

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное агентство по образованию

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

Кафедра технологии катализаторов

**Е.А. Власов, А.Ю. Постнов, С.А. Лаврищева**

**ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

Учебное пособие для студентов 4-го курса  
заочной формы обучения

Санкт-Петербург  
2009

УДК 66.01

Общая химическая технология: учебное пособие для студентов 4-го курса заочной формы обучения / Е.А.Власов, А.Ю.Постнов, С.А.Лаврищева / Под общ. ред. д.х.н., проф. Е.А.Власова. – СПб.: СПбГТИ (ТУ). 2009. - 140 с.

Методические указания предназначены для студентов 4-го курса специальностей 240301 – Химическая технология неорганических веществ, 240501 – Химическая технология высокомолекулярных соединений, 240304 – Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, 280202 – Инженерная защита окружающей среды, 240403 – Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов, 220701 – Менеджмент высоких технологий заочной формы обучения СПбГТИ (ТУ). Кратко изложены основные темы курса «Общая химическая технология» в соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта, включая общие понятия, закономерности химико-технологических процессов применительно к основным типам реакторов и химико-технологических систем; приведены примеры решения расчетных задач по основным разделам курса, а также варианты и задания контрольных работ.

Составители: Е.А.Власов, А.Ю.Постнов, С.А.Лаврищева

Утверждены на заседании учебно-методической комиссии факультета химической технологии неорганических веществ и материалов СПбГТИ (ТУ) 10 декабря 2008 г. (протокол №3)

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1. Особенности химического производства.....	6
2. Иерархическая организация процессов в химическом производстве.....	8
3. Критерии оценки эффективности производства.....	11
4. Общие закономерности химических процессов.....	15
4.1. Основы материальных расчетов и материального баланса.....	15
4.2. Составление теплового баланса.....	19
4.3. Равновесие химических реакций.....	25
4.4. Кинетика химико-технологических процессов.....	36
5. Промышленный катализ.....	49
6. Основные математические модели идеализированных реакторов.....	53
7. Химико-технологические системы (ХТС).....	62
7.1 Структура и описание ХТС.....	62
7.2. Синтез и анализ ХТС.....	63
7.3. Сырьевая и энергетические подсистемы ХТС.....	65
7.4. Промышленные химические реакторы.....	66
8. Важнейшие промышленные химические производства.....	74
8.1. Конверсия природного газа.....	74
8.2. Синтез аммиака.....	79
8.3. Синтез метанола.....	82
8.4. Производство азотной кислоты.....	86
8.5. Технология серной кислоты.....	89
9. Методические указания к выполнению контрольных работ.....	94
9.1. Определение номера варианта контрольной работы.....	95
10. Контрольные работы.....	96
10.1. Контрольная работа №1.....	96
10.2. Контрольная работа №2.....	109
10.3. Контрольная работа №3.....	127
Рекомендуемая литература.....	138
Приложения.....	139

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие химических и смежных с ней отраслей промышленности идет по пути увеличения масштабов производства, с разработкой новых более совершенных способов, высокоэффективных технологических процессов и аппаратов и комбинирования химических производств.

В курсе общей химической технологии рассматриваются во взаимосвязи все процессы, относящиеся к химическим производствам, как химические, так и физические, что является основной задачей современного учебного курса.

Так как количество химических производств неуклонно возрастает, а химическая промышленность выпускает десятки тысяч продуктов, то конкретное изложение их технологии в одном учебном курсе невозможно. Однако успехи науки и техники позволяют установить общие закономерности для многих производств, так как типичные химические методы и аппараты применяются во многих отраслях промышленности. Следовательно, при выпуске специалистов с широким технологическим кругозором необходимо, чтобы он знал:

- 1) основные закономерности химической технологии;
- 2) наиболее типовые химические процессы и реакторы;
- 3) умел выбирать тип химико-технологической системы.

Цель курса «Общая химическая технология» состоит в формировании у студентов заочной формы обучения химико-технологического мышления; создания фундаментальных знаний по химической технологии и моделированию химических реакторов и процессов, а также применения теоретических и практических знаний к отдельным производствам, имеющим наибольшее народнохозяйственное значение.

Для этого необходимо:

1. Усвоить основные принципы составления материального и теплового балансов реакторов и процессов, законы смещения химического равновесия и кинетики химических реакций, моделирования реакторов.
2. Ознакомиться с типовыми аппаратами процессов, протекающих в газовой или жидкой фазах, или в системах «газ-твердое», «газ-жидкость», «жидкость-твердое», «газ-твердое».
3. Понять роль катализа в ускорении химических реакций, ознакомиться с ассортиментом катализаторов, характером их эксплуатации и конструкциями каталитических реакторов.

4. Ознакомиться с особенностями структуры и функционирования химико-технологических систем.
5. Проанализировать эффективность работы отдельных химических производств.

Усвоение необходимого учебного материала создаст фундамент технологического образования для обучения студентов другим химическим и специальным дисциплинам (процессы и аппараты химических производств, технология минеральных удобрений и т.д.).

Работа студента заочной формы обучения над курсом общей химической технологии включает самостоятельное изучение материала по учебникам и учебным пособиям, выполнения контрольных заданий, а также посещения лекций и практических занятий во время экзаменационной сессии, сдачи зачета и экзамена.

Настоящие методические указания содержат все основные разделы, соответствующие программе по общей химической технологии для студентов 4 курса специальностей 240301 – Химическая технология неорганических веществ, 240501 – Химическая технология высокомолекулярных соединений, 240304 – Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, 280202 – Инженерная защита окружающей среды, 240403 – Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов, 220701 – Менеджмент высоких технологий. В методических указаниях приводится содержание тем по программе и последовательность их расположения, в соответствии с которыми следует изучать дисциплину.

## 1. Особенности химической технологии.

Под технологией в широком значении этого слова понимают научное описание методов и средств производства в какой-либо отрасли промышленности. Химическая промышленность - ведущая отрасль индустрии, которая наиболее быстро обеспечивает внедрение достижений научно-технического прогресса во все сферы хозяйства и способствует ускорению развития производительных сил в каждой стране.

Особенность химической промышленности - очень широкая, разнообразная по составу сырьевая база. Она включает горнохимическую промышленность (добычу серы, фосфоритов, калийных солей, поваренной соли), важнейшими поставщиками сырья являются также нефтехимическая, коксохимическая, газохимическая, лесохимическая, сланцехимическая промышленности. Они поставляют не только сырье (чаще всего углеводородное, серу), но и полупродукты (серную кислоту, спирты). Важнейший результат научно-технического прогресса во второй половине XX в. - повсеместный и широкий переход химической промышленности на использование продуктов переработки нефти, попутного и природного газа: из них получают подавляющую часть продукции отрасли.

Изучением наиболее экономичных и экологически обоснованных методов химической переработки сырья в предметы потребления и средства производства занимается наука - химическая технология.

Специфические особенности химической промышленности и технологии следующие:

- 1) высокая энергоемкость (в первую очередь теплостойкость) в отраслях, связанных со структурной перестройкой вещества (получение полимерных материалов, продукция органического синтеза, электрохимические процессы и др.);
- 2) значительное водопотребление производств (охлаждение агрегатов, технологические процессы);
- 3) невысокая трудоемкость большинства производств отрасли;
- 4) очень высокая капиталоемкость;
- 5) большие объемы используемого сырья и многих видов готовой продукции;
- 6) экологические проблемы, обусловленные производством и потреблением ряда химических продуктов.

Современная химическая технология, используя достижения естественных наук, изучает и разрабатывает совокупность физических и

химических процессов, машин и аппаратов, оптимальные пути осуществления этих процессов и управления ими при промышленном производстве различных веществ.

Химическая технология должна учитывать многие факторы, в том числе доступность и стоимость сырья и энергии, конструкцию реактора и коррозионно-стойкие материалы для изготовления оборудования, меры по защите окружающей среды и т.д.

Сложность такой системы как химическое производство сделало целесообразным применение для ее исследования системного подхода и введения понятия уровень протекания процесса. При подобном подходе в химическом производстве выделяются несколько последовательно возрастающей сложности подсистем – уровней, каждому из которых свойственен свой метод изучения явления.

## 2. Иерархическая система описания и анализа химико-технологических процессов

Химическая технология товарных продуктов определяется совокупностью элементарных физических, физико-химических и химических процессов. Число элементарных процессов, их характеристики и последовательность операций характеризует структуру ресурсоперерабатывающей системы в целом. В подавляющем большинстве практических случаев эта структура сложна, включает одну или несколько химических стадий переработки. При этом от выбора технологического режима их проведения зависят показатели эффективности производства. При проведении химических процессов каждая реакция (а при проведении сложных процессов могут протекать одновременно несколько реакций) характеризуется своим характером влияния основных параметров - температуры, давления, концентрации.

Кроме того, реакции сопровождаются физическими процессами массообмена, выделением или поглощением теплоты и соответствующими процессами теплообмена. На протекание сложных химико-технологических процессов сильно влияет характер движения потоков реагирующих веществ, конструктивные особенности реакторов и другие факторы. Для таких процессов с параллельными или последовательными реакциями целесообразно использовать декомпозиционный уровневый метод, согласно которому сложная система производства подвергается декомпозиции и анализ технологических процессов с целью выбора рациональных технологических режимов и управления ими проводят не в сложной совокупности элементарных процессов, а по частям (уровням). Уровень - это простые составляющие протекающего сложного процесса или системы. Именно такой подход дает возможность наиболее правильного и быстрого выбора технологических режимов сложных процессов и управления ими с целью обеспечения наилучшего протекания процессов, в том числе эффективного использования ресурсов, как с позиции экономии сырьевой компоненты, так и снижения материалоемкости (в том числе металлоемкости) производства. Таким образом, анализ и описание сложных процессов проводят последовательно с учетом уровня их протекания. Системный декомпозиционный метод предусматривает проведение анализа последовательно на четырех уровнях: молекулярно-кинетическом, макрокинетическом, аппаратурном, включающем уровень потока и реактора, и на уровне химико-технологической системы (единичного производства).

**Молекулярно-кинетический уровень.** Этот уровень предполагает описание процессов, как молекулярное взаимодействие реагирующих веществ. Принимают, что реагирующие вещества хорошо перемешаны и их молекулы могут беспрепятственно вступать во взаимодействие друг с другом, диффузионные торможения отсутствуют и процесс протекает в



кинетической области. Протекание химико-технологического процесса описывается закономерностями кинетики химических реакций. При описании, анализе и расчете протекания химической реакции, как элемента сложного процесса, используют известные кинетические закономерности без вскрытия механизма реакции.

Анализ на этом уровне проводят в два этапа. На первом этапе оценивают условия термодинамического равновесия, рассчитывают предельные (равновесные) выходы продуктов и степени превращения компонентов сырья при заданных ограничениях по температуре, давлению и начальным концентрациям компонентов сырья, а также оценивают тепловые эффекты. Энергетические эффекты оценивают на основе теплоты образования и сгорания веществ.

Предельные значения степени превращения сырья и выходов продуктов при протекании обратимых химических процессов, или диапазон рабочих температур и давлений, при которых возможно достижение заданной степени использования сырья, прогнозируют на основе данных о равновесии реакций. Для этого, используя известную из справочной литературы зависимость константы равновесия от температуры, получают уравнение связи между константой равновесия, концентрациями исходных реагентов и равновесной степенью превращения, а затем его анализируют.

На втором этапе прогнозируют влияние оперативных управляющих параметров на скорость и избирательность реакций. Влияние температуры, давления, концентраций реагентов на скорость реакции определяют, оперируя кинетическим уравнением реакции или другой известной информацией о кинетике реакции. В случае протекания сложных параллельных или последовательных реакций, влияние управляющих параметров на избирательность прогнозируют на основе соотношения скоростей основной и побочной реакций.

**Макрокинетический уровень.** На этом уровне описывается протекание гетерогенных процессов, протекающих в одной из диффузионных областей. Для этого используют закономерности протекания процесса взаимодействующих фаз в «малом объеме», характерном для анализируемого процесса. Это может быть частица твердого материала, реагирующего с газом или жидкостью, гранула катализатора, пузырек газа, поднимающийся в жидкости, капля жидкости, омываемая газом и др. Необходимость рассмотрения процессов на этом уровне связана с тем, что для анализа и расчета гетерогенных процессов знания закономерностей протекания только химических реакций в большинстве случаев недостаточно. Скорость реакции может ограничиваться скоростью массопередачи между потоком и поверхностью контакта фаз. Диффузионные торможения снижают теоретически возможную скорость реакции. В этом случае закономерности влияния параметров управления на скорость реакции

необходимо дополнить закономерностями протекания физических процессов переноса массы и теплоты в «малом объеме», который можно рассматривать как микрогенератор продукта. Для этого проводят макрокинетический анализ.

Для гетерогенно-каталитических процессов на этом уровне оценивают влияние геометрических размеров частицы катализатора и ее пористой структуры, скорости физических диффузионных процессов на наблюдаемую скорость процесса и отклонения ее от известной скорости реакции.

**Уровень потока.** На этом этапе рассматривается протекание процесса на совокупности твердых частиц, капель жидкости, зерен катализатора и других разновидностях «малого объема», находящихся в потоке реагирующих веществ. Эту совокупность «микрогенераторов» представляют в виде реакционной зоны. Для получения закономерностей функционирования реакционной зоны необходимо иметь информацию о температурных и концентрационных полях, описываемых математическими уравнениями или другими способами. Температурные и концентрационные поля зависят от характера движения потока, в частности, от интенсивности продольного и радиального перемешивания. Таким образом, анализ процесса на уровне потока сводится к анализу влияния температурных и концентрационных полей на среднюю скорость ХТП или соотношение скоростей при протекании процессов со сложными последовательными или параллельными реакциями.

**Уровень реактора.** На этом уровне учитывают конструктивные особенности реакционных зон, их число, взаимное расположение, соотношение технологических показателей процесса при прохождении потока из одной реакционной зоны в другую, а также взаимодействие нескольких потоков с различными фазовыми состояниями, протекающих через одну реакционную зону.

**Уровень химико-технологической системы.** Здесь учитываются взаимные связи между реакторами, теплообменниками, смесителями и другими аппаратами, используемыми для переработки сырья в конечные продукты.

При системном декомпозиционном методе анализа придерживаются двух правил:

- выводы, полученные на каждом предшествующем уровне, справедливы для всех последующих;
- выводы каждого последующего уровня уточняют выводы, полученные на предыдущих, или дают информацию о влиянии новых параметров управления.

### 3 Технологические критерии оценки эффективности химико-технологического процесса

Об эффективности осуществления любого промышленного процесса судят прежде всего по экономическим показателям, таким, как приведенные затраты, себестоимость продукции и т.д. Естественно, что окончательная оценка эффективности химико-технологического процесса выводится из этих критериев. Однако они характеризуют весь процесс в целом, его конечный результат, не входя в детальное рассмотрение внутренней сущности, особенностей процесса.

Для оценки эффективности отдельных этапов процесса необходимо помимо общих экономических показателей использовать такие критерии эффективности, которые более полно отражали бы химическую и физико-химическую сущность явлений, происходящих в отдельных аппаратах технологической схемы.

В качестве таких показателей принято, прежде всего, использовать степень превращения исходного реагента, выход продукта, селективность. Они с разных сторон характеризуют полноту использования возможностей осуществления конкретной химической реакции.

**Степень превращения.** Степень превращения реагента показывает, насколько полно в химико-технологическом процессе используется исходное сырье.

Степень превращения — это доля исходного реагента, использованного на химическую реакцию, которая рассчитывается как отношение количества прореагировавшего вещества к его исходному количеству:

$$X_i = \frac{N_{i1} - N_{i2}}{N_{i1}} = \frac{\Delta N_i}{N_{i1}}, \quad (3.1)$$

где  $N_{i1}$  - количество реагента  $i$  в исходной реакционной смеси;  $N_{i2}$  — количество реагента  $i$  в реакционной смеси, выходящей из аппарата;  $\Delta N_i$  — изменение количества реагента  $i$  в ходе химической реакции.

Чаще всего в химической реакции участвует не один, а два реагента (или даже больше). Степень превращения может быть рассчитана по первому, второму или третьему реагенту, причем в общем случае не обязательно получаются равные результаты.

Если протекает реакция



где  $A, B$  – исходные реагенты;  $C, D$  – продукты реакции,  $a, b, c, d$  – стехиометрические коэффициенты, то в соответствии с ее стехиометрическим уравнением изменения количеств ее участников  $\Delta N_i$  связаны между собой следующими соотношениями:

$$\left| \frac{\Delta N_A}{a} \right| = \left| \frac{\Delta N_B}{b} \right| = \left| \frac{\Delta N_C}{c} \right| = \left| \frac{\Delta N_D}{d} \right| \quad (3.3)$$

степени превращения веществ  $A$  и  $B$  можно выразить формулами:

$$X_A = \frac{N_{A1} - N_{A2}}{N_{A1}} = \frac{\Delta N_A}{N_{A1}}; \quad X_B = \frac{N_{B1} - N_{B2}}{N_{B1}} = \frac{\Delta N_B}{N_{B1}}, \quad (3.4)$$

используя соотношение (3.3), можно выразить  $X_B$  через  $X_A$ .

**Выход продукта.** Степень превращения характеризует эффективность проведения процесса с точки зрения использования исходного сырья, но этой величины не всегда достаточно для характеристики процесса с точки зрения получения продукта реакции. Поэтому вводят еще один критерий эффективности — выход продукта.

Выход продукта (относительный) — отношение реально полученного количества продукта к максимально возможному его количеству, которое могло бы быть получено при данных условиях осуществления химической реакции.

Обозначим выход продукта  $\Phi$ , тогда для модельной реакции (3.2) выход продукта  $C$ :

$$\Phi = \frac{N_{C2}}{N_{C_{\max}}}, \quad (3.5)$$

где  $N_{C2}$  количество реально полученного продукта  $C$ ;  $N_{C_{\max}}$  — максимально возможное количество продукта при данных условиях.

Величина  $N_{C_{\max}}$  в уравнении (3.5) зависит от типа осуществляемой химической реакции и может принимать разные значения. Например, максимальное количество продукта  $C$  может быть получено при условии полного превращения реагента  $A$ , тогда  $\Phi$  называется выходом по компоненту  $A$  и рассчитывается по формуле:

$$\Phi_A = \frac{N_{C2}}{\frac{c}{a} N_{A1}}, \quad (3.6)$$

или при условии полного превращения реагента В, тогда  $\Phi$  называется выходом по компоненту В:

$$\Phi_B = \frac{N_{C2}}{\frac{c}{b} N_{B1}} \quad (3.7)$$

**Селективность.** Выход продукта характеризует полученный результат, как долю от предельно возможного. Целесообразно оценить и реальную ситуацию, т. е. дать количественную оценку эффективности целевой реакции по сравнению с побочными взаимодействиями.

Критерием для такой оценки является селективность. Селективность выражается в долях единицы или процентах.

Полная, или интегральная, селективность — это отношение количества исходного реагента, расходуемого на целевую реакцию, к общему количеству исходного реагента, пошедшего на все реакции (и целевую, и побочные)

Мгновенной, или дифференциальной, селективностью называют отношение скорости превращения исходных реагентов в целевой продукт к суммарной скорости расходования исходных реагентов.

**Производительность** — это количество продукта, полученное за единицу времени. В зависимости от того в каких единицах измерения выражено количество продукта различают мольную ( $\Pi$ ), массовую ( $\Pi'$ ) или объемную ( $\Pi''$ ) производительность. Для реакции (3.2) производительность по продукту С в случае проведения непрерывного процесса можно рассчитать:

$$\Pi = N_{C2} - N_{C1} \text{ (кмоль/ч);} \quad (3.8)$$

$$\Pi' = G_{C2} - G_{C1} \text{ (кг/ч);} \quad (3.9)$$

$$\Pi'' = V_{C2} - V_{C1} \text{ (м}^3\text{/ч),} \quad (3.10)$$

где  $N_{C1}, N_{C2}$  (кмоль/ч) — мольные потоки продукта С на входе и на выходе из реактора;  $G_{C1}, G_{C2}$  (кг/ч) — массовые потоки;  $V_{C1}, V_{C2}$  (м<sup>3</sup>/ч) — объемные потоки.

В случае проведения периодического процесса:

$$\Pi = N_C / \tau \text{ (кмоль/ч);} \quad (3.11)$$

$$\Pi' = G_C / \tau \text{ (кг/ч);} \quad (3.12)$$

$$\Pi'' = V_C / \tau \text{ (м}^3\text{/ч),} \quad (3.13)$$

где  $N_C$  (кмоль) – количество,  $G_C$  (кг) – масса,  $V_C$  ( $m^3$ ) – объем полученного продукта  $C$ , соответственно;  $\tau$  – время (ч).

**Интенсивность** – это отношение производительности к какой-либо величине, характеризующей размеры аппарата:

$$I = \Pi/V; \quad I' = \Pi/S, \quad (3.14)$$

где  $V$  – объем аппарата, при этом интенсивность измеряется в  $кг/(ч \cdot m^3)$ ;

$S$  – площадь сечения аппарата, при этом интенсивность измеряется в  $кг/(ч \cdot m^2)$ .

**Расходные коэффициенты** по сырью ( $A_i$ ) относятся к технико-экономическим показателям и характеризуют количество каждого вида сырья, израсходованного на получение 1 т (кг) целевого продукта. Единицей измерения расходного коэффициента является тонна сырья на тонну продукта (т/т; кг/кг).

Различают теоретический  $A_{ит}$  и фактический  $A_{иф}$  расходные коэффициенты. Теоретические коэффициенты рассчитывают из уравнения реакции, используя молекулярные массы реагентов и продуктов и стехиометрические коэффициенты. Для реакции (3.2) теоретический расходный коэффициент вещества  $A$  по продукту  $C$  будет:

$$A_{AT} = \frac{M_A \cdot a}{M_C \cdot c}, \quad (3.15)$$

где  $M_A$ ,  $M_C$  – молярные массы веществ  $A$  и  $C$ ;  $a$ ,  $c$  – стехиометрические коэффициенты.

Фактические расходные коэффициенты находят из данных материального баланса, поделив количество  $i$ -го сырья на количество полученного продукта или по формуле:

$$A_{A\Phi} = \frac{A_{AT}}{X_A \cdot Z_A}, \quad (3.16)$$

где  $X_A$  – степень превращения вещества  $A$ ;  $Z_A$  – мольная доля (концентрация) вещества  $A$  в исходном сырье.

## 4. Общие закономерности химических процессов.

### 4.1 Материальный баланс реактора

#### Основные понятия

Для расчета материального баланса необходимо повторить ряд фундаментальных понятий.

**Количество вещества (N)** определяется совокупностью структурных элементов (атомов молекул, ионов и т.п.). Количество вещества измеряют в *молях*. **Молем** называют такое количество вещества, в котором содержится столько же структурных элементов (или их групп), сколько в 12 граммах (точно) изотопа углерода  $C_{12}$ . Это число называют **постоянной Авагадро**. Постоянная Авагадро равна приблизительно  $6,02252 \cdot 10^{23}$  *моль<sup>-1</sup>* (или  $6,02252 \cdot 10^{26}$  *киломоль<sup>-1</sup>*) структурных элементов.

В промышленных крупнотоннажных производствах количество вещества часто предпочитают измерять не в молях, а в **киломолях**. Киломоль в тысячу раз больше, чем моль.

**Молярной массой (M)** называют отношение массы вещества к количеству вещества. Иначе говоря, молярная масса — это масса одного моля или киломоля и ее несложно рассчитать с помощью таблицы Д.И.Менделеева. Молярная масса измеряется в **г/моль** или **кг/кмоль**.

**Молярный объем (V<sub>m</sub>)** - это отношение объема вещества к количеству вещества. Иначе говоря, молярный объем - это объем одного моля или киломоля газообразного вещества, взятый при нормальных условиях. Для идеального газа при н. у. молярный объем составляет **22,4 л/моль** или **м<sup>3</sup>/кмоль**.

Используя молярную массу и молярный объем можно пересчитать количество молей соответственно в массу или объем вещества по формулам:

$$G_i = M_i \cdot N_i \quad (4.1.1)$$

$$V_i = V_m \cdot N_i, \quad (4.1.2)$$

где  $G_i$  – масса  $i$ -го вещества (кг),  $V_i$  – объем (м<sup>3</sup>),  $M_i$  - молярная масса (кг/кмоль),  $V_m$  - молярный объем (м<sup>3</sup>/кмоль).

В химико-технологических расчетах используют различные способы выражения концентрации веществ, перечислим наиболее распространенные из них.

**Молярная доля (Z<sub>молярн.</sub>)** – это отношение количества молей одного из компонентов смеси ( $N_i$ ) к общему количеству молей всей смеси ( $\sum N_i$ ):

$$Z_{\text{мольн.}} = N_i / \sum N_i . \quad (4.1.3)$$

**Объемная доля** ( $Z_{\text{об.}}$ ) – это отношение объема одного из компонентов смеси ( $V_i$ ) к общему объему всей смеси ( $\sum V_i$ ):

$$Z_{\text{об.}} = V_i / \sum V_i . \quad (4.1.4)$$

Для идеальных газов при нормальных условиях мольные и объемные доли численно совпадают.

**Массовая доля** ( $Z_{\text{масс.}}$ ) – это отношение массы одного из компонентов смеси ( $G_i$ ) к общей массе всей смеси ( $\sum G_i$ ):

$$Z_{\text{масс.}} = G_i / \sum G_i . \quad (4.1.5)$$

Численно мольные, объемные и массовые доли выражаются в долях единицы, при умножении их на 100% можно получить **мольные, объемные и массовые проценты**, соответственно.

#### Алгоритм расчета материального баланса реактора

Материальный баланс составляют на основании закона сохранения массы вещества:

$$\sum G_{\text{прих}} = \sum G_{\text{расх.}} \quad (4.1.6)$$

Материальный баланс может быть представлен в виде уравнений или таблицы (табл. 4.1.1), левую часть которой называют приходной и записывают в нее все сырьевые потоки, поступающие в ХТС или реактор. Правая часть именуется расходной, в нее записывают все потоки, покидающие ХТС или реактор, в том числе потоки продуктов (целевых и побочных), непрореагировавшего сырья и потери.

Чаще всего материальный баланс рассчитывают в единицах массы (кг или т), однако в качестве промежуточной единицы расчета лучше использовать киломоли. Для модельной реакции (3.2)



где  $A, B$  – исходные реагенты;  $C, D$  – продукты реакции,  $a, b, c, d$  – стехиометрические коэффициенты, а в скобках записано присутствующее в смесях инертное вещество  $I$ , схему движения потоков можно представить в следующем виде:

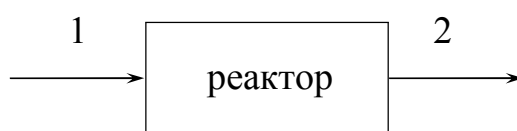


Рисунок 4.1.1 – Схема движения потоков через реактор



Таблица 4.1.1 - Обобщенная форма таблицы материального баланса реактора

Вещества	Приход		Расход	
	Мольный поток	Массовый поток	Мольный поток	Массовый поток
<i>A</i>	$N_{A1}$	$G_{A1}$	$N_{A2}$	$G_{A2}$
<i>B</i>	$N_{B1}$	$G_{B1}$	$N_{B2}$	$G_{B2}$
<i>C</i>	$N_{C1}$	$G_{C1}$	$N_{C2}$	$G_{C2}$
<i>D</i>	$N_{D1}$	$G_{D1}$	$N_{D2}$	$G_{D2}$
<i>I</i>	$N_{I1}$	$G_{I1}$	$N_{I2}$	$G_{I2}$
ИТОГО:	$N_{01}$	$G_{01}$	$N_{02}$	$G_{02}$

Парциальные мольные потоки веществ (кмоль в единицу времени) обозначим буквой  $N$ , массовые (килограмм в единицу времени) – буквой  $G$ .

Потоки снабдим индексами. Первый индекс обозначит вещество. Ноль будет обозначать смесь. Второй индекс будет соответствовать номеру потока (смеси). Например,  $N_{A1}$  обозначает мольный поток вещества  $A$  в составе первой (начальной) смеси,  $G_{C2}$  – массовый поток вещества  $C$  во второй (конечной) смеси.  $G_{01}$  – массовый поток первой смеси, а  $N_{02}$  – мольный поток второй смеси.

Учтем, что материальный баланс проточного реактора рассчитывают почти всегда при стационарном режиме, когда все параметры процесса во времени не изменяются (поэтому в условии задачи о стационарном режиме обычно вообще не упоминают). Таким образом, можно составить уравнения по каждому веществу, описывающие изменение его количества в ходе реакции:

$$N_{A1} - \Delta N_A = N_{A2}; \quad (4.1.7)$$

$$N_{B1} - \Delta N_B = N_{B2}; \quad (4.1.8)$$

$$N_{C1} + \Delta N_C = N_{C2}; \quad (4.1.9)$$

$$N_{D1} + \Delta N_D = N_{D2}; \quad (4.1.10)$$

$$N_{I1} = N_{I2}, \quad (4.1.11)$$

где  $N_{A1}$ ,  $N_{B1}$ ,  $N_{C1}$ ,  $N_{D1}$ ,  $N_{I1}$  – мольные потоки веществ в начальной смеси;

$N_{A2}, N_{B2}, N_{C2}, N_{D2}, N_{I2}$  – мольные потоки веществ в конечной смеси;

$\Delta N_A, \Delta N_B, \Delta N_C, \Delta N_D$  – изменения количества молей веществ в результате реакции (приращения), которые связаны между собой следующим соотношением:

$$\left| \frac{\Delta N_A}{a} \right| = \left| \frac{\Delta N_B}{b} \right| = \left| \frac{\Delta N_C}{c} \right| = \left| \frac{\Delta N_D}{d} \right|, \quad (4.1.12)$$

т. е. через приращение одного вещества, обычно ключевого компонента, можно выразить изменение количества остальных веществ, участвующих в реакции (количество инертного вещества остается неизменным), например:

$$\Delta N_B = \frac{b \cdot \Delta N_A}{a}; \quad \Delta N_C = \frac{c \cdot \Delta N_A}{a}; \quad \Delta N_D = \frac{d \cdot \Delta N_A}{a}. \quad (4.1.13)$$

Суммарные мольные потоки на входе и на выходе из реактора рассчитываются по уравнениям:

$$N_{01} = N_{A1} + N_{B1} + N_{C1} + N_{D1} + N_{I1}, \quad (4.1.14)$$

$$N_{02} = N_{A2} + N_{B2} + N_{C2} + N_{D2} + N_{I2}. \quad (4.1.15)$$

Массовые потоки по каждому веществу определяются с учетом молярной массы по формуле (4.1.1). Суммарные массовые потоки на входе и на выходе из реактора рассчитываются по уравнениям:

$$G_{01} = M_A \cdot N_{A1} + M_B \cdot N_{B1} + M_C \cdot N_{C1} + M_D \cdot N_{D1} + M_I \cdot N_{I1}, \quad (4.1.16)$$

$$G_{02} = M_A \cdot N_{A2} + M_B \cdot N_{B2} + M_C \cdot N_{C2} + M_D \cdot N_{D2} + M_I \cdot N_{I2}. \quad (4.1.17)$$

При необходимости рассчитываются объемные потоки (в случае протекания газовых реакций) и концентрации веществ (мольные, объемные или массовые доли).

По результатам материального баланса можно определить значение критериев эффективности протекания химико-технологического процесса и рассчитать тепловой баланс реактора.

## 4.2 Тепловой баланс реактора

Энергетический (тепловой) баланс любого аппарата может быть представлен в виде уравнения, связывающего приход и расход энергии процесса. 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. Для аппаратов непрерывного действия тепловой баланс составляют на единицу времени, а для аппаратов периодического действия - на время цикла обработки.

Применительно к тепловому балансу закон сохранения энергии формулируется следующим образом: приход теплоты в данном аппарате должен быть равен расходу теплоты в том же аппарате.

$$\sum Q_{\text{прих}} = \sum Q_{\text{расх}} \text{ или } \sum Q_{\text{прих}} - \sum Q_{\text{расх}} = 0, \quad (4.2.1)$$

т.е. тепловые потоки, увеличивающие количество тепла внутри системы, берутся со знаком плюс и относятся к статьям прихода. Соответственно тепловые потоки, которые уменьшают количество тепла внутри системы, относятся к статьям расхода. При составлении теплового баланса учитывается теплота, поступающая с потоком исходного сырья  $Q_{01}$ ; теплота химической реакции  $Q_{x.p}$ ; теплота подводимая или отводимая с помощью теплообменных устройств  $Q_{т.о}$ ; теплота, уходящая с потоком продуктов  $Q_{02}$ ; теплота фазовых переходов  $Q_{ф.п}$ ; потери тепла в окружающую среду  $Q_{п}$ ; положительное или отрицательное накопление теплоты в объеме аппарата  $Q_{\text{нак}}$ .

$$Q_{01} \pm Q_{x.p} \pm Q_{т.о} - Q_{02} \pm Q_{ф.п} - Q_{п} = Q_{\text{нак}} \quad (4.2.2)$$

Для стационарного режима работы аппарата  $Q_{\text{нак}}$  равно нулю, т.е. уравнение теплового баланса можно записать следующим образом:

$$Q_{01} \pm Q_{x.p} \pm Q_{т.о} - Q_{02} \pm Q_{ф.п} - Q_{п} = 0 \quad (4.2.3)$$

Теплоту, поступающую с потоком сырья и уходящую с потоком продуктов, рассчитывают следующим образом:

$$Q_{01} = N_{01} \cdot C_{p1} \cdot T_1 \quad \text{и} \quad Q_{02} = N_{02} \cdot C_{p2} \cdot T_2, \quad (4.2.4)$$

где  $N_{01}$ ,  $N_{02}$  – суммарные мольные потоки на входе и выходе из реактора (кмоль/ч);

$C_{p1}$ ,  $C_{p2}$  – средняя мольная теплоемкость смеси на входе и выходе из реактора (кДж/(кмоль·К));  $T_1$ ,  $T_2$  – температура смеси на входе и выходе из реактора (К).

Среднюю теплоемкость для реакции (3.2) можно рассчитать по уравнениям:

$$C_{p1} = C_{pA} \cdot Z_{A1} + C_{pB} \cdot Z_{B1} + C_{pC} \cdot Z_{C1} + C_{pD} \cdot Z_{D1} + C_{pI} \cdot Z_{I1}, \quad (4.2.5)$$

$$C_{p2} = C_{pA} \cdot Z_{A2} + C_{pB} \cdot Z_{B2} + C_{pC} \cdot Z_{C2} + C_{pD} \cdot Z_{D2} + C_{pI} \cdot Z_{I2}, \quad (4.2.6)$$

где  $Z_{A1}, Z_{B1}, Z_{C1}, Z_{D1}, Z_{I1}$  и  $Z_{A2}, Z_{B2}, Z_{C2}, Z_{D2}, Z_{I2}$  – мольные доли веществ в начальной и конечной смеси, соответственно;

$C_{pA}, C_{pB}, C_{pC}, C_{pD}, C_{pI}$  – мольные теплоемкости веществ, приведены в справочниках термодинамических величин.

Из расчета материального баланса  $Q_{01}$  и  $Q_{02}$  можно также определить, используя мольные потоки компонентов смеси:

$$Q_{01} = Q_{A1} + Q_{B1} + Q_{C1} + Q_{D1} + Q_{I1}, \quad (4.2.7)$$

$$\text{где } Q_{A1} = C_{pA} \cdot N_{A1} \cdot T_1; Q_{B1} = C_{pB} \cdot N_{B1} \cdot T_1 \text{ и т.д.} \quad (4.2.8)$$

$$Q_{02} = Q_{A2} + Q_{B2} + Q_{C2} + Q_{D2} + Q_{I2}, \quad (4.2.9)$$

$$\text{где } Q_{A2} = C_{pA} \cdot N_{A2} \cdot T_2; Q_{B2} = C_{pB} \cdot N_{B2} \cdot T_2 \text{ и т.д.} \quad (4.2.10)$$

Теплота химической реакции определяется по формуле:

$$Q_{x,p} = \Delta H \cdot \Delta N_C = \Delta H \cdot (N_{C2} - N_{C1}), \quad (4.2.11)$$

где  $\Delta H$  (кДж/кмоль) – изменение энтальпии реакции, численно равное тепловому эффекту реакции, взятому с обратным знаком.  $\Delta H$  находят как разность энтальпии продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{прод}} - \sum \Delta H_{\text{исх.}} \quad (4.2.12)$$

Значения энтальпии образования веществ, приведены в справочниках термодинамических величин.

Потери тепла в окружающую среду определяются обычно в процентах от теплоты прихода.

При решении задач, с целью упрощения расчетов, теплоемкость и энтальпия образования веществ берутся из справочника при 298 К.

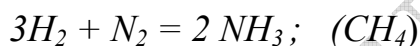
#### Пример расчета материального и теплового баланса

Составить материальный баланс колонны синтеза аммиака, если известно, что в исходной смеси концентрация водорода составляет 60 % (об.), азота 18 % (об.), аммиака 3 % (об.) (смесь циркулирует по замкнутому контуру и поэтому в исходной смеси присутствует продукт реакции аммиак). Кроме того, известно, что в конечной смеси концентрация

аммиака составляет 18 %(об.), расход конечной смеси при нормальных условиях  $50000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . В смесях присутствует инертное вещество - метан. Дополнительно рассчитать степень превращения водорода.

Рассчитать количество теплоты, которое необходимо отвести из реактора, чтобы температура на выходе составляла  $600^\circ\text{C}$ . Температура входной смеси  $400^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 3% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ.

Составим уравнение реакции в обычном виде, с учетом стехиометрических коэффициентов. Определим количество веществ, которые надо принять в расчет (включая инертное) и кратко обозначим их латинскими буквами. Определим их молекулярные массы, используя таблицу Д.И.Менделеева. Объемные (мольные) проценты веществ переведем в доли единицы (разделив на 100%) и запишем исходные данные:



$$3A + B = 2C; \quad (I);$$

$$M_A = 2 \quad [\text{кг/кмоль}]; \quad M_B = 28 \quad [\text{кг/кмоль}]; \quad M_C = 17 \quad [\text{кг/кмоль}];$$

$$M_I = 16 \quad [\text{кг/кмоль}]; \quad Z_{A1} = 0,6 \quad [\text{доли единицы}]; \quad Z_{B1} = 0,18 \quad [\text{доли единицы}];$$

$$Z_{C1} = 0,03; \quad [\text{доли единицы}]; \quad Z_{C2} = 0,18; \quad [\text{доли единицы}];$$

$$V_{O2} = 50000 \quad [\text{м}^3/\text{ч}].$$

Целью расчета материального баланса является определение количества молей, массы, объема и мольных долей всех веществ в начальной и конечной смеси. Для этого необходимо выразить все неизвестные через известные величины. Так как в условии задачи больше данных об аммиаке, обозначим за  $Y$  количество молей  $NH_3$ , которое образовалось в ходе реакции ( $\Delta N_C$ ), и запишем приращения остальных веществ через соотношения (4.1.12), используя величину  $Y$ .

Составим балансовые уравнения по каждому веществу и суммарное уравнение мольных потоков:

$$N_{A1} - 3/2 \cdot Y = N_{A2}; \quad (I)$$

$$N_{B1} - 1/2 \cdot Y = N_{B2}; \quad (II)$$

$$N_{C1} + Y = N_{C2}; \quad (III)$$

$$N_{I1} = N_{I2}; \quad (IV)$$

---


$$N_{A1} + N_{B1} + N_{C1} + N_{I1} - Y = N_{A2} + N_{B2} + N_{C2} + N_{I2} \quad (V)$$

или

$$N_{01} - Y = N_{02}. \quad (\text{VI})$$

Преобразуем уравнение (III), выразив количество молей аммиака в начальной и конечной смеси через мольную (объемную долю) и суммарные мольные потоки.

$$Z_{C1} \cdot N_{01} + Y = Z_{C2} \cdot N_{02}; \quad (\text{VII})$$

из уравнения (VI) следует

$$N_{01} = N_{02} + Y; \quad (\text{VIII})$$

подставим (VIII) в (VII) и выразим Y:

$$Y = N_{02} \cdot (Z_{C2} - Z_{C1}) / (Z_{C1} + 1) \quad (\text{IX})$$

Рассчитаем Y, подставив исходные данные:

$$Y = 50000 / 22,4 \cdot (0,18 - 0,03) / (0,03 + 1) = 325,069 \text{ кмоль/ч.}$$

Определим суммарный мольный поток исходной смеси по уравнению (VIII)

$$N_{01} = 50000 / 22,4 + 325,069 = 2557,212 \text{ кмоль/ч.}$$

Количество молей каждого вещества в исходной смеси:

$$N_{A1} = Z_{A1} \cdot N_{01} = 0,6 \cdot 2557,212 = 1534,327 \text{ кмоль/ч;}$$

$$N_{B1} = Z_{B1} \cdot N_{01} = 0,18 \cdot 2557,212 = 460,298 \text{ кмоль/ч;}$$

$$N_{C1} = Z_{C1} \cdot N_{01} = 0,03 \cdot 2557,212 = 76,716 \text{ кмоль/ч;}$$

Количество инертного вещества можно рассчитать по уравнению

$$N_{I1} = Z_{I1} \cdot N_{01} = (1 - Z_{A1} - Z_{B1} - Z_{C1}) \cdot N_{01} \quad (\text{X})$$

или

$$N_{I1} = N_{01} - N_{A1} - N_{B1} - N_{C1} = 485,871 \text{ кмоль/ч.} \quad (\text{XI})$$

Количество веществ в конечной смеси рассчитывают из уравнений (I- IV), соответственно:

$$N_{A2} = N_{A1} - 3/2 \cdot Y = 1534,327 - 3/2 \cdot 325,069 = 1046,7235 \text{ кмоль/ч;}$$

$$N_{B2} = N_{B1} - 1/2 \cdot Y = 460,298 - 1/2 \cdot 325,069 = 297,764 \text{ кмоль/ч;}$$

$$N_{C2} = N_{C1} + Y = 76,716 + 325,069 = 401,785 \text{ кмоль/ч;}$$

для проверки правильности расчета определим количество инерта в конечной смеси по формуле:

$$N_{I2} = N_{O2} - N_{A2} - N_{B2} - N_{C2} = 50000/22,4 - 1046,7235 - 297,764 - 401,785 = 485,870 \text{ кмоль/ч, значения } N_{I1} \text{ и } N_{I2} \text{ совпадают в пределах погрешности.}$$

Таким образом, известны количества всех веществ в начальной и конечной смеси (кмоль/ч), теперь рассчитаем массы, объемы и мольные доли используя формулы (4.1.1 – 4.1.3).

