cdot 10^{-3} T - 0,1095 \cdot 10^{-6} T^2 + 11,79$
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}$	$\lg K_p = \frac{3724}{T} - 9,1293 \lg T + 3,08 \cdot 10^{-3} T + 13,412$
$\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	$K_p = \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}}$	$\lg K_p = \frac{-20\,582,8}{T} + 0,302 \lg T - 1,43 \cdot 10^{-4} T + 0,196 \cdot 10^{-7} T^2 - 0,62$

Реакция	Константа равновесия	
	Формула	численное значение
$2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO$	$K_p = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}^2}$	$\lg K_p = \frac{-11\,635,1}{T} - 2,1656 \lg T +$ $+ 0,9394 \cdot 10^{-3}T - 0,1064 \cdot 10^{-6}T^2 - 3,394$
$2C + 2H_2 \rightleftharpoons C_2H_4$	$K_p = \frac{p_{C_2H_4}}{p_{H_2}^2}$	$\lg K_p = \frac{-3540}{T} - 5,589 \lg T +$ $+ 1,025 \cdot 10^{-3}T + 0,175 \cdot 10^{-6}T^2 + 13,04$
$2C + H_2 \rightleftharpoons C_2H_2$	$K_p = \frac{p_{C_2H_2}}{p_{H_2}}$	$\lg K_p = -\frac{1190}{T} + 2,37$ (приближенно)
$C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$	$K_p = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}^2}{p_{H_2O}^2}$	$\lg K_p = -\frac{4533,3}{T} + 0,6446 \lg T +$ $+ 0,8646 \cdot 10^{-3}T + 0,1814 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,336$
$C + S_2 \rightleftharpoons CS_2$ (г.)	$K_C = \frac{[S_2]}{[CS_2]}$	$\lg K_C = -\frac{1890}{T} + 1,75 \lg T -$ $- 1,56$ (приближенно)
$CO + H_2 \rightleftharpoons HCOH$	$K_p = \frac{p_{CO} p_{H_2}}{p_{HCOH}}$	$\lg K_p = -\frac{374}{T} + 5,431$ (приближенно)
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	$K_p = \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{p_{CH_4} p_{H_2O}}$	$\lg K_p = -\frac{9874}{T} + 7,14 \lg T -$ $- 1,88 \cdot 10^{-3}T + 0,094 \cdot 10^{-6}T^2 - 8,64$
$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$	$K_p = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}^4}{p_{CH_4} p_{H_2O}^2}$	$\lg K_p = -\frac{7674}{T} + 6,23 \lg T -$ $- 0,906 \cdot 10^{-3}T - 0,0546 \cdot 10^{-6}T^2 - 8,72$
$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	$K_p = \frac{p_{CO}^2 p_{H_2}^2}{p_{CH_4} p_{CO_2}}$	$\lg K_p = -\frac{11\,087,7}{T} + 3,1127 \lg T -$ $- 2,8524 \cdot 10^{-3}T + 13,216 \cdot 10^{-6}T^2 - 8,528$
$C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH$	$K_p = \frac{p_{C_2H_4} p_{H_2O}}{p_{C_2H_5OH}}$	$\lg K_p = -\frac{1090}{T} + 4,71 \lg T -$ $- 2,35 \cdot 10^{-3}T - 7,05$
$C_6H_6 + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}$	$K_p = \frac{p_{C_6H_6} p_{H_2}^3}{p_{C_6H_{12}}}$	$\lg K_p = -\frac{9530}{T} + 9,9194 \lg T -$ $- 2,285 \cdot 10^{-3}T - 8,565$
$C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COH + H_2$	$K_p = \frac{p_{CH_3COH} p_{H_2}}{p_{C_2H_5OH}}$	$\lg K_p = -\frac{2492}{T} + 2,0132 \lg T - 2,186$
$2S \rightleftharpoons S_2$	$K_C = \frac{[S]^2}{[S_2]}$	$\lg K_C = -\frac{26\,250}{T} + 8,58$
$3S_2 \rightleftharpoons S_6$	$K_p = \frac{p_{S_2}^3}{p_{S_6}}$	$\lg K_p = -\frac{14\,000}{T} + 3,5 \lg T + 5,325$