Результаты расчетов удобно представить в виде таблицы:

#### Материальный баланс

Вещества	Приход				Расход			
	N (кмоль/ч)	G, (кг/ч)	V, (м <sup>3</sup> /ч)	Z, доля мольная	N (кмоль/ч)	G, (кг/ч)	V, (м <sup>3</sup> /ч)	Z, доля мольная
H <sub>2</sub> (A)	1534,327	3068,654	34368,925	0,6	1046,723	2093,447	23446,595	0,467
N <sub>2</sub> (B)	460,298	12888,344	10310,675	0,18	297,764	8337,392	6669,914	0,133
NH <sub>3</sub> (C)	76,716	1304,172	1718,4384	0,03	401,785	6830,345	8999,984	0,18
CH <sub>4</sub> (I)	485,871	7773,936	10883,510	0,19	485,870	7773,92	10883,488	0,219
ИТОГО:	2557,212	25035,106	57281,549	1	2232,143	25035,104	50000	1

Степень превращения водорода рассчитывают по формуле (3.4):

$$X_A = \frac{N_{A1} - N_{A2}}{N_{A1}} = (1534,327 - 1046,723) / 1534,327 = 0,318$$

Для расчета теплового баланса найдем в справочнике теплоемкости и энтальпии образования всех компонентов смеси (при 298<sup>0</sup>С).

Вещества	Ср при 298 <sup>0</sup> С Дж/(моль·К)	ΔН при 298 <sup>0</sup> С кДж/моль
H <sub>2</sub> (A)	28,93	0
N <sub>2</sub> (B)	29,10	0
NH <sub>3</sub> (C)	35,65	-46,19
CH <sub>4</sub> (I)	35,79	-

Определим теплоту, поступающую с потоком сырья по формуле (4.2.7), для этого рассчитаем количество теплоты, вносимое каждым компонентом:

$$Q_{A1} = C_{pA} \cdot N_{A1} \cdot T_1 = 28,93 \cdot (1534,327 \cdot 10^3) \cdot (400+273) = 298,7 \cdot 10^8 \text{ Дж/ч}$$

$$Q_{B1} = C_{pB} \cdot N_{B1} \cdot T_1 = 29,10 \cdot (460,298 \cdot 10^3) \cdot (400+273) = 90,1 \cdot 10^8 \text{ Дж/ч}$$

$$Q_{C1} = C_{pC} \cdot N_{C1} \cdot T_1 = 35,65 \cdot (76,716 \cdot 10^3) \cdot (400+273) = 18,4 \cdot 10^8 \text{ Дж/ч}$$

$$Q_{I1} = C_{pI} \cdot N_{I1} \cdot T_1 = 35,79 \cdot (485,871 \cdot 10^3) \cdot (400+273) = 117,0 \cdot 10^8 \text{ Дж/ч}$$

Чтобы соблюсти размерности, кмоль переводим в моли, а температуру записываем в Кельвинах ( $t^{\circ}\text{C}+273$ ).

$$Q_{01} = 298,7 \cdot 10^8 + 90,1 \cdot 10^8 + 18,4 \cdot 10^8 + 117,0 \cdot 10^8 = 524,2 \cdot 10^8 \text{ Дж/ч.}$$

Рассчитаем теплоту потерь:

$$Q_{\Pi} = 0,03 \cdot Q_{01} = 0,03 \cdot 524,2 \cdot 10^8 = 15,726 \cdot 10^8 \text{ Дж/ч.}$$

Определим теплоту химической реакции по формуле(4.2.11), для этого рассчитаем изменение энтальпии:

$$\Delta H = -46,19 - 0 - 0 = -46,19 \text{ кДж/моль} = -46,19 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

Т.к.  $\Delta H$  имеет знак минус, то реакция экзотермическая, идет с выделением тепла.

$$Q_{x,p} = 46,19 \cdot 10^3 \cdot (401,785 - 76,716) \cdot 10^3 = 150,2 \cdot 10^8 \text{ Дж/ч.}$$

Определим теплоту, уходящую с потоком продуктов по формуле (4.2.9), для этого рассчитаем количество теплоты, уносимое каждым компонентом:

$$Q_{A2} = C_{pA} \cdot N_{A2} \cdot T_2 = 28,93 \cdot (1046,723 \cdot 10^3) \cdot (600+273) = 264,4 \cdot 10^8 \text{ Дж/ч}$$

$$Q_{B2} = C_{pB} \cdot N_{B2} \cdot T_2 = 29,10 \cdot (297,764 \cdot 10^3) \cdot (600+273) = 75,6 \cdot 10^8 \text{ Дж/ч}$$

$$Q_{C2} = C_{pC} \cdot N_{C2} \cdot T_2 = 35,65 \cdot (401,785 \cdot 10^3) \cdot (600+273) = 125 \cdot 10^8 \text{ Дж/ч}$$

$$Q_{I2} = C_{pI} \cdot N_{I2} \cdot T_2 = 35,79 \cdot (485,871 \cdot 10^3) \cdot (600+273) = 151,8 \cdot 10^8 \text{ Дж/ч}$$

$$Q_{02} = 264,4 \cdot 10^8 + 75,6 \cdot 10^8 + 125 \cdot 10^8 + 151,8 \cdot 10^8 = 616,8 \cdot 10^8 \text{ Дж/ч.}$$

Общее уравнение теплового баланса для стационарного режима (все реагирующие вещества – газы, поэтому нет теплоты фазовых переходов):

$$Q_{01} + Q_{x,p} - Q_{то} - Q_{02} - Q_{\Pi} = 0, \text{ отсюда } Q_{то} = Q_{01} + Q_{x,p} - Q_{02} - Q_{\Pi}.$$

$$Q_{то} = 524,2 \cdot 10^8 + 150,2 \cdot 10^8 - 616,8 \cdot 10^8 - 15,726 \cdot 10^8 = 41,874 \cdot 10^8 \text{ Дж/ч.}$$



### 4.3. Равновесие химических реакций.

При разработке химико-технологической системы важно определить, какие реакции возможны при использовании выбранного сырья и насколько глубоко будет протекать целевая реакция, обеспечивающая получение необходимого продукта. Рассмотрим модельную реакцию:



в которой вещество А является ключевым компонентом, а вещество С - целевым продуктом. Производительность по целевому компоненту определяется скоростью процесса, которую можно представить как разность скоростей реакций в прямом ( $U_+$ ) и обратном ( $U_-$ ) направлении. В зависимости от условий проведения процесса (температура, давление и состав реакционной смеси) соотношение между величинами  $U_+$  и  $U_-$  могут быть различными. Если  $U_+ > U_-$ , то реакция протекает в прямом направлении, а если  $U_- > U_+$ , то в обратном направлении. Согласно Закону действующих масс скорость реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ. Поэтому при протекании реакции в прямом направлении концентрации исходных веществ будут уменьшаться, а концентрации продуктов – увеличиваться, что приводит к уменьшению  $U_+$  и увеличению  $U_-$ . Следовательно, при проведении реакции в течение бесконечно большого промежутка времени может наступить гипотетическое состояние, при котором  $U_+ = U_-$ . Это состояние называют состоянием равновесия. Именно оно определяет технологические и экономические показатели эффективности протекания химико-технологического процесса. Состояние равновесия характеризуется следующими принципами:

1. Неизменность состояния равновесия при неизменности внешних условий.
2. Принцип подвижности равновесия, известный как принцип Ле-Шателье: если систему находящуюся в равновесии подвергнуть внешнему воздействию, то система будет его компенсировать. Использование принципа Ле-Шателье позволяет аналитически определить смещение равновесия химической реакции при изменении температуры, давления и состава реакционной смеси.
3. Равенство нулю энергии Гиббса в изобарно-изотермических условиях.

Наличие состояния равновесия и необходимость его смещения для оптимизации технологических и экономических показателей ставит задачи расчёта равновесного состава реакционной смеси и прогнозирование влияния технологических параметров на изменение состояния равновесия, которые решаются с применением термодинамического анализа.

Применение термодинамического анализа химических реакций получило широкое распространение после того, как на его основе был решен ряд важнейших промышленных проблем: синтез аммиака, метанола, совершенствование основных металлургических процессов и создание ряда нефтехимических производств.

Термодинамический анализ позволяет решить следующие задачи:

1. Установить направление протекания обратимых химических реакций и возможность их самопроизвольного протекания.
2. Определить тепловые эффекты реакций, что необходимо для составления теплового баланса и расчета энергетических затрат на проведение химико-технологического процесса.
3. Установить диапазон температур и давлений, при которых целесообразно осуществлять процесс.

При анализе работы реакторов чрезвычайно важно оценить максимально возможную глубину протекания химической реакции при известных значениях технологических параметров (температура, давление, состав исходной смеси), то есть определить равновесный состав реакционной смеси (равновесные молярные доли всех веществ).

Термодинамической характеристикой, определяющей степень полноты протекания реакции, глубину превращения исходных реагентов в продукты является константа химического равновесия. Для непрерывно протекающих процессов анализ проводят в изобарно - изотермических условиях.

При изучении термодинамических свойств веществ и параметров реакции большое значение имеет понятие стандартных условий. Для облегчения расчетов и во избежание возможных ошибок условились относить значения термодинамических функций к определенным стандартным условиям. Иначе говоря, считают, что реакция осуществляется между веществами, находящимися в некоторых стандартных состояниях.

Для конденсированных веществ (твердых и жидких) в качестве стандартного состояния принимают их устойчивое состояние при давлении 1 атмосфера. Например: йод - твердый, бром - жидкий, углерод - графит и т.д.

Для вещества в растворе стандартным состоянием является гипотетический раствор с единичной молярностью. В этом состоянии парциальная молярная энтальпия растворенного вещества та же, что и в бесконечно разбавленном реальном растворе.

Для газообразных веществ стандартным состоянием является гипотетический идеальный газ при давлении 1 атмосфера. Причем энтальпия этого газа равна энтальпии реального газа при нулевом давлении. Таким

образом, газ в стандартном состоянии - это идеальный газ. Стандартное состояние и, следовательно, стандартное изменение термодинамических функций могут относить к любой температуре, в том числе и к абсолютному нулю. Однако большинство современных табличных термодинамических данных отнесено к 298.15 К (25° С).

Для реакции (4.3.1), протекающей в газовой фазе, скорости в прямом и обратном направлениях выражаются:

$$U_+ = K_+ * P_A^a * P_B^b \quad (4.3.2)$$

$$U_- = K_- * P_C^c * P_D^d \quad (4.3.3)$$

где  $K_+$  и  $K_-$  - константы скорости реакции в прямом и обратном направлениях, определяемые по уравнению Аррениуса.

$P_A, P_B, P_C, P_D$  – парциальные давления компонентов, определяемые как произведение общего давления и мольной доли соответствующего компонента.

$a, b, c, d$  – молекулярность (стехиометрический коэффициент в уравнении химической реакции) по соответствующему компоненту.

При равновесии скорости реакции в прямом и обратном направлении равны, поэтому можно записать:

$$K_+ * P_A^a * P_B^b = K_- * P_C^c * P_D^d \quad (4.3.4)$$

$$K_+ / K_- = P_C^c * P_D^d / (P_A^a * P_B^b) \quad (4.3.5)$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций называют константой равновесия. Эта величина определяет соотношение парциальных давлений компонентов реакции в состоянии равновесия, т. е. при постоянстве температуры и давления позволяет рассчитать равновесный состав реакционной смеси. Поскольку температура является основным управляющим параметром при проведении химико-технологических процессов, очень важно знать, как изменяется константа равновесия при изменении температуры. Известно, что изменение энергии Гиббса связано с константой равновесия уравнением:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R * T * \ln K_p \quad (4.3.6)$$

где:  $\Delta G$  – изменение энергии Гиббса при фиксированной температуре;

$\Delta G^0$  – изменение энергии Гиббса в стандартных условиях;

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31$  Дж/(моль\*К);

$T$  - температура (шкала Кельвина);

$K_p$  – термодинамическая константа равновесия.

Если учесть, что при равновесии  $\Delta G=0$ , можно получить уравнение изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p \quad (4.3.7)$$

$$\ln K_p = -\Delta G^0 / (R \cdot T) \quad (4.3.8)$$

Анализируя уравнение (4.3.8), можно сказать, что величина  $K_p$ , а, соответственно, и соотношение мольных долей продуктов и исходных веществ будет увеличиваться при уменьшении величины  $\Delta G^0$ . То есть для смещения равновесия в сторону образования продуктов необходимо изменять температуру таким образом, чтобы величина  $\Delta G^0$  уменьшалась. Согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (4.3.9)$$

где  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  – изменение энтальпии и энтропии системы в стандартных условиях.

$$\ln K_p = -(\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0) / (R \cdot T) \quad (4.3.10)$$

Дифференцируя  $\ln K_p$  по температуре можно получить уравнение изобары Вант-Гоффа:

$$d \ln K_p / dT = \Delta H^0 / (R \cdot T^2) \quad (4.3.11)$$

Таким образом, для экзотермической реакции ( $\Delta H^0 < 0$ ) константа равновесия будет уменьшаться, а для эндотермической реакции ( $\Delta H^0 > 0$ ) – увеличиваться. Следовательно, при проведении экзотермической реакции при увеличении температуры равновесие будет смещаться в сторону исходных веществ, а при проведении эндотермической реакции – в сторону продуктов. Зависимости константы равновесия от температуры для некоторых реакций можно найти в справочной литературе, а для остальных – рассчитать, используя различные варианты приближения.

В ряде случаев, когда требуется получить приближенную оценку или отсутствуют необходимые термодинамические данные, расчет изменения энергии Гиббса в реакции осуществляют исходя из предположения, что изменение теплоемкости веществ при протекании реакции равно нулю. Это приближение называют нулевым, и оно может быть также записано в виде:  $\Delta c_p = 0$ , следовательно  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  постоянны. В этом случае изменение энергии Гиббса рассчитывается по уравнению (9). Изменение энтальпии в реакции определяют через стандартные энтальпии образования веществ при температуре 298.15 К.

$$\Delta H^0 = c \cdot \Delta H_c^0 + d \cdot \Delta H_d^0 - a \cdot \Delta H_a^0 - b \cdot \Delta H_b^0 \quad (4.3.12)$$

Изменение энтропии в реакции определяется через стандартные энтропии веществ при температуре 298.15 K).

$$\Delta S^0 = c \cdot \Delta S_c^0 + d \cdot \Delta S_d^0 - a \cdot \Delta S_a^0 - b \cdot \Delta S_b^0 \quad (4.3.13)$$

В случае, когда известны значения теплоемкостей веществ, принимающих участие в реакции, (чаще всего при температуре 298.15 K), расчет изменения энергии Гиббса в реакции осуществляют исходя из предположения, что изменение теплоемкостей веществ в реакции не зависит от температуры и равно изменению при температуре 298.15 K. Это приближение называют первым. В этом приближении зависимость изменения энергии Гиббса от температуры рассчитывается по уравнению:

$$\Delta G^0(T) = \Delta H^0 - 298,15 \cdot \Delta c_p + (\Delta G^0 - \Delta H^0) / 298,15 + \ln(\Delta c_p) \quad (4.3.14)$$

Изменение теплоемкости в реакции  $\Delta c_p$  определяется через теплоемкости веществ при температуре 298.15 K.

$$\Delta c_p = c \cdot c_{p_c} + d \cdot c_{p_d} - a \cdot c_{p_a} - b \cdot c_{p_b} \quad (4.3.15)$$

На основании уравнения (4.3.5) можно определить алгоритм расчёта равновесных концентраций (равновесных мольных долей) компонентов реакционной смеси. При фиксированном значении температуры известна величина константы равновесия. Следовательно, в состоянии равновесия:

$$(P_C^c \cdot P_D^d) / (P_A^a \cdot P_B^b) - K_p = 0 \quad (4.3.16)$$

Выразив парциальные давления компонентов через общее давление и мольные доли, получим:

$$(Z_C^c \cdot Z_D^d) / (Z_A^a \cdot Z_B^b) - K_p \cdot P^{a+b-c-d} = 0 \quad (4.3.17)$$

Для определения мольных долей компонентов реакционной смеси в состоянии равновесия необходимо установить связь между мольной долей  $i$ -го компонента, его начальной мольной долей и степенью превращения ключевого компонента. Такие соотношения можно получить, если составить материальный баланс гипотетического реактора, параметры реакционной смеси на выходе из которого будут соответствовать параметрам реакционной смеси в состоянии равновесия. Для модельной реакции (1) такие соотношения выглядят следующим образом:

$$W = 1 + ((c+d-a-b)/a) \cdot Z_{NA} \cdot X_{EA} \quad (4.3.18)$$

$$Z_{EA} = Z_{NA} \cdot (1 - X_{EA}) / W \quad (4.3.19)$$

$$Z_{EB} = (Z_{NB} - (b/a) \cdot Z_{NA} \cdot X_{EA}) / W \quad (4.3.20)$$

$$Z_{EC} = (Z_{NC} + (c/a) \cdot Z_{NA} \cdot X_{EA}) / W \quad (4.3.21)$$

$$Z_{ED} = (Z_{ND} + (d/a) \cdot Z_{NA} \cdot X_{EA}) / W \quad (4.3.22)$$

$$ZEI = ZNI/W \quad (4.3.23)$$

Где: W- коэффициент изменения числа молей (коэффициент изменения объёма). Для реакций, идущих с уменьшением числа молей  $0 < W < 1$ , для реакций, идущих с увеличением числа молей  $W > 1$ , для реакций, идущих без изменения числа молей  $W = 1$ .

XEA-равновесная степень превращения ключевого компонента (A).

ZNA, ZNB, ZNC, ZND, ZNI - начальные мольные доли компонентов A, B, C, D и инертного вещества соответственно.

ZEA, ZEB, ZEC, ZED, ZEI - равновесные мольные доли компонентов A, B, C, D и инертного вещества соответственно.

После подстановки уравнений (4.3.18)-(4.3.23) в уравнение (4.3.17) получается трансцендентное алгебраическое уравнение, которое может быть решено только численным методом, в частности, методом половинного деления. Сущность метода заключается в последовательной локализации области нахождения корня уравнения.

### Пример 1.

**Рассчитать равновесную степень превращения и равновесные мольные доли компонентов реакционной смеси при проведении реакции окисления диоксида серы при следующих исходных данных:**

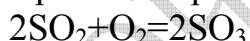
**-состав исходной смеси (мольные доли): диоксид серы – 0,12, триоксид серы – 0,01, кислород – 0,1, остальное – азот.**

**-зависимость константы равновесия от температуры:  
lgKp=4905/T-4,6455.**

**-температура 500°C, давление 0,2 МПа.**

**Решение:**

Уравнение реакции выглядит следующим образом



Коэффициент изменения числа молей:  $W = 1 + ((2-1-2)/2) * Z\text{NSO}_2 * X\text{ESO}_2$

$$W = 1 - 0,5 * 0,12 * X\text{ESO}_2$$

Равновесная мольная доля диоксида серы:

$$Z\text{ESO}_2 = Z\text{NSO}_2 * (1 - X\text{ESO}_2) / W$$

$$Z\text{ESO}_2 = 0,12 * (1 - X\text{ESO}_2) / (1 - 0,5 * 0,12 * X\text{ESO}_2)$$

Равновесная мольная доля кислорода:

$$Z\text{EO}_2 = (Z\text{NO}_2 - (1/2) * Z\text{NSO}_2 * X\text{ESO}_2) / W$$

$$Z\text{EO}_2 = (0,1 - 0,5 * 0,12 * X\text{ESO}_2) / (1 - 0,5 * 0,12 * X\text{ESO}_2)$$

Равновесная мольная доля триоксида серы:

$$Z\text{ESO}_3 = (Z\text{NSO}_3 + (2/2) * Z\text{NSO}_2 * X\text{ESO}_2) / W$$

$$Z\text{ESO}_3 = (0,01 + 0,12 * X\text{ESO}_2) / (1 - 0,5 * 0,12 * X\text{ESO}_2)$$

Вычисляем константу равновесия реакции окисления диоксида серы при 500°C (773 K).

$$\lg K_p = 4905/T - 4,6455$$

$$\lg K_p = 4905/773 - 4,6455 = 1,6999$$

$$K_p = 10^{1,6999} = 50,11$$

Определяем величину относительного давления, поделив заданное давление на величину давления стандартных условий:  $0,2 \text{ МПа} = 2 \text{ атм}$ ,

$$P = 2 \text{ атм} / 1 \text{ атм} = 2. \text{ Показатель степени при давлении равен } 2+1-2=1$$

Уравнение (17) принимает вид:

$$(0,01 + 0,12 * X_{\text{ЕА}})^2 * (1 - 0,5 * 0,12 * X_{\text{ЕА}}) / ((0,12 * (1 - X_{\text{ЕА}}))^2 * (0,1 - 0,5 * 0,12 * X_{\text{ЕА}})) - 50,11 * 2 = 0$$

Определяем границы диапазона поиска равновесной степени превращения диоксида серы и вычисляем значение левой части уравнения на границах диапазона. Согласно определению степени превращения величина  $X_{\text{ЕА}}$  может изменяться в пределах от 0 до 1. Вычислим значения  $\Phi(X_{\text{ЕА}})$  на границах диапазона.

При  $X_{\text{ЕА}} = 1$  наблюдается неопределённость в виде деления на ноль. Поэтому уравнение следует привести к общему знаменателю и вычислять значение числителя.

$$(0,01 + 0,12 * X_{\text{ЕА}})^2 * (1 - 0,5 * 0,12 * X_{\text{ЕА}}) - 50,11 * 2 * (0,12 * (1 - X_{\text{ЕА}}))^2 * (0,1 - 0,5 * 0,12 * X_{\text{ЕА}}) = 0$$

Обозначим левую часть уравнения как  $\Phi(X_{\text{ЕА}})$ .

$$X_{\text{ЕА}} = 0, \Phi(0) = -0,144$$

$$X_{\text{ЕА}} = 1, \Phi(1) = 0,016$$

Функция  $\Phi(X_{\text{ЕА}})$  меняет знак в границах диапазона поиска, следовательно в этом диапазоне находится корень уравнения. Делим исследуемый отрезок пополам.

$$X_{\text{ЕА}} = 0,5, \Phi(0,5) = -0,021$$

Функция меняет знак в интервале от 0,5 до 1, следовательно корень уравнения находится в этом диапазоне. Делим отрезок пополам.

$$X_{\text{ЕА}} = 0,75, \Phi(0,75) = 0,005; X_{\text{ЕА}} = 0,5 + (0,75 - 0,5) / 2 = 0,625$$

$$X_{\text{ЕА}} = 0,625, \Phi(0,625) = -0,006; X_{\text{ЕА}} = 0,625 + (0,75 - 0,625) / 2 = 0,688$$

$$X_{\text{ЕА}} = 0,688, \Phi(0,688) = -3 * 10^{-5}; X_{\text{ЕА}} = 0,688 + (0,75 - 0,688) / 2 = 0,719$$

$$X_{\text{ЕА}} = 0,719, \Phi(0,719) = 0,002; X_{\text{ЕА}} = 0,688 + (0,719 - 0,688) / 2 = 0,703$$

$$X_{\text{ЕА}} = 0,703, \Phi(0,703) = 0,001; X_{\text{ЕА}} = 0,688 + (0,703 - 0,688) / 2 = 0,695$$

$$X_{\text{ЕА}} = 0,695, \Phi(0,695) = 5 * 10^{-4}$$

Таким образом, величина равновесной степени превращения находится в интервале между 0,688 и 0,695, что соответствует заданной точности вычислений. Принимаем  $X_{\text{ЕА}} = 0,69$  и вычисляем равновесные мольные доли компонентов.

$$Z_{\text{ЕSO}_2} = 0,12 * (1 - 0,69) / (1 - 0,5 * 0,12 * 0,69) = 0,04$$

$$Z_{\text{ЕO}_2} = (0,1 - 0,5 * 0,12 * 0,69) / (1 - 0,5 * 0,12 * 0,69) = 0,06$$

$$Z_{\text{ЕSO}_3} = (0,01 + 0,12 * 0,69) / (1 - 0,5 * 0,12 * 0,69) = 0,10$$

Равновесная мольная доля инертного вещества (азота) определяется по уравнению:

$$Z_{\text{N}_2} = Z_{\text{N}_2} / W$$

Так как сумма мольных долей компонентов смеси равна единице, начальная мольная доля инертного вещества рассчитывается следующим образом:

$$Z_{N_2} = 1 - Z_{SO_2} - Z_{NO_2} - Z_{SO_3}$$

$$Z_{N_2} = 1 - 0,12 - 0,1 - 0,01 = 0,77$$

$$Z_{O_2} = 0,77 / (1 - 0,5 * 0,12 * 0,69) = 0,8$$

Проверяем сумму равновесных мольных долей компонентов реакционной смеси:  $0,04 + 0,06 + 0,1 + 0,8 = 1$ , следовательно задание выполнено верно.

### Пример 2.

Рассчитать значения константы равновесия реакции окисления диоксида серы в интервале температур 400 - 900°C, построить зависимость константы равновесия от температуры и на основании уравнения изобары Вант-Гоффа сделать заключение о знаке теплового эффекта реакции. Зависимость константы равновесия от температуры имеет вид:

$$\lg K_p = 4905/T - 4,6455.$$

Решение:

Таблица результатов расчёта:

T, °C	400	500	600	700	800	900
T, K	673	773	873	973	1073	1173
K <sub>p</sub>	439,3	50,1	9,4	2,5	0,8	0,3



Константа равновесия уменьшается с увеличением температуры, следовательно на основании уравнения изобары Вант-Гоффа изменение



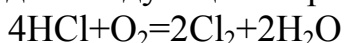
энтальпии реакции меньше нуля, что соответствует экзотермической реакции.

### Пример 3.

Для реакции окисления газообразного хлороводорода кислородом воздуха рассчитать изменение равновесных мольных долей компонентов реакционной смеси при изменении температуры от 350 до 450°C при давлении 0,1 МПа. Состав исходной смеси (мольные доли): хлороводород – 0,3; хлор – 0,01; водяной пар – 0,01, остальное – воздух. Равновесная степень превращения хлороводорода при 350°C составляет 0,833, а при 450°C – 0,699. Рассчитать значения константы равновесия реакции окисления хлороводорода при 350°C и 450°C и сделать заключение о знаке теплового эффекта реакции.

#### Решение:

Уравнение реакции окисления хлороводорода кислородом воздуха выглядит следующим образом:



Рассчитаем мольные доли кислорода и азота в исходной смеси. Для технических расчётов принято, что воздух состоит из кислорода и азота, причём мольная доля кислорода составляет 0,21, а азота – 0,79. Тогда мольная доля кислорода в исходной смеси составляет:

$$Z_{\text{NO}_2} = (1 - Z_{\text{NHCl}} - Z_{\text{NCl}_2} - Z_{\text{NH}_2\text{O}}) * 0,21$$

$$Z_{\text{NO}_2} = (1 - 0,3 - 0,01 - 0,01) * 0,21 = 0,143$$

Мольная доля азота в исходной смеси:

$$Z_{\text{N}_2} = (1 - Z_{\text{NHCl}} - Z_{\text{NCl}_2} - Z_{\text{NH}_2\text{O}}) * 0,79$$

$$Z_{\text{N}_2} = (1 - 0,3 - 0,01 - 0,01) * 0,79 = 0,537$$

Проверяем правильность расчётов:

$$Z_{\text{NHCl}} + Z_{\text{NCl}_2} + Z_{\text{NH}_2\text{O}} + Z_{\text{N}_2} + Z_{\text{NO}_2} = 0,3 + 0,01 + 0,01 + 0,143 + 0,537 = 1$$

Уравнения для расчёта равновесных мольных долей компонентов реакционной смеси:

$$W = 1 - ((2 + 2 - 4 - 1) / 4) * Z_{\text{NHCl}} * X_{\text{HCl}}$$

$$W = 1 - 0,25 * Z_{\text{NHCl}} * X_{\text{HCl}}$$

$$X_{\text{HCl}} = Z_{\text{NHCl}} * (1 - X_{\text{HCl}}) / W$$

$$Z_{\text{EO}_2} = (Z_{\text{NO}_2} - (1/4) * Z_{\text{NHCl}} * X_{\text{HCl}}) / W$$

$$Z_{\text{ECl}_2} = (Z_{\text{NCl}_2} + (1/2) * Z_{\text{NHCl}} * X_{\text{HCl}}) / W$$

$$Z_{\text{EH}_2\text{O}} = (Z_{\text{NH}_2\text{O}} + (1/2) * Z_{\text{NHCl}} * X_{\text{HCl}}) / W$$

$$Z_{\text{EN}_2} = Z_{\text{N}_2} / W$$

$$X_{\text{HCl}} = 0,833$$

$$Z_{\text{HCl}} = 0,3 * (1 - 0,833) / (1 - 0,25 * 0,3 * 0,833) = 0,053$$

$$Z_{\text{EO}_2} = (0,143 - 0,25 * 0,3 * 0,833) / (1 - 0,25 * 0,3 * 0,833) = 0,086$$

$$Z_{\text{ECl}_2} = (0,01 + 0,5 * 0,3 * 0,833) / (1 - 0,25 * 0,3 * 0,833) = 0,144$$

$$Z_{\text{EH}_2\text{O}} = (0,01 + 0,5 * 0,3 * 0,833) / (1 - 0,25 * 0,3 * 0,833) = 0,144$$

$$Z_{\text{EN}_2} = 0,537 / (1 - 0,25 * 0,3 * 0,833) = 0,573$$

$$X_{\text{HCl}} = 0,699$$

$$\begin{aligned} ZENCl &= 0,3 \cdot (1 - 0,699) / (1 - 0,25 \cdot 0,3 \cdot 0,699) = 0,095 \\ ZEO_2 &= (0,143 - 0,25 \cdot 0,3 \cdot 0,699) / (1 - 0,25 \cdot 0,3 \cdot 0,699) = 0,095 \\ ZEC_2 &= (0,01 + 0,5 \cdot 0,3 \cdot 0,699) / (1 - 0,25 \cdot 0,3 \cdot 0,699) = 0,121 \\ ZEN_2O &= (0,01 + 0,5 \cdot 0,3 \cdot 0,699) / (1 - 0,25 \cdot 0,3 \cdot 0,699) = 0,121 \\ ZEN_2 &= 0,537 / (1 - 0,25 \cdot 0,3 \cdot 0,699) = 0,567 \\ K_p &= PCl_2^2 \cdot PH_2O^2 / (PHCl^4 \cdot PO_2) \\ K_p &= ZEC_2^2 \cdot ZEN_2O^2 / (ZENCl^4 \cdot ZEO_2 \cdot P) \\ T &= 350^\circ C; K_p(350) = 0,144^2 \cdot 0,144^2 / (0,053^4 \cdot 0,086 \cdot 1) = 4,53 \\ T &= 450^\circ C; K_p(450) = 0,121^2 \cdot 0,121^2 / (0,095^4 \cdot 0,095 \cdot 1) = 1,62 \end{aligned}$$

С увеличением температуры константа равновесия уменьшается, следовательно на основании уравнения изобары Вант-Гоффа реакция экзотермическая. При увеличении температуры равновесие экзотермической обратимой реакции на основании принципа Ле-Шателье смещается в сторону образования исходных веществ, равновесная степень превращения ключевого компонента (HCl) уменьшается, а его равновесная мольная доля увеличивается. Равновесные мольные доли продуктов уменьшаются.

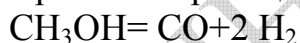
#### Пример 4.

Рассчитайте значения константы равновесия реакции разложения метанола в интервале температур 300-700°C. Справочные данные представлены в таблице.

Вещество	$\Delta H^0$ , КДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/(моль*К)
CH <sub>3</sub> OH	-201,00	239,76
H <sub>2</sub>	0	130,52
CO	-110,53	197,55

#### Решение:

Уравнение реакции разложения метанола



$$\ln K_p = -\Delta G^0 / (R \cdot T);$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

$$\Delta H^0 = 2 \cdot \Delta H^0(H_2) + \Delta H^0(CO) - \Delta H^0(CH_3OH)$$

$$\Delta H^0 = 2 \cdot 0 + (-110,53) - (-201) = 90,47 \text{ КДж}$$

$$\Delta S^0 = 2 \cdot \Delta S^0(H_2) + \Delta S^0(CO) - \Delta S^0(CH_3OH)$$

$$\Delta S^0 = 2 \cdot 130,52 + 197,55 - 239,76 = 218,83 \text{ Дж/К}$$

Таблица результатов расчёта.

T, °C	T, K	$\Delta G^0$ , КДж	lnKp	Kp
300	573	-34,9	6,24	514
400	673	-56,8	10,2	25700
500	773	-78,7	12,2	208900
600	873	-100,6	13,9	1048000
700	973	-122,5	15,1	3777000

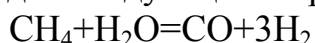
### Пример 5

Рассчитать изменение изобарно-изотермического потенциала и определить возможность самопроизвольного протекания для реакции конверсии метана водяным паром. Интервал температур 300-700°C. Справочные данные представлены в таблице.

Вещество	$\Delta H^0$ , КДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/(моль*К)
CH <sub>4</sub>	-74,85	186,27
H <sub>2</sub> O (пар)	-241,81	188,72
CO	-110,53	197,55
H <sub>2</sub>	0	130,52

### Решение:

Известно, что при равновесии  $\Delta G^0=0$ , если  $\Delta G^0 < 0$  – реакция может протекать самопроизвольно, в противном случае – нет. Рассчитаем изменение  $\Delta G^0$  в заданном интервале температур. Уравнение реакции выглядит следующим образом:



$$\Delta H^0 = 3 * \Delta H^0(\text{H}_2) + \Delta H^0(\text{CO}) - \Delta H^0(\text{CH}_4) - \Delta H^0(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H^0 = 3 * 0 + (-110,53) - (-74,85) - (-241,81) = 206,13 \text{ КДж}$$

$$\Delta S^0 = 3 * \Delta S^0(\text{H}_2) + \Delta S^0(\text{CO}) - \Delta S^0(\text{CH}_4) - \Delta S^0(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta S^0 = 3 * 130,52 + 197,55 - 186,27 - 188,72 = 214,12 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T * \Delta S^0$$

Результаты расчёта изменения изобарно-изотермического потенциала представлены в таблице.

T, °C	T, K	$\Delta G^0$ , КДж
300	573	83,4
400	673	62,0
500	773	40,6
600	873	19,2
690	963	-0,06
700	973	-2,8

Таким образом, самопроизвольное протекание реакции возможно при температуре выше 690°C . (Расчёт изобарно-изотермического потенциала выполнен по нулевому приближению).

#### 4.4. Кинетика химико-технологических процессов.

Любой химико-технологический процесс (ХТП) можно представить как совокупность трёх основных стадий:

1. Подвод реагентов к поверхности контакта фаз или в объём другой фазы.
2. Химическая реакция.
3. Отвод продуктов от поверхности контакта фаз или из объёма другой фазы.

В этом случае общая скорость ХТП определяется как сумма скоростей всех стадий. Очевидно, что величины скоростей различных стадий на разных этапах процесса отличаются друг от друга, поэтому общая скорость процесса будет определяться самой медленной стадией, которая называется **лимитирующей**. Если скорость первой или третьей стадии меньше, чем скорость второй, то процесс протекает в **диффузионной области**. В этом случае основными управляющими параметрами являются макрокинетические факторы: линейная скорость потока реагентов, степень перемешивания реагентов, размер единичных элементов макросистемы (зерно катализатора, насадка, газовый пузырь и т.д.). Если скорость второй стадии меньше, чем скорость первой и третьей стадии, то процесс протекает в **кинетической области**. Основными управляющими параметрами в этом случае являются микрокинетические факторы: температура, давление, концентрации компонентов реакции. При относительном равенстве скоростей отдельных стадий процесс протекает в **переходной области**. Управление процессом можно производить с использованием макро- и микрокинетических факторов, но интенсивность их влияние на скорость процесса будет меньше, чем в соответствующей области.

В общем случае **скорость процесса можно определить как изменение количества вещества в единицу времени в единице объёма реакционной зоны.**

Для модельной реакции



скорость по любому  $i$ -му веществу можно определить как:

$$U_i = \pm dG_i / (d\tau * V_p) \quad (4.4.2)$$

$$U_i = \pm dN_i / (d\tau * V_p) \quad (4.4.3)$$

$$U_i = \pm dV_i / (d\tau * V_p) \quad (4.4.4),$$

где:  $dG_i/d\tau$  - изменение массы  $i$ -го вещества в единицу времени,

$dN_i/dt$  - изменение числа молей  $i$ -го вещества в единицу времени,

$dV_i/dt$  - изменение объёма  $i$ -го вещества в единицу времени,

$V_p$  - объём реакционной зоны.

Так как величина скорости должна быть всегда положительной, то при определении скорости по исходным реагентам ставится знак «-», а при определении скорости по продуктам реакции – знак «+». При аналитических исследованиях изменения скорости процесса часто используют понятие приведённой скорости (например, для модельной реакции (1)):

$$U = U_a/a = U_b/b = U_c/c = U_d/d \quad (4.4.5)$$

При проведении ХТП стремятся, чтобы процесс протекал в кинетической области, так как температура является не только самым действенным фактором, влияющим на скорость, но и параметром оперативного управления процессом. Поэтому рассмотрим кинетическую область проанализируем влияние микрокинетических параметров на скорость обратимой и необратимой газофазной реакции

#### **Необратимая реакция.**

Для модельной реакции (1) согласно **Закону действующих масс** скорость определяется как

$$U = k \cdot P_A^a \cdot P_B^b \quad (4.4.6)$$

Где:  $k$  – константа скорости процесса,

$P_A^a$  и  $P_B^b$  – парциальные давления исходных реагентов в степени молекулярности по каждому веществу. В общем случае в качестве показателя степени при парциальном давлении **используется порядок реакции по веществу**, определяемый механизмом реакции. Для упрощения анализа влияния микрокинетических параметров принимают, что реакция **является формально простой**, то есть состоит из одной стадии, в этом случае можно принять, что порядок реакции совпадает с молекулярностью.

Выражаем парциальные давления реагентов через мольные доли и общее приведённое давление:

$$U = k \cdot Z A^a \cdot Z B^b \cdot P^{a+b} \quad (4.4.7)$$

Мольную долю каждого реагента можно выразить через его начальную мольную долю и степень превращения ключевого компонента:

$$U = k \cdot (Z N A \cdot (1 - X A) / W)^a \cdot ((Z N B - (b/a) \cdot Z N A \cdot X A) / W)^b \cdot P^{a+b} \quad (4.4.8)$$

Произведение мольных долей исходных реагентов называют **движущей силой процесса ДС**.

$$DC=(ZNA*(1-XA)/W)^a*((ZNB-(b/a)*ZNA*XA)/W)^b \quad (4.4.9)$$

$$U=k*DC*P^{a+b} \quad (4.4.10)$$

Каждый из сомножителей уравнения (4.4.10) определяет влияние на скорость конкретного микрокинетического фактора. Константа скорости зависит от температуры согласно **уравнению Аррениуса**.

$$k=k_0*\exp(-E/(R*T)) \quad (4.4.11)$$

где:  $k_0$ -предэкспоненциальный множитель (максимально возможное значение константы скорости реакции);

$E$ - энергия активации реакции. **Энергия активации – минимальный избыток энергии, который необходимо сообщить реагирующей системе, чтобы произошёл элементарный акт химической реакции.**

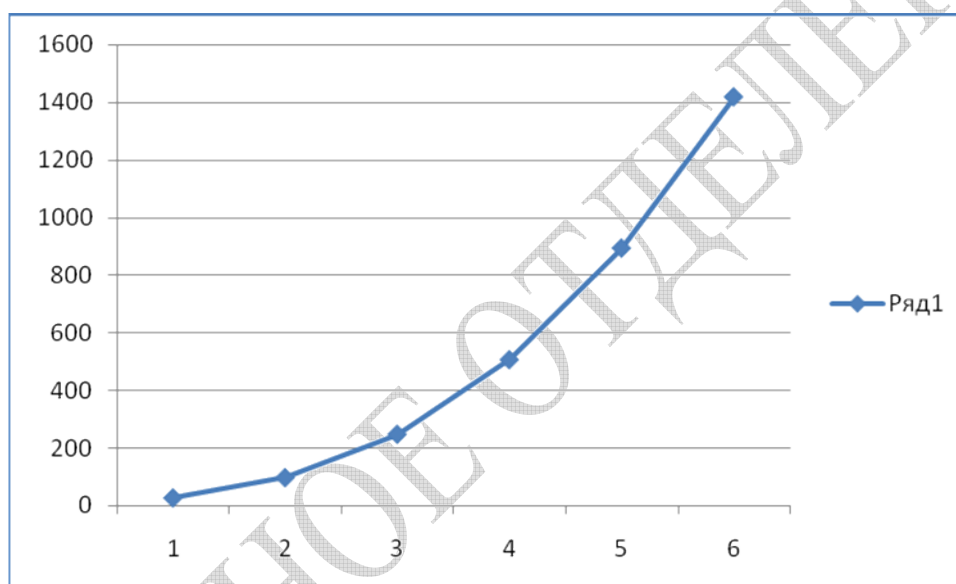


Рисунок 4.4.1. Зависимость скорости реакции от температуры при постоянстве давления и состава реакционной смеси.

Влияние состава реакционной смеси на скорость реакции удобнее всего отображать через изменение степени превращения ключевого компонента. Очевидно, что максимальное значение скорости наблюдается при  $X_A=0$ , то есть в когда мольные доли реагентов численно равны начальным мольным долям. При  $X_A=1$  мольная доля ключевого компонента становится равной нулю и, соответственно, скорость реакции так же становится равной нулю.

Влияние давление определяется показателем суммарной молекулярностью (порядком реакции) по исходным веществам. Для формально простой реакции суммарная молекулярность может выражаться только целым числом, поэтому зависимость может быть линейной ( $a+b=1$ ) или параболической ( $a+b>1$ ). При рассмотрении реальной реакции суммарный порядок реакции может принимать любое значение и вид

зависимости скорости реакции от давления будет определяться именно этой величиной.

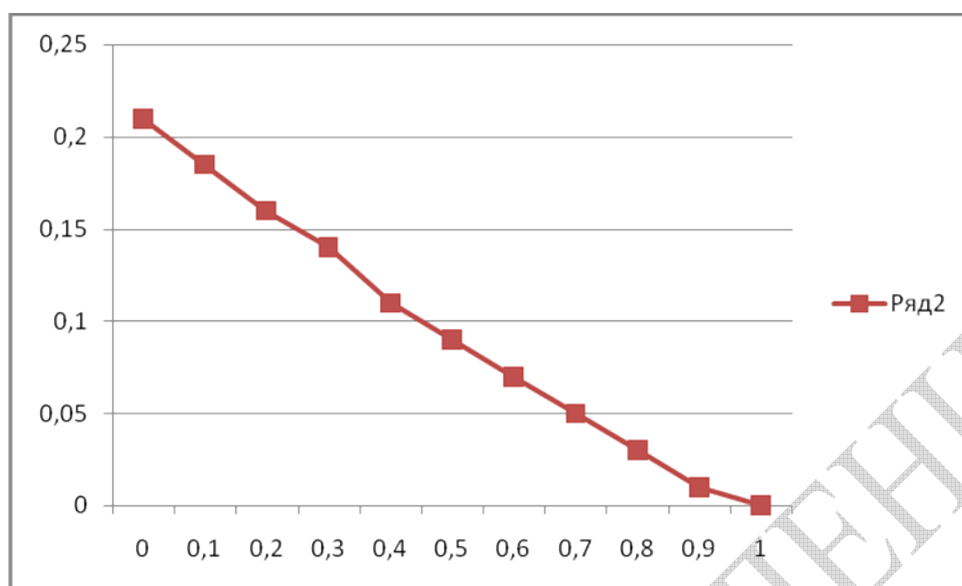


Рисунок 4.4.2. Зависимость скорости реакции от степени превращения ключевого компонента при постоянстве давления и температуры.

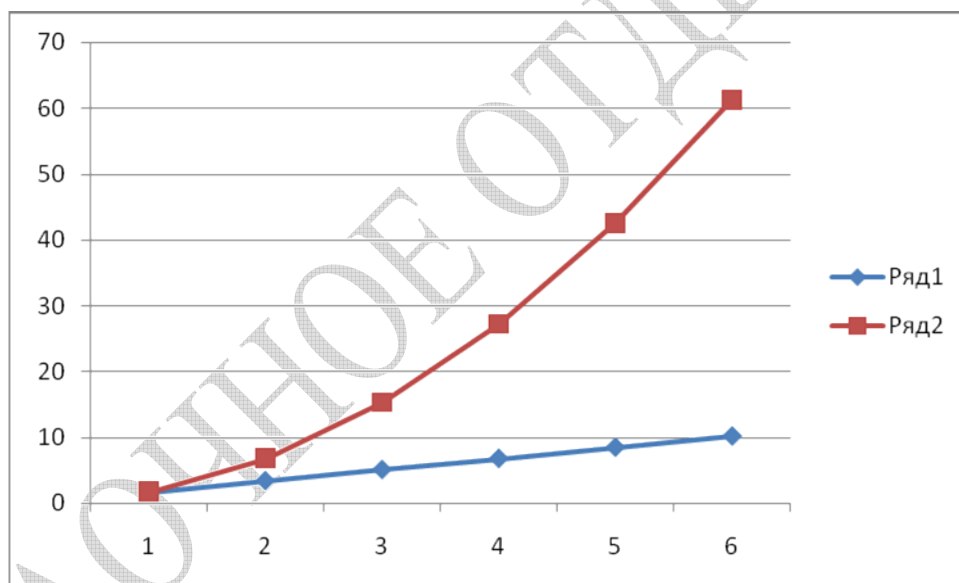


Рисунок 4.4.3. Зависимость скорости реакции от давления при постоянстве температуры и состава реакционной смеси. Ряд 1 -  $a+b=1$ , ряд 2 -  $a+b=2$ .

### Обратимая реакция.

При протекании обратимой модельной реакции



наблюдаемая скорость реакции определяется как разность скоростей реакции в прямом и обратном направлении.

$$U = U_+ - U_- \quad (4.4.13)$$

Где  $U_+$  и  $U_-$  - скорости реакции в прямом и обратном направлениях, которые определяются в соответствии с Законом действующих масс.

$$U_+ = K_+ * Z_A^a * Z_B^b * P^{a+b} \quad (4.4.14)$$

$$U_- = K_- * Z_C^c * Z_D^d * P^{c+d} \quad (4.4.15)$$

Для корректного анализа влияния микрокинетических параметров на наблюдаемую скорость реакции преобразуем уравнение (4.4.13).

$$U = K_+ * P^{a+b} * (Z_A^a * Z_B^b - K_- * Z_C^c * Z_D^d * P^{c+d-a-b} / K_+) \quad (4.4.16)$$

$$K_- / K_+ = 1 / K_p \quad (4.4.17)$$

$$U = K_+ * P^{a+b} * (Z_A^a * Z_B^b - Z_C^c * Z_D^d * P^{c+d-a-b} / K_p) \quad (4.4.18)$$

Движущая сила процесса (в данном случае – степень удаления реагирующей системы от состояния равновесия):

$$D_C = Z_A^a * Z_B^b - Z_C^c * Z_D^d * P^{c+d-a-b} / K_p \quad (4.4.19)$$

Применительно к обратимой реакции максимальная движущая сила наблюдается, если мольные доли исходных реагентов равны начальным значениям, а мольные доли продуктов равны нулю. Равенство нулю величины  $D_C$  может быть достигнуто, если мольные доли всех компонентов будут численно равны равновесным мольным долям.

Из этого уравнения (4.4.18) очевидно, что характер зависимостей скорости реакции от температуры для экзо- и эндотермической реакций будут отличаться, так как различается характер зависимостей константы равновесия от температуры.

Сравнивая уравнения  $K_p = K_- / K_+$  и  $\ln K_p = -(\Delta H^0 - T * \Delta S^0) / (R * T)$  можно сделать заключение, что изменение энтальпии реакционной системы численно равно разности энергий активации прямой и обратной реакций.

$$\Delta H^0 = E_+ - E_- \quad (4.4.20)$$

Следовательно, для экзотермической реакции  $E_+ < E_-$ , а для эндотермической реакции  $E_+ > E_-$ .

Рассмотрим экзотермическую обратимую реакцию. При постоянстве давления и состава реакционной смеси на величину скорости будут оказывать влияние два сомножителя уравнения (4.4.18). Константа скорости прямой реакции при увеличении температуры возрастает согласно уравнению Аррениуса. Величина  $K_p$  с увеличением температуры будет уменьшаться на основании уравнения изобары Вант-Гоффа, следовательно  $Z_C^c * Z_D^d * P^{c+d-a-b} / K_p$  – увеличиваться, а  $D_C$  – уменьшаться до нуля при



равновесии. Равенство нулю движущей силы наступает при таком значении температуры, при котором зафиксированные при анализе значения мольных долей компонентов становятся численно равны равновесным мольным долям.

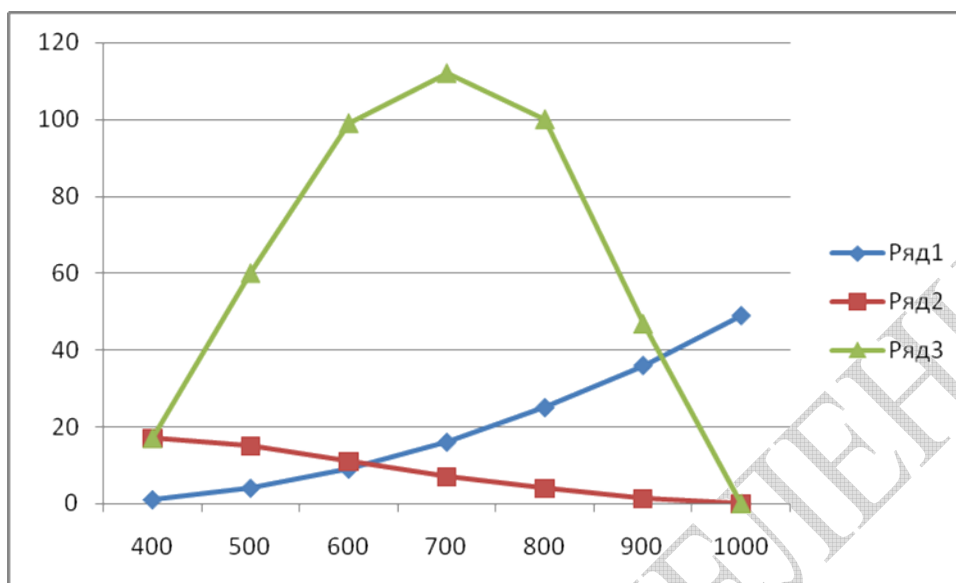


Рисунок 4.4.4. Зависимость скорости обратимой экзотермической реакции от температуры. Ряд 1- константа скорости прямой реакции, ряд 2- движущая сила процесса, ряд 3- наблюдаемая скорость реакции.

Как видно из рисунка, зависимость наблюдаемой скорости реакции от температуры имеет максимум. Температура, при которой скорость принимает максимальное значение, называется **оптимальной температурой**. Для расчёта оптимальной температуры необходимо взять производную по скорости от температуры и приравнять её к нулю. В результате дифференцирования получается выражение, устанавливающая связь между величиной оптимальной температуры составом реакционной смеси и давлением.

$$T_{\text{опт}} = (E_- - E_+) / (R \cdot \ln((K_0 / K_{0+}) \cdot (E_- / E_+) \cdot ZC^c \cdot ZD^d \cdot P^{c+d-a-b} / (ZA^a \cdot ZB^b))) \quad (4.4.21)$$

Анализ уравнения (21) показывает, что при протекании обратимой экзотермической реакции величина оптимальной температуры уменьшается. Действительно, при увеличении степени превращения ключевого компонента XA мольные доли компонентов C и D увеличиваются, а компонентов A и B уменьшаются. Аргумент логарифмической функции увеличивается, что приводит к симбатному увеличению логарифма и уменьшению оптимальной температуры.

Температура, при которой наблюдаемая скорость становится равной нулю называется **равновесной температурой**. Для расчёта равновесной температуры необходимо приравнять нулю наблюдаемую скорость реакции.

$$TE=(E.-E_{+})/(R*\ln((K0./K0_{+})*ZC^c*ZD^d*P^{c+d-a-b}/(ZA^a*ZB^b))) \quad (4.4.22)$$

По мере протекания обратимой экзотермической реакции величина равновесной температуры будет уменьшаться. Объяснение данному факту вытекает из анализа уравнения (22) и аналогично проведённому для уменьшения оптимальной температуры.

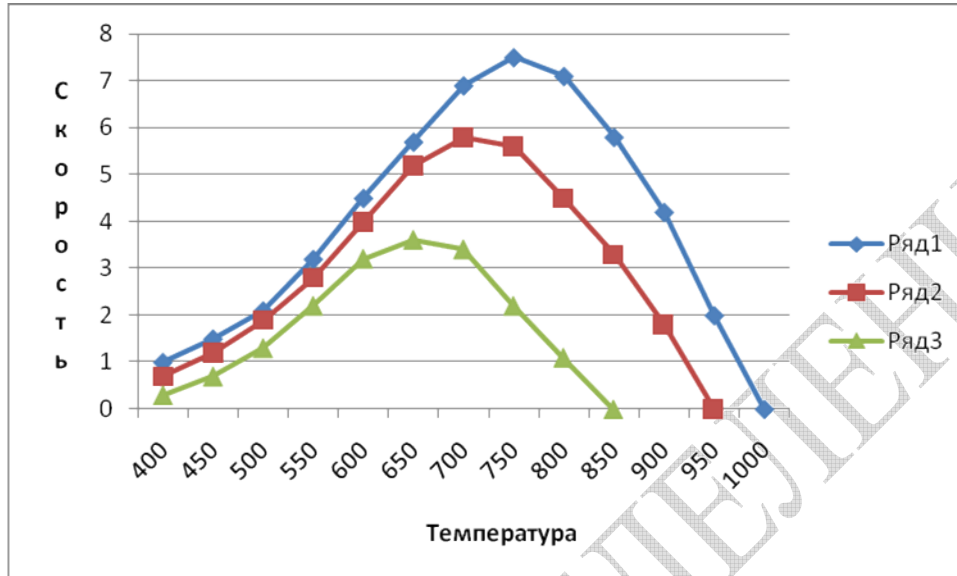


Рисунок 4.4.5. Зависимость наблюдаемой скорости реакции при различной степени превращения ключевого компонента. Ряд 1 – ХА=0,4, Ряд 2 – ХА=0,5 Ряд 3 – ХА=0,6

Для эндотермической обратимой реакции следует отметить, что при постоянстве состава реакционной смеси и давления, увеличение температуры приводит как к возрастанию константы скорости прямой реакции, так и движущей силы процесса (так как возрастает константа равновесия реакции). Следовательно, в термодинамически разрешённой области увеличение температуры приводит к возрастанию скорости эндотермической обратимой реакции.

При анализе влияния давления на наблюдаемую скорость реакции необходимо рассмотреть три случая. При постоянстве температуры и состава реакционной смеси на величину наблюдаемой скорости оказывают влияние два множителя:  $P^{a+b}$ , в любом случае возрастающий при увеличении давления и ДС, изменение которой зависит от стехиометрических коэффициентов рассматриваемой реакции.

**Реакция идёт с уменьшением числа молей  $c+d < a+b$ .** В этом случае при увеличении давления величина ДС (уравнение (19)) будет увеличиваться, так как показатель степени  $c+d-a-b < 0$ . Следовательно,  $P^{c+d-a-b}$  при увеличении будет уменьшаться. Поэтому для реакции, идущей с уменьшением числа, увеличение давление приводит к увеличению наблюдаемой скорости реакции.

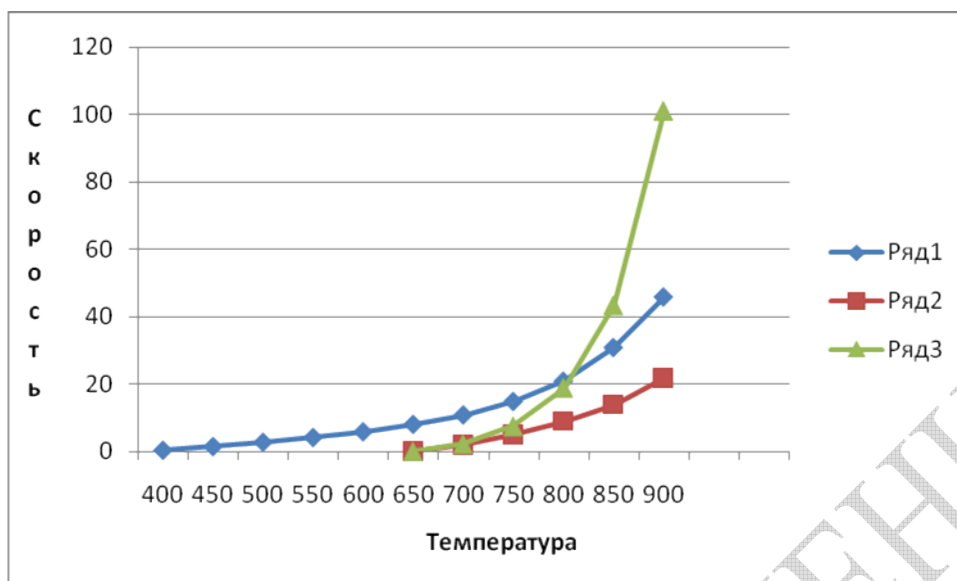


Рисунок 4.4.6 Зависимость скорости обратимой эндотермической реакции от температуры. Ряд 1- константа скорости прямой реакции, ряд 2- движущая сила процесса, ряд 3- наблюдаемая скорость реакции.

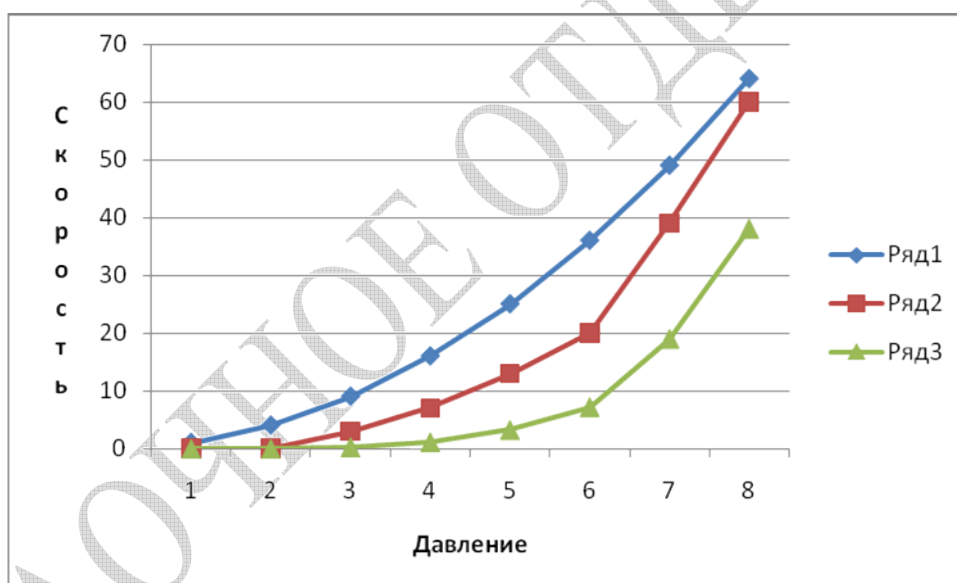


Рисунок 4.4.7 Зависимость скорости реакции, идущей с уменьшением числа молей от давления. Ряд 1- давление в степени суммарной молекулярности по исходным веществам, ряд 2- движущая сила процесса, ряд 3- наблюдаемая скорость реакции.

**Реакция идёт с увеличением числа молей  $c+d > a+b$ .** Показатель степени у величины давления в уравнении (19) больше нуля, так как  $c+d-a-b > 0$ . Поэтому при увеличении давления  $P^{c+d-a-b}$  увеличивается, а ДС уменьшается. Поэтому зависимость скорости от давления будет иметь экстремум (максимум). Но так как давление не является параметром

оперативного управления процессом, величина оптимального давления не имеет такого большого значения, как величина оптимальной температуры.

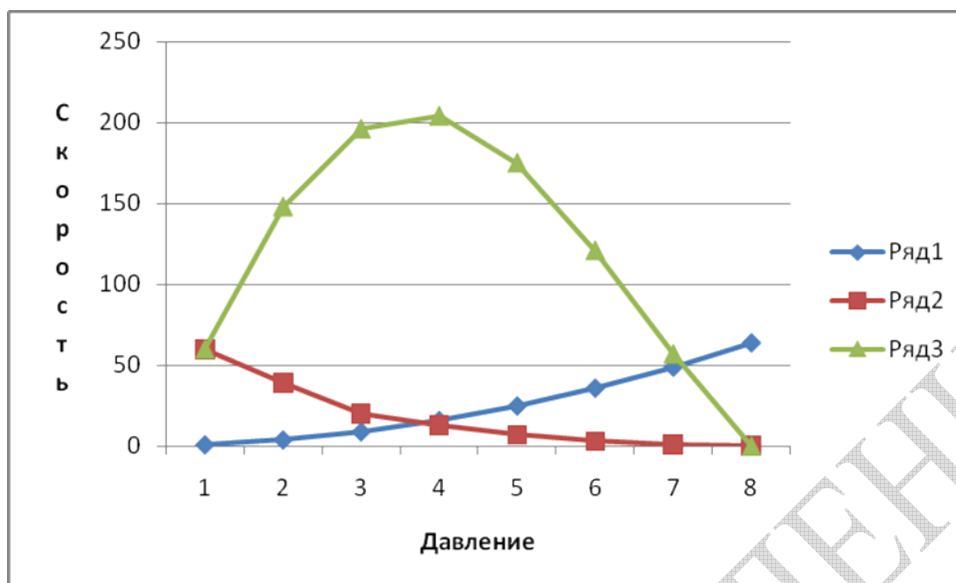


Рисунок 4.4.8 Зависимость скорости реакции, идущей с увеличением числа молей от давления. Ряд 1- давление в степени суммарной молекулярности по исходным веществам, ряд 2- движущая сила процесса, ряд 3- наблюдаемая скорость реакции.

**Реакция идёт без изменения числа молей  $c+d=a+b$ .** Для таких реакций движущая сила процесса не зависит от давления, так как  $c+d-a-b=0$ , а  $P^0=1$ . Поэтому при увеличении давления наблюдаемая скорость реакции будет увеличиваться, но характер изменения скорости будет отличаться от ранее рассмотренного случая реакции, идущей с уменьшением числа молей (рисунки 7 и 9).

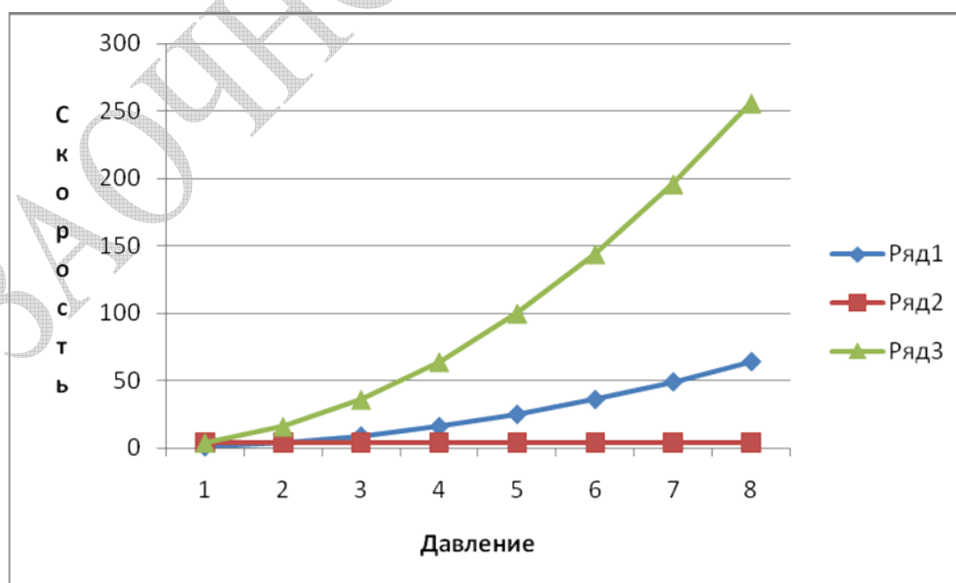


Рисунок 4.4.9 Зависимость скорости реакции, идущей без изменения числа молей от давления. Ряд 1- давление в степени суммарной

молекулярности по исходным веществам, ряд 2- движущая сила процесса, ряд 3- наблюдаемая скорость реакции.

### Пример 1

При 600 °С константа скорости химической реакции в 4 раза меньше, чем при 650 °С. Рассчитать энергию активации реакции.

### Решение:

Согласно уравнению Аррениуса константа скорости химической реакции определяется уравнением:

$k = k_0 \cdot \exp(-E/(R \cdot T))$ . Тогда  $k(600) = k_0 \cdot \exp(-E/(8,31 \cdot (600 + 273)))$ , а  $k(650) = k_0 \cdot \exp(-E/(8,31 \cdot (650 + 273)))$ . Отношение констант скоростей равно 4, поэтому

$$\exp(-E/(8,31 \cdot (650 + 273))) / k_0 \cdot \exp(-E/(8,31 \cdot (600 + 273))) = 4$$

$$\exp((E/8,31) \cdot (1/873 - 1/923)) = 4$$

$$E = 8,31 \cdot \ln(4) / (0,001145 - 0,001083)$$

$$E = 186000 \text{ Дж/моль.}$$

### Пример 2

Для реакции окисления газообразного хлороводорода кислородом воздуха рассчитать значение оптимальной температуры при следующих исходных данных:

-состав исходной смеси (мольные доли): хлороводород – 0,3, остальное – воздух.

-кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot (P_{HCl}/P_{H_2O}) \cdot (P_{O_2}/P_{Cl_2})^{0,75} - k_- \cdot (P_{Cl_2})^{0,75} \cdot P_{H_2O}^{0,5} / P_{HCl}^2$$

-кинетические параметры:  $k_+ = 982$  (кмоль HCl/(м<sup>3</sup>·с),

$$E_+ = 19800 \text{ Дж/моль, } k_0 = 1,13 \cdot 10^5 \text{ (кмоль HCl/(м}^3 \cdot \text{с),}$$

$$E_- = 46500 \text{ Дж/моль,}$$

-Давление 0,1 МПа, степень превращения хлороводорода 0,75

### Решение:

Рассчитаем начальную мольную долю кислорода в исходной смеси:

$$Z_{NO_2} = (1 - Z_{NHCl}) \cdot 0,21 \quad Z_{NO_2} = (1 - 0,3) \cdot 0,21 = 0,147$$

Рассчитаем мольные доли компонентов реакционной смеси при степени превращения хлороводорода:

$$W = 1 - 0,25 \cdot Z_{NHCl} \cdot X_{HCl} \quad W = 1 - 0,25 \cdot 0,3 \cdot 0,75 = 0,944$$

$$Z_{HCl} = Z_{NHCl} \cdot (1 - X_{HCl}) / W \quad Z_{HCl} = 0,3 \cdot (1 - 0,75) / 0,944 = 0,079$$

$$Z_{O_2} = (Z_{NO_2} - 0,25 \cdot Z_{NHCl} \cdot X_{HCl}) / W$$

$$Z_{O_2} = (0,147 - 0,25 \cdot 0,3 \cdot 0,75) / 0,944 = 0,096$$

$$Z_{Cl_2} = (Z_{NCl_2} + 0,5 \cdot Z_{NHCl} \cdot X_{HCl}) / W$$

$$Z_{Cl_2} = (0 + 0,5 \cdot 0,3 \cdot 0,75) / 0,944 = 0,119$$

$$Z_{H_2O} = (Z_{NH_2O} + 0,5 \cdot Z_{NHCl} \cdot X_{HCl}) / W$$

$$Z_{H_2O} = (0 + 0,5 \cdot 0,3 \cdot 0,75) / 0,944 = 0,119$$

Уравнение для расчёта оптимальной температуры в соответствии с уравнением (21):

$$T_{\text{опт}} = (E_- - E_+) / (R \cdot \ln((K_0 / K_{0+}) \cdot (E_- / E_+) \cdot Z_{\text{Cl}_2}^{1,5} \cdot Z_{\text{H}_2\text{O}}^{1,5} \cdot P^{-0,75} / (Z_{\text{HCl}}^3 \cdot Z_{\text{O}_2})))$$

$$\ln((1,13 \cdot 10^5 / 982) \cdot (46500 / 19800) \cdot 0,119^{1,5} \cdot 0,119^{1,5} / (0,079^3 \cdot 0,096)) = 9,17$$

$$T_{\text{опт}} = (46500 - 19800) / (8,31 \cdot 9,17) = 350 \text{ K}$$

### Пример 3.

Для реакции окисления диоксида серы определить величины предэкспоненциального множителя и энергии активации обратной реакции, если даны:

- предэкспоненциальный множитель константы скорости прямой реакции  $k_{0+} = 1,12 \cdot 10^6$  моль  $\text{SO}_2 / (\text{м}^3 \cdot \text{с})$ ,

- энергия активации прямой реакции  $E_+ = 60753$  дж/моль,

- зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 4905/T - 4,6455.$$

**Решение:**

Константу равновесия реакции можно определить как отношение констант скоростей прямой и обратной реакций:

$$K_p = k_+ / k_-$$

$$\text{Тогда } k_- = k_+ / K_p$$

Для нахождения двух неизвестных величин (см. пример 1) определим значения константы скорости обратной реакции при двух температурах:

$$K_+(773) = 1,12 \cdot 10^6 \cdot \exp(-60753 / (8,31 \cdot 773)) = 87,453 \text{ моль } \text{SO}_2 / (\text{м}^3 \cdot \text{с}),$$

$$K_+(873) = 1,12 \cdot 10^6 \cdot \exp(-60753 / (8,31 \cdot 873)) = 258,39 \text{ моль } \text{SO}_2 / (\text{м}^3 \cdot \text{с}),$$

$$K_p(773) = 10^{4905/773 - 4,6455} = 50,108$$

$$K_p(873) = 10^{4905/873 - 4,6455} = 9,4$$

$$k_-(773) = 87,453 / 50,108 = 1,75$$

$k_-(873) = 258,39 / 9,4 = 27,5$  Отношение констант скоростей обратных реакций равно 15,75.

$$\exp((E_- / 8,31) \cdot (1/773 - 1/873)) = 15,75$$

$$E_- = 8,31 \cdot \ln(15,75) / (0,001294 - 0,001145) = 153750 \text{ дж/моль}$$

$$k_{0-} = k_-(773) / \exp(-E_- / (8,31 \cdot 773))$$

$$k_{0-} = 1,75 / \exp(-153750 / (8,31 \cdot 773)) = 4,3 \cdot 10^{10}$$

### Пример 4.

Для реакции дегидрирования бутана построить зависимости констант скоростей прямой и обратной реакции в интервале температур 800-1200 К по следующим исходным данным:

-- предэкспоненциальный множитель константы скорости прямой реакции  $k_{0+} = 1,2 \cdot 10^{12}$  моль  $\text{C}_4\text{H}_{10} / (\text{м}^3 \cdot \text{с})$ ,

- энергия активации прямой реакции  $E_+ = 168000$  дж/моль,

-- предэкспоненциальный множитель константы скорости обратной реакции  $k_{0-} = 5 \cdot 10^4$  моль  $\text{C}_4\text{H}_{10} / (\text{м}^3 \cdot \text{с})$ ,

- энергия активации обратной реакции  $E_- = 42000$  дж/моль,

### Решение:

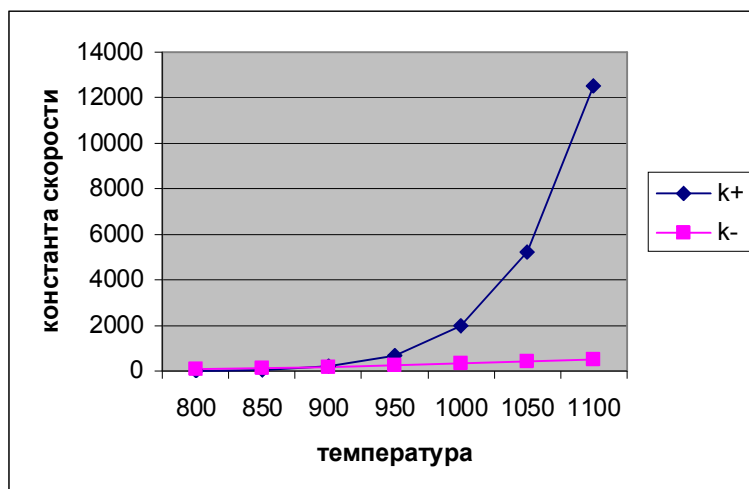
Рассчитаем константы скорости прямой и обратной реакции по уравнению Аррениуса:  $k=k_0 \cdot \exp(-E/(R \cdot T))$  в интервале температур 800-1100 К с шагом 50 К

$$k_+ = 1,2 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-168000/(8,31 \cdot T))$$

$$k_- = 5 \cdot 10^4 \cdot \exp(-42000/(8,31 \cdot T))$$

Результаты представим в таблице и на графике:

T, К	800	850	900	950	1000	1050	1100
$k_+$	12,7	56,2	211	683	1992	5216	12514
$k_-$	90,2	131	182	245	319	406	505



### Пример 5.

Для реакции дегидрирования бутана построить зависимости наблюдаемой скорости реакции от давления при температуре 950 К и степени превращения бутана  $X_{C_4H_{10}} = 0,6$ :

--предэкспоненциальный множитель константы скорости прямой реакции  $k_{0+} = 1,2 \cdot 10^{12}$  моль  $C_4H_{10}/(M^3 \cdot c)$ ,

-энергия активации прямой реакции  $E_+ = 168000$  Дж/моль,

--предэкспоненциальный множитель константы скорости обратной реакции  $k_{0-} = 5 \cdot 10^4$  моль  $C_4H_{10}/(M^3 \cdot c)$ ,

-энергия активации обратной реакции  $E_- = 42000$  Дж/моль,

-кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot P_{C_4H_{10}} / P_{C_4H_8} - k_- \cdot P_{H_2} \cdot P_{C_4H_8}^{0,5}$$

-исходный состав (мольные доли): бутан – 0,4, бутен – 0,01, водород – 0,01, остальное – азот.

-интервал давлений 0,1-1 МПа.

### Решение:

Константы скорости прямой и обратной реакций рассчитываются по уравнению Аррениуса.

$$k_+(950) = 1,2 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-168000/(8,31 \cdot 950)) = 683 \text{ моль } C_4H_{10}/(M^3 \cdot c),$$

$$k_{-}(950)=5 \cdot 10^4 \cdot \exp(-42000/(8,31 \cdot 950))=245 \text{ моль } C_4H_{10}/(M^3 \cdot c).$$

Уравнения для расчёта мольных долей компонентов реакции:

$$W=1+ZNC_4H_{10} \cdot XC_4H_{10} \quad W=1+0,4 \cdot 0,6=1,24$$

$$ZC_4H_{10} = ZNC_4H_{10} \cdot (1 - XC_4H_{10})/W \quad ZC_4H_{10} = 0,4 \cdot (1 - 0,6)/1,24 = 0,129$$

$$ZC_4H_8 = (ZNC_4H_8 + ZNC_4H_{10} \cdot XC_4H_{10})/W$$

$$ZC_4H_8 = (0,01 + 0,4 \cdot 0,6)/1,24 = 0,202$$

$$ZH_2 = (ZNH_2 + ZNC_4H_{10} \cdot XC_4H_{10})/W$$

$$ZC_4H_8 = (0,01 + 0,4 \cdot 0,6)/1,24 = 0,202$$

Преобразуем уравнение для расчёта скорости реакции:

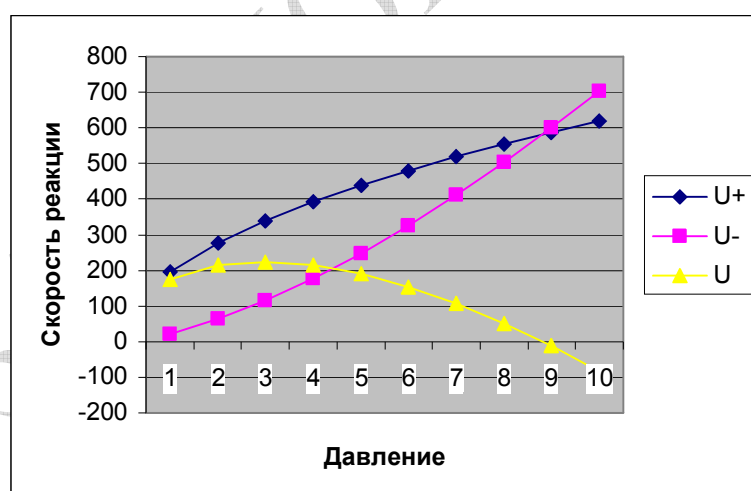
$$U_{+} = k_{+} \cdot (ZC_4H_{10}/ZC_4H_8)^{0,5} \cdot P^{0,5} \quad U_{+} = 683 \cdot (0,129/0,202)^{0,5} \cdot P^{0,5}$$

$$U_{-} = k_{-} \cdot ZH_2 \cdot ZC_4H_8^{0,5} \cdot P^{1,5} \quad U_{-} = 245 \cdot 0,202 \cdot 0,202^{0,5} \cdot P^{1,5}$$

$$U = U_{+} - U_{-}$$

Результаты представим в таблице и на графике:

P, ат	$U_{+}$	$U_{-}$	$U$
1	196	22	174
2	277	63	214
3	340	116	224
4	392	178	214
5	438	249	189
6	480	326	154
7	518	412	106
8	554	503	51
9	588	600	-12
10	620	703	-83





## 5. Промышленный катализ.

Определение катализа: изменение скорости химических реакций под влиянием веществ-катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав.

Существенно, что при катализе происходит промежуточное химическое взаимодействие катализатора с реагирующими веществами. Каталитическую активность нельзя рассматривать как универсальное свойство веществ и оценивать ее можно только по отношению к определенной реакции.

В состав промышленных катализаторов входят в различных сочетаниях соединения почти всех элементов. Большинство катализаторов включают в свой состав несколько элементов. Катализатор ускоряет химические превращения без расхода энергии и практически без расхода самого вещества катализатора, что делает катализ чрезвычайно ценным средством осуществления химических превращений в промышленности. Широкое использование катализа в промышленности началось только в 20 столетии.

**Контактный процесс производства серной кислоты.** Основан на окислении при  $430-500^{\circ}\text{C}$  диоксида серы, получаемого при обжиге колчедана или при жигани серы кислородом воздуха, в присутствии ванадиевых катализаторов, представляющие собой пентаоксид ванадия, нанесенный в смеси с пиросульфатом калия на носители, содержащие кремнезем. Этот процесс, позволяющий получать концентрированную серную кислоту (свыше 140 млн. т) и олеум, сыграл значительную роль в развитии промышленности синтетических красителей.

**Получение азотных соединений и удобрений.** В табл. 5.1 представлена типичная схема получения азотных соединений исходя из атмосферного азота и метана, объединяющая ряд последовательно осуществляемых каталитических реакций.

Природный газ подвергают сероочистки на алюмокобальт-молибденовой катализаторе с получением сероводорода, а затем и серы. Конверсия очищенного метана с водяным паром и с добавлением кислорода или воздуха протекает на никеле, нанесенном на термостойкие носители. В результате этой реакции наряду с водородом образуется в значительных количествах оксид углерода, который на оксидных катализаторах окисляют в две ступени водяным паром до  $\text{CO}_2$  и водорода. Однако присутствие в синтез-газе  $\text{CO}$  резко снижает активность катализаторов синтеза аммиака. Поэтому были разработаны новые никельсодержащие катализаторы,

превращающие остаточное количество СО в безвредный для катализаторов синтеза аммиака метан.

Таблица 5.1-Схема получения азотных соединений

Процесс	Катализатор	Условия проведения процесса
$R_2S + H_2 \rightarrow RH + H_2S$	Алюмокобальт-молибденовый	400-500 <sup>0</sup> С
$CH_4 + H_2O \rightarrow 3 \cdot H_2 + CO$	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900-1000 <sup>0</sup> С
$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	1 ступень-железохромовый	350-500 <sup>0</sup> С
	2 ступень-медно-цинк-хром-алюминиевый	180-290 <sup>0</sup> С
$CO + 3 \cdot H_2 \rightarrow H_2O + CH_4$	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	280-350 <sup>0</sup> С
$N_2 + 3 \cdot H_2 \rightarrow 2 \cdot NH_3$	Fe, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO, CaO, K <sub>2</sub> O	420-500 <sup>0</sup> С, 25-30 МПа
$2 \cdot NH_3 + 5/2 \cdot O_2 \rightarrow 2 \cdot NO + 3 \cdot H_2O$	Одноступенчатый процесс: Rh, Pt, Pd в виде сеток	800-900 <sup>0</sup> С
	Двухступенчатый процесс: 1. Rh, Pt, Pd; 2. Оксиды Fe, Cr, Ti	800-900 <sup>0</sup> С и 0,54-0,76 МПа
$2 \cdot NO + H_2O + 1/2 \cdot O_2 \rightarrow 2 \cdot HNO_3$	Без катализатора	20-40 <sup>0</sup> С, 0,7-0,8 МПа
$NO + CO \rightarrow N_2 + CO_2$	Pd / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700 <sup>0</sup> С

С помощью катализа была решена и задача перехода от аммиака к кислородсодержащим соединениям азота. Окисление аммиака может приводить к различным продуктам в соответствии со следующими реакциями:



Применением специальных катализаторов (металлическая платина и ее сплавы с родием и палладием) удается направить процесс почти количественно в сторону образования NO, в то время как при окислении аммиака без катализатора образуется преимущественно N<sub>2</sub>. Окисление аммиака является примером широко используемого в промышленности избирательного (селективного) катализа.

Применение катализа в нефтеперерабатывающей промышленности привело к подлинной технической революции, что позволило на основе применения катализаторов резко повысить как выход, так и качество получаемых моторных топлив. В настоящее время свыше 80% нефти

перерабатывается с использованием каталитического крекинга, риформинга и других процессов (табл. 5.2). Каталитический крекинг является наиболее высокотоннажным промышленным каталитическим процессом. С его помощью перерабатывается свыше 300 млн. т. нефти в год, что требует ежегодного расхода около 300 тыс. т. катализаторов. Каталитический риформинг используется для переработки более 200 млн.т. нефти в год. Его применение позволило не только увеличить октановое число топлив, но и выработать значительные количества ароматических углеводородов для нужд химической промышленности.

Таблица 5.2-Современные каталитические процессы нефтепереработки

Процесс	Катализатор	Условия проведения процесса
Крекинг	Цеолитсодержащие катализаторы с добавками редкоземельных элементов; Pt, Cr	470-520 <sup>0</sup> С, 0,2-0,3 МПа
Риформинг	Полиметаллические катализаторы: Pt, Re, Ir (Cl, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	470-520 <sup>0</sup> С, 0,8-1,5 МПа
Гидроочистка	Алюмокобальт-молибденовый, алюмоникельмолибденовый, алюмоникель-молибден-силикатный	330-410 <sup>0</sup> С, 3-5 МПа
Гидрокрекинг	Цеолитсодержащие катализаторы с добавками Pt, Pd, Ni, Co и других металлов;	250-470 <sup>0</sup> С, 5-15 МПа
Изомеризация	Pt, Pd (Cl, F)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; цеолиты	90-500 <sup>0</sup> С, 0,5-4МПа

Ценным побочным продуктом каталитического риформинга является водород. Появление дешевого водорода позволило широко использовать каталитическую гидроочистку нефтепродуктов, содержащих серу. 300 млн.т. нефти ежегодно подвергается гидроочистке, что привело к получению значительных количеств серы, ценного сырья для химической промышленности, и существенному уменьшению загрязнения атмосферы выхлопными газами при сжигании моторного топлива.

В последнее время значительное развитие получил процесс гидрокрекинга, при котором одновременно осуществляются реакции крекинга, изомеризации и гидроочистки. Для улучшения качества бензинов служат процессы каталитической изомеризации.

Каталитические методы занимают ведущее положение в нефтепереработке. Благодаря катализу ценность продуктов, получаемых из нефти, удалось повысить в несколько раз. Применение катализа в нефтепереработке открыло пути дешевого получения мономеров и других полупродуктов нефтехимической промышленности. Каталитическими методами производятся практически все мономеры для получения эластомеров, синтетических волокон, различных пластических масс и т.п.