Реакция	Константа равновесия	
	формула	численное значение
$2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{H}_2}}{p_{\text{S}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}^4}$	$\lg K_p = -\frac{13\,810}{T} - 0,877 \lg T +$ $+ 2,67 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^{-6} T^2 + 3,38$
$2\text{SO}_2 + 4\text{CO} \rightleftharpoons \text{S}_2 + 4\text{CO}_2$	$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{CO}}^4}{p_{\text{CO}_2}^4 p_{\text{S}_2}}$	$\lg K_p = -\frac{23\,000}{T} + 4,34 \lg T -$ $- 1,62 \cdot 10^{-3} T + 20,23 \cdot 10^{-6} T^2 - 2,43$
$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^4 p_{\text{O}_2}^5}{p_{\text{NO}}^4 p_{\text{H}_2\text{O}}^6}$	$\lg K_p = -\frac{47\,500}{T} - 1,75 \lg T - 8,4$
$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^4 p_{\text{O}_2}^3}{p_{\text{N}_2}^2 p_{\text{H}_2\text{O}}^6}$	$\lg K_p = -\frac{66\,250}{T} - 1,75 \lg T - 5,2$
$2\text{Me} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{MeO} + q$ [Me означает атом двухвалентного металла (Ca, Mg и т. п), q — тепловой эффект реакции при 20 °C]	$K_p = p_{\text{O}_2}$	$\lg K_p = -\frac{q}{4,573T} + 1,75 \lg T + 2,8$
$\text{MeCO}_3 \rightleftharpoons \text{MeO} + \text{CO}_2 + q$	$K_p = p_{\text{CO}_2}$	$\lg K_p = -\frac{q}{4,573T} + 1,35 \lg T + 3,2$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$	$\lg K_p = -\frac{1373}{T} - 0,341 \lg T +$ $+ 0,41 \cdot 10^{-3} T + 2,303$
$\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$	$K_p = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$	$\lg K_p = -\frac{381}{T} + 2,11 \lg T -$ $- 0,395 \cdot 10^{-3} T - 5,357$
$\text{PbO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CO}_2$	$K_p = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$	$\lg K_p = -\frac{3250}{T} + 0,417 \cdot 10^{-3} T + 0,3$
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Cu} + \text{CO}_2$	$K_p = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$	$\lg K_p = -\frac{5980}{T} + 0,74 \lg T -$ $- 0,306 \cdot 10^{-3} T + 0,11 \cdot 10^{-6} T^2 - 1,53$
$\text{ZnO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{г.}) + \text{CO}_2$	$K_p = \frac{p_{\text{Zn}} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$	$\lg K_p = -\frac{10\,360}{T} - 0,348 \lg T -$ $- 0,72 \cdot 10^{-3} T + 0,137 \cdot 10^{-6} T^2 + 8,36$
$\text{MgO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{г.}) + \text{CO}$	$K_p = p_{\text{Mg}} p_{\text{CO}}$	$\lg K_p = -\frac{35\,520}{T} + 10,33$ (приближенно)

Приложение VI. Некоторые кинетические уравнения, используемые при математическом моделировании

Процесс	Катализатор	Уравнение
Синтез аммиака	Железный	$u = k_1 p_{N_2} \left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} \right)^m - k_2 \left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \right)^{1-m}$
	Железный в присутствии паров воды	$u = \frac{k_1 p_{N_2} - k_2 p_{NH_3}^2 / p_{H_2}^3}{\left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} + c \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^m}$
Окисление диоксида серы	Ванадиевый	$u = k p_{O_2} \frac{p_{SO_2}}{p_{SO_2} + A p_{SO_3}} \times$ $\times \left[1 - \left(\frac{p_{SO_3}}{K_p p_{SO_2} \sqrt{p_{O_2}}} \right)^2 \right]$ $u = k_1 \frac{p_{O_2} - \frac{1}{K_p} \left(\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}} \right)^2}{\left(\frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}} + B \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}} \right)^{0,5}}$ $\lg B = -\frac{12\,080}{T} + 17,55'$
Синтез винилхлорида	Ртутный	$u = \frac{k p_{C_2H_2} p_{HCl}}{k' + p_{HCl}}$
Конверсия оксида углерода	Оксидный железохромовый	$u = \frac{k p_{H_2O} p_{CO} - \frac{1}{k} p_{CO_2} p_{H_2}}{A p_{H_2O} + p_{CO_2}}$
Конверсия метана	Никелевый	$u = \frac{k p_{CH_4}}{1 + a \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + b p_{CO}}$ $u = 2,1 \cdot 10^4 A e^{-19\,400/(RT)} p_{CH_4}$
Синтез винилацетата	Цинк ацетатный	$u = \frac{k_2 p_{C_2H_4}}{1 + k_1 p_{CH_3COOH}}$
Синтез высших спиртов	Железный	$\frac{dC}{d\tau} = k$

Продолжение

Процесс	Катализатор	Уравнение
Синтез метанола	Цинкхромовый	$u = k_1 p_{\text{H}_2} \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)^{0,5a} -$ $- k_2 \left(\frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}}} \right)^{0,5a}$ $a = 0,5$
Окисление метанола	Железомолибденовый	$\frac{dx}{d\tau} = k_1 (1 - x)$ $\frac{dz}{d\tau} = k_2 \frac{y}{1 + aC_{\text{нач}}x}$ <p>(где x — общая степень превращения; z — количество образующегося CO; y — количество образующегося CH_2O)</p>
Каталитическая очистка газов от примеси кислорода гидрированием	Палладиевый	$- \frac{d\rho_{\text{O}_2}}{d\tau} = k\rho_{\text{O}_2}$
Изотопный обмен в производстве тяжелой воды	Никелевый	$\frac{d(\text{HD})}{d\tau} = k_1 p_{\text{HDO}} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{0,5} -$ $- k_2 p_{\text{HD}} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^{0,5}$
Дегидрирование бутана	Алюмохромовый	$u = k_1 \frac{p_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{\sqrt{p_{\text{C}_4\text{H}_8}}} \left(1 - \frac{p_{\text{C}_9\text{H}_8} p_{\text{H}_2}}{K_p p_{\text{C}_4\text{H}_{10}}} \right)$
Дегидрирование бутYLENA (основная реакция)	K-16	$u = k_1 p_{\text{C}_4\text{H}_8}^{0,35} \left(1 - \frac{p_{\text{C}_4\text{H}_8} p_{\text{H}_2}}{K_p p_{\text{C}_4\text{H}_{10}}} \right)$
Синтез фосгена	—	$u = k_1 p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}^{1/2} - k_2 p_{\text{COCl}_2} p_{\text{Cl}_2}^{1/2}$
Окисление аммиака до оксидов азота	Платина MnO— V_2O_5 — — Al_2O_3	$u = k\rho_{\text{NH}_3}$ $u = \frac{A\rho_{\text{NH}_3} p_{\text{O}_2}^{0,5}}{1 + (B\rho_{\text{O}_2})^{0,5}}$

Приложение VII. Основные термодинамические константы некоторых неорганических веществ в стандартных условиях

ΔH_{298}° — энтальпия образования; ΔG_{298}° — энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал образования); S_{298}° — энтропия; Г — газ; Ж — жидкость; К — кристалл, в некоторых случаях указана модификация.

Вещество	Состояние	ΔH_{298}° кДж/моль	ΔG_{298}° кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)
C	Алмаз	1,8966	2,900	2,377
H ₂ O	Ж	-285,830	-237,435	70,18
D ₂ O	Ж	-294,609	-243,475	75,9
H ₂ O	Г	-241,818	-228,605	188,723
CO	Г	-110,525	-137,152	197,564
CO ₂	Г	-393,509	-394,363	213,65
NO	Г	90,249	90,75	210,65
NO ₂	Г	33,179	51,29	239,95
SO ₂	Г	-296,855	-300,2	248,11
SO ₃	Г	-395,806	-331,1	256,65
SiO ₂	α -Кварц	-910,94	-856,67	41,84
TiO ₂	Рутил	-943,49	-881,8	50,32
MgO	К	-601,70	-569,44	26,94
CaO	К	-535,09	-605,55	39,75
Al ₂ O ₃	α -Корунд	-1675,7	-1582,4	50,91
HCl	Г	-92,307	-95,286	186,799
H ₂ SO ₄	Ж	-813,7	-689,9	156,90
NH ₃	Г	-48,11	-16,48	192,34
KCl	К	-436,68	-408,78	82,55
KBr	К	-392,17	-378,78	95,86
MgCl ₂	К	-641,62	-592,12	89,63
Mg(OH) ₂	К	-924,7	-833,9	63,2
Na ₂ CO ₃	К	-1130,37	-1048,09	138,78
K ₂ CO ₃	К	-1150,2	-1064,4	155,52
MgCO ₃	К	-1112,94	-1029,35	65,7
MgSO ₄	К	-1261,77	-1147,50	91,38
CaO · Al ₂ O ₃	К	-2326,3	-2208,7	114,22
3CaO · Al ₂ O ₃	К	-3587,8	-3411,6	205,9