В ближайшее время, несомненно, получит широкое распространение применение твердых катализаторов для сжигания топлива. В настоящее

время топливо сжигается в основном в факельных печах при температуре 1200-1600<sup>0</sup>С с низким коэффициентом использования теплоты. Предложен способ сжигания топлива в каталитическом реакторе с кипящим слоем катализатора с одновременным отводом теплоты для требуемых целей: паровых котлов, аппаратов для подогрева воды, испарения нефтяных фракций в процессах нефтепереработки, для термической обработки, диспергирования и активации твердых материалов, сушки порошковых материалов, для адсорбционно-контактной сушки зерна, сельскохозяйственных продуктов, чувствительных к перегревам, и для других целей. Благодаря присутствию катализатора сжигание топлива осуществляется достаточно полно без избытка воздуха при достаточно низкой температуре: 400-700<sup>0</sup>С, что, практически, исключает образование вредного оксида азота.

Широкой областью применения стало обезвреживание выбросов промышленности и транспорта: решены задачи каталитического сжигания и большинства органических соединений в газовых выбросах промышленных предприятий; селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком в смесях, содержащих кислород:  $4 \cdot \text{NO} + 6 \cdot \text{NH}_3 \rightarrow 5 \cdot \text{N}_2 + 6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; разработаны каталитические очистители (нейтрализаторы), позволяющие почти полностью очищать выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания от оксида углерода и органических веществ и в значительной степени снижать концентрацию оксидов азота.

Катализ является важнейшим методом осуществления в промышленности химических превращений. В настоящее время около 80% всей химической продукции изготавливается каталитическим путем. Среди новых производств доля каталитических процессов превышает 90%. От развития катализа в значительной степени зависит прогресс химической и других отраслей промышленности.

Некоторые общие выводы применения в промышленности каталитических процессов:

1. Катализ позволяет интенсифицировать химические превращения, включая и такие реакции, которые без катализаторов не протекают с заметной скоростью.

2. Катализаторы позволяют направлять химические превращения в сторону образования определенного продукта из ряда возможных.

3. В реакциях, приводящих к образованию высокомолекулярных продуктов, с помощью изменения свойств катализаторов можно регулировать строение получаемого вещества и благодаря этому свойства конечных материалов.

4. Катализ – явление специфическое. Нет веществ, которые обладали бы каталитическими свойствами в общей форме. Для каждой реакции должен использоваться свой особый катализатор.

## 6. Модели идеализированных реакторов.

Математическая модель – это система уравнений, которая устанавливает взаимосвязь между входными и выходными параметрами реактора. Математическая модель реактора должна содержать минимальное количество уравнений при сохранении качественных и количественных характеристик реактора. Математическую модель реактора рассматривают по четырём уровням:

1. Молекулярный уровень. Рассматривается межмолекулярное взаимодействие, определяемое закономерностями химической кинетики, учитываются стехиометрические соотношения и законы равновесия.
2. Уровень малого объёма. Рассматривается зерно катализатора, единичный элемент насадки и т.д. На этом уровне ранее определённые закономерности дополняются законами тепло- и массопереноса.
3. Уровень рабочей зоны реактора. Рабочую зону реактора представляют как совокупность элементов малого объёма, поэтому в математическую модель добавляют описание характера движения потоков реагентов.
4. Уровень реактора, включающего несколько рабочих зон.

Таким образом, математическая модель рабочей зоны реактора или реактора, состоящего из одной рабочей зоны, должна содержать четыре уравнения:

1. Уравнение материального баланса.
2. Уравнение теплового баланса.
3. Кинетическое уравнение (или уравнения, если в реакторе протекает несколько реакций).
4. Уравнение, описывающее гидродинамическую обстановку в реакторе.

Для упрощения математической модели вводят допущения, которые существенно упрощают математический аппарат, при этом не изменяют сущность рассматриваемого объекта. Применительно к химическому реактору, наибольшую сложность представляют уравнения, описывающие гидродинамическую обстановку в реакторе. Поэтому были созданы **модели идеализированных реакторов**, в которых характер движения реагентов ограничивается двумя режимами: полного смешения и идеального вытеснения.

При рассмотрении модели полного смешения устанавливаются следующие допущения:

1. Значения параметра во всех точках реакционного объёма одинаково.
2. Значение параметра на выходе из реактора равно значению параметра в объёме реактора.
3. Изменение значения параметра начального до конечного значения происходит за нулевой промежуток времени. Диапазон изменения параметра определяется объёмом реактора (Рисунок 6.1).

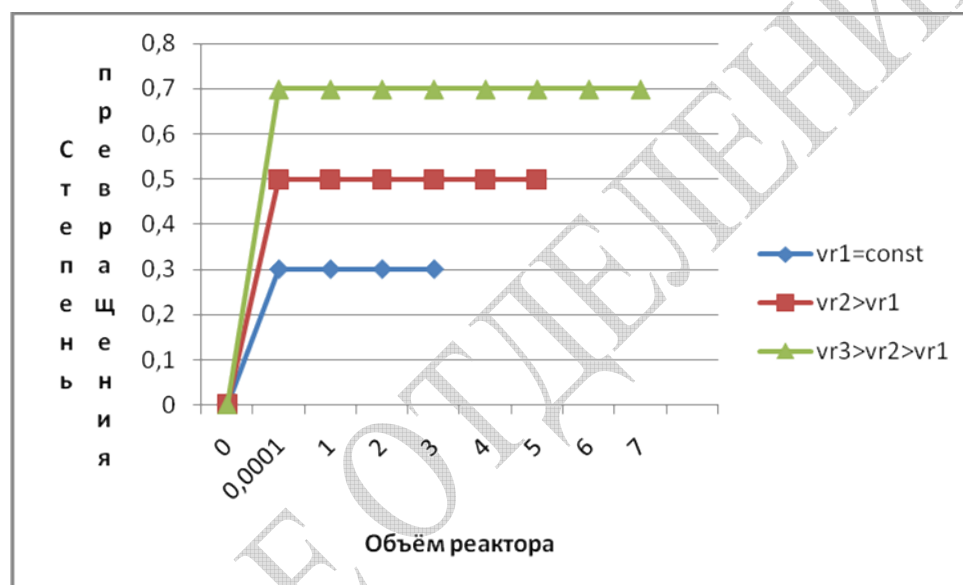


Рисунок 6.1. Изменение степени превращения в РПС при разном объёме реактора.

По модели полного смешения могут рассматриваться как проточные реактора, так и реактора периодического действия.

Модель идеального вытеснения предполагает, что реактор представляет собой вытянутый канал, то есть один из геометрических размеров которого (длина или высота) много больше другого геометрического размера (диаметра):  $L \gg D$  или  $H \gg D$ . Модель идеального вытеснения предполагает «поршневой» режим движения реагентов. То есть поток реагентов можно разбить на  $N$  слоёв бесконечно малой длины, каждый из которых продвигается в направлении от входа в реактор к выходу, выталкивая впереди идущий слой. Таким образом, в модели идеального вытеснения запрещено перемешивание в направлении оси потока, но разрешено радиальное перемешивание. В отличие от модели полного смешения, в реакторе идеального вытеснения (РИВ) изменение всех параметров происходит плавно по длине реактора (Рисунок 6.2). По модели РИВ могут рассматриваться только проточные реактора.

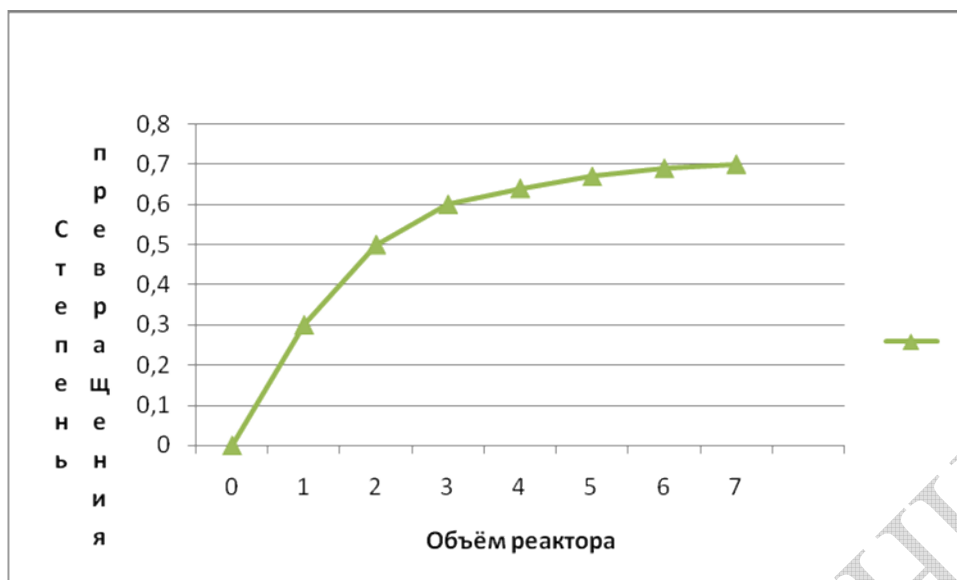


Рисунок 6.2.Изменение степени превращения в РИВ.

Для составления математической модели необходимо выбирать элементарный объём и элементарный промежуток времени.

**Элементарный объём** – это объём, выделяемый внутри реактора, в пределах которого можно пренебречь неравномерностью распределения концентраций и температуры. Элементарный объём неподвижен относительно стенок реактора и бесконечно мал во всех измерениях.

**Элементарный промежуток времени** - это промежуток времени, в течение которого можно пренебречь неравномерность распределения концентраций и температур в границах элементарного объёма.

Если в реакторе протекает модельная реакция



изменение количества вещества А в границах элементарного объёма может происходить по трём причинам:

1. Конвективный перенос, вызванный движением потока со скоростью  $\omega$  за счёт какого-либо внешнего воздействия.
2. Диффузионный перенос, обусловленный неравномерностью распределения вещества А в пространстве. Вследствие выравнивания концентраций происходит изменение количества вещества А в границах элементарного объёма.
3. Расход или образование вещества А в результате химического превращения, пропорциональный скорости реакции.

Таким образом, накопление или убыль вещества в границах элементарного объёма есть сумма трёх слагаемых: конвективной составляющей, диффузионной составляющей и химической реакции. В стационарных условиях накопление или убыль вещества равны нулю.

Согласно уравнению (4.2.3) в стационарных условиях уравнение теплового баланса для элементарного объёма можно представить:

$$dQ_{01} \pm dQ_{x,p} \pm dQ_{т.о} - dQ_{02} \pm dQ_{ф.п} - dQ_{п} = 0 \quad (6.2)$$

Если пренебречь величинами тепловых потерь и теплотой фазовых превращений, можно записать:

$$dQ_{01} \pm dQ_{x,p} \pm dQ_{т.о} - dQ_{02} = 0 \quad (6.3)$$

Следовательно, можно выделить три температурных режима:

1. Изотермический режим, характеризующийся постоянством температуры во всех точках реактора. То есть вся теплота, выделяющаяся или поглощаемая в результате реакции полностью компенсируется за счёт использования теплообменных устройств.

$$dQ_{01} = dQ_{02}, \quad dQ_{x,p} = dQ_{т.о}, \quad T = \text{const} \quad (6.4)$$

2. Адиабатический режим, характеризующийся отсутствием теплообмена с окружающей средой. Вся теплота выделяющаяся (поглощаемая) в результате реакции идёт на разогрев (охлаждение) реакционной смеси.

$$dQ_{01} \pm dQ_{x,p} - dQ_{02} = 0 \quad (6.5)$$

3. Политермический режим (режим с частичной компенсацией теплового эффекта). Тепловой баланс описывается уравнением (6.3).

Таким образом, математическая модель РПС в изотермическом температурном режиме выглядит следующим образом.

$$\tau = ZNA \cdot XA / (U \cdot S) \quad (6.6)$$

где:  $\tau$  - время контакта (с), численно равно отношению объёма реактора и расхода реакционной смеси.

$$\tau = Vr / Vc \quad (6.7)$$

$ZNA$ - мольная доля ключевого компонента в исходной смеси,

$XA$ - степень превращения ключевого компонента,

$S$ - множитель, величина которого определяется размерностью скорости реакции. Если размерность скорости кмоль/(м<sup>3</sup>\*с), то  $S=22,4$ ; если размерность скорости моль/(м<sup>3</sup>\*с), то  $S=22,4 \cdot 10^{-3}$ ; если размерность скорости м<sup>3</sup>/(м<sup>3</sup>\*с), то  $S=1$ .

Окончательно математическая модель в изотермическом температурном режиме выглядит:

$$Vr = Vc \cdot ZNA \cdot XA / (U \cdot S) \quad (6.8)$$

Математическая модель РИВ в изотермическом температурном режиме:

$$\tau := ZNA \cdot \int_0^{XK} \frac{1}{U \cdot S} dXA \quad (6.9)$$

$$Vr := Vc ZNA \cdot \int_0^{XK} \frac{1}{U \cdot S} dXA \quad (6.10)$$



В адиабатическом температурном режиме тепловой баланс реактора независимо от вида идеализированной модели имеет вид

$$T=T_0+L \cdot X_A \quad (6.11)$$

Где:

$T_0$ - температура смеси на входе в реактор,

$L$  – адиабатический коэффициент, максимальное изменение температуры реакционной смеси при полном превращении ключевого компонента.

$$L=ZNA \cdot q / c_p \quad (6.12)$$

Где:

$q$ - удельный тепловой эффект химической реакции.

$c_p$  - средняя изобарная теплоёмкость реакционной смеси при температуре 298 К.

Для модельной реакции (6.1) удельный тепловой эффект рассчитывается:

$$q=-\Delta H^0/a \quad (6.13)$$

$$c_p=c_{p_a} \cdot ZNA+c_{p_b} \cdot ZNB+\dots+c_{p_i} \cdot ZNI \quad (6.14)$$

Тогда математические модели для реакторов в адиабатическом температурном режиме будут выглядеть следующим образом:

Для РПС

$$\tau=ZNA \cdot X_A/(U \cdot S)$$

$$T=T_0+L \cdot X_A \quad (6.15)$$

Для РИВ

$$\tau := ZNA \cdot \int_0^{X_K} \frac{1}{U \cdot S} dX_A$$

$$T=T_0+L \cdot X_A \quad (6.16)$$

### Пример 1

Рассчитать объём реактора полного смешения в изотермическом температурном режиме и производительность по хлору при проведении реакции окисления газообразного хлороводорода кислородом воздуха при следующих исходных данных:

-состав исходной смеси (мольные доли): хлороводород – 0,25, остальное – воздух.

-кинетическое уравнение:

$$U=k_+ \cdot (PHCl/PH_2O) \cdot (PO_2/PCl_2)^{0,75} - k_- \cdot (PCl_2)^{0,75} \cdot PH_2O^{0,5} / PHCl^2$$

-кинетические параметры:  $k_+=982$  моль HCl/(м<sup>3</sup>\*с),

$E_+=19800$  Дж/моль,  $k_-=1,13 \cdot 10^5$  моль HCl/(м<sup>3</sup>\*с),

$E_-=46500$  Дж/моль,

-Давление 0,1 МПа, температура 500 К, степень превращения хлороводорода 0,6, расход исходной газовой смеси 30000 м<sup>3</sup>/ч.

Решение:

Рассчитаем начальную мольную долю кислорода в исходной смеси:

$$ZNO_2=(1-ZNHCl)*0,21 \quad ZNO_2=(1-0,25)*0,21=0,158$$

Рассчитаем мольные доли компонентов реакционной смеси при степени превращения хлороводорода:

$$W=1-0,25*ZNHCl*ХHCl \quad W=1-0,25*0,25*0,6=0,963$$

$$ZHCl=ZNHCl*(1-ХHCl)/W \quad ZHCl=0,25*(1-0,6)/0,969=0,104$$

$$ZO_2=(ZNO_2-0,25*ZNHCl*ХHCl)/W$$

$$ZO_2=(0,158-0,25*0,25*0,6)/0,963=0,125$$

$$ZCl_2=(ZNCl_2+0,5*ZNHCl*ХHCl)/W$$

$$ZCl_2=(0+0,5*0,25*0,6)/0,963=0,078$$

$$ZH_2O=(ZNH_2O+0,5*ZNHCl*ХHCl)/W$$

$$ZH_2O=(0+0,5*0,25*0,6)/0,963=0,078$$

Определим величину скорости процесса при заданных условиях:

$$k_+=982*\exp(-19800/(8,31*500))=8,36 \text{ моль HCl}/(\text{м}^3*\text{с}),$$

$$k_-=1,13*10^5*\exp(-46500/(8,31*500))=1,56 \text{ моль HCl}/(\text{м}^3*\text{с}),$$

При давлении 0,1 МПа (1атм), величины парциальных давлений компонентов численно равны мольным долям соответствующих компонентов.

$$U=8,36*(0,104/0,078)*(0,125/0,078)^{0,75}-1,56*0,078^{0,75}*0,078^{0,5}/0,104^2$$

$$U=9,93 \text{ моль HCl}/(\text{м}^3*\text{с})$$

Объём реактора:

$$Vp=30000/3600*0,25*0,5/(9,93*22,4*10^{-3})=5,62 \text{ м}^3.$$

Производительность по хлору:

$$VCl_2=Vc*(ZCl_2-ZNCl_2)$$

$$VCl_2=30000/3600*(0,078-0)=0,65 \text{ м}^3/\text{с}$$

### Пример 2.

Рассчитать величину адиабатического коэффициента при проведении реакции окисления диоксида серы и температуру реакционной смеси на выходе из реактора, если:

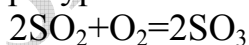
-степень превращения диоксида серы 0,8;

-температура реакционной смеси на входе в реактор 600 К;

-состав исходной смеси (мольные доли): диоксид серы 0,11, кислород 0,09, триоксид серы 0,01, остальное – азот.

**Решение:**

Вычисляем тепловой эффект реакции окисления диоксида серы при температуре 298 К.



$$\Delta H^0=2*\Delta H^0(SO_3)-2*\Delta H^0(SO_2)-\Delta H^0(O_2)$$

$$\Delta H^0=2*(-395,86)-2*(-296,9)-2*0=-197,9 \text{ КДж}$$

Удельный тепловой эффект:

$$q=-\Delta H^0/2$$

$$q=-(-197,9)/2=98,96 \text{ КДж/моль}$$

Средняя изобарная теплоёмкость исходной реакционной смеси при температуре 298 К:

$$cp=cpSO_2*ZNSO_2+cpO_2*ZNO_2+cpSO_3*ZNSO_3+cpN_2*ZNN_2$$

$$c_p = 39,87 \cdot 0,11 + 29,37 \cdot 0,09 + 50,09 \cdot 0,01 + 29,12 \cdot (1 - 0,11 - 0,09 - 0,01)$$

$$c_p = 30,53 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Адиабатический коэффициент

$$L = q \cdot Z_{\text{NSO}_2} / c_p$$

$$L = 98960 \cdot 0,11 / 30,53 = 356,6 \text{ К}$$

Температура реакционной смеси на выходе из реактора:

$$T = T_0 + L \cdot X_{\text{SO}_2}$$

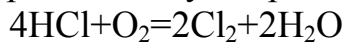
$$T = 600 + 356,6 \cdot 0,8 = 885 \text{ К}$$

### Пример 3.

По исходным данным Примера 1 рассчитать температуру реакционной смеси на входе в реактор.

**Решение:**

Вычисляем тепловой эффект реакции окисления хлороводорода кислородом воздуха при температуре 298 К.



$$\Delta H^0 = 2 \cdot \Delta H^0(\text{Cl}_2) + 2 \cdot \Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) - 4 \cdot \Delta H^0(\text{HCl}) - \Delta H^0(\text{O}_2)$$

$$\Delta H^0 = 2 \cdot 0 + 2 \cdot (-241,81) - 4 \cdot (-92,31) - 1 \cdot 0 = -114,4 \text{ КДж}$$

Удельный тепловой эффект:

$$q = -\Delta H^0 / 4$$

$$q = -(-114,4) / 4 = 28,6 \text{ КДж/моль}$$

Средняя изобарная теплоёмкость исходной реакционной смеси при температуре 298 К:

$$c_p = c_p \text{HCl} \cdot Z_{\text{NHCl}} + c_p \text{O}_2 \cdot Z_{\text{NO}_2} + c_p \text{N}_2 \cdot Z_{\text{NN}_2}$$

При вычислении средней изобарной теплоёмкости слагаемые, соответствующие хлору и водяному пару отсутствуют, так как их мольные доли в исходной смеси равны нулю.

$$c_p = 29,14 \cdot 0,25 + 29,37 \cdot (1 - 0,25) \cdot 0,21 + 29,12 \cdot (1 - 0,25) \cdot 0,79$$

$$c_p = 29,16 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Адиабатический коэффициент

$$L = q \cdot Z_{\text{NHCl}} / c_p$$

$$L = 28600 \cdot 0,25 / 29,16 = 245 \text{ К}$$

Температура реакционной смеси на входе в реактор:

$$T_0 = T - L \cdot X_{\text{HCl}}$$

$$T = 500 - 245 \cdot 0,6 = 353 \text{ К}$$

### Пример 4.

В изотермическом реакторе полного смешения проводят процесс дегидрирования бутана. Построить зависимость объёма реактора, необходимого для достижения степени превращения  $X_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 0,7$  в интервале температур 800-1200, если:

--предэкспоненциальный множитель константы скорости прямой реакции  $k_{0+} = 1,2 \cdot 10^{12}$  моль  $\text{C}_4\text{H}_{10} / (\text{м}^3 \cdot \text{с})$ ,

--энергия активации прямой реакции  $E_+ = 168000$  Дж/моль,

--предэкспоненциальный множитель константы скорости обратной реакции  $k_{0-} = 5 \cdot 10^4$  моль  $\text{C}_4\text{H}_{10} / (\text{м}^3 \cdot \text{с})$ ,

-энергия активации обратной реакции  $E_{-}=42000$  дж/моль,

-кинетическое уравнение:

$$U=k_{+} * P_{C_4H_{10}} / (P_{C_4H_8})^{0,5} - k_{-} * P_{C_4H_8}^{0,5} * P_{H_2} \quad \text{моль } C_4H_{10} / (м^3 * с),$$

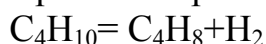
-состав исходной смеси (мольные доли): бутан – 0,25, остальное – азот.

-давление 0,1 МПа,

-расход смеси (два значения): 20000 м<sup>3</sup>/ч и 30000 м<sup>3</sup>/ч.

**Решение:**

Уравнение реакции дегидрирования бутана:



Рассчитываем мольные доли компонентов реакционной смеси при  $X_{C_4H_{10}}=0,7$ .

$$W=1+Z_{N_2} * X_{C_4H_{10}} \quad W=1+0,25 * 0,7=1,175$$

$$Z_{C_4H_{10}}=Z_{N_2} * (1 - X_{C_4H_{10}}) / W \quad Z_{C_4H_{10}}=0,25 * (1 - 0,7) / 1,175=0,064$$

$$Z_{C_4H_8}=Z_{N_2} * X_{C_4H_{10}} / W \quad Z_{C_4H_8}=0,25 * 0,7 / 1,175=0,149$$

$$Z_{H_2}=Z_{N_2} * X_{C_4H_{10}} / W \quad Z_{H_2}=0,25 * 0,7 / 1,175=0,149$$

При расчёте мольных долей бутана и водорода из уравнений исключены начальные мольные доли этих компонентов, так как они отсутствуют в исходной реакционной смеси.

Давление в системе 0,1 МПа (1 атм), поэтому парциальные давления компонентов численно равны мольным долям соответствующих компонентов.

Результаты расчета скорости процесса при  $X_{C_4H_{10}}=0,7$  и давлении 0,1 МПа представлены в таблице.

Величины констант скоростей реакции дегидрирования бутана рассчитаны в **Примере 4 (Раздел 4.4)**. Результаты расчета скорости процесса при  $X_{C_4H_{10}}=0,7$  и давлении 0,1 МПа представлены в таблице.

T, K	800	850	900	950	1000	1050	1100
$k_{+}$	12,7	56,2	211	683	1992	5216	12514
$k_{-}$	90,2	131	182	245	319	406	505
U	-3,09	1,78	24,5	99,2	312	841	2046

Расчёты показывают, что при заданных условиях ведения процесса интерес представляет диапазон температур 850-1200 К, так как в интервале 800-850 К скорость меняет знак с «-» на «+».

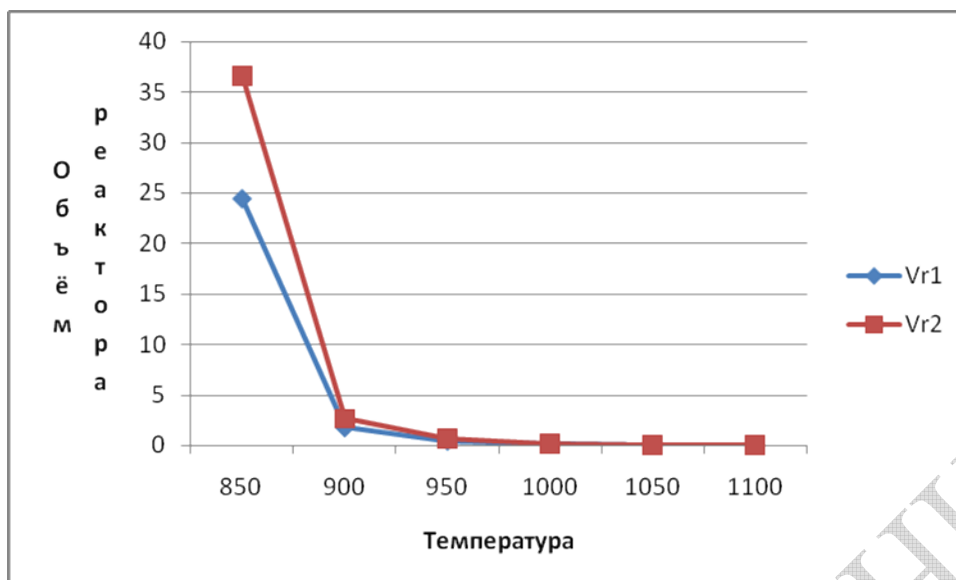
Объём реактора при расходе смеси 30000 м<sup>3</sup>/ч и температуре 850:

$$V_p = 30000 / 3600 * 0,25 * 0,7 / (1,78 * 22,4 * 10^{-3}) = 36,6 \text{ м}^3$$

Результаты расчётов представлены в таблице и на рисунке:

T, K	850	900	950	1000	1050	1100
Vr1	24,4	1,77	0,44	0,14	0,06	0,02
Vr2	36,6	2,65	0,66	0,21	0,08	0,03

Vr1 и Vr2 – объём реактора при расходе смеси 20000 и 30000 м<sup>3</sup>/ч соответственно.



### Пример 5.

По исходным данным Примера 4 построить зависимость объёма реактора от температуры смеси на входе в реактор, если требуемая степень превращения бутана  $X_{C_4H_{10}}=0,6$ . Диапазон изменения температуры смеси на входе в реактор 1200-1500 К.

#### Решение:

По уравнению адиабаты рассчитаем температуру реакционной смеси на выходе из реактора.

$$T = T_0 + L \cdot X_{C_4H_{10}}$$

$$\Delta H^0 = \Delta H^0(C_4H_8) + \Delta H^0(H_2) - \Delta H^0(C_4H_{10})$$

$$\Delta H^0 = -0,13 + 0 - (-126,15) = 126,02 \text{ КДж}$$

$$q = -\Delta H^0/a \quad q = -126,02/1 = -126,02 \text{ КДж/моль}$$

$$c_p = c_p C_4H_{10} \cdot ZN_{C_4H_{10}} + c_p N_2 \cdot ZN_{N_2}$$

$$c_p = 97,45 \cdot 0,25 + 29,12 \cdot (1 - 0,25) = 46,2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$L = -126020 \cdot 0,25 / 46,2 = -682 \text{ К}$$

Результаты расчёта представлены в таблице:

T0	T	U	Vr1	Vr2
1200	791	-3,7		
1250	841	-4,4		
1300	891	-3		
1350	941	8	4,65	6,97
1400	991	38	0,98	1,47
1450	1041	120	0,31	0,46
1500	1091	315	0,12	0,18

Достижение  $X_{C_4H_{10}}=0,6$  при температуре смеси на входе в реактор меньше 1350 К невозможна, так при ниже указанной температуры равновесная степень превращения бутана меньше, чем 0,6.

## 7. Химико-технологические системы (ХТС).

Реальное химическое производство представляет собой совокупность большого числа взаимосвязанных технологических аппаратов, предназначенных для переработки сырья в продукты потребления и средства производства. Это сложный комплекс, в котором во многих случаях оптимальные параметры работы аппаратов не совпадают между собой.

### 7.1. Структура и описание ХТС.

Химическое производство состоит из десятков и сотен разнородных аппаратов и устройств, связанных между собой разнообразными потоками. Представив химическое производство как химико-технологическую систему (ХТС), проведем дальнейшую систематизацию частей производства (подсистем), представленных в структуре ХТС.

Функциональные подсистемы обеспечивают выполнение функций производства и его функционирования в целом.

Технологическая подсистема - часть производства, где осуществляется собственно переработка сырья в продукты, химико-технологический процесс.

Энергетическая подсистема - часть производства, служащая для обеспечения энергией химико-технологического процесса. В зависимости от вида энергии; тепловая, силовая, электрическая - может быть представлена соответствующая подсистема.

Подсистема управления - часть производства для получения информации о его функционировании и для управления им. Обычно это - автоматизированная система управления технологическим процессом (АСУТП).

Совокупность функциональных подсистем образует состав ХТС.

Масштабные подсистемы выполняют определенные функции в последовательности процессов переработки сырья в продукты как отдельные части химико-технологического процесса. Масштабные подсистемы ХТС также можно систематизировать в виде их иерархической последовательности - иерархической структуры ХТС: химическое производство; отделения химического производства; узлы и агрегаты и единичные аппараты.

В структуре ХТС минимальный элемент - отдельный аппарат (реактор, абсорбер, ректификационная колонна, насос и прочее). Это - низший масштабный уровень I.

Несколько аппаратов, выполняющих вместе какое-то преобразование потока - элементы подсистемы II масштабного уровня (реакционный узел, система разделения многокомпонентной смеси и т. д.). Совокупность подсистем второго уровня образуют подсистему III уровня (отделения или участки производства, например в производстве серной кислоты - отделения обжига серосодержащего сырья, очистки и осушки сернистого газа, контактное, абсорбционное, очистки отходящих газов). К этим же подсистемам могут

относиться водоподготовка, регенерация отработанных вспомогательных материалов, утилизация отходов. Совокупность отделений, участков образует ХТС производства в целом.

## 7.2. Синтез и анализ ХТС

Классификация элементов ХТС проводится по их назначению.

Механические и гидромеханические элементы производят изменение формы и размера материала и перемещение, объединение и разделение потоков. Эти операции осуществляются дробилками, грануляторами, смесителями, сепараторами, фильтрами, циклонами, компрессорами, насосами.

Теплообменные элементы изменяют температуру потока, его теплосодержание, переводят вещества в другое фазовое состояние. Эти операции осуществляют в теплообменниках, испарителях, конденсаторах, сублиматорах.

Массообменные элементы осуществляют межфазный перенос компонентов, изменение компонентного состава потоков без появления новых веществ. Эти операции проводят в дистилляторах, абсорберах, адсорберах, ректификационных колоннах, экстракторах, кристаллизаторах, сушилках.

Реакционные элементы осуществляют химические превращения, кардинально меняют компонентный состав потоков и материалов. Эти процессы происходят в химических реакторах.

Энергетические элементы осуществляют преобразование энергии и получение энергоносителей. К ним относят турбины, генераторы, приводы для выработки механической энергии, котлы-утилизаторы для выработки энергетического пара.

Элементы контроля и управления позволяют измерить параметры состояния потоков, контролировать состояние аппаратов и машин, а также управлять процессами, меняя условия их протекания. К ним относятся датчики (температуры, давления, расхода, состава и т.д.), исполнительные механизмы (вентили, задвижки, выключатели и т.д.), а также приборы для выработки и преобразования сигналов, информационные и вычислительные устройства. Как правило, это устройства сигнализации, системы автоматического регулирования, автоматическая система управления химико-технологическим процессом.

В каждом из перечисленных элементов могут протекать разнообразные процессы и в каждый из них могут входить как составные части различные по назначению устройства. В реакционный узел кроме реактора входят теплообменные аппараты и гидромеханические устройства (смесители, распределители потоков). Классифицировать такой агрегат можно по его основному назначению - реакционный элемент технологической подсистемы, но в энергетической подсистеме возможна утилизация теплоты реакции для подогрева воды в общей системе выработки энергетического пара. Тогда в

энергетической подсистеме реакционный узел будет теплообменным элементом, источник тепла которого - результат химической реакции (сравните; в огневом подогревателе тоже протекает химическая реакция горение, или окисление, топлива).

В зависимости от изучаемой подсистемы один и тот же элемент может иметь разное назначение. Котел-утилизатор охлаждает поток в технологической подсистеме, он - теплообменный элемент. В энергетической подсистеме котел-утилизатор вырабатывает пар и потому он - энергетический элемент.

Возможно совмещение элементов по их назначению в одном устройстве, например реактор-ректификатор: в нем одновременно происходит и химическое превращение, и компонентное разделение смеси (массообменный элемент).

Потоки между аппаратами (связи между элементами) классифицируют по их содержанию. Материальные потоки переносят вещества и материалы по трубопроводам различного назначения, транспортерами и другими механическими устройствами.

Энергетические потоки переносят энергию в любом ее проявлении - тепловую, механическую, электрическую, топливо. Тепловая энергия и топливо для энергетических элементов передаются обычно по трубопроводам (пар, горячие потоки, горючие газы и жидкости), механическая энергия - также по трубопроводам (в виде газов под давлением) или через вал двигателей и другие элементы привода. Провода, силовые кабели передают электрическую энергию.

Информационные потоки используются в системах контроля и управления процессами и производством. Используются электрические провода и тонкие, капиллярные, трубки в пневматических системах.

Структура связей. Последовательность прохождения потоков через элементы ХТС определяет структуру связей и обеспечивает необходимые условия работы элементов системы.

Последовательная связь: поток проходит аппараты поочередно. Применение: последовательная переработка сырья в разных операциях, более полная переработка сырья последовательными воздействиями на него, управление процессом путем необходимого управляющего воздействия на каждый элемент.

Разветвленная связь: после некоторой операции поток разветвляется и далее отдельные потоки перерабатываются различными способами. Используется для получения разных продуктов.

Параллельная связь: поток разветвляется, отдельные части его проходят через разные аппараты, после чего потоки объединяются. Если мощность некоторых аппаратов ограничена, то устанавливают несколько аппаратов параллельно, обеспечивая суммарную производительность всей системы. Другое применение такой связи - использование периодических стадий в непрерывном процессе. В этом случае поочередно работает один из



параллельных аппаратов. После завершения рабочего цикла одного аппарата поток переключают на другой аппарат, а отключенный подготавливают к очередному рабочему циклу. Так включены адсорберы с коротким сроком службы сорбента. Пока в одном из них происходит поглощение, в другом сорбент регенерируют. Еще одно назначение параллельной схемы - резервирование на случай выхода из строя одного из аппаратов, когда такое нарушение может привести к резкому ухудшению работы всей системы и даже к аварийному состоянию.

Обводная связь, или байпас: часть потока, не поступая в аппарат, "обходит" его. Такая схема используется в основном для управления процессом. Например, в процессе эксплуатации теплообменника условия передачи теплоты в нем меняются (загрязнения поверхности, изменение нагрузки). Поддерживают необходимые температуры потоков байпасированием их мимо теплообменника.

Обратная связь, или рецикл: часть потока после одного из аппаратов возвращается в предыдущий. Если выходящий из аппарата поток разветвляется, и одна его часть образует обратную связь, то такая связь образует полный рецикл - составы выходящего потока, и рециклирующего одинаковы. Такую схему используют для управления процессом, создания благоприятных условий для его протекания. В цепных реакциях скорость превращения возрастает по мере накопления промежуточных активных радикалов. Если на вход реактора вернуть часть выходного потока, содержащего активные радикалы, то превращение будет интенсивным с самого начала.

### 7.3. Сырьевая и энергетические подсистемы ХТС.

Сырьем называют природные материалы, используемые в производстве промышленных продуктов. Сырье – один из основных элементов технологического процесса, который определяет в значительной степени экономичность процесса, технику производства и качество продукта. Для химической промышленности характерны высокие материалоемкость и расход сырья; затраты на сырье оставляют 60-70% себестоимости продукции.

Сырье классифицируют по различным признакам:

- 1) по происхождению – минеральное, растительное и животное;
- 2) по агрегатному состоянию – твердое, жидкое (нефть, рассолы) и газообразное (воздух, природный газ);
- 3) по составу – органическое и неорганическое.

Минеральное сырье делится на рудное, нерудное и горючее.

Современная химическая промышленность является крупным потребителем топлива и электроэнергии; она широко использует тепловую, электрическую и механическую энергии. Структура потребления энергии характеризуется следующими данными (в %): тепловая – 48; электрическая – 44; топливо прямого назначения – 8.

Основными видами энергетических ресурсов в современных условиях являются горючие ископаемые (уголь, нефть, природный газ, торф, сланцы) и

продукты их переработки; энергия воды (гидроэнергия); биомасса (древесина и другое растительное сырье); атомная энергия. Частично используется энергия ветра, а также морских приливов и отливов.

#### 7.4. Промышленные химические реакторы

Одним из основных элементов любой химико-технологической системы является химический реактор, в котором осуществляются химические процессы, сочетающие реакции с массо- и теплопереносом. Типичные реакторы – промышленные печи; контактные аппараты; реакторы с механическим, пневматическим и струйным перемешиванием, варочные котлы, гидраторы и т.д.

Все аппараты, расположенные до реактора, предназначены для подготовки сырья к химической переработке; все то, что находится после реактора, необходимо для разделения получающихся в реакторе продуктов. От правильности выбора реактора и его совершенства зависит эффективность всего технологического процесса.

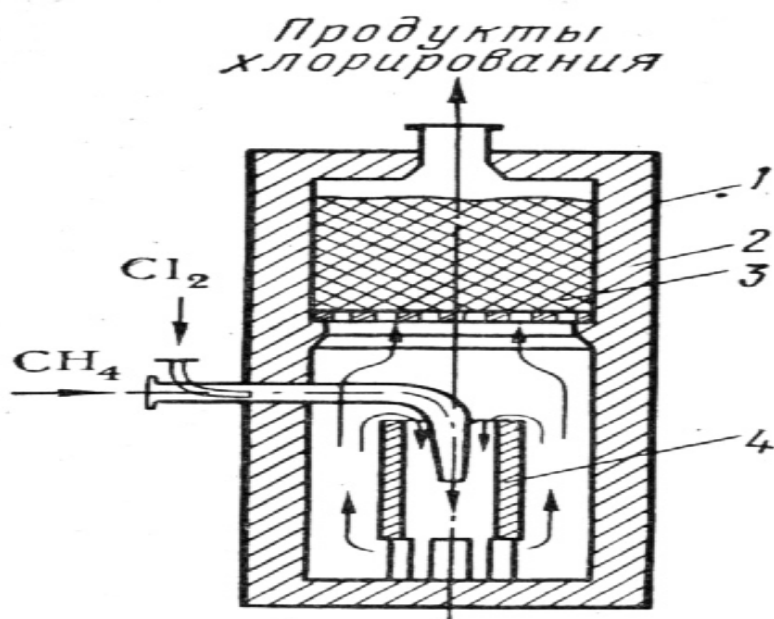
Основные требования к промышленным реакторам.

1. Максимальная производительность и интенсивность работы.
2. Высокий выход продукта и наибольшая селективность.
3. Минимальные энергетические затраты на перемешивание и транспортировку материалов через реактор, а также наилучшее использование теплоты экзотермических реакций или теплоты, подводимой в реактор для нагрева реагирующих веществ до оптимальной температуры.
4. Легкая управляемость и безопасность работы.
5. Низкая стоимость изготовления реактора и ремонта его.
6. Устойчивость работы реактора при значительных изменениях основных параметрах режима ( $C$ ,  $T$ ,  $P$ ,  $\omega$ ).

Гомогенные процессы в газовой фазе широко используются в технологии органических веществ и горении газообразного (парообразного) топлива. Для осуществления этих процессов органическое вещество испаряется и затем его пары обрабатываются тем или иным газообразным компонентом: хлором, диоксидом серы, кислородом (воздухом), оксидами азота и т.п. Хлорирование углеводородов или их производных осуществляется для получения органических растворителей, ядохимикатов и разнообразных продуктов органического синтеза.

Хлорирование протекает по цепному механизму. Зарождение цепи, т.е. появление радикалов происходит вследствие иницирующего действия некоторых высокоактивных веществ или света, радиационных излучений, высокой температуры и т.п. В зависимости от применяемых средств иницирования различают следующие методы хлорирования: термическое, фотохимическое и каталитическое. Первые два метода – гомогенные.

Хлорирование осуществляют в специальном реакторе камерного типа (рис.), стальной корпус которого футерован шамотным кирпичом. В верхней части имеется насадка в виде фарфоровых колец. После предварительного разогрева аппарата сжиганием горючего газа (смеси метана с воздухом), в результате чего футеровка и насадка аккумулируют теплоту, по керамической трубе подается исходная газовая смесь, которая также заранее подогревается до 120-250<sup>0</sup>С. Продукты реакции отводятся из верхней части аппарата и направляются на разделение.



Аппарат для хлорирования метана:  
 1 — стальной кожух; 2 — шамотная футеровка; 3 — насадка (фарфоровые кольца); 4 — внутренний керамический цилиндр

Рис. 7.4.1. Реактор для гомогенных процессов

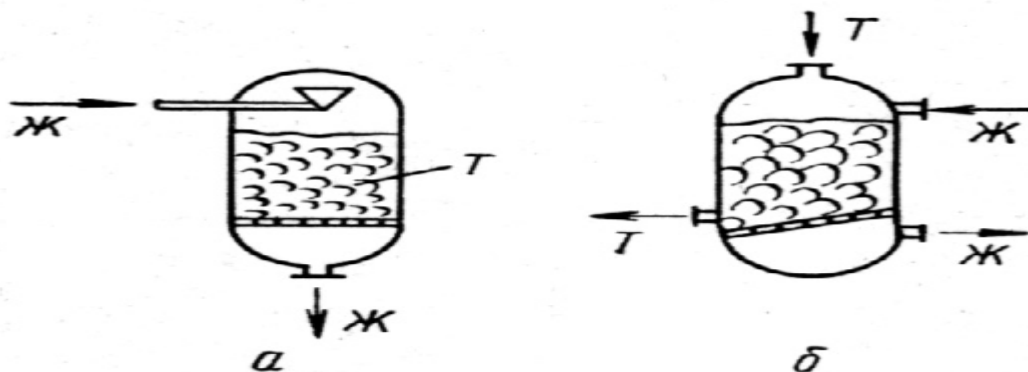


Рис. 7.4.2-Реактор с фильтрующим слоем твердого реагента

Реакторы для процессов в системе жидкость-твердое (Ж-Т) представляют собой типовую аппаратуру, в которой проводят физические

процессы (растворение, экстрагирование, кристаллизацию) и химические процессы. Большинство химических процессов Ж-Т идет в диффузионной области, поэтому в реакторах используют разнообразные приемы развития межфазной поверхности и повышают относительную скорость перемешивания обеих фаз.