Приложение VIII. Основные термодинамические константы некоторых органических веществ в стандартных условиях

Вещество		Состояние	ΔH_{298}° кДж/моль	ΔG_{298}° кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)
формула	название				
CH ₄	Метан	Г	-74,85	-50,84	186,27
C ₂ H ₆	Этан	Г	-85,94	-32,93	229,49
C ₂ H ₄	Этилен	Г	52,30	268,16	219,45
C ₂ H ₂	Ацетилен	Г	229,66	209,20	200,83
C ₆ H ₆	Бензол	Ж	49,03	124,35	173,26
C ₆ H ₆		Г	82,93	129,66	269,20
CH ₃ OH	Метанол	Ж	-238,57	-166,23	126,76
CH ₃ OH		Г	-201,17	-162,51	239,70
C ₂ H ₅ OH	Этанол	Ж	-276,98	-174,14	160,67
C ₂ H ₅ OH		Г	-234,81	-168,28	282,59
CH ₃ COOH	Уксусная кислота	Ж	-484,09	-389,36	159,83

Приложение IX. Удельная теплоемкость [кДж/(кг·°С)] жидкостей
и водных растворов

Вещество	Температура, °С							
	-20	0	20	40	60	80	100	120
Азотная кислота								
100%	1,738	1,750	1,759	1,779	1,8	1,821	1,842	1,863
50%	—	2,793	2,847	2,902	2,973	3,057	3,098	3,182
Аммиак (жидкий)	4,522	4,606	4,731	4,857	5,108	5,443	5,736	6,197
Аммиачная вода, 25%	—	4,313	4,313	4,354	4,438	4,522	4,606	4,731
Анилин	—	1,997	2,039	2,085	2,127	2,173	2,215	2,261
Ацетон	2,052	2,114	2,177	2,24	2,303	2,37	2,445	2,497
Бензол	—	1,633	1,729	1,826	1,926	2,022	2,119	2,177
Вода	—	4,229	4,183	4,179	4,186	4,187	4,229	4,271
Гидроксид натрия:								
50%	—	—	3,237	3,22	3,211	3,203	3,195	3,19
30%	—	3,45	3,517	3,584	3,622	3,639	3,639	3,639
10%	—	3,693	3,768	3,819	3,844	3,86	3,869	3,877
Глицерин, 50%	—	3,559	3,559	3,517	3,517	—	—	—
Диоксид серы (жидкий)	1,311	1,327	1,369	1,432	1,52	1,629	1,759	1,913
Дихлорэтан	0,971	1,057	1,147	1,24	1,327	1,419	1,512	1,599
Диэтиловый эфир	2,16	2,211	2,2665	2,408	2,65	2,889	3,128	3,634
Метанол:								
100%	2,382	2,466	2,567	2,667	2,763	2,864	2,964	3,065
40%	—	3,517	3,559	3,601	3,601	3,643	3,685	3,726
Олеум, 20%	—	1,365	1,424	1,482	1,541	1,599	1,658	1,717
Серная кислота:								
98%	—	1,403	1,457	1,532	1,57	1,625	1,683	1,733
75%	1,805	1,872	1,939	2,006	2,073	2,134	2,207	2,274
60%	2,114	2,198	2,282	2,366	2,449	2,533	2,617	2,703
Соляная кислота	—	2,303	2,47	2,638	2,805	3,015	3,182	3,35
Толуол	1,52	1,612	1,704	1,796	1,888	1,98	2,068	2,119
Уксусная кислота:								
100%	—	1,884	1,994	2,102	2,207	2,315	2,424	2,533
50%	—	3,057	3,098	3,14	3,182	3,266	3,308	3,35
Фенол (расплав)	—	—	2,345	2,345	2,345	2,345	2,345	2,345
Хлорбензол	1,193	1,256	1,319	1,382	1,445	1,507	1,574	1,637
Хлорид кальция, 25%	2,818	2,889	2,939	2,973	3,057	3,098	3,14	3,182
Хлорид натрия, 20%	—	3,94	3,932	3,919	3,898	3,894	3,852	3,852
Четыреххлористый углерод	0,812	0,837	0,863	0,892	0,921	0,946	0,976	1,005
Этилацетат	1,775	1,846	1,918	1,989	2,064	2,135	2,207	2,278
Этанол:								
100%	2,114	2,29	2,483	2,713	2,964	3,22	3,513	3,806
40%	—	3,433	3,517	3,543	3,685	3,81	3,936	3,936

Приложение X. Удельная теплоемкость c [кДж/(кг·°C)], вязкость μ (кПа·с) и теплопроводность λ [Вт/(м·°C)] газов и паров

Вещество и его свойства	Температура, °C								
	-0	100	200	300	400	500	600	700	800
Азот									
c	1,038	1,043	1,050	1,068	1,093	1,114	1,140	1,159	1,187
μ	0,0166	0,0208	0,0246	0,028	0,0311	0,0339	0,0366	0,039	0,0413
λ	0,024	0,031	0,038	0,045	0,051	0,056	0,060	0,064	0,0672
Азота оксид									
c	0,95	0,978	1,009	1,034	1,055	1,08	1,097	1,114	1,135
μ	0,018	0,0229	0,0268	0,0306	0,034	0,037	0,04	0,0428	0,0453
λ	0,021	0,027	0,033	0,038	0,043	0,048	0,052	0,055	0,060
Аммиак									
c	2,05	2,207	2,391	2,575	2,738	2,935	3,098	3,358	3,4
μ	0,0091	0,0128	0,0165	0,0199	0,0234	0,0264	0,0293	0,0321	0,0348
λ	0,021	0,030	0,037	0,044	0,052	0,058	0,064	0,070	0,076
Ацетилен									
c	1,633	1,8809	2,073	2,211	2,317	2,422	2,496	2,5455	2,655
μ	0,0096	0,0127	0,0154	0,0176	0,0202	0,0223	0,0243	0,0261	0,0278
λ	0,017	0,023	0,028	0,032	0,036	0,04	0,044	0,047	0,05
Ацетон									
c	1,256	1,537	1,788	2,024	2,236	2,428	2,588	—	—
μ	0,0069	0,0094	0,0128	0,0147	0,0174	0,0200	0,0228	—	—
λ	0,097	0,0172	0,027	0,039	0,052	0,067	0,084	—	—
Бензол									
c	0,94	1,336	1,675	1,955	2,181	2,349	2,525	—	—
μ	0,007	0,0092	0,0121	0,0146	0,0172	0,0198	0,0223	—	—
λ	0,0092	0,0172	0,028	0,042	0,057	0,076	0,096	—	—
Водород									
c	14,194	14,445	14,487	14,529	14,571	14,654	14,780	14,848	15,115
μ	0,0084	0,0103	0,0121	0,0139	0,0154	0,0169	0,0183	0,0197	0,0210
λ	0,174	0,216	0,258	0,300	0,341	0,383	0,425	0,466	0,508
Водяной пар									
c	1,859	1,893	1,964	2,001	2,064	2,207	2,213	2,274	2,345
μ	0,0085	0,0123	0,0166	0,0198	0,0232	0,0266	0,0299	0,0331	0,0361
λ	0,016	0,024	0,033	0,043	0,055	0,068	0,082	0,098	0,115
Воздух									
c	1,005	1,01	1,025	1,047	1,068	1,093	1,114	1,135	1,156
μ	0,0171	0,0218	0,0259	0,0294	0,0320	0,0357	0,0384	0,0411	0,0437
λ	0,024	0,032	0,039	0,046	0,052	0,057	0,062	0,066	0,070
Диэтиловый эфир									
c	1,44	1,842	2,223	2,588	2,943	3,274	3,609	—	—
μ	0,0069	0,0093	0,0117	0,014	0,0165	0,0188	0,0212	—	—
λ	0,013	0,023	0,035	0,05	0,067	0,086	0,108	—	—