В реакторах (рис. 7.4.2) целесообразно проводить адсорбцию, ионообмен, выщелачивание спеков. Характеристика реакторов: малая интенсивность и энергозатраты, простота устройства, хорошая управляемость и устойчивость в работе. Одиночный реактор работает периодически, в режиме идеального вытеснения по жидкой фазе; батарея - непрерывно; возможность достижения высокой селективности.

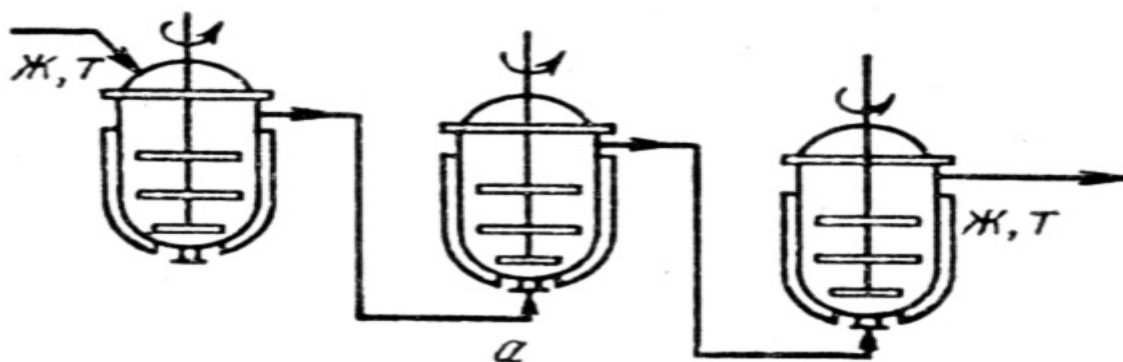


Рис. 7.4.3. Каскад реакторов с механическими мешалками

В каскаде реакторов (рис. 7.4.3) проводят растворение, экстрагирование, выщелачивание, полимеризацию. Характеристика каскада реакторов: высокая интенсивность, большие энергозатраты, хорошая управляемость, но недостаточная надежность в работе; трудность замены частей. Реакторы каскада работают в режиме полного смешения.

Реактор (рис. 7.4.4) используют при разложении твердого реагента жидкостью, например, получение ацетилена из карбида кальция. Реактор работает в режиме идеального вытеснения. Характеристика реактора: малая интенсивность, сложность устройства и трудность замены частей, дороговизна эксплуатации.

Для газовых гомогенных процессов применяются в основном камерные (рис.7.4.5) и трубчатые реакторы. Для смешения газов используют сравнительно простые устройства: сопло; эжектор; центробежный, лабиринтный, каскадный смеситель и др. Камерный реактор по режиму работы близок к полному смешению и изотермическому типу.

Реакторы гетерогенного катализа, в котором реагируют газы на твердых катализаторах, весьма разнообразны. Реакторы должны работать непрерывно, обладать высокой интенсивностью, обеспечивать режим процесса, близкий к оптимальному (оптимальную температуру, соотношение исходных реагентов), должны иметь минимальное гидравлическое сопротивление, простую конструкцию и легко обслуживаться.

Классификация каталитических реакторов по фазовому признаку определяет конструкцию реактора. Гетерогенно-каталитические процессы могут происходить в газовой и жидкой фазах с твердым и жидким катализатором. По температурному режиму реакторы подразделяют на адиабатические, изотермические и политермические

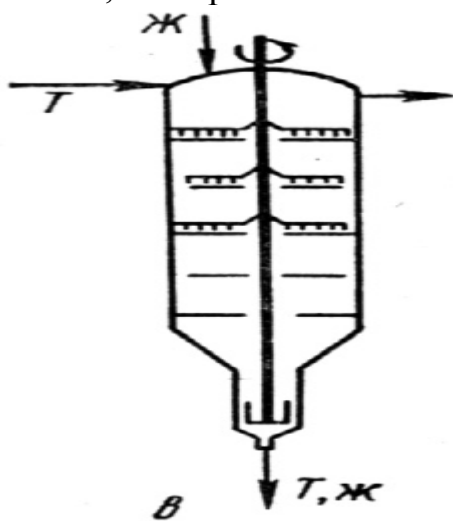


Рис. 7.4.4-Реактор с перемешиванием на полках

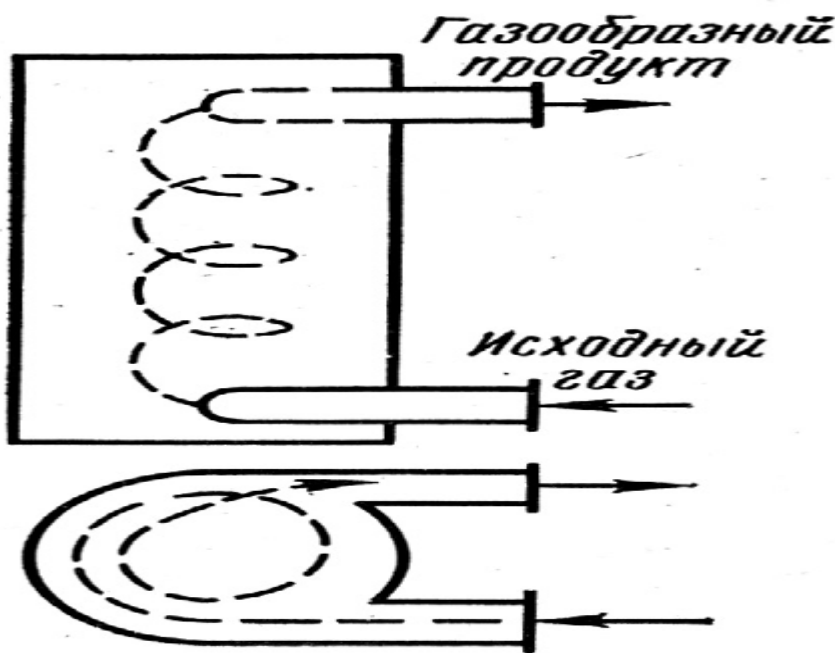
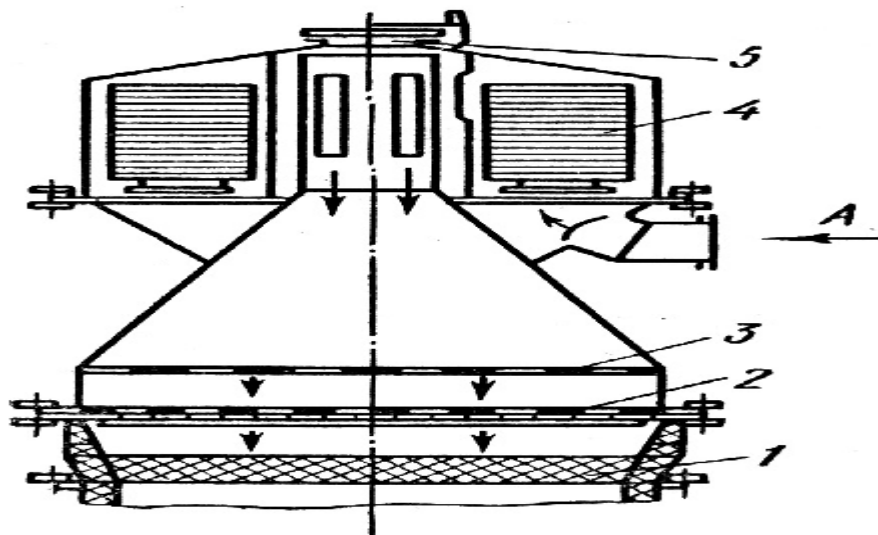


Рис. 7.4.5-Камерный реактор с центробежным перемешиванием газовой смеси

По степени перемешивания исходных веществ с продуктами реакции различают режимы идеального вытеснения и полного смешения. По гидродинамическому режиму взаимодействия зернистого твердого

катализатора с потоком газа каталитические реакторы делят на следующие группы:

- 1) с неподвижным (фильтрующим) слоем катализатора;
- 2) со взвешенным (кипящим) слоем катализатора;
- 3) с непрерывно движущимся катализатором по всей высоте реакционного объема;
- 4) реакторы поверхностного контакта (рис. 7.4.6).



**Контактный аппарат  
поверхностного контакта  
с катализатором в виде  
сеток:**

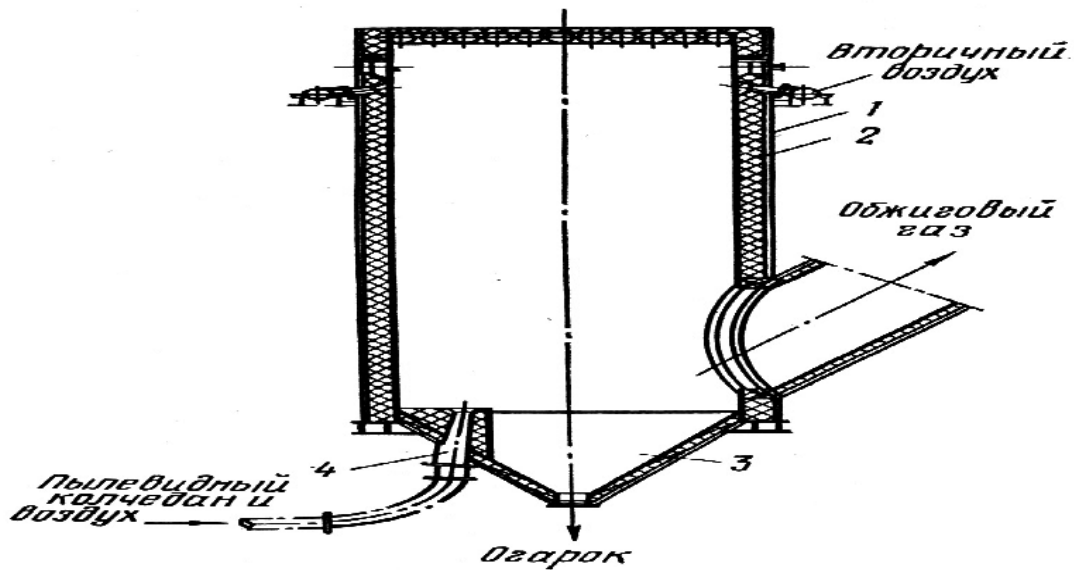
*1 — кольца Рашига; 2 — сетка из катализатора; 3 — распределительная решетка; 4 — картонный фильтр; 5 — предохранительный клапан; А — вход газа в аппарат*

Рис. 7.4.6 – Каталитический реактор окисления аммиака

Такие реакторы используются для проведения быстрых экзотермических реакций на высокоактивных катализаторах (сетки из сплава платины, палладия и родия для окисления аммиака; серебряные сетки для синтеза ацетона из изопропилового спирта), обеспечивающих выход, близкий к теоретическому. Характеристика реакторов: просты по устройству и высокопроизводительны; подогрев газа осуществляется в самом аппарате за счет теплоты излучения раскаленных сеток; время соприкосновения газа с поверхностью сеток составляет тысячные доли секунды.

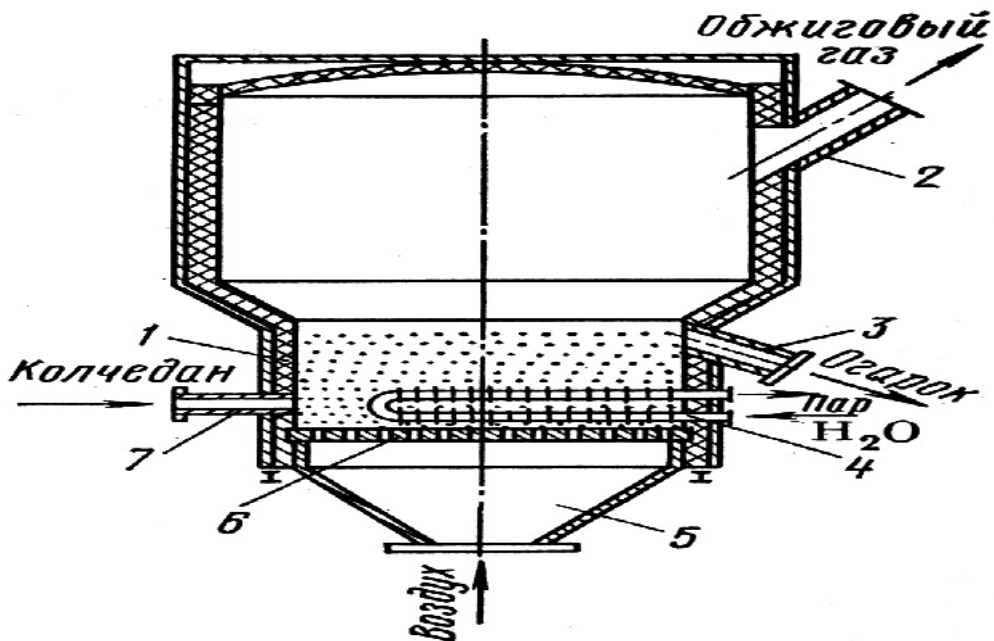
Большинство некаталитических процессов в системе газ-твердое (Г-Т) основано на химических реакциях, осложненных возгонкой, пиролизом, диссоциацией, кальцинацией, и протекает при высоких температурах. Химические реакторы для осуществления таких процессов называют печами, которые подразделяются на топливные, электрические, прямого и косвенного нагрева; плавильные и обжиговые, сушила; шахтные и полочные; с распылением твердого материала (рис. 7.4.7) и кипящим слоем (рис. 7.4.8). Печи пылевидного обжига (рис. 7.4.7) используются для обжига колчедана,

концентратов, руд цветных металлов, сушки материалов. Характеристика реакторов: простота устройства, высокая интенсивность, гидродинамический режим близок к полному смешению по обеим фазам.



Печь пылевидного обжига:  
 1 — кожух; 2 — футеровка; 3 — бункер; 4 — форсунка

Рис. 7.4.7-Печь обжига с распылением твердого материала



Печь для обжига в кипящем (взвешенном) слое:  
 1 — камера горения; 2 — газоход для отвода обжигового газа; 3 — патрубок для выхода огарка; 4 — холодильник (секция парового котла); 5 — бункер; 6 — решетка; 7 — шнек для подачи обжигаемого твердого материала

Рис. 7.4.8-Печь кипящего слоя

Печь кипящего слоя (рис. 7.4.8) работает в режиме, близком к полному смешению в интервале линейных скоростей, определяемых полидисперсностью обжигаемого материала, начиная со скорости, при которой взвешиваются наиболее крупные частицы, и кончая скоростью, при которой из печи уносятся наиболее мелкие.

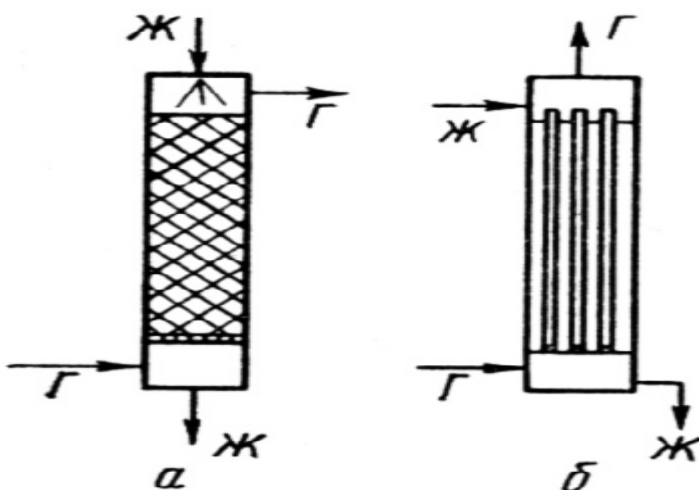


Рис. 7.4.9 – Колонные реакторы с пленочным режимом абсорбции: а) с насадкой; б) трубчатые или с листовой насадкой

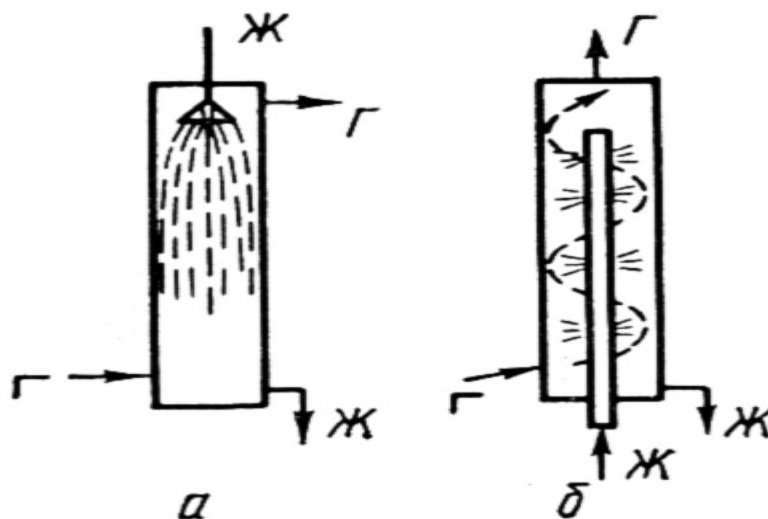


Рис. 7.4.10 – Колонные реакторы с разбрызгиванием жидкости: а) полая колонна; б) циклонный скруббер

Процессы, основанные на взаимодействии газообразных и жидких реагентов, широко используются в химической и смешанных с ней отраслях промышленности. К таким процессам относятся абсорбция и десорбция



газов, испарение жидкостей, перегонка жидких смесей (дистилляция и ректификация), пиролиз жидкостей с испарением продуктов пиролиза, ассоциация газовых молекул с образованием жидкостей, полимеризация в газовой фазе с образованием жидких полимеров и т.п.

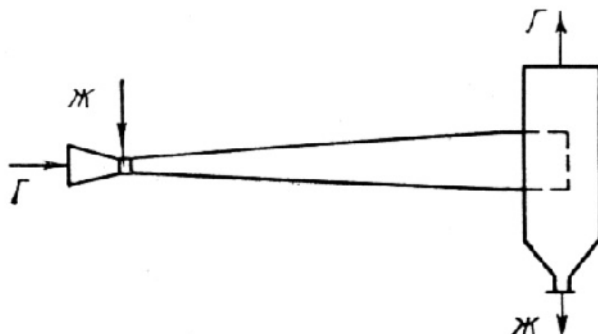


Рис. 7.4.11 – Реакторы с распылением жидкости

В колонных реакторах (рис. 7.4.9-7.4.10) проводят абсорбцию и десорбцию, очистку газов от аэрозолей. Характеристика реакторов с пленочным режимом: малая интенсивность, небольшие энергозатраты по газу, значительные – по жидкости, простота устройства, надежность в работе, хорошая управляемость и устойчивость режима идеального вытеснения. Характеристика реакторов с разбрызгиванием жидкости: малая интенсивность, значительные энергозатраты на разбрызгивание жидкости, малое гидравлическое сопротивление, недостаточная устойчивость режима идеального вытеснения. Характеристика реакторов с распылением жидкости (рис. 7.4.11): высокие интенсивность, энергозатраты и гидравлическое сопротивление; трудность регулирования режима полного смешения.

## 8. Важнейшие промышленные химические производства

### 8.1. Конверсия природного газа.

Конверсия природного газа в настоящее время является основным методом получения водорода и синтез-газа (смеси  $H_2$  и  $CO$ ). В зависимости от используемого окислителя и аппаратурного оформления различают высокотемпературную кислородную конверсию, каталитическую парокислородную конверсию в шахтных печах и каталитическую пароуглекислотную конверсию в трубчатых печах. Окисление метана протекает по следующим основным интегральным реакциям:



В зависимости от последующего применения принципиальные схемы конверсии природного газа могут различаться. Независимо от этого на первом этапе природный газ подвергают компремированию до 2-4 МПа и направляют в отделение сероочистки. Природный газ содержит существенное количество серосодержащих соединений, среди которых можно выделить  $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $COS$ ,  $CH_3SH$ ,  $C_2H_5SH$  и другие. Для достижения допустимого уровня содержания соединений серы ( $1\text{мг/м}^3$ ) применяют двухступенчатую очистку.

На первой стадии сераорганические соединения гидрируют с использованием алюмокобальтмолибденового или алюмоникельмолибденового катализатора при температуре  $350-400^\circ\text{C}$  и давлении 2-4 МПа. Реакции гидрирования при указанных условиях практически необратимы, в результате образуются предельные и непредельные углеводороды, монооксид углерода и сероводород. На второй ступени очистку от сероводорода производят поглотителем на основе оксида цинка (ГИАП-10) при температуре  $390-410^\circ\text{C}$ .

Равновесный состав конвертированного газа зависит также от температуры и давления исходной смеси. Конверсия углеводородов идет с увеличением объема и с поглощением теплоты. Согласно принципу Ле-Шателье, химическое равновесие реакций (8.1.1.-8.1.3) смещается в сторону образования продуктов при повышении температуры и уменьшении давления.

Однако проведение каталитической конверсии метана под давлением 2-3 МПа значительно экономичнее, так как промышленный синтез аммиака и метанола, а также ряда других продуктов, в которых используют водород,

смесь водорода с азотом или монооксидом углерода, осуществляется при высоком давлении. В этом случае резко снижается расход энергии на сжатие конвертированного газа, из-за возможности использования естественного давления транспортируемого природного газа, улучшаются технико-экономические показатели производства аммиака и метанола, уменьшаются капитальные затраты на строительство установок. Кроме того, повышение давления приводит к уменьшению объемов газа и, соответственно аппаратуры и газопроводов, что позволяет создавать агрегаты большой мощности при сравнительно небольших габаритах аппаратуры.

С повышением температуры степень превращения метана возрастает. Так при давлении 1 ат, отношении  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$  и температурах 527, 627, 727 и 827 °С степень превращения  $\text{CH}_4$  в случае равновесия достигает соответственно 40,9; 73,4; 95,8 и 99,6

Согласно расчетам, практически полное превращение метана происходит при 800 °С, если объемное соотношение пар : газ составляет не менее 2 : 1. Однако в отсутствие катализатора скорость реакции взаимодействия метана с водяным паром очень мала и поэтому термодинамическое равновесие в области температур 700-1050 °С не достигается.

Для достижения при температуре 800-830 °С практически полного превращения метана (остаточное содержание метана около 1 %(об.)) отношение  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$  в исходной смеси должно составлять приблизительно 1 : 2 при давлении близком к атмосферному; 1 : 4 при давлении 10 ат, 1 : 6 при 20 ат и 1 : 8 при 30 ат.

Конверсию природного газа водяным паром проводят при давлении 2МПа и соотношении исходных реагентов  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$ . В этом случае остаточное содержание метана составляет 8-10%( объёмных). Для достижения остаточного содержания метана на уровне 0,5%(объёмных), конверсию ведут в две стадии: паровоздушная конверсия под давлением и паровоздушная конверсия с использованием кислорода воздуха. В качестве катализаторов конверсии природного газа используют никелевые катализаторы на оксиде алюминия, выпускаемые промышленностью в виде таблетированных или экструдированных колец Рашига. Эти катализаторы должны быть высокоактивными, стабильными, термостойкими и механически прочными. Срок службы лучших современных никелевых катализаторов составляет не менее 3 лет.

Применяются два основных способа приготовления катализаторов. По первому, соединения никеля и промоторов смешивают с порошкообразным носителем. Для смешивания окислов нескольких металлов используют соосаждение их в виде гидратов, окислов, карбонатов. Образующаяся при этом однородная масса формируется либо в мокром виде – экструзией, либо

в полусухом и сухом состоянии – таблетированием. Катализаторы выпускают, в основном, в форме цилиндрические таблеток или колец диаметром и высотой 8-20 мм. По второму способу каталитические веществ наносят на сформованный и прокаленный инертный носитель путем пропитывания его раствором солей никеля и промоторов. Готовый катализатор, независимо от способа приготовления, прокаливают при 400-450 °С для перевода солей никеля и промоторов в форму оксидов и для спекания порошка. Восстановление катализаторов проводят непосредственно в реакционном аппарате. Содержание никеля в различных катализаторах составляет 4-30 масс.%

Таблица 8.1.1. Промышленные катализаторы паровой конверсии метана.

№	Фирма производи- -тель	Марка катали- затора	Характеристики катализатора
	2	3	4
1	SUD- СHEMIE (Зюд- Хими), Германия	G-90 В Керами- ческий тип	Режим работы-первичный рифтор-минг углеводородов. Химический состав, масс.% : никель- 11,0; оксид алюминия- 80,0; оксид кальция- 8,2; натрий- менее 0,02; оксид кремния- менее 0,02. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> представлен в форме - окись Al Форма: кольца Рашига Насыпная плотность, кг/дм <sup>3</sup> : 0,9 Прочность бокового раздавливания, кг: средняя- 80,0 Температура плавления, °С : выше 1500.
2	SUD- СHEMIE (Зюд- Хими), Германия	G-90 В EW Керамичес- кий тип	Режим работы-первичный рифтор-минг углеводородов Химический состав, масс. % : никель- 11,0; оксид алюминия- 80,0; оксид кальция- 8,0; натрий- менее 0,02; оксид кремния- менее 0,02. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> представлен в форме – окись Al. Форма: кольца с семью спицами Насыпная плотность, кг/дм <sup>3</sup> : 0,75 Прочность бокового раздавливания, кг: средняя- 50,0 Температура плавления, °С: выше 1500.

1	2	3	4
3	A/S Haldor Tops e, Дания	R-67	Режим работы- паровой риформинг Содержание активных компонентов, масс. %: оксид никеля- 16,0-18,0; оксид кремния- <0,2; носитель (алюминат магния)- остальное Форма-цилиндры с выпуклыми основаниями и семью аксиальными сквозными отверстиями Условия: Выходная температура, °С: 790- 820 Выходное давление, атм.: до 35,0 Содержание метана на выходе, в % на сухой газ: 7,2-8,5
4	Россия	ГИАП-16- 01 ГИАП-16- 02	Режим работы- конверсия углеводородных газов с водяным паром ГИАП-16-01 ГИАП-16-02 Массовая доля активных компонентов, масс. %: оксид никеля 26,5_1,5 19,5_1,5 оксид кальция 10,0_2,0 оксид алюминия н/м 57,0 н/м 65,0 Форма: цилиндрические кольца Насыпная плотность, кг/дм <sup>3</sup> : 0,9- 1,2 Механическая прочность- разрушающее усилие по образующей, МПа, не менее: 60,0
5	Россия	ГИАП-18	Режим работы- паровая и пароуглекислотная конверсия природного газа Массовая доля оксида никеля, масс. %: 11,0 Форма: цилиндрические кольца Насыпная плотность, кг/дм <sup>3</sup> : 1,1_0,1 Механическая прочность- разрушающее усилие при раздавливании на торец, МПа: средняя >50,0 Соотношение пар:газ=3,0-5,0

1	2	3	4
6	Россия	ГИАП-19	Режим работы- конверсия газообразных углеводородов Массовая доля активных компонентов, масс.: оксид никеля- 26,5_1,5 оксид кальция-10,0_2,0 оксид алюминия- н/м 57,0 Форма: цилиндрические кольца Насыпная плотность, кг/дм <sup>3</sup> : 0,9-1,2 Механическая прочность- разрушающее усилие по образующей, МПа, не менее: 62,0

Срок службы катализаторов конверсии природного газа при правильной эксплуатации достигает трёх и более лет. Никелевые катализаторы наиболее чувствительны к воздействию сернистых соединений вследствие образования на поверхности катализатора неактивного сульфида никеля. Отравленный соединениями никеля и углеродом катализатор может быть регенерирован при подаче очищенного от соединений серы природного газа и значительного количества водяного пара.

В случае необходимости получения чистого водорода, а не синтез-газа проводят процесс каталитической конверсии монооксида углерода, которая протекает по реакции (8.1.4). В соответствии с условиями термодинамического равновесия повышение степени конверсии СО может быть достигнуто при удалении диоксида углерода из газовой смеси, увеличении содержания водяного пара и уменьшении температуры. Повышение давления не смещает равновесие, так как реакция идёт без изменения числа молей, но увеличивает скорость реакции, что приводит к уменьшению габаритов оборудования, полезно используется энергия ранее сжатого газа. Мольная доля водяного пара в исходной газовой смеси определяется количеством, подаваемым на конверсию природного газа, в результате соотношение  $H_2O:CO$  составляет порядка 2:1. Реакция конверсии СО сопровождается значительным выделением теплоты, что определяет двухстадийную организацию процесса. Температурный режим каждой стадии определяется свойствами применяемых катализаторов. На первой стадии используется среднетемпературный железохромовый катализатор. Низкотемпературные катализаторы содержат в своём составе соединения меди, цинка, алюминия и ряд других элементов, которые повышают термостабильность катализатора. Перед началом работы низкотемпературный катализатор восстанавливают водородом или СО. Срок службы низкотемпературных катализаторов обычно не превышает двух лет.

Агрегат двухступенчатой конверсии природного газа и монооксида углерода работает следующим образом. Природный газ сжимают в компрессоре до давления 4, МПа, смешивают с азотоводородной смесью в

соотношении 10:1 подают в огневой подогреватель, где реакционная смесь нагревается до температуры 370-400 °С. Далее последовательно производится гидрирование сернистых соединений в каталитическом реакторе на алюмокобальтмолибденовом катализаторе и адсорбере, где сероводород поглощается оксидом цинка. Очищенный газ смешивается с водяным паром в соотношении 1:3,7 и направляется в конвекционную зону трубчатой печи. В радиационной камере размещены трубы, где расположен катализатор конверсии метана и горелки, в которых сжигается природный газ. Парогазовая смесь нагревается до температуры 525 °С и под давлением 3,7 МПа распределяется по большому количеству параллельно включённых труб. Выходящая парогазовая смесь содержит 9-10 % (объёмных) CH<sub>4</sub>. При температуре 850 °С конвертированный газ поступает в шахтный реактор, в верхнюю часть которого подаётся технологический воздух при температуре 480-500 °С. По окончании конверсии газ с температурой 1000 °С и остаточным содержанием метана 0,5 % (объёмных) направляется в котёл-утилизатор и при температуре 450 °С направляется на двухступенчатую конверсию монооксида углерода. Схемы аппаратного оформления процесса конверсии можно найти в учебниках ОХТ, приведённых в списке литературы.

## 8.2. Синтез аммиака

### 1. Области применения аммиака

Аммиак широко используется в производстве удобрений (аммиачной селитры – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>; карбамида – (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO; сульфата аммония; аммофоса- NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; нитрофоса-смесь CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и гипса; нитрофоски-смесь CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, аммофоса и NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), полимерных материалов (полиамидов - нейлона, капрона; полиакрилонитрила; полиуретанов), взрывчатых веществ (тротила, аммонита), фотографических препаратов, медикаментов и ряда других важных продуктов.

### 2. Теоретические основы синтеза аммиака

Синтез аммиака осуществляют из азота и водорода по реакции:



Реакция обратимая, экзотермическая, характеризующаяся большим отрицательным энтальпийным эффектом ( $\Delta\text{H}_{298} = -91,96$  кДж/моль NH<sub>3</sub>) и протекающая с уменьшением числа молей. Поэтому, согласно принципа Ле Шателье, нагревание равновесной смеси смещает равновесие в сторону образования азота и водорода; повышение давления – в сторону образования аммиака (табл. 8.2.1). Следовательно, с точки зрения условий термодинамического равновесия максимального выхода аммиака можно достичь, проводя процесс синтеза при высоких давлениях и низких температурах. Однако, с позиций кинетики химических реакций, для

увеличения скорости синтеза аммиака процесс надо проводить при высоких температурах.

Таблица 8.2.1 – Концентрация аммиака в равновесной смеси

Температура, °С	Концентрация NH <sub>3</sub> (моль. доля) при давлении		Температура, °С	Концентрация NH <sub>3</sub> (моль. доля) при давлении	
	30 МПа	100 МПа		30 МПа	100 МПа
200	0,899	0,983	500	0,264	0,574
300	0,709	0,925	600	0,137	0,314
400	0,470	0,798	700	0,073	0,128

В промышленных условиях синтез аммиака ведут при температурах не ниже 400-500 °С на железном катализаторе, содержащем 3-5 промоторов: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, CaO, K<sub>2</sub>O. Широкое распространение получил катализатор марки СА-1 (табл. 8.2.2). Невосстановленный катализатор имеет следующий состав, мас. %: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 54-64; FeO – 29-36; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -3-4; CaO – 2-3; MgO – до 0,7; SiO<sub>2</sub> – до 0,7.

Таблица 8.2.2 – Основные характеристика катализатора СА-1

Наименование параметра	Размерность	Значение параметра
Размер зерен: дробленых гранулированных	мм	7-10 и 10-15
		3-5
Истинная плотность	г/см <sup>3</sup>	4,8
Пористость	%	10-30
Преобладающий радиус пор	нм	11-13
Удельная площадь поверхности	м <sup>2</sup> /г	10-15

Катализатор имеет высокую активность и стойкость к перегревам и вредным примесям, содержащимся в исходной азотоводородной смеси. Сероводород и другие серосодержащие соединения отравляют железный катализатор необратимо. Так, при содержании в катализаторе 0,1 мас. % серы активность катализатора уменьшается на 50%, а для полного отравления достаточно около 1 мас. % серы. Кислород и кислородные соединения (H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>) отравляют железный катализатор очень сильно, но обратимо.

Скорость процесса на промышленном железном катализаторе можно рассчитать по уравнению М.И. Темкина:

$$U = k_1 \cdot P_{N_2} \cdot (P_{H_2})^{1,5} / P_{NH_3} - k_2 \cdot P_{NH_3} / (P_{H_2})^{1,5} \quad (8.2.2)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скоростей образования и разложения аммиака, кмоль/(м<sup>3</sup>·с),  $k_i = k_{0i} \cdot \exp[-E_i/(R \cdot T)]$ ,  $k_{0i}$  – предэкспоненциальный множитель,  $k_{01} = 0,184$  и  $k_{02} = 4,56 \cdot 10^{10}$ ;  $E_i$  – энергии активации, кдж/кмоль,  $E_1 = 57000$ ,  $E_2 = 165000$ ;  $R$  – газовая постоянная, кдж/(кмоль·град),  $R = 8,31$ ;  $P_{N_2}$ ,  $P_{H_2}$ ,  $P_{NH_3}$  – парциальные давления азота, водорода и аммиака,  $P_i = P_{\pi} \cdot z_i$ ,  $P_{\pi}$  – приведенное



давление, равное:  $P_n = P/P_0$ ,  $P$ - общее давление, МПа,  $P_0$ - нормальное давление,  $P_0=0,1$  МПа;  $z_i$  – концентрации реагентов, моль. доли.

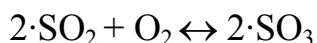
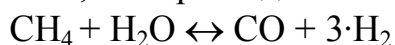
Скорость реакции синтеза аммиака зависит от температуры, давления и состава реакционной смеси: с ростом температуры и давления скорость синтеза увеличивается, а с повышением концентрации аммиака и уменьшением концентраций азота и водорода - снижается. Максимальному значению скорости будет соответствовать оптимальная температура:

$$T_{\text{опт}} = (E_2 - E_1) / [R \cdot \ln(k_{02}/k_{01} \cdot E_2/E_1 \cdot P_{\text{NH}_3}^2/P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3)] \quad (8.2.3)$$

С увеличением в продуктах синтеза концентрации аммиака ( $p_{\text{NH}_3}$ ) значение оптимальной температуры должно уменьшаться, а с ростом давления – возрастать. Следовательно, по ходу движения реакционной смеси в колонне температуру необходимо снижать.

### 3. Промышленный способ синтеза аммиака

Производство химических продуктов может осуществляться по открытой и циркуляционной (закрытой) технологической схеме. Открытый тип схемы применяется тогда, если одно из исходных веществ дорогое или токсичное, а второе - дешевое, например, водяной пар или кислород воздуха:



В этом случае процесс ведут в крупногабаритных реакторах при высокой степени превращения дорогого или токсичного соединения, после чего прореагировавшую газовую смесь направляют на очистку до безопасного уровня концентраций, а затем выбрасывают в атмосферу. Если все исходные компоненты дорогие, например, водород и азот, то процесс реализуют по циркуляционной схеме при высокой скорости химической реакции, а следовательно, при низкой концентрации образующегося продукта. Убыль концентрации исходных реагентов, пошедших на образование продукта, компенсируется поступлением свежей порции исходной смеси в циркуляционный газ.

В производстве синтетического аммиака наиболее распространены циркуляционные схемы, работающие при среднем давлении (25-60 МПа), так как при этих условиях удачно решаются вопросы выделения аммиака из прореагировавшей реакционной смеси и достаточно высокой скорости процесса в колонне. Азотоводородная смесь при прохождении через слой катализатора не полностью превращается в аммиак: концентрация  $\text{NH}_3$  составляет не более 14-20 об.%.

Азотоводородная смесь подается сверху в колонну синтеза 2 (рис. 1), где происходит образование аммиака. Прореагировавшая азотоводородно-аммиачная смесь выводится из колонны синтеза при  $400^\circ\text{C}$  в паровой котел 1, где теплота химической реакции используется для производства пара, и подается в водяной холодильник 3, где охлаждается до температуры  $30-40^\circ\text{C}$ ,

а затем в сепаратор 4. В водяном холодильнике конденсируется лишь часть аммиака. Далее газ турбоциркуляционным компрессором 5 подается в конденсационную колонну 6 и испаритель 7, где за счет испарения жидкого аммиака получается холод, необходимый для более полного выделения аммиака из газовой смеси. Из конденсационной колонны 6 газ вновь поступает в колонну синтеза 2. Свежая азотоводородная смесь в количестве, отвечающем массе образовавшегося в колонне аммиака, подается в нижнюю часть конденсационной колонны, где она очищается промывкой жидким аммиаком от следов влаги, масла и  $\text{CO}_2$ .

Более подробно технология синтеза аммиака изложена в специальной литературе (см. список литературы).

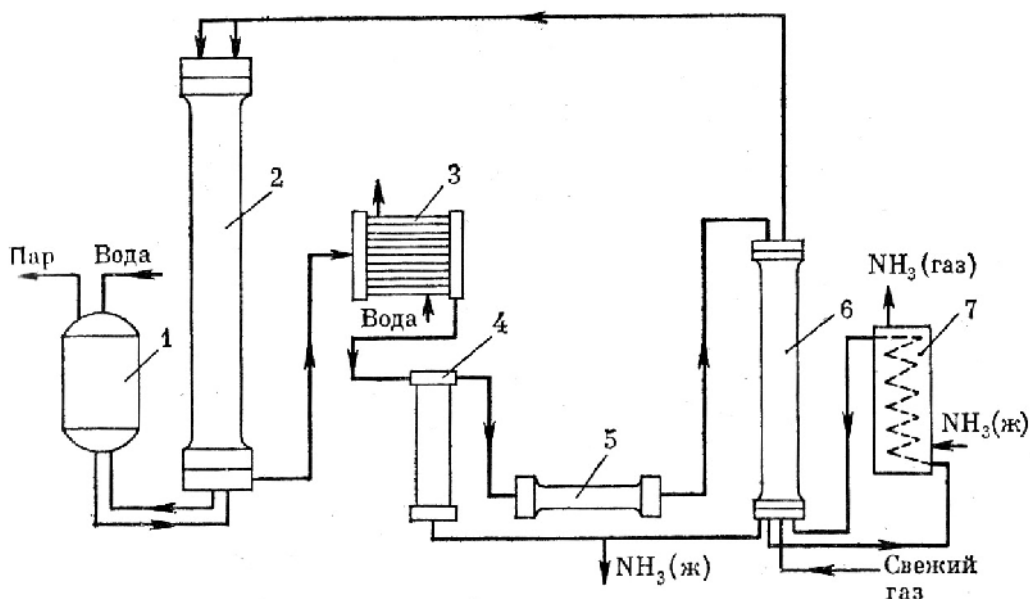


Рисунок 8.2.1 – Схема установки для синтеза аммиака под средним давлением:

1-паровой котел; 2-колонна синтеза; 3-холодильник; 4-сепаратор; 5-турбоциркуляционный компрессор; 6-конденсационная колонна; 7-испаритель

### 8.3. Синтез метанола.

#### 1. Области применения метанола

Метанол по значению и масштабам производства является одним из важнейших многотоннажных продуктов современной химической промышленности. Он широко применяется для получения пластических масс, синтетических волокон, синтетического каучука. Метанол – важное соединение для получения формальдегида, а также диметилсульфата, диметилтерефталата, метилацетата, диметилформамида, антидетационных смесей (тетраметилсвинец), ингибиторов, антифризов, метиламина, метилового эфира акриловой кислоты, лаков, красителей и других продуктов.

В чистом виде применяется в качестве растворителя и может быть использован как моторное топливо или как высокооктановая добавка к нему. Применение метанола в двигателях внутреннего сгорания решает как энергетическую, так и экологическую проблемы, так как при сгорании метанола образуются только водяной пар и CO<sub>2</sub>, тогда как при сгорании бензина – оксиды азота, CO, высокодисперсная сажа и другие токсичные соединения.

Метанол получают различными методами, отличающиеся исходным сырьем, способами его переработки в технологический газ (синтез-газ: CO<sub>2</sub>+CO+H<sub>2</sub>), а также параметрами проведения процесса синтеза метанола.

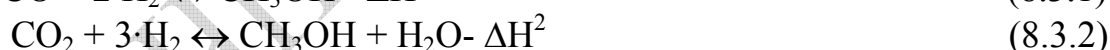
Сведения о доле различных источников сырья, используемых при получении технологического газа для синтеза метанола, приведены в табл. 8.3.1.

Таблица 8.3.1-Сырье для получения технологического газа синтеза метанола в России

Наименование сырья	Доля сырья
Природный газ	0,716
Синтез-газ производства ацетилена	0,157
Газы нефтепереработки	0,038
Твердое топливо (уголь)	0,089

## 2. Теоретические основы синтеза метанола

Синтез метанола основан на протекании двух обратимых реакций с большими энтальпийными эффектами ( $\Delta H^1_{298} = -90,8$  кДж/моль CH<sub>3</sub>OH;  $\Delta H^2_{298} = -49,6$  кДж/моль CH<sub>3</sub>OH):



Так как реакции экзотермические и протекают с уменьшением числа молей, то по правилу Ле Шателье для достижения максимальных равновесных значений концентрации метанола необходимо проведение процесса при низких температурах и высоких давлениях (табл. 8.3.2).