Продолжение

Вещество и его свойства	Температура, °C								
	-0	100	200	300	400	500	600	700	800
Кислород									
с	0,917	0,934	0,963	0,997	1,026	1,047	1,063	1,0844	1,101
μ	0,0192	0,0244	0,0290	0,0331	0,0369	0,0403	0,0435	0,0465	0,0493
λ	0,025	0,0388	0,04	0,048	0,055	0,061	0,067	0,073	0,077
Метан									
с	2,165	2,449	2,805	3,174	3,530	3,856	4,154	4,438	4,648
μ	0,0104	0,0133	0,0161	0,0185	0,0208	0,0227	0,0246	0,0265	0,0282
λ	0,030	0,041	0,052	0,062	0,072	0,081	0,091	0,093	0,101
Серы диок- сид									
с	0,607	0,662	0,712	0,754	0,783	0,808	0,825	0,837	0,850
μ	0,0121	0,0161	0,020	0,0238	0,0275	0,0313	0,035	0,0356	0,0421
λ	0,008	0,012	0,017	0,02	0,026	0,031	0,036	0,042	0,046
Толуол									
с	1,03	1,411	1,75	2,047	2,294	2,504	2,671	—	—
μ	0,0066	0,0089	0,011	0,0132	0,0154	0,0175	0,0196	—	—
Углерода диоксид									
с	0,816	0,913	0,992	1,058	1,110	1,143	1,193	1,223	1,228
μ	0,0138	0,0184	0,0226	0,0264	0,0299	0,0332	0,0362	0,0381	0,0418
λ	0,015	0,023	0,031	0,039	0,047	0,055	0,062	0,069	0,075
Углерода оксид									
с	1,038	1,047	1,059	1,08	1,105	1,130	1,156	1,181	1,193
μ	0,0166	0,0209	0,0246	0,0278	0,0309	0,0338	0,0366	0,0387	0,041
λ	0,023	0,030	0,036	0,042	0,048	0,054	0,060	0,0665	0,070
Хлор									
с	0,858	0,988	1,013	1,030	1,038	1,04	1,055	1,059	1,063
μ	0,0122	0,0168	0,021	0,0254	0,0287	0,0322	0,0356	0,0367	0,0416
λ	0,007	0,010	0,012	0,015	0,017	0,019	0,021	0,023	0,025
Хлороводо- род									
с	0,8000	0,800	0,804	0,808	0,821	0,833	0,850	0,867	0,879
λ	0,0132	0,0182	0,0229	0,0277	0,0313	0,0353	0,0388	0,0423	0,0456
Этанол									
с	1,340	1,687	2,01	2,32	2,613	2,893	3,166	—	—
μ	0,0079	0,0108	0,0137	0,0167	0,0197	0,0226	0,0257	—	—
λ	0,013	0,023	0,03	0,05	0,067	0,085	0,107	—	—
Этилен									
с	1,407	1,738	2,064	2,395	2,729	3,027	3,383	3,710	4,04
μ	0,0096	0,0127	0,0156	0,0182	0,0206	0,0228	0,0249	0,0266	0,0287
λ	0,016	0,029	0,0441	0,059	0,064	0,092	0,108	0,123	0,135

Приложение XI. Растворимость некоторых газов в воде при различных температурах

Газ	Температура, °С [количество газа (см ³), растворяющееся в 1 дм ³ воды]			
	0	20	40	60
Азот	23,6	16,0	12,5	10,2
Аммиак	1300000	710000	—	—
Ацетилен	1730	1030	—	—
Водород	21,5	18,4	16,4	16,0
Воздух	28,8	18,7	14,2	12,2
Кислород	49	31	23	19
Метан	55,6	31,1	23,7	19,5
Сероводород	4670	2580	1660	1190
Серы диоксид	800	395	190	—
Углерода диоксид	1713	878	530	360
Углерода оксид	35,4	23,2	17,8	14,9
Хлор	—	2260	1485	—
Хлороводород	507000	442000	386000	339000
Этилен	226	122	—	—

Приложение XII. Средние значения коэффициентов подпора на решетке пенного аппарата

Скорость газа в полном сечении аппарата w_r , м/с	Интенсивность потока жидкости l , м ³ /(м·ч)									
	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	20,0
	Коэффициент ψ_n									
1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
1,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
2,5	1,10	1,12	1,14	1,16	1,18	1,22	1,25	1,30	1,35	1,40
3,0	1,80	1,85	1,90	1,95	2,00	2,10	2,25	2,40	3,0	—
3,5	2,70	2,80	2,85	2,95	3,00	3,20	3,40	—	—	—
	Коэффициент e'									
1,0	0,50	0,62	0,71	0,80	0,85	0,88	0,90	0,95	1,0	—
1,5	0,46	0,57	0,65	0,76	0,81	0,84	0,88	0,95	1,0	—
2,0	0,44	0,53	0,61	0,71	0,77	0,82	0,85	0,95	1,0	—
2,5	0,42	0,50	0,58	0,68	0,75	0,80	0,84	0,95	—	—
3,0	0,58	0,63	0,68	0,76	0,81	0,90	1,00	1,00	—	—
3,5	0,65	0,69	0,73	0,78	0,83	0,93	—	—	—	—
Среднее	0,50	0,60	0,65	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,0	—

ЛИТЕРАТУРА

1. Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике. 6-е изд. Л., Химия, 1971. 640 с.
2. Бесков С. Д. Техничко-химические расчеты. 4-е изд. М., Высшая школа, 1966. 520 с.
3. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. 3-е изд. М., Химия, 1976. 464 с.
4. Левеншиль О. Инженерное оформление химических процессов. Пер. с англ./Под ред. М. Г. Слинько. М., Химия, 1969. 622 с.
5. Общая химическая технология. Ч. 1, 2./Под ред. И. П. Мухленова. 3-е изд. М., Высшая школа, 1977. Ч. 1 — 288 с.; ч. 2 — 286 с.
6. Справочник химика. Л., Химия. Т. 1 — 1971, 1072 с.; т. 2 — 1971, 1162 с.; т. 3 — 1965, 1005 с.
7. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1—5. М., Советская энциклопедия, 1961—1967 (т. 1 — 1262 с.; т. 2 — 1086 с.; т. 3 — 1112 с.; т. 4 — 1182 с.; т. 5 — 1184 с.).
8. Курс технологии связанного азота/Под ред. В. И. Атрощенко. 2-е изд. М., Химия, 1969. 384 с.
9. Казанская А. С., Скобло В. А. Расчеты химических равновесий. М., Высшая школа, 1974, 288 с.
10. Расчеты по технологии неорганических веществ/Позин М. Е., Копылев Б. А., Бельченко Г. В. и др.; Под общей ред. М. Е. Позина. 2-е изд. Л., Химия, 1977, 496 с.
11. Вальберг Г. С., Глозман А. А., Швыдкий М. Я. Новые методы теплового расчета и испытания вращающихся печей. М., Стройиздат, 1973. 112 с.
12. Матрюков Б. С. Теплотехнические расчеты промышленных печей. М., Металлургия, 1972. 388 с.
13. Методы расчета материального и теплового баланса коксовых печей/Ханин И. М., Обуховский Я. М., Юшин В. В., Яремчук В. А. М., Металлургия, 1972. 160 с.
14. Денбиг К. Н. Теория химических реакторов. Пер. с англ./Под ред. Н. М. Жаворонкова. М., Наука, 1968. 192 с.
15. Михаил Р., Кырлогану К. Реакторы в химической промышленности. Пер. с румынск. под ред. П. Г. Романкова и Н. Н. Смирнова. Л., Химия, 1968. 388 с.
16. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. 2-е изд. М., Химия, 1974. 592 с.
17. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. 3-е изд. М., Высшая школа, 1974. 400 с.
18. Иоффе И. И., Письмен М. И. Инженерная химия гетерогенного катализа. 2-е изд. Л., Химия, 1972. 466 с.
19. Катализ в кипящем слое/Мухленов И. П., Анохин В. И., Проскуряков В. А. и др.; под ред. И. П. Мухленова и В. М. Померанцева. 2-е изд. Л., Химия, 1978, 232 с.
20. Технология катализаторов/Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюжкина В. И., Сороко В. Е.; под ред. И. П. Мухленова. 2-е изд. Л., Химия, 1979. 328 с.