Таблица 8.3.2- Равновесные концентрации метанола в зависимости от давления при разных температурах

Давление, МПа	Равновесные концентрации метанола (об.%) при температурах		Давление, МПа	Равновесные концентрации метанола (об.%) при температурах	
	300 <sup>0</sup> С	350 <sup>0</sup> С		300 <sup>0</sup> С	350 <sup>0</sup> С
5	9,9	----	30	76,0	37,7
10	26,3	8,2	40	86,0	53,1
20	53,4	24,0	50	89,6	66,7

Как следует из табл. 8.3.2, максимально достижимая концентрация метанола ограничена условиями равновесия. Однако для увеличения скорости реакции необходимо повышение температуры. При этом, выбирая оптимальный температурный режим, следует учитывать возможное образование побочных продуктов: высших спиртов, альдегидов, кетонов, метана и других, так как они удорожают очистку метанола и увеличивают расходные коэффициенты по сырью.

Поэтому применяемый для синтеза метанола катализатор должен обладать высокой селективностью, то есть максимально ускорять образование метанола при одновременном подавлении побочных реакций. Следует отметить, что выход побочных соединений увеличивается при снижении давления и повышении температуры сверх оптимальной. Следовательно, при недостаточно высоких температурах скорость процесса чрезвычайно мала, в то же время при температурах выше оптимальной равновесная концентрация метанола низкая и возрастает концентрация побочных соединений. Поэтому в промышленности процесс ведут в узком интервале температур с колебаниями в 20-30<sup>0</sup>С.

Каталитическую активность для реакции синтеза метанола проявляют многие металлы. Процесс проводят при 350-400<sup>0</sup>С, 20-30 МПа и объемной скорости 25000-40000 ч<sup>-1</sup> на цинк-хромовом катализаторе (ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) или при 220-300<sup>0</sup>С, 5-10 МПа и объемной скорости 8000-10000 ч<sup>-1</sup> на низкотемпературных медьсодержащих катализаторах (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CuO-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Максимальное давление, используемое для синтеза метанола составляет 40 МПа, так как выше этого значения ускоряются побочные реакции и возрастают затраты на компрессию газа, что ухудшает экономические показатели процесса. При использовании низкотемпературных катализаторов повышение давления ограничено термической стабильностью медных составляющих Контактных масс.

Катализаторы синтеза метанола весьма чувствительны к сернистым соединениям, которые отравляют цинк-хромовом катализаторы обратимо, а медьсодержащие катализаторы – необратимо. Необходима также тщательная очистка газа от карбонила железа, образующегося в результате взаимодействия оксида углерода с железом аппаратуры, который разлагается на катализаторе с выделением элементарного железа, ускоряющего реакцию образования метана.

Скорость реакции на медь-цинк-алюминиевом катализаторе может быть описана уравнением:

$$U = k_1 \cdot [P_{H_2} \cdot P_{CO}^{0,5} / P_M^{0,66} - 1 / K_r \cdot P_M^{0,34} / (P_{H_2} \cdot P_{CO}^{0,5})] \quad (8.3.3)$$

где  $k_1$  – константа скорости образования метанола, кмоль/(м<sup>3</sup>·с),  $k_1 = 7.734 \cdot 10^8 \cdot \exp[-94880 / (R \cdot T)]$ , где  $R$  – газовая постоянная, кдж/(кмоль·град),  $R = 8,31$ ;  $P_{CO}$ ,  $P_{H_2}$ ,  $P_M$  – парциальные давления оксида углерода, водорода и метанола,  $P_i = P_{\pi} \cdot z_i$ ,  $P_{\pi}$  – приведенное давление, равное:  $P_{\pi} = P / P_0$ ,  $P$  – общее

давление, МПа,  $P_0$ - нормальное давление,  $P_0 = 0,1$  МПа;  $z_i$  – концентрации реагентов, моль. доли.

Для расчета константы равновесия ( $K_r$ ) получено уравнение:

$$\lg K_r = 3748,7/T - 9,28 \cdot \lg T + 3,15 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,26 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 13,8 \quad (8.3.4)$$

При циркуляции в синтез-газе накапливаются инертные примеси (метан, азот, аргон) и их концентрацию регулируют частичной отдувкой газа.

### 3. Промышленный способ синтеза метанола

Технологический процесс получения метанола из оксида углерода и водорода представлен на рис. 8.3.1.

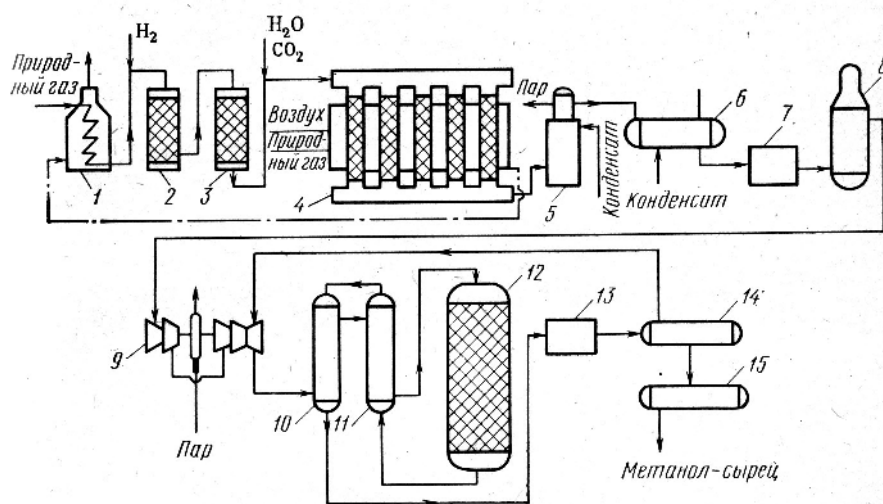


Схема производства метилового спирта на низкотемпературном катализаторе

Рисунок 8.3.1-Принципиальная схема синтеза метанола

Природный газ под давлением 3 МПа после подогревателя 1 и очистки от серосодержащих соединений в аппаратах 2 и 3 смешивается с паром и диоксидом углерода в соотношении  $CH_4:H_2O:CO_2 = 1:3,3:0,24$ . Смесь поступает в трубчатый конвертор 4, где на никелевом катализаторе при 850-870<sup>0</sup>С происходит пароуглекислотная конверсия, и конвертированный газ направляется в котел-утилизатор 5. Теплота газа используется для получения пара высоких параметров, в также теплообменнике 6 для подогрева питательной воды, направляемый в котел-утилизатор. Дальнейшее охлаждение и сепарация выделившейся воды проводится в аппарате воздушного охлаждения 7 и сепараторах 8. Свежую газовую смесь сжимают компрессором 9 до 5 МПа, смешивают с циркуляционным газом и подают в теплообменники 10 и 11. Нагретая до 210-230<sup>0</sup>С за счет теплоты реакционных

газов смесь поступает в колонну 12, где осуществляется синтез метанола. Реакционные газы, выходя из колонны и отдавая свою теплоту исходной газовой смеси, направляются через холодильник-конденсор 13 в сепаратор 14. Здесь полученный спирт-сырец отделяется от непрореагировавших газов, которые циркуляционным компрессором дожимаются до давления исходного газа и возвращаются в процесс. Метанол-сырец собирают в сборник 15, очищают от примесей и подвергают ректификации.

Более подробно технология синтеза метанола изложена в специальной литературе (см. список литературы).

#### 8.4. Производство азотной кислоты.

Азотная кислота является одной из важнейших минеральных кислот и по объему производства занимает второе место после серной кислоты.

**Области применения.** Области применения азотной кислоты весьма разнообразны. Большая часть ее (до 75--80%) расходуется на производство азотных и комплексных минеральных удобрений и разнообразных нитратов, 10--15% идет на получение взрывчатых веществ и ракетного топлива, остальное количество потребляется производством красителей, органическим синтезом и в цветной металлургии (травление металлов).

**Сырье.** В настоящее время основную массу азотной кислоты производят из синтетического аммиака, получаемого на основе конверсии природного газа.

**Теоретические основы синтеза.** Существуют два способа производства азотной кислоты:

- получение разбавленной кислоты с последующим концентрированием ее в случае необходимости и
- непосредственное получение концентрированной кислоты.

Методы различаются физико-химическими закономерностями протекающих процессов и технологическими схемами. Однако независимо от схемы, синтез азотной кислоты из аммиака описывается рядом основных стадий:

1 - конверсия аммиака с целью получения оксида азота



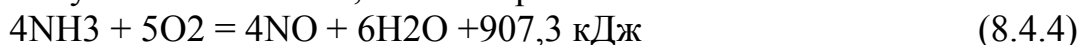
2 - окисление оксида азота до диоксида азота

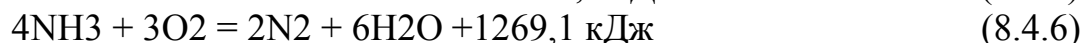
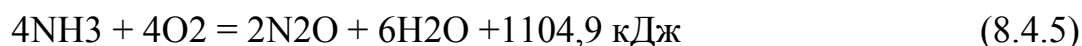


3 - абсорбция оксидов азота водой.



В соответствии с последовательностью этих стадий рассмотрим технологию производства азотной кислоты. При окислении аммиака на различных катализаторах и в зависимости от условий ведения процесса можно получить окись азота, элементарный азот и закись азота:





Кроме того, возможны и другие побочные реакции, поэтому состав конечных продуктов будет определяться, прежде всего, избирательной способностью катализатора.

Катализаторы из платиновых сплавов (Pt+Pd+Rh) являются наилучшими для избирательного окисления аммиака в окись азота. Платиновым катализаторам придают сетчатую форму, что позволяет применять контактные аппараты простого типа.

В промышленности также используются и комбинированные катализаторы, например, железохромовый катализатор, на второй ступени окисления.

Нитрозные газы, полученные контактным окислением аммиака, содержат в основном окись азота, из которой при дальнейшем окислении получаются высшие окислы азота. Образование их протекает по следующим уравнениям:



Окислы азота перерабатывают в неконцентрированную азотную кислоту посредством их поглощения из газовой фазы водой или разбавленной азотной кислотой.

Решающее значение при выборе параметров той или иной технологической схемы имеет выбор оптимального давления на каждой из стадий процесса. В производстве азотной кислоты повышение давления существенно интенсифицирует химические реакции на всех стадиях процесса, способствует эффективности теплообмена, позволяет использовать более совершенные массообменные устройства, уменьшает размеры аппаратуры и коммуникаций и, в конечном итоге, позволяет снизить капитальные расходы.

#### **Промышленный способ производства азотной кислоты.**

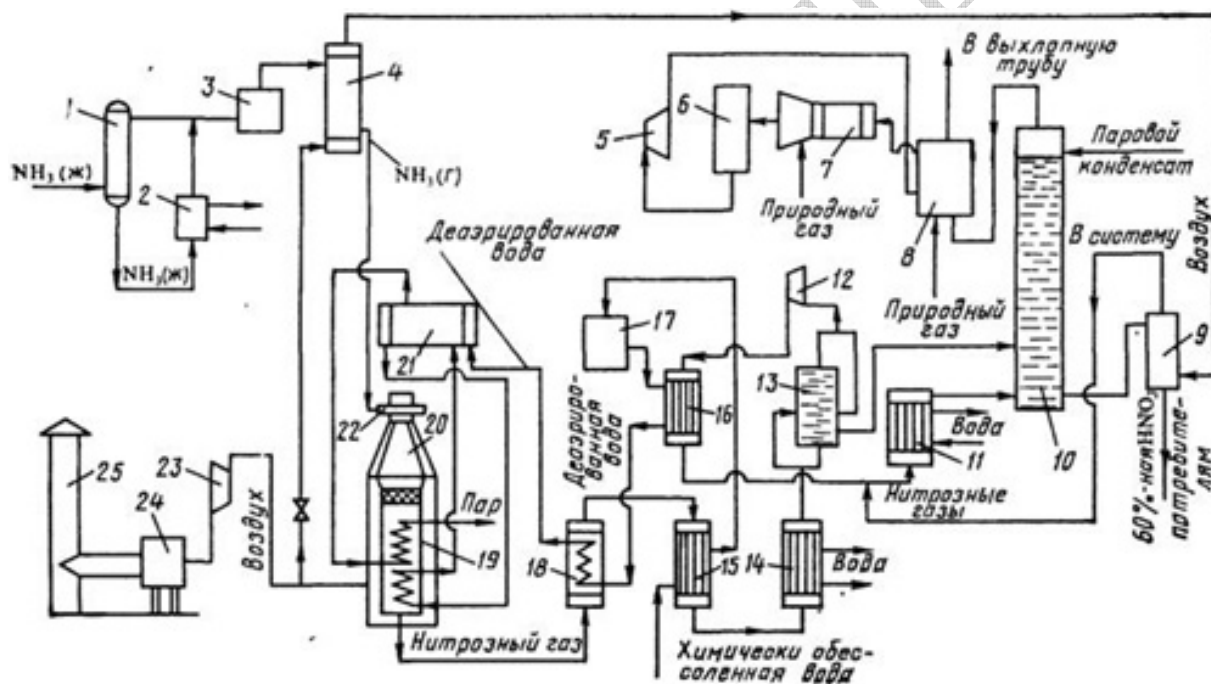
Рассмотрим одну из схем производства азотной кислоты.

В основу схемы производства азотной кислоты АК-72, положен замкнутый энерготехнологический цикл с двухступенчатой конверсией аммиака и охлаждением нитрозных газов под давлением 0,42–0,47 МПа и абсорбцией оксидов азота при давлении 1,1–1,26 МПа; продукция выпускается в виде 60%-ной  $\text{HNO}_3$ . Технологическая схема процесса приведена на рисунке 8.4.1.

Воздух забирают из атмосферы через трубу 25, очищают от пыли в фильтре 24, сжимают воздушным компрессором 23 до 0,42 МПа и, разделив на два потока, подают в контактный аппарат и подогреватель аммиака. Жидкий аммиак (парожидкостная смесь) через ресивер 1 поступает в испаритель 2, где испаряется при 10–16 °С и давлении 0,6 МПа.

После испарителя газообразный аммиак очищают от масла и механических примесей в фильтре 3 и направляют в подогреватель аммиака 4, где он нагревается до 80–120 °С воздухом.

Очищенный воздух и аммиак поступают в смешительную камеру 22 контактного аппарата 20. Образующаяся аммиачно-воздушная смесь содержит 9,6–10,0%  $\text{NH}_3$ . Пройдя тонкую очистку в фильтре, встроенном в контактный аппарат, аммиачно-воздушная смесь поступает на двухступенчатый катализатор, состоящий из трех платиноидных сеток и слоя неплатинового катализатора. Нитрозные газы при температуре 840–860 °С поступают в котел-утилизатор 19, расположенный под контактным аппаратом, где за счет их охлаждения получают пар давлением 40 МПа с температурой 440 °С. Котел питают химически очищенной водой, деаэрированной в колонне 17. Деаэрированная вода проходит теплообменник 16, где нагревается нитрозными газами до 150 °С, экономайзер 18 и затем поступает в барабан котла-утилизатора 21.



1 – ресивер; 2 – испаритель; 3, 24 – фильтры; 4, 15 – подогреватели; 5 – рекуперационная турбина; 6 – реактор каталитической очистки; 7 – смеситель; 8 – топочное устройство; 9 – продувочная колонна; 10 – абсорбционная колонна; 11, 14 – водяные холодильники; 12, 23 – компрессоры; 13 – газовый промыватель; 16, 18 – холодильники нитрозных газов; 17 – деаэрационная колонна; 19 – котел-утилизатор; 20 – контактный аппарат; 21 – барабан с сепарационным устройством; 22 – смешительная камера; 25 – труба для забора воздуха.

Рисунок 8.4.1 – Схема производства азотной кислоты АК-72



Нитрозные газы после котла-утилизатора охлаждаются в экономайзере 18, отдают свою теплоту в подогревателе 15 и затем поступают в водяной холодильник 14 для дальнейшего охлаждения до 55 °С. При охлаждении нитрозных газов происходит конденсация паров воды с образованием 40–45%-ной азотной кислоты, которая подается в газовый промыватель 13. Сюда же поступают нитрозные газы. В промывателе происходит одновременно с охлаждением промывка нитрозных газов от нитрит-нитратных солей и дальнейшая конденсация азотной кислоты. Кислота из нижней части промывателя подается в абсорбционную колонну 10, а нитрозные газы сжимаются в компрессоре 12 до 11–12,6 МПа, нагреваясь при этом до 210–230 °С. После сжатия нитрозные газы охлаждаются в холодильнике 16 до 155–165 °С. в холодильнике 11 второй ступени до 60–65 °С и подают в абсорбционную колонну 10. На тарелках колонны расположены земеевики для охлаждения кислоты. Сверху в колонну поступает паровой конденсат (Н<sub>2</sub>О) с температурой не выше 40 °С. Снизу колонны выводится 58–60%-ная азотная кислота; она поступает в продувочную колонну 9 для удаления растворенных в ней оксидов азота и далее направляется в хранилище.

Отходящий газ из абсорбционной колонны нагревается в подогревателе (топочном устройстве) 8, смешивается в смесителе 7 с природным газом и подогретый до 480 °С направляется на каталитическую очистку от оксидов азота в реактор. Катализатором очистки служит алюмопалладиевый катализатор АПК-2. После каталитического разложения выхлопные газы, содержащие до 0,008% оксидов азота при температуре 750 °С, поступают в рекуперационную турбину 5, входящую в состав газотурбинного агрегата. Здесь тепловая энергия выхлопных газов преобразуется в механическую с одновременным снижением давления газа до 0,95–1,05 МПа. Энергия, вырабатываемая в газовой турбине, используется для привода компрессоров 12 и 23 (нитрозного и воздушного).

## 8.5. Производство серной кислоты

Серная кислота - один из основных многотоннажных продуктов химической промышленности.

**Области применения.** Области применения серной кислоты и олеума весьма разнообразны. Значительная часть ее используется в производстве минеральных удобрений (от 30 до 60 %), а также в производстве красителей (от 2 до 16 %), химических волокон (от 5 до 15 %) и металлургии (от 2 до 3 %). Она применяется для различных технологических целей в текстильной, пищевой и других отраслях промышленности.

**Сырье.** Сырьем в производстве серной кислоты могут быть элементарная сера и различные серосодержащие соединения (железный колчедан, сероводород и др.), а также отходящие газы цветной металлургии,

содержащие оксиды серы. Преимущественно в качестве сырья используют элементарную серу и железный колчедан.

**Теоретические основы синтеза.** Общую схему серноокислотного производства можно представить тремя основными стадиями:

1 - сжигание или обжиг исходного сырья. Аппаратурное оформление этой стадии существенно зависят от природы сырья.



2 - стадия каталитического окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI):



3 - абсорбции оксида серы (VI) (переработка в серную кислоту):



В реальном производстве к этим химическим процессам добавляются процессы подготовки сырья, очистки печного газа и другие механические и физико-химические операции.

В зависимости от типа катализатора, применяемого на стадии окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI), различают два основных метода получения серной кислоты:

- контактный, при котором используются твердые катализаторы;
- нитрозный (башенный), при котором в качестве катализаторов используют газообразные оксиды азота.

В настоящее время в промышленности в основном применяют контактный метод получения серной кислоты, при этом используют ванадиевые катализаторы, которые содержат  $\text{V}_2\text{O}_5$ , щелочные промоторы и носитель - силикатный материал природного или синтетического происхождения.

Рассмотрим принципиальные схемы процесса получения серной кислоты контактным методом из двух видов сырья: серного (железного) колчедана и серы.

Колчедан, применяемый для обжига, предварительно обогащают флотацией. Флотационный колчедан кроме пирита  $\text{FeS}_2$  содержит ряд примесей (в частности, соединения мышьяка, селена, теллура, фтора), которые при обжиге переходят в состав обжигового газа в виде оксидов  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  и фторсодержащих газообразных соединений  $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$ . Наличие этих соединений обуславливает необходимость последующей очистки газа.

Обжиг колчедана проводят в печах с псевдоожиженным слоем колчедана (печь «кипящего слоя» КС) при температурах 800 - 900<sup>0</sup>С.

Обжиговый газ, полученный сжиганием колчедана в печах КС, содержит большое количество огарковой пыли, соединения мышьяка,

селена и фтора. Очистка обжигового газа от пыли осуществляется в циклонах и сухих электрофильтрах, затем газ направляют на стадию мокрой очистки (в промывное отделение), где из обжигового газа удаляют остатки пыли, каталитические яды (соединения мышьяка и фтора), а также соединения селена.

Мокрая очистка обжигового газа заключается в промывке его разбавленной серной кислотой. Примеси частично растворяются в серной кислоте, но большая их часть переходит в состав серноокислотного тумана, поэтому предусмотрена стадия осушки и удаления тумана.

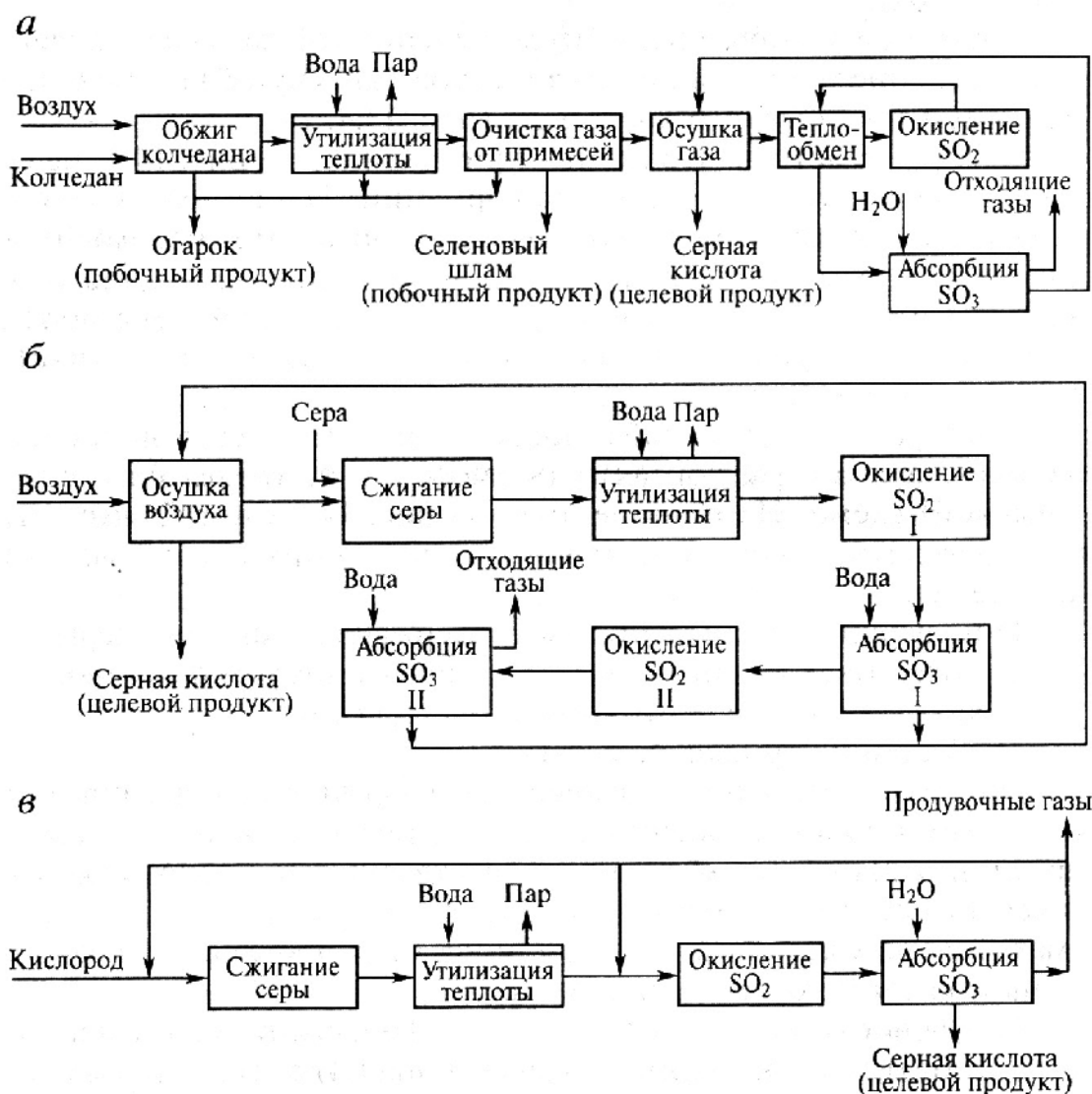
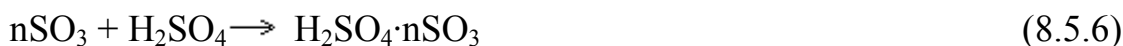
Очищенный газ поступает в контактное отделение. Реакция окисления оксида серы (IV) в оксид серы (IV), лежащая в основе процесса контактирования обжигового газа, представляет собой гетерогенно-каталитическую, обратимую, экзотермическую реакцию. С понижением температуры и повышением давления контактируемого газа равновесная степень превращения  $X_p$  возрастает, что согласуется с принципом Ле-Шателье. В то же время, при постоянных температуре и давлении равновесная степень превращения тем больше, чем меньше содержание оксида серы (IV) в газе, то есть чем меньше соотношение  $SO_2 : O_2$ . Это отношение зависит от вида обжигаемого сырья и избытка воздуха. Фактическая степень превращения оксида серы (IV) зависит от активности катализатора, температуры, давления, состава контактируемого газа и времени контактирования.

Так как реакция окисления  $SO_2$  относится к типу экзотермических, температурный режим ее проведения должен приближаться к линии оптимальных температур. На выбор температурного режима дополнительно накладываются два ограничения, связанные со свойствами катализатора. Нижним температурным пределом является температура зажигания катализаторов, составляющая в зависимости от конкретного вида катализатора (в настоящее время в качестве катализатора используют пентоксид ванадия промотированный щелочными металлами) и состава газа 400 - 440<sup>0</sup>С. Верхний температурный предел составляет 600 - 650<sup>0</sup>С и определяется тем, что выше этих температур происходит падение активности катализатора.

Реакторы или контактные аппараты для каталитического окисления оксида серы (IV) по своей конструкции делятся на аппараты с неподвижным слоем катализатора (полочные или фильтрующие), в которых контактная масса расположена в 4-5 слоях, и аппараты кипящего слоя. Отвод тепла после прохождения газом каждого слоя катализатора осуществляется путем введения в аппарат холодного воздуха или газа, или с помощью встроенных в аппарат или вынесенных отдельно теплообменников.

После каталитического окисления газ подается на адсорбцию в поглотительную башню. Для того чтобы не образовывалось серноокислотного тумана, используют 98%-ную концентрированную серную

кислоту. Оксид серы очень хорошо растворяется в такой кислоте, образуя олеум:  $H_2SO_4 \cdot nSO_3$ . Уравнение реакции этого процесса



а – из колчедана методом одинарного контактирования;

б - из серы методом двойного контактирования;

в – циклическая из серы.

Рисунок 8.5.1 – Принципиальные схемы получения серной кислоты.

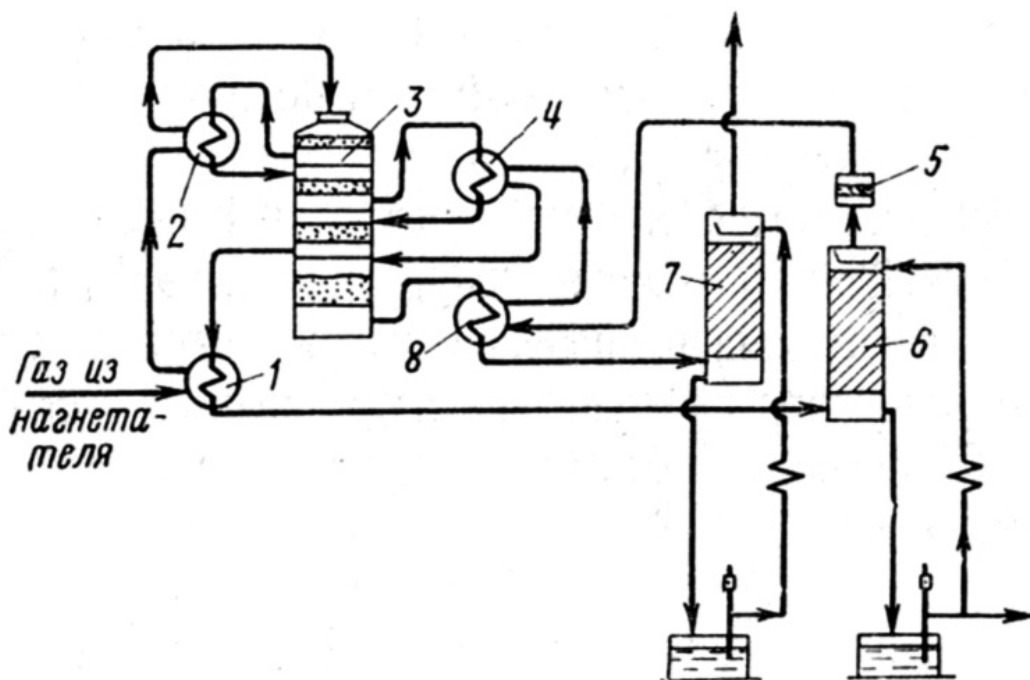
**Промышленный способ синтеза серной кислоты.** Для увеличения выхода продукта в настоящее время в производстве серной кислоты и олеума контактным методом наиболее распространенной является технологическая схема с использованием принципа двойного контактирования «ДКДА» (двойное контактирование - двойная абсорбция). Сущность двойного контактирования состоит в том, что процесс окисления SO<sub>2</sub> на катализаторе проходит в два этапа. На первом степень превращения составляет около 90%. Затем из газа выделяют SO<sub>3</sub>, направляя газ в

дополнительный, промежуточный абсорбер. В результате в газе увеличивается соотношение  $O_2: SO_2$ , что позволяет на втором этапе увеличить степень превращения оставшегося диоксида серы до 95—97%. Общая степень превращения достигает 99,5—99,7%, а содержание  $SO_2$  в отходящих газах составляет около 0,03% (при одинарном контактировании — десятые доли процента).

При двойном контактировании сернистый газ дважды нагревается от начальной температуры около  $50^\circ C$  (после осушки в сушильной башне и выделения серного ангидрида в первой стадии абсорбции), поэтому для обеспечения автотермичности процесса концентрация  $SO_2$  в газе на входе в первую стадию контактирования должна поддерживаться 9—10%.

Схема контактного отделения с двойным контактированием изображена на рис. 8.5.2.

Газ проходит теплообменники 1 и 2 и поступает на первый, а затем на второй и третий катализаторные слои аппарата 3. После третьего слоя газ подают в промежуточный абсорбер 6, из него в теплообменники 4 и 8, а затем в четвертый слой катализатора. Охлажденный в теплообменнике 4 газ проходит абсорбер 7 и из него выводится в атмосферу. В случае возможных нарушений режима абсорбции очистка газа от серноокислотного тумана и брызг производится в волокнистом фильтре 5.



1, 2, 4, 8 — теплообменники, 3 — контактный аппарат, 5 — волокнистый фильтр, 6, 7 — абсорберы.

Рисунок 8.5.2 — Контактное отделение с двойным контактированием получения серной кислоты

## 9. Методические указания к выполнению контрольных работ.

В процессе изучения курса общей химической технологии студенты выполняют 3 контрольные работы, каждая из которых является формой методической помощи студентам при изучении курса. К выполнению контрольной работы можно приступать только при изучении определенного раздела курса. При выполнении контрольной работы студент обязан придерживаться следующего алгоритма выполнения задания:

1. Изучить основную рекомендованную литературу и составить представление о сущности и основных положениях предлагаемой к освещению темы.
2. Провести поиск новейших научных материалов (за последние два года) и представить основные тенденции в развитии данной тематики
3. Кратко (не более 500 слов) изложить своё видение рассматриваемого вопроса на основе синтеза материалов традиционной литературы и современных научных достижений.

Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена; для замечаний рецензента следует оставлять широкие поля, писать четко и ясно, номера и условия задач и вопросов переписывать в том порядке, в котором они указаны в задании. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

Если работа не зачтена, студент должен внести исправления в соответствии с указаниями рецензента. Исправления следует выполнять в конце тетради, а не рецензируемом тексте. Работа должна быть датирована и подписана студентом.

Наряду с контрольными заданиями студенты должны посетить лекции и практические занятия в период экзаменационной сессии.

К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили контрольные задания.

### 9.1. Определение номера варианта контрольной работы.

Задание к контрольной работе представлено в двадцати пяти вариантах. Выбор номера выполняемого варианта контрольной работы определяется двумя последними цифрами шифра студенческого билета. Определение номера варианта контрольной работы следует проводить согласно данным, представленным в таблице 1.1. Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, не засчитывается.

Таблица 1.1. Определение номера варианта контрольной работы

Две последние цифры шифра студенческого билета.	Номер варианта контрольной работы
01,26,51,76	1
02,27,52,77	2
03,28,53,78	3
04,29,54,79	4
05,30,55,80	5
06,31,56,81	6
07,32,57,82	7
08,33,58,83	8
09,34,59,84	9
10,35,60,85	10
11,36,61,86	11
12,37,62,87	12
13,38,63,88	13
14,39,64,89	14
15,40,65,90	15
16,41,66,91	16
17,42,67,92	17
18,43,68,93	18
19,44,69,94	18
20,45,70,95	20
21,46,71,96	21
22,47,72,97	22
23,48,73,98	23
24,49,74,99	24
25,50,75,00	25

## 10. Контрольные задания.

### 10.1. Контрольная работа №1.

#### Вариант №1

1. Рассчитайте состав воздуха в массовых процентах, условно принимая, что в нем 21 об% кислорода, остальное – азот.

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза аммиака. Объемный расход конечной смеси  $60000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . В исходной смеси объемная доля аммиака составляет **0,02**. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): водород **0,48**; азот **0,16**; аммиак **0,17**; остальное метан. Дополнительно рассчитать степень превращения азота.

Рассчитать количество теплоты, которое необходимо отвести из реактора, чтобы температура на выходе составляла  $500^\circ\text{C}$ . Температура входной смеси  $450^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 1% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,9**. Производительность  $12000 \text{ м}^3/\text{ч}$  оксида серы (6). Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,13**; кислород **0,07**; оксид серы (6) **0,01**; остальное азот. Дополнительно рассчитать фактические расходные коэффициенты по сырью.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $420^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 3% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 40% теплоты химической реакции.

#### Вариант №2

1. Рассчитайте массу азота в  $150 \text{ м}^3$  воздуха.

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза аммиака. Объемный расход конечной смеси  $50000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . В исходной смеси объемная доля водорода составляет **0,60**. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): водород **0,50**; азот **0,13**; аммиак **0,18**; остальное метан. Дополнительно рассчитать выход аммиака по азоту.

Рассчитать количество теплоты, которое необходимо отвести из реактора, чтобы температура на выходе составляла  $700^\circ\text{C}$ . Температура входной смеси  $550^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 5% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,88**. Производительность  $8000 \text{ м}^3/\text{ч}$  оксида серы (6). Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,13**; кислород **0,07**; оксид серы (6) **0,01**; остальное азот. Дополнительно рассчитать фактические расходные коэффициенты по сырью.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $420^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 3% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 40% теплоты химической реакции.



### Вариант №3

1. Определите мольные, объемные и массовые доли газообразных азота и водорода, если в смеси их соотношение  $N_2:H_2 = 1:3$  (моль).

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза аммиака. Объемный расход конечной смеси **55000**  $m^3/ч$ . В исходной смеси объемная доля азота составляет **0,20**. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): водород **0,56**; азот **0,15**; аммиак **0,17**; остальное метан. Дополнительно рассчитать выход аммиака по водороду.

Рассчитать количество теплоты, которое необходимо отвести из реактора, чтобы температура на выходе составляла  $650^{\circ}C$ . Температура входной смеси  $450^{\circ}C$ , потери тепла в окружающую среду составляют 2% от теплоты, уходящей с потоком продуктов.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,94** Производительность **10500**  $m^3/ч$  оксида серы (6). Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,13**; кислород **0,07**; оксид серы (6) **0,01**; остальное азот. Дополнительно рассчитать фактические расходные коэффициенты по сырью.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $420^{\circ}C$ , потери тепла в окружающую среду составляют 3% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 40% теплоты химической реакции.

### Вариант №4

1. Рассчитайте какой объем занимает смесь азота с водородом при н.у., если масса смеси 200 кг, а массовая доля водорода 0,6.

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза аммиака. Объемный расход конечной смеси **65000**  $m^3/ч$ . В исходной смеси объемная доля метана составляет **0,15**. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): водород **0,48**; азот **0,17**; аммиак **0,18**; остальное метан. Дополнительно рассчитать выход аммиака по азоту.

Рассчитать количество теплоты, которое необходимо отвести из реактора, чтобы температура на выходе составляла  $750^{\circ}C$ . Температура входной смеси  $550^{\circ}C$ , потери тепла в окружающую среду составляют 4% от теплоты, уходящей с потоком продуктов.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,9**. На окисление диоксида серы пошло **5000**  $m^3/ч$  кислорода. Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,13**; кислород **0,07**; оксид серы (6) **0,01**. Дополнительно рассчитать теоретические расходные коэффициенты по сырью.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $400^{\circ}C$ , потери тепла в окружающую среду составляют 5% от

теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 70% теплоты химической реакции.

### Вариант №5

1. Определите мольные проценты всех компонентов смеси диоксида серы с воздухом в соотношении 1:10 (по массе).

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза аммиака. Объемный расход конечной смеси  $60000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): водород **0,65**; азот **0,21**; аммиак **0,04**; остальное метан. В конечной смеси объемная доля аммиака составляет **0,20**. Дополнительно рассчитать теоретические расходные коэффициенты по сырью.

Рассчитать количество теплоты, которое необходимо отвести из реактора, чтобы температура на выходе составляла  $550^\circ\text{C}$ . Температура входной смеси  $500^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 5% от теплоты, уходящей с потоком продуктов.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,93**. На окисление диоксида серы пошло  $5500 \text{ м}^3/\text{ч}$  кислорода. Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,13**; кислород **0,07**; оксид серы (6) **0,01**. Дополнительно рассчитать теоретические расходные коэффициенты по сырью.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $425^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 5% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 70% теплоты химической реакции.

### Вариант №6

1. Какие вы знаете технологические критерии эффективности химико-технологического процесса? Дайте их определения.

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза аммиака. Объемный расход конечной смеси  $75000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): водород **0,61**; азот **0,20**; аммиак **0,03**; остальное метан. В конечной смеси объемная доля водорода составляет **0,50**. Дополнительно рассчитать фактические расходные коэффициенты по сырью.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $450^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 1% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 40% теплоты химической реакции.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,9**. На окисление диоксида серы пошло  $5000 \text{ м}^3/\text{ч}$  кислорода. Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,12**; кислород **0,07**; оксид серы (6) **0,01**. Дополнительно рассчитать теоретические расходные коэффициенты по сырью.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $4356^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 5% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 70% теплоты химической реакции.

### Вариант №7

1. Каковы пределы изменения степени превращения, выхода продукта, селективности?

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза аммиака. Объемный расход конечной смеси  $65000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): водород **0,60**; азот **0,24**; аммиак **0,02**; остальное метан. В конечной смеси объемная доля азота составляет **0,18**. Дополнительно рассчитать массовую производительность реактора.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $550^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 5% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 80% теплоты химической реакции.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,92**. На окисление диоксида серы пошло  $4500 \text{ м}^3/\text{ч}$  кислорода. Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,11**; кислород **0,1**; остальное азот. Дополнительно рассчитать мольную производительность реактора.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $390^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 2% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 20% теплоты химической реакции.

### Вариант №8

1. Что означает выражение: «реагенты взяты в стехиометрическом соотношении»?

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза аммиака. Объемный расход конечной смеси  $72000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): водород **0,61**; азот **0,21**; аммиак **0,03**; остальное метан. В конечной смеси объемная доля метана составляет **0,17**. Дополнительно рассчитать мольную производительность реактора.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $500^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 3% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 20% теплоты химической реакции.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,94**. На окисление диоксида серы пошло  $4300 \text{ м}^3/\text{ч}$  кислорода. Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,11**; кислород **0,1**; остальное азот. Дополнительно рассчитать мольную производительность реактора.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $395^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 2% от

теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 20% теплоты химической реакции.

### Вариант №9

1. Выведите уравнение связи между степенями превращения двух реагентов, вступающих в реакцию  $2A + B = 2C$  если известно, что для проведения реакции взято  $N_{A1}$  моль реагента А и  $N_{B1}$  моль реагента В.

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза аммиака. Объемный расход исходной смеси  $60000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . В исходной смеси объемная доля аммиака составляет **0,02**. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): водород **0,48**; азот **0,17**; аммиак **0,17**; остальное метан. Дополнительно рассчитать объемную производительность реактора.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $400^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 2% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 50% теплоты химической реакции.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,89**. На окисление диоксида серы пошло  $4400 \text{ м}^3/\text{ч}$  кислорода. Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,11**; кислород **0,1**; остальное азот. Дополнительно рассчитать мольную производительность реактора.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $390^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 2% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 20% теплоты химической реакции.

### Вариант №10

1. Выведите уравнение связи между степенями превращения двух реагентов, вступающих в реакцию  $A + 2B = C$  если известно, что для проведения реакции взято  $N_{A1}$  моль реагента А и  $N_{B1}$  моль реагента В.

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза аммиака. Объемный расход исходной смеси  $50000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . В исходной смеси объемная доля водорода составляет **0,61**. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): водород **0,50**; азот **0,13**; аммиак **0,18**; остальное метан. Дополнительно рассчитать массовую долю аммиака в конечной смеси.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $450^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 4% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, в реакторе отсутствуют теплообменные устройства.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,85**. На окисление диоксида серы пошло  $4700 \text{ м}^3/\text{ч}$  кислорода. Концентрации компонентов в исходной смеси

(объемные доли): оксид серы (4) **0,12**; кислород **0,1**; остальное азот. Дополнительно рассчитать мольную производительность реактора.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $390^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 2% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 20% теплоты химической реакции.

### Вариант №11

1. Выведите уравнение связи между производительностью и степенью превращения вещества А для реакции  $2A + B = 2C$  если известно, что для проведения реакции взято  $N_{A1}$  моль реагента А.

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза метанола. Объемный расход исходной смеси **60000**  $\text{м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): водород **0,72**; оксид углерода (2) **0,18**; метанол **0,01**; остальное метан. В конечной смеси объемная доля метанола составляет **0,04**. Дополнительно рассчитать степень превращения водорода.

Рассчитать количество теплоты, которое необходимо отвести из реактора, чтобы температура на выходе составляла  $450^{\circ}\text{C}$ . Температура входной смеси  $300^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 2% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,94**. На окисление диоксида серы пошло **4150**  $\text{м}^3/\text{ч}$  кислорода. Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,11**; кислород **0,1**; остальное азот. Дополнительно рассчитать мольную производительность реактора.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $390^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 2% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 20% теплоты химической реакции.

### Вариант №12

1. Выведите уравнение связи между производительностью и степенью превращения вещества В для реакции  $A + 2B = C$  если известно, что для проведения реакции взято  $N_{B1}$  моль реагента В.

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза метанола. Объемный расход исходной смеси **75000**  $\text{м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): водород **0,60**; оксид углерода (2) **0,14**; метанол **0,01**; остальное метан. В конечной смеси объемная доля водорода **0,58**. Дополнительно рассчитать степень превращения оксида углерода.

Рассчитать количество теплоты, которое необходимо отвести из реактора, чтобы температура на выходе составляла  $400^{\circ}\text{C}$ . Температура входной смеси  $350^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 5% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,88**. На окисление диоксида серы

пошло  $4000 \text{ м}^3/\text{ч}$  кислорода. Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,1**; кислород **0,1**; остальное азот. Дополнительно рассчитать мольную производительность реактора.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $420^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 2% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 20% теплоты химической реакции.

### Вариант №13

1. В химической реакции участвуют два реагента А и В, причем на каждый моль реагента А взято по 2 моль реагента В. В каком случае будет справедливо утверждение, что степень превращения  $x_A$  реагента А больше степени превращения  $x_B$  реагента В?

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза метанола. Объемный расход исходной смеси  $95000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): водород **0,64**; оксид углерода (2) **0,16**; метанол **0,01**; остальное метан. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): оксид углерода (2) **0,13**; остальное водород, метанол и метан. Дополнительно рассчитать выход метанола по оксиду углерода.

Рассчитать количество теплоты, которое необходимо отвести из реактора, чтобы температура на выходе составляла  $500^\circ\text{C}$ . Температура входной смеси  $350^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 4% теплоты, уходящей с потоком продуктов.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,93**. Объемный расход исходной смеси  $105000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,11**; кислород **0,1**; остальное оксид серы (6); азот. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): оксид серы (6) **0,11**; остальное оксид серы (4); кислород; азот. Дополнительно рассчитать массовую долю оксида серы (6) в конечной смеси.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $350^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 4% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 50% теплоты химической реакции.

### Вариант №14

1. С какой целью при проведении химических процессов в промышленных условиях один из реагентов часто берут в избытке по отношению к стехиометрии реакции? Каковы пути использования реагента, взятого в избытке и не вступившего в реакцию?

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза метанола. Объемный расход исходной смеси  $90000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): водород **0,64**; оксид углерода (2) **0,16**; метанол **0,01**; остальное метан. В конечной смеси объемная доля метана составляет **0,2**. Дополнительно рассчитать выход метанола по водороду.

Рассчитать количество теплоты, которое необходимо отвести из реактора, чтобы температура на выходе составляла  $550^{\circ}\text{C}$ . Температура входной смеси  $400^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 6% теплоты, уходящей с потоком продуктов.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,91**. Объемный расход исходной смеси **120000**  $\text{м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,11**; кислород **0,1**; остальное оксид серы (6); азот. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): оксид серы (6) **0,11**; остальное оксид серы (4); кислород; азот. Дополнительно рассчитать массовую долю оксида серы (6) в конечной смеси.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $350^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 4% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 50% теплоты химической реакции.

### Вариант №15

1. Определите состав конечной смеси в мольных процентах и степень превращения В для реакции  $A + 2B = 2C + D$ , если  $x_A = 0,6$ ,  $N_{A1} = 1$  кмоль,  $N_{B1} = 1,5$  кмоль.

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза метанола. Объемный расход конечной смеси **60000**  $\text{м}^3/\text{ч}$ . В исходной смеси объемная доля метанол составляет **0,01**; остальное водород, оксид углерода (2) и метан. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): водород **0,68**; оксид углерода (2) **0,13**; метанол **0,04**; остальное метан. Дополнительно рассчитать массовую производительность.

Рассчитать количество теплоты, которое необходимо отвести из реактора, чтобы температура на выходе составляла  $450^{\circ}\text{C}$ . Температура входной смеси  $300^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 3% теплоты химической реакции.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,89**. Объемный расход исходной смеси **110000**  $\text{м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,11**; кислород **0,1**; остальное оксид серы (6); азот. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): оксид серы (6) **0,11**; остальное оксид серы (4); кислород; азот. Дополнительно рассчитать массовую долю оксида серы (6) в конечной смеси.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $350^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 4% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 50% теплоты химической реакции.

### Вариант №16

1. Определите степень превращения вещества А для реакции  $A + B = 2C$ , если  $N_{A1} = 3$  кмоль,  $N_{B1} = 3,5$  кмоль,  $N_{B2} = 1,5$  кмоль.

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза метанола. Объемный расход конечной смеси  $50000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . В исходной смеси объемная доля водорода **0,72**; остальное оксид углерода (2); метанол и метан. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): водород **0,70**; оксид углерода (2) **0,16**; метанол **0,05**; остальное метан. Дополнительно рассчитать фактические расходные коэффициенты по сырью.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $350^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 1% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 40% теплоты химической реакции.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,94**. Объемный расход исходной смеси  $108000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,11**; кислород **0,1**; остальное оксид серы (6); азот. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): оксид серы (6) **0,11**; остальное оксид серы (4); кислород; азот. Дополнительно рассчитать массовую долю оксида серы (6) в конечной смеси.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $350^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 4% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 50% теплоты химической реакции.

#### **Вариант №17**

1. Определите степень превращения вещества В для реакции  $A + 2B = 2C$ , если  $N_{A1} = 2$  кмоль,  $N_{B1} = 5$  кмоль,  $N_{A2} = 0,5$  кмоль.

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза метанола. Объемный расход конечной смеси  $55000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . В исходной смеси объемная доля оксид углерода (2) составляет **0,14**. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): водород **0,58**; оксид углерода (2) **0,12**; метанол **0,05**; остальное метан. Дополнительно рассчитать теоретические расходные коэффициенты по сырью.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $300^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 3% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 80% теплоты химической реакции.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,94**. Производительность  $11000 \text{ м}^3/\text{ч}$  оксида серы (6). Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,12**; кислород **0,09**; остальное оксид серы (6); азот. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): оксид серы (6) **0,12**; остальное оксид серы (4); кислород; азот. Дополнительно рассчитать массовую долю оксида серы (6) в начальной смеси.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $380^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 3% от



теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, в реакторе отсутствуют теплообменные устройства.

### Вариант №18

1. В чем различие между полной (интегральной) и мгновенной (дифференциальной) селективностями?

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза метанола. Объемный расход конечной смеси  $65000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . В исходной смеси объемная доля метана составляет **0,25**. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): водород **0,58**; оксид углерода (2) **0,12**; метанол **0,04**; остальное метан. Дополнительно рассчитать объемную производительность.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $350^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 5% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 20% теплоты химической реакции.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,91**. Производительность  $12000 \text{ м}^3/\text{ч}$  оксида серы (6). Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,12**; кислород **0,09**; остальное оксид серы (6); азот. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): оксид серы (6) **0,12**; остальное оксид серы (4); кислород; азот. Дополнительно рассчитать массовую долю оксида серы (6) в начальной смеси.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $380^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 3% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, в реакторе отсутствуют теплообменные устройства.

### Вариант №19

1. Перечислите основные составляющие теплового баланса.

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза метанола. Объемный расход конечной смеси  $60000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): водород **0,70**; оксид углерода (2) **0,15**; метанол **0,01**; остальное метан. В конечной смеси объемная доля метанола составляет **0,04**. Дополнительно рассчитать массовую долю метанола в конечной смеси.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $300^\circ\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 2% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 50% теплоты химической реакции.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,9**. Производительность  $11500 \text{ м}^3/\text{ч}$  оксида серы (6). Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,12**; кислород **0,09**; остальное оксид серы (6); азот. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): оксид серы (6) **0,12**; остальное оксид серы (4); кислород; азот. Дополнительно рассчитать массовую долю оксида серы (6) в начальной смеси.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $380^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 3% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, в реакторе отсутствуют теплообменные устройства.

### Вариант №20

1 В каких случаях теплоту химической реакции записывают в статью прихода, а в каких в статью расхода?

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза метанола. Объемный расход конечной смеси  $75000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): водород **0,60**; оксид углерода (2) **0,12**; метанол **0,01**; остальное метан. В конечной смеси объемная доля водорода составляет **0,58**. Дополнительно рассчитать массовую долю аммиака в начальной смеси.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $350^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 4% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, в реакторе отсутствуют теплообменные устройства.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,92**. Производительность  $12000 \text{ м}^3/\text{ч}$  оксида серы (6). Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,12**; кислород **0,09**; остальное оксид серы (6); азот. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): оксид серы (6) **0,12**; остальное оксид серы (4); кислород; азот. Дополнительно рассчитать массовую долю оксида серы (6) в начальной смеси.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $380^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 3% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, в реакторе отсутствуют теплообменные устройства.

### Вариант №21

1. Как учитываются потери тепла в окружающую среду?

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза аммиака. Объемный расход конечной смеси  $66000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . В исходной смеси объемная доля аммиака составляет **0,02**. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): водород **0,48**; азот **0,16**; аммиак **0,17**; остальное метан. Дополнительно рассчитать степень превращения азота.

Рассчитать количество теплоты, которое необходимо отвести из реактора, чтобы температура на выходе составляла  $500^{\circ}\text{C}$ . Температура входной смеси  $450^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 1% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,96**. Объемный расход исходной смеси  $100000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,11**; кислород **0,1**; остальное азот. Дополнительно рассчитать выход по кислороду.

Рассчитать количество теплоты, которое необходимо отвести из реактора, чтобы температура на выходе составляла  $500^{\circ}\text{C}$ . Температура входной смеси  $420^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 5% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ.

### Вариант №22

1. Как определить тепловой эффект реакции?

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза аммиака. Объемный расход исходной смеси  $58000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . В исходной смеси объемная доля водорода составляет **0,61**. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): водород **0,50**; азот **0,13**; аммиак **0,18**; остальное метан. Дополнительно рассчитать массовую долю аммиака в конечной смеси.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $450^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 4% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, в реакторе отсутствуют теплообменные устройства.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,88**. Объемный расход исходной смеси  $80000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,11**; кислород **0,06**; оксид серы (6) **0,01**; остальное азот. Дополнительно рассчитать выход по оксиду серы.

Рассчитать количество теплоты, которое необходимо отвести из реактора, чтобы температура на выходе составляла  $600^{\circ}\text{C}$ . Температура входной смеси  $500^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 2% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ.

### Вариант №23

1. Определите среднюю теплоемкость воздуха при нормальных условиях.

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза метанола. Объемный расход конечной смеси  $52000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . В исходной смеси объемная доля оксид углерода (2) составляет **0,14**. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): водород **0,58**; оксид углерода (2) **0,12**; метанол **0,05**; остальное метан. Дополнительно рассчитать теоретические расходные коэффициенты по сырью.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $300^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 3% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 80% теплоты химической реакции.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Производительность  $9500 \text{ м}^3/\text{ч}$  оксида серы (6). Объемный расход исходной смеси  $110000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,11**; оксид серы (6) **0,01**; остальное оксид серы (4); азот. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): азот **0,83**; остальное оксид серы (4); оксид серы (6); кислород. Дополнительно рассчитать степень превращения диоксида серы.

Рассчитать количество теплоты, которое необходимо отвести из реактора, чтобы температура на выходе составляла  $650^{\circ}\text{C}$ . Температура входной смеси  $480^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 5% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ.

#### Вариант №24

1. Определите среднюю теплоемкость смеси газообразных азота и водорода, если их объемы соотносятся  $\text{N}_2:\text{H}_2 = 1:3$  при нормальных условиях.

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза метанола. Объемный расход исходной смеси  $56500 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): водород **0,72**; оксид углерода (2) **0,18**; метанол **0,01**; остальное метан. В конечной смеси объемная доля метанола составляет **0,04**. Дополнительно рассчитать степень превращения водорода.

Рассчитать количество теплоты, которое необходимо отвести из реактора, чтобы температура на выходе составляла  $450^{\circ}\text{C}$ . Температура входной смеси  $300^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 2% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Производительность  $10500 \text{ м}^3/\text{ч}$  оксида серы (6). Объемный расход исходной смеси  $90000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): азот **0,79**; остальное оксид серы (4); оксид серы (6); кислород. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): кислород **0,01**; оксид серы (6) **0,13**; остальное оксид серы (4); азот. Дополнительно рассчитать степень превращения кислорода.

Рассчитать количество теплоты, которое необходимо отвести из реактора, чтобы температура на выходе составляла  $550^{\circ}\text{C}$ . Температура входной смеси  $450^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 4% от теплоты химической реакции.

#### Вариант №25

1. Определите среднюю теплоемкость смеси воздуха и диоксида серы, если диоксида серы 13 об.% при нормальных условиях.

2. Рассчитать материальный баланс реактора синтеза метанола. Объемный расход конечной смеси  $51500 \text{ м}^3/\text{ч}$ . В исходной смеси объемная доля оксид углерода (2) составляет **0,14**. Концентрации компонентов в конечной смеси (объемные доли): водород **0,58**; оксид углерода (2) **0,12**; метанол **0,05**; остальное метан. Дополнительно рассчитать теоретические расходные коэффициенты по сырью.

Рассчитать температуру смеси на выходе из реактора, если температура входной смеси  $310^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 3% от теплоты, поступающей с потоком исходных веществ, а с помощью теплообменных устройств отводят 80% теплоты химической реакции.

3. Рассчитать материальный баланс реактора окисления оксида серы (4). Степень превращения диоксида серы **0,94**. Производительность  $11000 \text{ м}^3/\text{ч}$  оксида серы (6). Концентрации компонентов в исходной смеси (объемные доли): оксид серы (4) **0,12**; кислород **0,09**; остальное азот.

Дополнительно рассчитать выход по кислороду. Дополнительно рассчитать выход по кислороду.

Рассчитать количество теплоты, которое необходимо отвести из реактора, чтобы температура на выходе составляла  $550^{\circ}\text{C}$ . Температура входной смеси  $420^{\circ}\text{C}$ , потери тепла в окружающую среду составляют 3% теплоты химической реакции.

## 10.2. Контрольная работа №2.

### Вариант №1

1. Проанализируйте на основании принципа Ле-Шателье влияние давления на смещение равновесия реакции  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$

2.  $\text{HJ}$  получают по реакции:  $\text{H}_2 + \text{J}_{2(\text{газ.})} \leftrightarrow 2\text{HJ}_{(\text{газ.})}$ .

Концентрации водорода, газообразного йода и йодистого водорода в исходной смеси равны, соответственно (моль. доли): а)  $Z_{\text{N}_{\text{J}_2}} = 0.30$ ,  $Z_{\text{N}_{\text{H}_2}} = 0.45$ , остальное – азот; б)  $Z_{\text{N}_{\text{J}_2}} = 0.30$ ,  $Z_{\text{N}_{\text{H}_2}} = 0.45$ ,  $Z_{\text{N}_{\text{HJ}}} = 0.05$ , остальное – азот.

Дана зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 302.4/T - 1.448 \cdot \lg(T) + 0.21 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.054 \cdot 10^5/T^2 + 5.29.$$

А) Рассчитать равновесную степень превращения йода ( $X_E$ ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T = 600 \text{ К}$  и  $P = 1 \text{ ат}$ .

Б) Рассчитать равновесную степень превращения йода ( $X_E$ ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T = 1000 \text{ К}$  и  $P = 1 \text{ ат}$ .

В) Рассчитать равновесную степень превращения йода ( $X_E$ ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T = 600 \text{ К}$  и  $P = 5 \text{ ат}$ .

Г) Рассчитать равновесную степень превращения йода ( $X_E$ ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T = 1000 \text{ К}$  и  $P = 5 \text{ ат}$ .

3. Конверсия монооксида углерода водяным паром.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot P \cdot (Z_{\text{CO}} - Z_{\text{CO}_2} \cdot Z_{\text{H}_2} / (Z_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_p)) \quad (\text{моль CO} / \text{м}^3 \cdot \text{с})$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = (9000/22,4) \cdot \exp((40000/8,31) \cdot (1/498 - 1/T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 2485.5/T + 1.565 \cdot \lg(T) - 0.066 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.207 \cdot 10^5/T^2 - 6.946$$

Исходный состав (мольные доли): монооксид углерода 0,15, водяной пар 0,5, водород 0,1, диоксид углерода 0,05, остальное – азот.

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения монооксида углерода 0,5.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 1 МПа и степени превращения монооксида углерода 0,5.

В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения монооксида углерода 0,6.

### Вариант №2

1. Проанализируйте на основании принципа Ле-Шателье влияние давления на смещение равновесия реакции  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$

2. Окисление оксида углерода кислородом воздуха проходит по реакции:  
 $2\text{CO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}_2$ .

Исходная концентрации оксида углерода, кислорода и диоксида углерода равны (моль. доли): а)  $Z_{\text{NCO}}=0.25$ , остальное – воздух; б)  $Z_{\text{NCO}}=0.25$ ,  $Z_{\text{NCO}_2}=0.05$ , остальное – воздух.

Дана зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 29791/T + 0.169 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.324 \cdot 10^5/T^2 - 9.495.$$

А) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=800$  К и  $P=1$  ат.

Б) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=1000$  К и  $P=1$  ат.

В) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=800$  К и  $P=5$  ат.

Г) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=1000$  К и  $P=5$  ат.

3. Разложение метанола.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot P \cdot \left( \frac{Z_{\text{CH}_3\text{OH}}}{Z_{\text{CO}}} \right)^{0.25} \cdot K_p^{0.5} - Z_{\text{H}_2} \cdot \left( \frac{Z_{\text{CO}}}{Z_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)^{0.25}$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 0.041 \cdot \exp(440000/(8.31 \cdot 573) - 44000/(8.31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -3886/T + 8.142 \cdot \lg(T) - 2.47 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.27 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0.014 \cdot 10^5/T^2 - 10.826$$

Исходный состав (мольные доли): метанол 0,3, монооксид углерода 0,01, водород 0,01, остальное – водяной пар.

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения метанола 0,5.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,2 МПа и степени превращения метанола 0,5.

В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения метанола 0,6.

### Вариант №3

1. Проанализируйте на основании принципа Ле-Шателье влияние давления на смещение равновесия реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) = \text{H}_2 + \text{CO}_2$

2. Рассчитать равновесную степень превращения и равновесные мольные доли компонентов реакционной смеси при проведении реакции  $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г}) = 4\text{HCl} + \text{O}_2$  при следующих исходных данных:

- зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -6019,9/T + 0,423 \cdot \lg(T) - 0,025 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,147 \cdot 10^5/T^2 + 5,672$$

- состав исходной смеси (мольные доли): хлор – 0,3, водяной пар – 0,65, остальное – азот.

А) температура 600°C, давление 0,1 МПа.

Б) температура 800°C, давление 0,1 МПа

В) температура 600°C, давление 0,2 МПа

Г) температура 800°C, давление 0,2 МПа

### 3. Дегидрирование бутана.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot (P_{C_4H_{10}} / P_{C_4H_8}) \cdot (1 - P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2} / (P_{C_4H_{10}} \cdot K_p)) \quad (m^3 C_4H_{10} / m^3 \cdot c)$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$\lg(K_+) = 9,6 - 9050/T$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -6700/T + 7,574$$

Исходный состав (мольные доли): бутан 0,27, бутен 0,01, водород 0,01, остальное – азот.

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения бутана 0,6.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,2 МПа и степени превращения бутана 0,6

В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения бутана 0,7.

#### Вариант №4

1. Проанализируйте на основании принципа Ле-Шателье влияние давления на смещение равновесия реакции  $2C + O_2 = 2CO$

2. Рассчитать равновесную степень превращения и равновесные мольные доли компонентов реакционной смеси при проведении реакции  $CO + Cl_2 = COCl_2$  (г) при следующих исходных данных:

- зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 5835, / T + 0,206 \cdot \lg(T) - 0,19 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,15 \cdot 10^5 / T^2 - 8,032$$

- состав исходной смеси (мольные доли): монооксид углерода – 0,4, хлор – 0,45, остальное – азот.

А) температура 450°C, давление 0,3 МПа.

Б) температура 550°C, давление 0,3 МПа.

В) температура 450°C, давление 0,1 МПа.

Г) температура 550°C, давление 0,3 МПа.

### 3. Дегидрирование этилбензола.



Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot (P_{C_6H_5C_2H_5} - P_{C_6H_5C_2H_3} \cdot P_{H_2} / K_p) / (1 + K_c \cdot (P_{C_6H_5C_2H_3})^2)$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = \exp(31,303 - 192740 / (8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$K_p = \exp(-13,069 - 13127 / T - 3,077 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,6 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 4,28 \cdot \ln(T))$$

Зависимость константы адсорбционного равновесия от температуры:

$$K_c = \exp(58241 / (8,31 \cdot T) - 3,8258)$$

Исходный состав (мольные доли): этилбензол 0,17, остальное – водяной пар.

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения этилбензола 0,3.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,2 МПа и степени превращения этилбензола 0,3.

В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения этилбензола 0,4.

### Вариант №5

1. Проанализируйте на основании принципа Ле-Шателье влияние давления на смещение равновесия реакции  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$

2. Рассчитать равновесную степень превращения и равновесные мольные доли компонентов реакционной смеси при проведении реакции  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  (г) при следующих исходных данных:

- зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 24820/T - 3,13 \cdot \lg(T) + 0,301 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,09 \cdot 10^5/T^2 + 4,397$$

- состав исходной смеси (мольные доли): водород – 0,2, остальное – воздух.

А) температура 2250°C, давление 0,2 МПа.

Б) температура 2500°C, давление 0,2 МПа.

В) температура 2250°C, давление 0,1 МПа.

Г) температура 2500°C, давление 0,1 МПа.

3. Синтез метанола.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot (P \cdot (Z_{\text{H}_2} \cdot (Z_{\text{CO}}/Z_{\text{CH}_3\text{OH}})^{0,25} - (Z_{\text{CH}_3\text{OH}}/Z_{\text{CO}})^{0,25} / K_p^{0,5}))$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 0,045 \cdot \exp(44000/(8,31 \cdot 633) - 44000/(8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 3148/T - 9,2833 \cdot \lg(T) + 3,145 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,2613 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 13,8144$$

Исходный состав (мольные доли): монооксид углерода 0,16, водород 0,59, метанол 0,01, остальное – метан.

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 25 МПа и степени превращения монооксида углерода 0,3.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 30 МПа и степени превращения монооксида углерода 0,3.

В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 25 МПа и степени превращения монооксида углерода 0,3.

### Вариант №6

1. Проанализируйте на основании принципа Ле-Шателье влияние температуры на смещение равновесия реакции  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{г})$

2. Рассчитать равновесную степень превращения и равновесные мольные доли компонентов реакционной смеси при проведении реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  при следующих исходных данных:

- зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 29791/T + 0,169 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,324 \cdot 10^5/T^2 - 9,495$$

- состав исходной смеси (мольные доли): монооксид углерода – 0,1, диоксид углерода – 0,01, остальное – воздух.

А) температура 2000°C, давление 0,1 МПа.



Б) температура 2200°C, давление 0,1 МПа.

В) температура 2000°C, давление 1 МПа.

Г) температура 2200°C, давление 1 МПа.

3. Разложение аммиака.

Кинетическое уравнение:

$$U = (k_+/P) * ((PNH_3/PN_2^{1,5})^{0,25} - PN_2 * PH_2^{1,5} / (PNH_3 * K_p))$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 18,56 * 10^{15} * \exp(-142630 / (8,31 * T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -2078/T + 2,4943 \cdot \lg(T) + 1,256 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 2,206$$

Исходный состав (мольные доли): аммиак 0,27, азот 0,01, водород 0,01, остальное – метан.

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения аммиака 0,6.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,2 МПа и степени превращения аммиака 0,6.

В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения аммиака 0,7.

### Вариант №7

1. Проанализируйте на основании принципа Ле-Шателье влияние температуры на смещение равновесия реакции  $N_2 + O_2 = 2NO$

2. Рассчитать равновесную степень превращения и равновесные мольные доли компонентов реакционной смеси при проведении реакции паровой конверсии монооксида углерода при следующих исходных данных:

- зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 2485,5/T + 1,565 * \lg(T) - 0,066 * 10^{-3} * T - 0,207 * 10^5 / T^2 - 6,946$$

состав исходной смеси (мольные доли): монооксид углерода – 0,2, водяной пар – 0,5, водород – 0,1, диоксид углерода – 0,05, остальное – азот.

А) температура 500°C, давление 0,1 МПа.

Б) температура 600°C, давление 0,1 МПа.

В) температура 500°C, давление 0,3 МПа.

Г) температура 600°C, давление 0,3 МПа.

3. Окисление диоксида серы.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ * PO_2 * PSO_2 / (PSO_2 + 0,8 * PSO_3) * (1 - PSO_3^2 / (PSO_2^2 * PO_2 * K_p^2))$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 52 * \exp(37000 / (8,31 * 813) - 37000 / (8,31 * T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 4905/T - 4,6455$$

Исходный состав (мольные доли): диоксид серы 0,13, триоксид серы – 0,01, остальное – воздух.

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения диоксид серы 0,6.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,5 МПа и степени превращения диоксид серы 0,6.

В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения диоксид серы 0,7.

### Вариант №8

1. Проанализируйте на основании принципа Ле-Шателье влияние температуры на смещение равновесия реакции  $2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{COOH}$  (г)

2. Рассчитать равновесную степень превращения и равновесные мольные доли компонентов реакционной смеси при проведении реакции окисления монооксида азота при следующих исходных данных:

- зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 6017,2/T - 0,998 \cdot \lg(T) + 0,302 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,237 \cdot 10^5/T^2 - 5,175$$

- состав исходной смеси (мольные доли): монооксид углерода – 0,15, остальное – воздух.

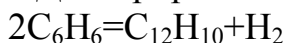
А) температура 450°C, давление 0,15 МПа.

Б) температура 550°C, давление 0,15 МПа.

В) температура 450°C, давление 0,1 МПа.

Г) температура 550°C, давление 0,1 МПа.

3. Дегидрирование бензола.



Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot \text{PC}_6\text{H}_6^2 - k_- \cdot \text{PC}_{12}\text{H}_{10} \cdot \text{PH}_2$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 2,16 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-118000/(8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы скорости обратной реакции от температуры:

$$K_- = 1,35 \cdot 10^8 \cdot \exp(-46000/(8,31 \cdot T))$$

Исходный состав (мольные доли): бензол 0,4, остальное – водяной пар.

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения бензола 0,5.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,2 МПа и степени превращения бензола 0,5.

В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения бензола 0,6.

### Вариант №9

1. Проанализируйте на основании принципа Ле-Шателье влияние температуры на смещение равновесия реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$

2. Рассчитать равновесную степень превращения и равновесные мольные доли компонентов реакционной смеси при проведении реакции синтеза метанола при следующих исходных данных:

- зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 3886/T - 8,142 \cdot \lg(T) + 2,47 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,27 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 0,014 \cdot 10^5/T^2 + 10,826$$

- состав исходной смеси (мольные доли): монооксид углерода – 0,2, водород – 0,52, метанол – 0,01, остальное – метан.

А) температура 550°C, давление 30 МПа.

Б) температура 450°C, давление 30 МПа.

В) температура 550°C, давление 25 МПа.

Г) температура 450°C, давление 25 МПа.

3. Синтез аммиака.

Кинетическое уравнение:

$$U = (k_+/P) \cdot (PN_2 \cdot PH_2^{1,5} / PNH_3) \cdot (PNH_3 / PH_2^{1,5}) / K_p$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 205/3,6 \cdot \exp(59000/(8,31 \cdot 773) - 59000/(8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 2078/T - 2,4943 \cdot \lg(T) - 1,256 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 2,206$$

Исходный состав (мольные доли): азот 0,21, водород 0,63, аммиак 0,02, остальное – метан.

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 25 МПа и степени превращения азота 0,5.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 30 МПа и степени превращения азота 0,5.

В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 25 МПа и степени превращения азота 0,6.

### Вариант №10

1. Проанализируйте на основании принципа Ле-Шателье влияние температуры на смещение равновесия реакции  $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$

2. Рассчитать равновесную степень превращения и равновесные мольные доли компонентов реакционной смеси при проведении реакции паровой конверсии метана при следующих исходных данных:

- зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -9874/T + 7,14 \cdot \lg(T) - 1,88 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,094 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 8,64$$

- состав исходной смеси (мольные доли): природный газ - 0,2, остальное – водяной пар.

- состав природного газа (мольные доли): метан – 0,9, остальное – азот.

А) температура 850°C, давление 2,0 МПа.

Б) температура 950°C, давление 2,0 МПа.

В) температура 850°C, давление 1,0 МПа.

Г) температура 950°C, давление 1,0 МПа.

3. Разложение аммиака.

Кинетическое уравнение:

$$U = (k_+/P) \cdot ((PNH_3 / PH_2^{1,5})^{0,25} - PN_2 \cdot PH_2^{1,5} / (PNH_3 \cdot K_p))$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 18,56 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-142630/(8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -2078/T + 2,4943 \cdot \lg(T) + 1,256 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 2,206$$

Исходный состав (мольные доли): аммиак 0,19, азот 0,01, водород 0,01, остальное – метан.

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения аммиака 0,6.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,2 МПа и степени превращения аммиака 0,6.

В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения аммиака 0,7.

### Вариант №11

1. Выведите уравнения для расчёта равновесных мольных долей компонентов реакции  $C_2H_4 + H_2O (г) = C_2H_5OH (г)$

2. Рассчитать равновесную степень превращения и равновесные мольные доли компонентов реакционной смеси при проведении реакции  $N_2 + O_2 = 2NO$  при следующих исходных данных:

- зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -9581/T - 0,022 \cdot \lg(T) + 0,237 \cdot 10^5/T^2 + 1,38$$

- состав исходной смеси (мольные доли): воздух

А) температура 2500°C, давление 0,15 МПа.

Б) температура 2500°C, давление 0,1 МПа.

В) температура 2300°C, давление 0,15 МПа

Г) температура 2300°C, давление 0,1 МПа

3. Окисление диоксида серы.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot PO_2 \cdot PSO_2 / (PSO_2 + 0,8 \cdot PSO_3) \cdot (1 - PSO_3^2 / (PSO_2^2 \cdot PO_2 \cdot K_p^2))$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 52 \cdot \exp(37000 / (8,31 \cdot 813) - 37000 / (8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 4905/T - 4,6455$$

Исходный состав (мольные доли): диоксид серы 0,12, остальное – воздух.

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения диоксид серы 0,6.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,5 МПа и степени превращения диоксид серы 0,6.

В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения диоксид серы 0,7.

### Вариант №12

1. Выведите уравнения для расчёта равновесных мольных долей компонентов реакции  $N_2 + O_2 = 2NO$

2. Рассчитать равновесную степень превращения и равновесные мольные доли компонентов реакционной смеси при проведении реакции  $2CO + 2H_2 = CH_3COOH (г)$  при следующих исходных данных:

- зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 10050/T - 11,614 \cdot \lg(T) + 4,752 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,676 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 0,002 \cdot 10^5/T^2 + 11,6$$

- состав исходной смеси (мольные доли): монооксид углерода – 0,3, водород – 0,5, остальное – азот.

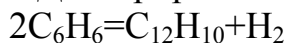
А) температура 180°C, давление 0,1 МПа.

Б) температура 180°C, давление 0,5 МПа.

В) температура 250°C, давление 0,5 МПа.

Г) температура 250°C, давление 0,1 МПа.

3. Дегидрирование бензола.



Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot PC_6H_6^2 - k_- \cdot PC_{12}H_{10} \cdot PH_2$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 2,16 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-118000/(8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы скорости обратной реакции от температуры:

$$K_- = 1,35 \cdot 10^8 \cdot \exp(-46000/(8,31 \cdot T))$$

Исходный состав (мольные доли): бензол 0,2, остальное – водяной пар.

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения бензола 0,5.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,2 МПа и степени превращения бензола 0,5.

В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения бензола 0,6.

### Вариант №13

1. Выведите уравнения для расчёта равновесных мольных долей компонентов реакции  $2CO + 2H_2 = CH_3COOH$  (г)

2. Синтез фосгена протекает по реакции:  $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$

Исходные концентрации оксида углерода, хлора и фосгена (ф) равны, соответственно (моль. доли):  $ZN_{CO} = 0,35$ ,  $ZN_{Cl_2} = 0,45$  и  $ZN_{ф} = 0$ ; остальное – азот. Дана зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 5835,1/T + 0,206 \cdot \lg(T) + 0,19 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,15 \cdot 10^5/T^2 - 8,032.$$

А) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $ZE_i$ ) при  $T = 550$  К и  $P = 1$  ат.

Б) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $ZE_i$ ) при  $T = 550$  К и  $P = 10$  ат.

В) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $ZE_i$ ) при  $T = 850$  К и  $P = 1$  ат.

Г) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $ZE_i$ ) при  $T = 850$  К и  $P = 10$  ат.

3. Синтез аммиака.

Кинетическое уравнение:

$$U = (k_+/P) \cdot (PN_2 \cdot PH_2^{1,5} / PNH_3) - (PNH_3 / PH_2^{1,5}) / K_p$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 205/3,6 \cdot \exp(59000/(8,31 \cdot 773) - 59000/(8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 2078/T - 2,4943 \cdot \lg(T) - 1,256 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 2,206.$$

Исходный состав (мольные доли): азот 0,19, водород 0,6, аммиак 0,03, остальное – метан.

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 25 МПа и степени превращения азота 0,5.

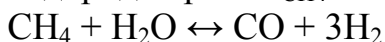
Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 30 МПа и степени превращения азота 0,5.

В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 25 МПа и степени превращения азота 0,6.

#### Вариант №14

1. Выведите уравнения для расчёта равновесных мольных долей компонентов реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$

2. Конверсию метана природного газа, мольная доля метана в котором равна 0,9, остальное – азот, проводят водяным паром для получения водорода при  $Z_{\text{N}_{\text{CH}_4}} / Z_{\text{N}_{\text{H}_2\text{O}}} = 1/2$ .



Дана зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 8.64 - 9871/T + 7.14/\lg(T) + 1.88 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9.4 \cdot 10^{-7} \cdot T^2.$$

А) Рассчитать равновесную степень превращения метана ( $X_E$ ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=850$  К и  $P=1$  ат.

Б) Рассчитать равновесную степень превращения метана ( $X_E$ ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=850$  К и  $P=10$  ат.

В) Рассчитать равновесную степень превращения метана ( $X_E$ ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=1050$  К и  $P=1$  ат.

Г) Рассчитать равновесную степень превращения метана ( $X_E$ ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=1050$  К и  $P=10$  ат.

3. Конверсия метана водяным паром.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3 / K_p$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = (\exp(38,02 - 11994/T)) / T^3$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 8.64 - 9871/T + 7.14/\lg T + 1.88 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9.4 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

Исходный состав (мольные доли): метан 0,15, водяной пар 0,7, остальное – азот.

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 1 МПа и степени превращения метана 0,6.

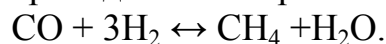
Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 2 МПа и степени превращения метана 0,6.

В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 1 МПа и степени превращения метана 0,7.

#### Вариант №15

1. Выведите уравнения для расчёта равновесных мольных долей компонентов реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) = \text{H}_2 + \text{CO}_2$

2. С целью очистки технологического газа от следов оксида углерода проводят метанирование по реакции:



Исходные концентрации оксида углерода, водорода, метана и водяного пара равны, соответственно (моль.доли):  $Z_{N_{CO}}=0.10$ ,  $Z_{N_{H_2}}=0.52$ , остальное – азот.

Дана зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 9874/T - 7.14 \cdot \lg(T) + 9.$$

А) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=500$  К и  $P=1$  ат.

Б) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=550$  К и  $P=10$  ат.

В) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=750$  К и  $P=1$  ат.

Г) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=750$  К и  $P=10$  ат.

3. Конверсия монооксида углерода водяным паром.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot P \cdot (Z_{CO} - Z_{CO_2} \cdot Z_{H_2} / (Z_{H_2O} \cdot K_p)) \quad (\text{моль CO} / \text{м}^3 \cdot \text{с})$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = (9000/22,4) \cdot \exp((40000/8,31) \cdot (1/498 - 1/T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 2485.5/T + 1.565 \cdot \lg(T) - 0.066 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.207 \cdot 10^5/T^2 - 6.946$$

Исходный состав (мольные доли): монооксид углерода 0,13, водяной пар 0,5, водород 0,1, диоксид углерода 0,05, остальное – азот.

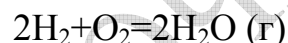
А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения монооксида углерода 0,5.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 1 МПа и степени превращения монооксида углерода 0,5.

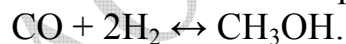
В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения монооксида углерода 0,6.

### Вариант №16

1. Рассчитайте величины  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  и  $\Delta G^0$  для реакции



2. Синтез метанола протекает по реакции:



Исходные концентрации оксида углерода, водорода и метанола (м) равны, соответственно (моль.доли):  $Z_{N_{CO}}=0.15$ ,  $Z_{N_{H_2}}=0.65$ , остальное – азот.

Дана зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 3148/T - 9.2833 \cdot \lg(T) + 3.145 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.2613 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 13.8144.$$

А) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=400$  К и  $P=10$  ат.

Б) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=800$  К и  $P=10$  ат.

В) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=400$  К и  $P=50$  ат.

Г) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав (Z<sub>i</sub>E) при T=800 К и P=50 ат.

3. Конверсия метана водяным паром.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3 / K_p$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = (\exp(38,02 - 11994/T)) / T^3$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 8.64 - 9871/T + 7.14/\lg T + 1.88 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9.4 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

Исходный состав (мольные доли): метан 0,2, водяной пар 0,75, остальное – азот.

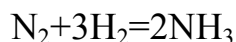
А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 1 МПа и степени превращения метана 0,6.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 2 МПа и степени превращения метана 0,6.

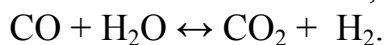
В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 1 МПа и степени превращения метана 0,7.

### Вариант №17

1. Рассчитайте величины  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  и  $\Delta G^0$  для реакции



2. Конверсию оксида углерода водяным паром проводят для очистки технологического газа, идущего на получение аммиака, по реакции:



Концентрации оксида углерода, водяного пара, диоксида углерода и водорода в исходной смеси равны, соответственно (моль.доли):

$$Z_{\text{N}_{\text{CO}}} = 0.20, Z_{\text{N}_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.48, \text{остальное} - \text{азот.}$$

Дана зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 2485.5/T + 1.565 \cdot \lg(T) - 0.066 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.207 \cdot 10^5/T^2 - 6.946$$

А) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав (ZЕ<sub>i</sub>) при T=400 К и P=1 ат.

Б) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав (ZЕ<sub>i</sub>) при T=700 К и P=1 ат.

В) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав (ZЕ<sub>i</sub>) при T=400 К и P=10 ат.

Г) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав (ZЕ<sub>i</sub>) при T=700 К и P=10 ат.

3. Синтез аммиака.

Кинетическое уравнение:

$$U = (k_+/P) \cdot (P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^{1.5} / P_{\text{NH}_3}) - (P_{\text{NH}_3} / P_{\text{H}_2}^{1.5}) / K_p$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 205/3,6 \cdot \exp(59000/(8,31 \cdot 773) - 59000/(8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 2078/T - 2.4943 \cdot \lg(T) - 1.256 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1.8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 2.206$$



Исходный состав (мольные доли):, азот 0,2, водород 0,63, аммиак 0,04, остальное – метан.

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 25 МПа и степени превращения азота 0,5.

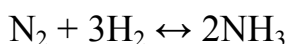
Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 30 МПа и степени превращения азота 0,5.

В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 25 МПа и степени превращения азота 0,6.

### Вариант №18

1. Рассчитайте величины  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  и  $\Delta G^0$  для реакции  
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) = \text{H}_2 + \text{CO}_2$

2. Синтез аммиака проводят по реакции:



Исходные концентрации азота, водорода и аммиака равны, соответственно (моль.доли):  $Z_{\text{N}_2}=0.18$ ,  $Z_{\text{H}_2}=0.63$ , остальное – метан.

Дана зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 2078/T - 2.4943 \cdot \lg(T) - 1.256 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1.8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 2.206.$$

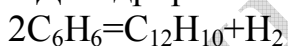
А) Рассчитать равновесную степень превращения азота ( $X_E$ ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=500$  К и  $P=200$  ат.

Б) Рассчитать равновесную степень превращения азота ( $X_E$ ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=800$  К и  $P=200$  ат.

В) Рассчитать равновесную степень превращения азота ( $X_E$ ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=500$  К и  $P=600$  ат.

Г) Рассчитать равновесную степень превращения азота ( $X_E$ ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=800$  К и  $P=600$  ат.

3. Дегидрирование бензола.



Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot P_{\text{C}_6\text{H}_6}^2 - k_- \cdot P_{\text{C}_{12}\text{H}_{10}} \cdot P_{\text{H}_2}$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 2,16 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-118000/(8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы скорости обратной реакции от температуры:

$$K_- = 1,35 \cdot 10^8 \cdot \exp(-46000/(8,31 \cdot T))$$

Исходный состав (мольные доли): бензол 0,3, остальное – водяной пар.

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения бензола 0,5.

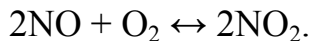
Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,2 МПа и степени превращения бензола 0,5.

В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения бензола 0,6.

### Вариант №19

1. Рассчитайте величины  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  и  $\Delta G^0$  для реакции  
 $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$

2. Оксид азота окисляют кислородом воздуха по реакции:



Исходная концентрации оксида азота, кислорода и диоксида азота равны (моль. доли):  $Z_{\text{N}_{\text{NO}}}=0.25$ , остальное – воздух.

Дана зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 6017.2/T - 0.998 \cdot \lg(T) + 0.302 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.237 \cdot 10^5/T^2 - 5.175.$$

А) Рассчитать равновесную степень превращения оксида азота (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=350$  К и  $P=1$  ат.

Б) Рассчитать равновесную степень превращения оксида азота (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=550$  К и  $P=1$  ат.

В) Рассчитать равновесную степень превращения оксида азота (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=350$  К и  $P=10$  ат.