21. *Закгейм А. Ю.* Введение в моделирование химико-технологических процессов. М., Химия, 1973. 223 с.
22. *Кафаров В. В.* Основы массопередачи. М., Высшая школа, 1979. 440 с.
23. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии/ Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А.; под ред. П. Г. Романкова. 9-е изд. Л., Химия, 1981. 560 с.
24. Пенный режим и пенные аппараты/Тарат Э. Я., Мухленов И. П., Туболкин А. Ф., Тумаркина Е. С.; под ред. И. П. Мухленова и Э. Я. Тарата. Л., Химия, 1977. 304 с.
25. *Рамм В. М.* Абсорбция газов. М., Химия, 1976. 768 с.
26. *Серационова Е. Н.* Промышленная адсорбция газов и паров. 2-е изд. М., Химия, 1969. 414 с.
27. *Флореа О., Смигельский О.* Расчеты по процессам и аппаратам химической технологии. Пер. с румынск. М., Химия, 1971. 448 с.
28. *Бретшнайдер С.* Общие основы химической технологии. Пер. с польск. Под ред. П. Г. Романкова и М. И. Курочкиной. Л., Химия, 1977. 498 с.
29. Прикладная электрохимия/Агладзе Р. И., Гофман И. Т., Кудрявцев Н. Т. и др.; под ред. Н. Т. Кудрявцева. 2-е изд. М., Химия, 1975. 552 с.
30. Прикладная электрохимия/Федотьев Н. П., Алабышев А. Ф., Ротинян А. Л. и др.; под ред. Н. П. Федотьева. Л., Химия, 1962. 640 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3	
ЧАСТЬ I		
МАТЕРИАЛЬНЫЕ И ТЕПЛОВЫЕ РАСЧЕТЫ		
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ		
<i>Глава I. ПРИНЦИПЫ СОСТАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛЬНЫХ БАЛАНСОВ</i>		
<i>И МАТЕРИАЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ НЕОБРАТИМЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛО-</i>		
<i>ГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ</i>		5
Введение	5	
Расчеты расходных коэффициентов	7	
Составление материальных балансов необратимых химико-технологических процессов	12	
Задачи для самостоятельного решения	27	
<i>Глава II. РАВНОВЕСИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ</i>		29
Введение	29	
Расчеты констант равновесия и равновесного выхода продукта	32	
Расчеты состава реакционных смесей и составление материального баланса промышленных процессов, основанных на обратимых реакциях	35	
Задачи для самостоятельного решения	43	
<i>Глава III. ПРИНЦИПЫ СОСТАВЛЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО (ТЕПЛО-</i>		
<i>ВОГО) БАЛАНСА И ТЕПЛОВЫЕ РАСЧЕТЫ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИ-</i>		
<i>ЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ</i>		44
Введение	44	
Расчеты теплот химических и физических превращений	47	
Расчеты теплового баланса промышленных процессов	60	
Задачи для самостоятельного решения	71	
ЧАСТЬ II		
ЭЛЕМЕНТЫ РАСЧЕТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ		
<i>Глава IV. КИНЕТИКА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ</i>		73
Введение	73	
Расчеты кинетических параметров. Определение оптимальной температуры	80	
Задачи для самостоятельного решения	87	
<i>Глава V. ОСНОВНЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РЕАКТОРОВ</i>		88
Введение	88	
Расчеты реакторов различных типов	94	
Задачи для самостоятельного решения	104	
<i>Глава VI. ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ</i>		104
Введение	104	
Особенности расчета каталитических реакторов	110	
Расчеты каталитических процессов и реакторов	117	
Задачи для самостоятельного решения	151	
<i>Глава VII. МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ</i>		153
Введение	153	
Расчеты массообменных процессов и реакторов для системы Ж—Г	163	
Расчеты массообменных процессов в системах Ж—Ж, Г—Т и Ж—Т	193	
Расчет химико-технологической системы	209	
Задачи для самостоятельного решения	221	
<i>Глава VIII. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ</i>		223
Введение	223	
Расчеты электрохимических процессов	226	
Задачи для самостоятельного решения	231	
Приложения	232	
Литература	245	

*Александр Федорович Туболкин
Евгения Семеновна Тумаркина
Елизавета Сергеевна Румянцева*

Эмминцил Яковлевич Тарат

*Анатолий Яковлевич Авербух
Владислав Алексеевич Холоднов
Иван Петрович Мухленов*

**РАСЧЕТЫ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ**

Редактор *Л. Ф. Травина*

Художник *А. И. Бородин*

Техн. редактор *З. Е. Маркова*

Корректор *Г. А. Лебедева*

ИБ № 1245

Сдано в набор 16.12.81. Подписано в печать 21.07.82. М-30710. Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Литературная гарнитура. Высокая печать Усл. печ. л. 15,5. Усл. кр.-отт. 15,63. Уч.-изд. л. 17,34. Тираж 15000 экз. Зак. 1367. Цена 70 коп. Изд. № 1899

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». Ленинградское отделение. 191186, г. Ленинград, Д-186. Невский пр., 28.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