Г) Рассчитать равновесную степень превращения оксида азота (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=550$  К и  $P=10$  ат.

3. Окисление диоксида серы.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot \text{PO}_2 \cdot \text{PSO}_2 / (\text{PSO}_2 + 0,8 \cdot \text{PSO}_3) \cdot (1 - \text{PSO}_3^2 / (\text{PSO}_2^2 \cdot \text{PO}_2 \cdot K_p^2))$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 52 \cdot \exp(37000 / (8,31 \cdot 813) - 37000 / (8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 4905/T - 4.6455$$

Исходный состав (мольные доли): диоксид серы 0,11, триоксид серы – 0,01, остальное – воздух.

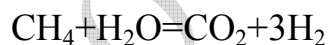
А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения диоксид серы 0,6.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,5 МПа и степени превращения диоксид серы 0,6.

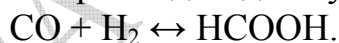
В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения диоксид серы 0,7.

### Вариант №20

1. Рассчитайте величины  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  и  $\Delta G^0$  для реакции



2. Формальдегид получают из оксида углерода и водорода по реакции:



Концентрации оксида углерода, водорода и формальдегида ( $\phi$ ) в исходной смеси равны, соответственно (моль. доли):  $Z_{\text{N}_{\text{CO}}}=0.30$ ,  $Z_{\text{N}_{\text{H}_2}}=0.45$ , остальное – азот.

Дана зависимость константы равновесия от температуры:  $\lg K_p = 3740/T - 4.43$ .

А) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=500$  К и  $P=5$  ат.

Б) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=700$  К и  $P=5$  ат.

В) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=500$  К и  $P=30$  ат.

Г) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=700$  К и  $P=30$  ат.

3.Разложение аммиака.

Кинетическое уравнение:

$$U=(k_+/P)*((PNH_3/PN_2^{1,5})^{0,25}-PN_2*PN_2^{1,5}/(PNH_3*K_p))$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+=18,56*10^{15}*exp(-142630/(8,31*T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p=-2078/T+2,4943*\lg(T)+1,256*10^{-4}*T-1,8564*10^{-7}*T^2-2,206.$$

Исходный состав (мольные доли): аммиак 0,25, азот 0,01, водород 0,01, остальное – метан.

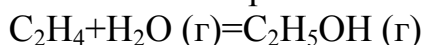
А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения аммиака 0,6.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,2 МПа и степени превращения аммиака 0,6.

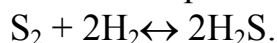
В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения аммиака 0,7.

### Вариант №21

1.Рассчитайте константы равновесия реакций по нулевому приближению в интервале температур 300-700°С



2.Синтез сероводорода проводят по реакции:



Концентрации газообразной серы, водорода и сероводорода в исходной смеси составляют (мольные доли):  $Z_{N_{S_2}}=0,20$ ,  $Z_{N_{H_2}}=0,52$ , остальное – азот.

Дана зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 8364/T - 3,84*\lg(T) + 2,83.$$

А) Рассчитать равновесную степень превращения серы (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=700$  К и  $P=5$  ат.

Б) Рассчитать равновесную степень превращения серы (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=900$  К при  $P=5$  ат.

В). Рассчитать равновесную степень превращения серы (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=700$  К и  $P=30$  ат.

Г) Рассчитать равновесную степень превращения серы (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=900$  К и  $P=30$  ат

3.Синтез метанола.

Кинетическое уравнение:

$$U=k_+*(P*(ZH_2*(ZCO/ZCH_3OH)^{0,25}-(ZCH_3OH/ZCO)^{0,25}/K_p^{0,5}))$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+=0,045*exp(44000/(8,31*633)-44000/(8,31*T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 3148/T - 9.2833 \cdot \lg(T) + 3.145 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.2613 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 13.8144$$

Исходный состав (мольные доли): монооксид углерода 0,18, водород 0,53, метанол 0,01, остальное – метан.

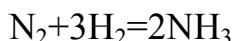
А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 25 МПа и степени превращения монооксида углерода 0,3.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 30 МПа и степени превращения монооксида углерода 0,3.

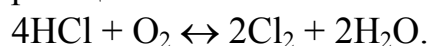
В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 25 МПа и степени превращения монооксида углерода 0,3.

### Вариант №22

1. Рассчитайте константы равновесия реакций по нулевому приближению в интервале температур 300-700°C



2. Окисление паров соляной кислоты кислородом воздуха проводят по реакции:



Концентрация хлористого водорода, хлора и водяного пара в исходной смеси (мольные доли):  $Z_{N_{HCl}} = 0.10$ , остальное – воздух.

Дана зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 5881.7/T - 0.93 \cdot \lg(T) + 1.37 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1.758 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 4.1744.$$

А) Рассчитать равновесную степень превращения хлористого водорода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=450$  К и  $P=1$  ат.

Б) Рассчитать равновесную степень превращения хлористого водорода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=650$  К и  $P=1$  ат.

В) Рассчитать равновесную степень превращения хлористого водорода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=450$  К и  $P=10$  ат.

Г) Рассчитать равновесную степень превращения хлористого водорода (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=650$  К и  $P=10$  ат.

3. Дегидрирование этилбензола.



Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot (P_{C_6H_5C_2H_5} - P_{C_6H_5C_2H_3} \cdot P_{H_2} / K_p) / (1 + K_c \cdot (P_{C_6H_5C_2H_3})^2)$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = \exp(31,303 - 192740 / (8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$K_p = \exp(-13,069 - 13127/T - 3,077 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,6 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 4,28 \cdot \ln(T))$$

Зависимость константы адсорбционного равновесия от температуры:

$$K_c = \exp(58241 / (8,31 \cdot T) - 3,8258)$$

Исходный состав (мольные доли): этилбензол 0,15, остальное – водяной пар.

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения этилбензола 0,3.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,2 МПа и степени превращения этилбензола 0,3.

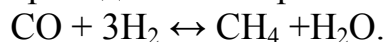
В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения этилбензола 0,4.

### Вариант №23

1. Рассчитайте константы равновесия реакций по нулевому приближению в интервале температур 300-700°С



2. С целью очистки технологического газа от следов оксида углерода проводят метанирование по реакции:



Исходные концентрации оксида углерода, водорода, метана и водяного пара равны, соответственно (моль.доли):  $Z_{\text{N}_{\text{CO}}}=0.10$ ,  $Z_{\text{N}_{\text{H}_2}}=0.52$ ,  $Z_{\text{N}_{\text{CH}_4}}=0.05$  и  $Z_{\text{N}_{\text{H}_2\text{O}}}=0.05$ , остальное – азот.

Дана зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 9874/T - 7.14 \cdot \lg(T) + 9.$$

А) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода ( $X_E$ ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=500$  К и  $P=1$  ат.

Б) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода ( $X_E$ ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=550$  К и  $P=10$  ат.

В) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода ( $X_E$ ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=750$  К и  $P=1$  ат.

Г) Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода ( $X_E$ ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=750$  К и  $P=10$  ат.

3. Дегидрирование бутана.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot (P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}/P_{\text{C}_4\text{H}_8}) \cdot (1 - P_{\text{C}_4\text{H}_8} \cdot P_{\text{H}_2} / (P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot K_p)) \quad (\text{м}^3\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{м}^3 \cdot \text{с})$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$\lg(K_+) = 9,6 - 9050/T$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -6700/T + 7.574$$

Исходный состав (мольные доли): бутан 0,3, бутен 0,02, водород 0,01, остальное – азот.

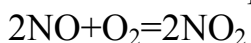
А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения бутана 0,6.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,2 МПа и степени превращения бутана 0,6

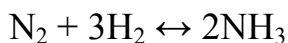
В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения бутана 0,7.

### Вариант №24

1. Рассчитайте константы равновесия реакций по нулевому приближению в интервале температур 300-700°С



2. Синтез аммиака проводят по реакции:



Исходные концентрации азота, водорода и аммиака равны, соответственно (моль.доли):

$Z_{N_2}=0.18$ ,  $Z_{N_{H_2}}=0.63$ ,  $Z_{N_{NH_3}}=0.02$ ; остальное – метан.

Дана зависимость константы равновесия от температуры:

$\lg K_p = 2078/T - 2.4943 \cdot \lg(T) - 1.256 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1.8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 2.206$ .

А) Рассчитать равновесную степень превращения азота (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=500$  К и  $P=200$  ат.

Б) Рассчитать равновесную степень превращения азота (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=800$  К и  $P=200$  ат.

В) Рассчитать равновесную степень превращения азота (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=500$  К и  $P=600$  ат.

Г) Рассчитать равновесную степень превращения азота (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=800$  К и  $P=600$  ат.

3.Разложение метанола.

Кинетическое уравнение:

$U = k_+ \cdot P \cdot (Z_{CH_3OH}/Z_{CO})^{0.25} \cdot K_p^{0.5} \cdot Z_{H_2} \cdot (Z_{CO}/Z_{CH_3OH})^{0.25}$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$K_+ = 0,041 \cdot \exp(440000/(8,31 \cdot 573) - 440000/(8,31 \cdot T))$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$\lg K_p = -3886/T + 8,142 \cdot \lg(T) - 2,47 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,27 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0,014 \cdot 10^5/T^2 - 10,826$

Исходный состав (мольные доли): метанол 0,25, монооксид углерода 0,02, водород 0,01, остальное – водяной пар .

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения метанола 0,5.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,2 МПа и степени превращения метанола 0,5.

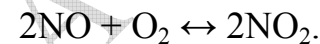
В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения метанола 0,6.

### Вариант №25

1.Рассчитайте константы равновесия реакций по нулевому приближению в интервале температур 300-700°С



2.Оксид азота окисляют кислородом воздуха по реакции:



Исходная концентрации оксида азота, кислорода и диоксида азота равны (моль. доли):  $Z_{N_{NO}}=0.25$ ,  $Z_{N_{NO_2}}=0.03$ , остальное – воздух.

Дана зависимость константы равновесия от температуры:

$\lg K_p = 6017.2/T - 0.998 \cdot \lg(T) + 0.302 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.237 \cdot 10^5/T^2 - 5.175$ .

А) Рассчитать равновесную степень превращения оксида азота (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=350$  К и  $P=1$  ат.

Б) Рассчитать равновесную степень превращения оксида азота (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=550$  К и  $P=1$  ат.

В) Рассчитать равновесную степень превращения оксида азота (ХЕ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=350$  К и  $P=10$  ат.

Г) Рассчитать равновесную степень превращения оксида азота ( $X_E$ ) и равновесный состав ( $Z_{E_i}$ ) при  $T=550$  К и  $P=10$  ат.

3. Конверсия монооксида углерода водяным паром.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot P \cdot (Z_{CO} - Z_{CO_2} \cdot Z_{H_2} / (Z_{H_2O} \cdot K_p)) \quad (\text{моль CO} / \text{м}^3 \cdot \text{с})$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = (9000 / 22,4) \cdot \exp((40000 / 8,31) \cdot (1/498 - 1/T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 2485,5/T + 1,565 \cdot \lg(T) - 0,066 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,207 \cdot 10^5/T^2 - 6,946$$

Исходный состав (мольные доли): монооксид углерода 0,18, водяной пар 0,56, водород 0,1, диоксид углерода 0,05, остальное – азот.

А) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения монооксида углерода 0,5.

Б) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 1 МПа и степени превращения монооксида углерода 0,5.

В) Построить зависимость скорости реакции от температуры при давлении 0,1 МПа и степени превращения монооксида углерода 0,6.

### 10.3. Контрольная работа №3.

#### Вариант №1

1. Дайте определение катализа?

2. Конверсию монооксида углерода водяным паром проводят в адиабатическом реакторе полного смешения.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot P \cdot (Z_{CO} - Z_{CO_2} \cdot Z_{H_2} / (Z_{H_2O} \cdot K_p)) \quad (\text{моль CO} / \text{м}^3 \cdot \text{с})$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = (9000 / 22,4) \cdot \exp((40000 / 8,31) \cdot (1/498 - 1/T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 2485,5/T + 1,565 \cdot \lg(T) - 0,066 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,207 \cdot 10^5/T^2 - 6,946$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения монооксида углерода  $X_{CO}=0,7$  и производительность по водороду, если исходный состав (мольные доли): монооксид углерода 0,15, водяной пар 0,5, водород 0,1, диоксид углерода 0,05, остальное – азот; расход смеси  $10000 \text{ м}^3/\text{ч}$ , температура смеси на входе в реактор 700 К, давление 0,1 МПа.

3. Как получают исходное сырье: азот и водород, для синтеза аммиака?

#### Вариант №2

1. Роль катализа в химической промышленности.

2. Разложение метанола проводят в адиабатическом реакторе полного смешения..

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot P \cdot ((Z_{CH_3OH} / Z_{CO})^{0,25} \cdot K_p^{0,5} - Z_{H_2} \cdot (Z_{CO} / Z_{CH_3OH})^{0,25}) \quad (\text{моль } CH_3OH / \text{м}^3 \cdot \text{с})$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 0,041 * \exp(440000 / (8,31 * 573) - 44000 / (8,31 * T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -3886/T + 8,142 * \lg(T) - 2,47 * 10^{-3} * T + 0,27 * 10^{-6} * T^2 + 0,014 * 10^5 / T^2 - 10,826$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения метанола  $X_{CH_3OH} = 0,6$  и производительность по водороду, если исходный состав (мольные доли): метанол 0,3, монооксид углерода 0,01, водород 0,01, остальное – водяной пар, расход смеси 8000 м<sup>3</sup>/ч, температура смеси на входе в реактор 1000 К, давление 0,1 МПа

3. Обоснуйте выбор давления для синтеза аммиака.

### Вариант №3

1. Какие специфические свойства имеет катализатор?

2. Дегидрирование бутана проводят в адиабатическом реакторе полного смешения.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ * (P_{C_4H_{10}} / P_{C_4H_8}) * (1 - P_{C_4H_8} * P_{H_2} / (P_{C_4H_{10}} * K_p)) \quad (\text{м}^3 \text{C}_4\text{H}_{10} / \text{м}^3 * \text{с})$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$\lg(K_+) = 9,6 - 9050/T$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -6700/T + 7,574$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения бутана  $X_{C_4H_{10}} = 0,75$  и производительность по бутену, если исходный состав (мольные доли): бутан 0,32, бутен 0,02, водород 0,01, остальное – азот, расход смеси 15000 м<sup>3</sup>/ч, температура смеси на входе в реактор 1200 К, давление 0,1 МПа

3. Обоснуйте выбор температурного режима синтеза аммиака.

### Вариант №4

1. Что такое селективный катализ?

2. Дегидрирование этилбензола проводят в адиабатическом реакторе полного смешения..



Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ * (P_{C_6H_5C_2H_5} - P_{C_6H_5C_2H_3} * P_{H_2} / K_p) / (1 + K_c * (P_{C_6H_5C_2H_3})^2) \quad (\text{моль } C_6H_5C_2H_5 / \text{м}^3 * \text{с})$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = \exp(31,303 - 192740 / (8,31 * T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$K_p = \exp(-13,069 - 13127/T - 3,077 * 10^{-3} * T + 3,6 * 10^{-7} * T^2 + 4,28 * \ln(T))$$

Зависимость константы адсорбционного равновесия от температуры:

$$K_c = \exp(58241 / (8,31 * T) - 3,8258)$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения этилбензола  $X_{C_6H_5C_2H_5} = 0,65$  и производительность по стиролу, если исходный состав (мольные доли): этилбензол 0,21,



остальное – водяной пар, расход смеси 5000 м<sup>3</sup>/ч, температура смеси на входе в реактор 900 К, давление 0,1 МПа.

3. Какие методы выделения аммиака из циркуляционного газа применяют в установках среднего давления?

#### Вариант №5

1. Роль катализа в производстве серной кислоты.

2. Синтез метанола проводят в адиабатическом реакторе полного смешения..

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot (P \cdot (Z_{\text{H}_2} \cdot (Z_{\text{CO}}/Z_{\text{CH}_3\text{OH}})^{0,25} - (Z_{\text{CH}_3\text{OH}}/Z_{\text{CO}})^{0,25} / K_p^{0,5}))$$

(моль СО/м<sup>3</sup>\*с)

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 0,045 \cdot \exp(44000/(8,31 \cdot 633) - 44000/(8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 3148/T - 9,2833 \cdot \lg(T) + 3,145 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,2613 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 13,8144$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения монооксида углерода X<sub>CO</sub>=0,5 и производительность по метанолу, если

исходный состав (мольные доли): монооксид углерода 0,21, водород 0,57, метанол 0,01, остальное – метан, расход смеси 50000 м<sup>3</sup>/ч, температура смеси на входе в реактор 550 К, давление 25 МПа.

3. Обосновать использование циркуляционной схемы в синтезе метанола.

#### Вариант №6

1. Роль катализа в производстве минеральных удобрений.

2. Разложение аммиака проводят в адиабатическом реакторе полного смешения.

Кинетическое уравнение:

$$U = (k_+/P) \cdot ((P_{\text{NH}_3}/P_{\text{H}_2}^{1,5})^{0,25} - P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^{1,5} / (P_{\text{NH}_3} \cdot K_p))$$

(моль NH<sub>3</sub>/м<sup>3</sup>\*с)

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 18,56 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-142630/(8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -2078/T + 2,4943 \cdot \lg(T) + 1,256 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 2,206.$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения аммиака X<sub>NH<sub>3</sub></sub>=0,8 и производительность по водороду, если исходный состав (мольные доли): аммиак 0,27, азот 0,01, водород 0,01, остальное – метан, расход смеси 6000 м<sup>3</sup>/ч, температура смеси на входе в реактор 1000 К, давление 0,1 МПа.

3. Обоснуйте оптимальные условия синтеза аммиака.

#### Вариант №7

1. Роль катализа в нефтепереработке.

2. Окисление диоксида серы проводят в адиабатическом реакторе полного смешения..

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot PO_2 \cdot PSO_2 / (PSO_2 + 0,8 \cdot PSO_3) \cdot (1 - PSO_3^2 / (PSO_2^2 \cdot PO_2 \cdot K_p^2))$$

(моль  $SO_2 / m^3 \cdot c$ )

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 52 \cdot \exp(37000 / (8,31 \cdot 813) - 37000 / (8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 4905 / T - 4,6455$$

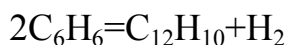
Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения диоксида серы  $X_{SO_2} = 0,7$  и производительность по триоксиду серы, если исходный состав (мольные доли): диоксид серы 0,12, триоксид серы – 0,01, остальное – воздух, расход смеси 60000  $m^3 / ч$ , температура смеси на входе в реактор 650 К, давление 0,1 МПа.

3. Проанализируйте влияние температуры и давления на выход аммиака.

### Вариант №8

1. Роль катализа в получении синтез-газа.

2. Дегидрирование бензола проводят в адиабатическом реакторе полного смешения.



Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot PC_6H_6^2 - k_- \cdot PC_{12}H_{10} \cdot PH_2 \quad (\text{моль } C_6H_6 / m^3 \cdot c)$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 2,16 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-118000 / (8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы скорости обратной реакции от температуры:

$$K_- = 1,35 \cdot 10^8 \cdot \exp(-46000 / (8,31 \cdot T))$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения бензола  $X_{C_6H_6} = 0,7$  и производительность по дифенилу, если исходный состав (мольные доли): бензол 0,25, остальное – водяной пар, расход смеси 12000  $m^3 / ч$ , температура смеси на входе в реактор 950 К, давление 0,1 МПа.

3. Обоснуйте с позиций термодинамики и кинетики параметры синтеза метанола.

### Вариант №9

1. Роль катализа в очистке синтез-газа от кислородсодержащих соединений.

2. Синтез аммиака проводят в адиабатическом реакторе полного смешения..

Кинетическое уравнение:

$$U = (k_+ / P) \cdot (PN_2 \cdot PH_2^{1,5} / PNH_3 -) \cdot (PNH_3 / PH_2^{1,5}) / K_p \quad (\text{моль } NH_3 / m^3 \cdot c)$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 205 / 3,6 \cdot \exp(59000 / (8,31 \cdot 773) - 59000 / (8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 2078 / T - 2,4943 \cdot \lg(T) - 1,256 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 2,206.$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения азота  $X_{N_2}=0,5$  и производительность по аммиаку, если исходный состав (мольные доли): азот 0,21, водород 0,63, аммиак 0,04, остальное – метан, расход смеси 45000 м<sup>3</sup>/ч, температура смеси на входе в реактор 650 К, давление 25 МПа.

3. Энергетическая подсистема ХТС.

### Вариант №10

1. Роль катализа в защите окружающей среды.

2. Конверсию метана водяным паром проводят в адиабатическом реакторе полного смешения.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} - P_{CO} \cdot P_{H_2}^3 / K_p \quad (\text{моль } CH_4 / \text{м}^3 \cdot \text{с})$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = (\exp(38,02 - 11994/T)) / T^3$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 8,64 - 9871/T + 7,14/\lg T + 1,88 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9,4 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения метана  $X_{CH_4}=0,9$  и производительность по водороду, если исходный состав (мольные доли): метан 0,2, водяной пар 0,75, остальное – азот, расход смеси 35000 м<sup>3</sup>/ч, температура смеси на входе в реактор 1100 К, давление 1 МПа.

3. Особенности синтеза метанола при низком давлении.

### Вариант №11

1. Где может быть использован теплоноситель, получаемый при сжигании топлива?

2. Конверсию монооксида углерода водяным паром проводят в изотермическом реакторе полного смешения.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot P \cdot (Z_{CO} - Z_{CO_2} \cdot Z_{H_2} / (Z_{H_2O} \cdot K_p)) \quad (\text{моль } CO / \text{м}^3 \cdot \text{с})$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = (9000/22,4) \cdot \exp((40000/8,31) \cdot (1/498 - 1/T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 2485,5/T + 1,565 \cdot \lg(T) - 0,066 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,207 \cdot 10^5/T^2 - 6,946$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения монооксида углерода  $X_{CO}=0,7$  и производительность по водороду, если исходный состав (мольные доли): монооксид углерода 0,15, водяной пар 0,5, водород 0,1, диоксид углерода 0,05, остальное – азот; расход смеси 10000 м<sup>3</sup>/ч, температура в реакторе 800 К, давление 0,2 МПа.

3. Обоснуйте с позиций термодинамики и кинетики параметры синтеза аммиака.

### Вариант №12

1. Какие катализаторы используются при получении азотных соединений и удобрений?

2. Разложение метанола проводят в изотермическом реакторе полного смешения..

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ * P * ((ZCH_3OH/ZCO)^{0,25} * K_p^{0,5} - ZH_2 * (ZCO/ZCH_3OH)^{0,25})$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 0,041 * \exp(440000/(8,31 * 573) - 44000/(8,31 * T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -3886/T + 8,142 * \lg(T) - 2,47 * 10^{-3} * T + 0,27 * 10^{-6} * T^2 + 0,014 * 10^5 / T^2 - 10,826$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения метанола  $X_{CH_3OH} = 0,6$  и производительность по водороду, если исходный состав (мольные доли): метанол 0,25, монооксид углерода 0,01, водород 0,01, остальное – водяной пар, расход смеси 8500 м<sup>3</sup>/ч, температура в реактор 950 К, давление 0,15 МПа.

3. Проанализируйте влияние температуры и давления на выход аммиака.

### Вариант №13

1. Какие катализаторы используются в нефтепереработке?

2. Дегидрирование бутана проводят в изотермическом реакторе полного смешения.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ * (P_{C_4H_{10}}/P_{C_4H_8}) * (1 - P_{C_4H_8} * P_{H_2} / (P_{C_4H_{10}} * K_p)) \quad (m^3 C_4H_{10} / m^3 * c)$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$\lg(K_+) = 9,6 - 9050/T$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -6700/T + 7,574$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения бутана  $X_{C_4H_{10}} = 0,8$  и производительность по бутену, если исходный состав (мольные доли): бутан 0,27, бутен 0,02, водород 0,01, остальное – азот, расход смеси 15000 м<sup>3</sup>/ч, температура в реакторе 1100 К, давление 0,15 МПа

3. Обоснуйте оптимальные условия синтеза метанола.

### Вариант №14

1. Какие основные и побочные продукты получают при каталитическом риформинге?

2. Дегидрирование этилбензола проводят в изотермическом реакторе полного смешения..



Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ * (P_{C_6H_5C_2H_5} - P_{C_6H_5C_2H_3} * P_{H_2} / K_p) / (1 + K_c * (P_{C_6H_5C_2H_3})^2)$$

(моль C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/м<sup>3</sup>\*с)

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = \exp(31,303 - 192740/(8,31 * T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$K_p = \exp(-13,069 - 13127/T - 3,077 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,6 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 4,28 \cdot \ln(T))$$

Зависимость константы адсорбционного равновесия от температуры:

$$K_s = \exp(58241/(8,31 \cdot T) - 3,8258)$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения этилбензола  $X_{C_6H_5C_2H_5} = 0,7$  и производительность по стиролу, если исходный состав (мольные доли): этилбензол 0,19, остальное – водяной пар, расход смеси 5500 м<sup>3</sup>/ч, температура в реакторе 1050 К, давление 0,1 МПа.

3. Обосновать использование циркуляционной схемы в синтезе аммиака.

### Вариант №15

1. Значение процесса изомеризации в нефтепереработке?

2. Синтез метанола проводят в изотермическом реакторе полного смешения..

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot (P \cdot (Z_{H_2} \cdot (Z_{CO}/Z_{CH_3OH})^{0,25} - (Z_{CH_3OH}/Z_{CO})^{0,25} / K_p^{0,5}))$$

(моль СО/м<sup>3</sup>·с)

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 0,045 \cdot \exp(44000/(8,31 \cdot 633) - 44000/(8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 3148/T - 9,2833 \cdot \lg(T) + 3,145 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,2613 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 13,8144$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения монооксида углерода  $X_{CO} = 0,4$  и производительность по метанолу, если исходный состав (мольные доли): монооксид углерода 0,17, водород 0,58 метанол 0,01, остальное – метан, расход смеси 52000 м<sup>3</sup>/ч, температура в реакторе 580 К, давление 25 МПа.

3. Дайте характеристику каталитического реактора поверхностного контакта.

### Вариант №16

1. Селективность при окислении аммиака.

2. Разложение аммиака проводят в изотермическом реакторе полного смешения..

Кинетическое уравнение:

$$U = (k_+/P) \cdot ((P_{NH_3}/P_{H_2}^{1,5})^{0,25} - P_{N_2} \cdot P_{H_2}^{1,5} / (P_{NH_3} \cdot K_p))$$

(моль NH<sub>3</sub>/м<sup>3</sup>·с)

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 18,56 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-142630/(8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -2078/T + 2,4943 \cdot \lg(T) + 1,256 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 2,206$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения аммиака  $X_{NH_3} = 0,85$  и производительность по водороду, если и Исходный состав (мольные доли): аммиак 0,24, азот 0,01,

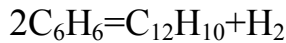
водород 0,01, остальное – метан, расход смеси 6000 м<sup>3</sup>/ч, температура смеси на входе в реактор 1050 К, давление 0,1 МПа.

3. Дайте характеристику печей с кипящим слоем материала.

### Вариант №17

1. Методы очистки газовых выбросов от оксидов азота.

2. Дегидрирование бензола проводят в изотермическом реакторе полного смешения.



Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ * PC_6H_6^2 - k_- * PC_{12}H_{10} * PH_2 \quad (\text{моль } C_6H_6 / \text{м}^3 * \text{с})$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 2,16 * 10^{15} * \exp(-118000 / (8,31 * T))$$

Зависимость константы скорости обратной реакции от температуры:

$$K_- = 1,35 * 10^8 * \exp(-46000 / (8,31 * T))$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения бензола  $X_{C_6H_6} = 0,8$  и производительность по дифенилу, если исходный состав (мольные доли): бензол 0,26, остальное – водяной пар, расход смеси 12000 м<sup>3</sup>/ч, температура в реакторе 1000 К, давление 0,1 МПа.

3. Дайте характеристику печей обжига с распылением твердого материала.

### Вариант №18

1. Методы очистки газовых выбросов от оксида углерода.

2. Синтез аммиака проводят в изотермическом реакторе полного смешения..

Кинетическое уравнение:

$$U = (k_+ / P) * (PN_2 * PH_2^{1,5} / PNH_3) * (PNH_3 / PH_2^{1,5}) / Kp \quad (\text{моль } NH_3 / \text{м}^3 * \text{с})$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 205 / 3,6 * \exp(59000 / (8,31 * 773) - 59000 / (8,31 * T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg Kp = 2078 / T - 2,4943 * \lg(T) - 1,256 * 10^{-4} * T + 1,8564 * 10^{-7} * T^2 + 2,206$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения азота  $X_{N_2} = 0,5$  и производительность по аммиаку, если исходный состав (мольные доли): азот 0,20, водород 0,62, аммиак 0,04, остальное – метан, расход смеси 45000 м<sup>3</sup>/ч, температура в реакторе 700 К, давление 25 МПа.

3. Дайте характеристику реакторов с распылением жидкости.

### Вариант №19

1. Каталитические нейтрализаторы выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания.

2. Конверсию метана водяным паром проводят в изотермическом реакторе полного смешения.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ * PC_6H_6 * PH_2O - PCO * PH_2^3 / Kp \quad (\text{моль } CH_4 / \text{м}^3 * \text{с})$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = (\exp(38,02 - 11994/T)) / T^3$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 8,64 - 9871/T + 7,14/\lg T + 1,88 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9,4 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения метана  $X_{CH_4} = 0,9$  и производительность по водороду, если исходный состав (мольные доли): метан 0,15, водяной пар 0,80, остальное – азот, расход смеси 35000 м<sup>3</sup>/ч, температура в реакторе 1050 К, давление 1 МПа.

3. Дайте характеристику реакторов с разбрызгиванием жидкости.

### Вариант №20

1. Значение процесса гидроочистки природного газа и нефти?

2. Дегидрирование бутана проводят в изотермическом реакторе полного смешения.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot (P_{C_4H_{10}} / P_{C_4H_8}) \cdot (1 - P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2} / (P_{C_4H_{10}} \cdot K_p)) \quad (\text{м}^3 \text{C}_4\text{H}_{10} / \text{м}^3 \cdot \text{с})$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$\lg(K_+) = 9,6 - 9050/T$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -6700/T + 7,574$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения бутана  $X_{C_4H_{10}} = 0,8$  и производительность по бутену, если исходный состав (мольные доли): бутан 0,22, бутен 0,02, водород 0,01, остальное – азот, расход смеси 12000 м<sup>3</sup>/ч, температура в реакторе 1100 К, давление 0,15 МПа

3. Дайте характеристику реакторов с пленочным режимом абсорбции.

### Вариант №21

1. Какие продукты химической промышленности получают каталитическим путем?

2. Синтез метанола проводят в адиабатическом реакторе полного смешения.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot (P \cdot (Z_{H_2} \cdot (Z_{CO} / Z_{CH_3OH})^{0,25} - (Z_{CH_3OH} / Z_{CO})^{0,25} / K_p^{0,5})) \quad (\text{моль CO} / \text{м}^3 \cdot \text{с})$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 0,045 \cdot \exp(44000 / (8,31 \cdot 633) - 44000 / (8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 3148/T - 9,2833 \cdot \lg(T) + 3,145 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,2613 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 13,8144$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения монооксида углерода  $X_{CO} = 0,5$  и производительность по метанолу, если исходный состав (мольные доли): монооксид углерода 0,19, водород 0,54, метанол 0,01, остальное – метан, расход смеси 50000 м<sup>3</sup>/ч, температура смеси на входе в реактор 550 К, давление 25 МПа.

3. Дайте характеристику реакторов для гомогенных процессов.

### Вариант №22

1. Какие продукты нефтепереработки получают каталитическим путем?

2. Дегидрирование этилбензола проводят в адиабатическом реакторе полного смешения..



Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot (P_{C_6H_5C_2H_5} - P_{C_6H_5C_2H_3} \cdot P_{H_2} / K_p) / (1 + K_c \cdot (P_{C_6H_5C_2H_3})^2)$$

(моль  $C_6H_5C_2H_5 / m^3 \cdot c$ )

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = \exp(31,303 - 192740 / (8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$K_p = \exp(-13,069 - 13127/T - 3,077 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,6 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 4,28 \cdot \ln(T))$$

Зависимость константы адсорбционного равновесия от температуры:

$$K_c = \exp(58241 / (8,31 \cdot T) - 3,8258)$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения этилбензола  $X_{C_6H_5C_2H_5} = 0,65$  и производительность по стиролу, если исходный состав (мольные доли): этилбензол 0,18, остальное – водяной пар, расход смеси  $5000 \text{ м}^3/\text{ч}$ , температура смеси на входе в реактор 900 К, давление 0,1 МПа.

3. Дайте характеристику реакторов с фильтрующим слоем твердого реагента.

### Вариант №23

1. Дайте характеристику каталитическим процессам в химической промышленности.

2. Дегидрирование бутана проводят в адиабатическом реакторе полного смешения.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot (P_{C_4H_{10}} / P_{C_4H_8}) \cdot (1 - P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2} / (P_{C_4H_{10}} \cdot K_p)) \quad (m^3 C_4H_{10} / m^3 \cdot c)$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$\lg(K_+) = 9,6 - 9050/T$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -6700/T + 7,574$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения бутана  $X_{C_4H_{10}} = 0,75$  и производительность по бутену, если исходный состав (мольные доли): бутан 0,32, бутен 0,02, водород 0,01, остальное – азот, расход смеси  $15000 \text{ м}^3/\text{ч}$ , температура смеси на входе в реактор 1100 К, давление 0,1 МПа

3. Дайте характеристику каскада реакторов с механическими мешалками.



### Вариант №24

1. Дайте характеристику каталитическим процессам в нефтепереработке.

2. Разложение метанола проводят в адиабатическом реакторе полного смешения..

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot P \cdot \left( \frac{Z\text{CH}_3\text{OH}}{Z\text{CO}} \right)^{0,25} \cdot K_p^{0,5} - Z\text{H}_2 \cdot \left( \frac{Z\text{CO}}{Z\text{CH}_3\text{OH}} \right)^{0,25}$$

(моль  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{м}^3 \cdot \text{с}$ )

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = 0,041 \cdot \exp(440000 / (8,31 \cdot 573) - 440000 / (8,31 \cdot T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = -3886/T + 8,142 \cdot \lg(T) - 2,47 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,27 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0,014 \cdot 10^5 / T^2 - 10,826$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения метанола  $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,6$  и производительность по водороду, если исходный состав (мольные доли): метанол 0,3, монооксид углерода 0,01, водород 0,01, остальное – водяной пар, расход смеси 8000 м<sup>3</sup>/ч, температура смеси на входе в реактор 900 К, давление 0,1 МПа.

3. Структура связей ХТС.

### Вариант №25

1. Дайте характеристику каталитическим процессам, применяемым в водородной энергетике.

2. Конверсию монооксида углерода водяным паром проводят в адиабатическом реакторе полного смешения.

Кинетическое уравнение:

$$U = k_+ \cdot P \cdot \left( \frac{Z\text{CO} - Z\text{CO}_2 \cdot Z\text{H}_2}{Z\text{H}_2\text{O} \cdot K_p} \right) \text{ (моль CO/м}^3 \cdot \text{с)}$$

Зависимость константы скорости прямой реакции от температуры:

$$K_+ = (9000/22,4) \cdot \exp((40000/8,31) \cdot (1/498 - 1/T))$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = 2485,5/T + 1,565 \cdot \lg(T) - 0,066 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,207 \cdot 10^5 / T^2 - 6,946$$

Рассчитать объём реактора, необходимого для достижения степени превращения монооксида углерода  $X_{\text{CO}} = 0,7$  и производительность по водороду, если: исходный состав (мольные доли): монооксид углерода 0,15, водяной пар 0,5, водород 0,1, диоксид углерода 0,05, остальное – азот; расход смеси 10000 м<sup>3</sup>/ч, температура смеси на входе в реактор 650 К, давление 0,1 МПа.

3. Сырьевая подсистема ХТС.

### Рекомендуемая литература.

1. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология.-М.: Высш. шк., 1990. – 520 с.
2. Общая химическая технология. В 2-х т. Т.2. Важнейшие химические производства/И.П.Мухленов, А.Я.Авербух, Д.А.Кузнецова и др.; Под ред. И.П. Мухленова.-М.: Высш. шк., 1984. – 263 с.
3. Кузнецов Л.Д. Синтез аммиака.- М.: Химия, 1982.
4. Производство аммиака/Под ред. В.П.Семенова. М.: Химия, 1985. -368 с.
5. Справочник азотчика/Под ред. Е.Я.Мельникова.- М.: Химия, 1986. Т.1. 512 с.; 1987. Т2. 464 с.
6. Технология синтетического метанола/Караваяев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г. и др./Под ред. М.М.Караваяева.- М.: Химия, 1984. – 240 с.
7. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. –М.: Наука, 1986. -304 с.
8. Катализ в промышленности: В 2-х т. Т. 1./Под ред. Б. Линча.-М.: Мир, 1986. -324 с.
9. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы.-М.: Мир. 1973. -385 с.
10. Мухленов И.П., Анохин В.Н., Проскуряков В.А. Катализ в кипящем слое.- М.: Химия, 1978.

Зависимость константы равновесия от температуры.

<i>Реакция</i>	<i>Уравнение <math>\lg K_a=f(T)</math></i>
$2\text{Cl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ (r)= $4\text{HCl}+\text{O}_2$	$\lg K_a = -\frac{6019,9}{T} + 0,423\lg T - 0,025 \cdot 10^{-3}T + \frac{0,147 \cdot 10^5}{T^2} + 5,672$
$\text{CO}+\text{Cl}_2=\text{COCl}_2$ (r)	$\lg K_a = \frac{5835,1}{T} + 0,206\lg T + 0,190 \cdot 10^{-3}T + \frac{0,150 \cdot 10^5}{T^2} - 8,032$
$2\text{H}_2+\text{O}_2=2\text{H}_2\text{O}$ (r)	$\lg K_a = \frac{24820}{T} - 3,130\lg T + 0,301 \cdot 10^{-3}T + \frac{0,090 \cdot 10^5}{T^2} + 4,397$
$2\text{CO}+\text{O}_2=2\text{CO}_2$	$\lg K_a = \frac{29791}{T} + 0,169 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,324 \cdot 10^5}{T^2} - 9,495$
$\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$ (r)= $\text{H}_2+\text{CO}_2$	$\lg K_a = \frac{2485,5}{T} + 1,565\lg T - 0,066 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,207 \cdot 10^5}{T^2} - 6,946$
$2\text{H}_2+\text{S}_2$ (r)= $2\text{H}_2\text{S}$ (r)	$\lg K_a = \frac{8369}{T} - 3,840\lg T + 0,606 \cdot 10^{-3}T + \frac{0,066 \cdot 10^5}{T^2} + 6,824$
$2\text{SO}_2+\text{O}_2=2\text{SO}_3$	$\lg K_a = \frac{10679}{T} + 0,736\lg T + 0,114 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,354 \cdot 10^5}{T^2} - 12,419$
$\text{N}_2+3\text{H}_2=2\text{NH}_3$	$\lg K_a = \frac{4189,0}{T} - 6,028\lg T + 0,964 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,126 \cdot 10^5}{T^2} + 6,491$
$2\text{NO}+\text{O}_2=2\text{NO}_2$	$\lg K_a = \frac{6017,2}{T} - 0,998\lg T + 0,302 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,237 \cdot 10^5}{T^2} - 5,175$
$\text{N}_2+\text{O}_2=2\text{NO}$	$\lg K_a = -\frac{9581}{T} - 0,022\lg T + \frac{0,068 \cdot 10^5}{T^2} + 1,380$
$2\text{NO}_2=\text{N}_2\text{O}_4$	$\lg K_a = \frac{3070,2}{T} + 0,189\lg T + 0,446 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,022 \cdot 10^5}{T^2} - 10,019$
$\text{C}+2\text{H}_2=\text{CH}_4$	$\lg K_a = \frac{3348}{T} - 5,957\lg T + 1,860 \cdot 10^{-3}T - 0,1095 \cdot 10^{-6}T^2 + 11,790$
$2\text{C}+\text{O}_2=2\text{CO}$	$\lg K_a = -\frac{11635,1}{T} - 2,1656\lg T + 0,9394 \cdot 10^{-3}T - 0,1064 \cdot 10^{-6}T^2 - 3,394$
$2\text{C}+2\text{H}_2=\text{C}_2\text{H}_4$	$\lg K_a = -\frac{3540}{T} - 5,589\lg T + 1,025 \cdot 10^{-3}T + 0,175 \cdot 10^{-6}T^2 + 13,04$
$\text{C}+2\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2+2\text{H}_2$	$\lg K_a = -\frac{4533,3}{T} + 0,6446\lg T + 0,8646 \cdot 10^{-3}T + 0,1814 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,336$
$\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2+3\text{H}_2$	$\lg K_a = -\frac{9874}{T} + 7,14\lg T - 1,88 \cdot 10^{-3}T + 0,094 \cdot 10^{-6}T^2 - 8,64$

## Термодинамические свойства веществ.

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$ , кДж/моль	$C_{p,298}$ , Дж/моль·К
Cl <sub>2</sub>	0	222,98	0	33,93
H <sub>2</sub> O (г)	-241,81	188,72	-228,61	33,61
HCl	-92,31	186,79	-95,30	29,14
O <sub>2</sub>	0	205,04	0	29,37
CO	-110,53	197,55	-137,15	29,14
COCl <sub>2</sub>	-219,50	283,64	-205,31	57,76
H <sub>2</sub>	0	130,52	0	28,83
CO <sub>2</sub>	-393,51	213,66	-394,37	37,11
S <sub>2</sub>	128,37	228,03	79,42	32,51
H <sub>2</sub> S	-20,60	205,70	-33,50	33,44
SO <sub>2</sub>	-296,90	248,07	-300,21	39,87
SO <sub>3</sub>	-395,85	256,69	-371,17	50,09
N <sub>2</sub>	0	191,50	0	29,12
NH <sub>3</sub>	-45,94	192,66	-16,48	35,16
NO	91,26	210,64	87,58	29,86
NO <sub>2</sub>	34,19	240,06	52,29	36,66
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11,11	304,35	99,68	79,16
CH <sub>3</sub> OH	-201,00	239,76	-162,38	44,13
CH <sub>3</sub> COOH	-434,84	282,50	-376,68	66,50
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	52,30	219,45	68,14	43,56
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-234,80	281,38	-167,96	65,75
C	0	5,74	0	8,54
CH <sub>4</sub>	-74,85	186,27	-50,85	35,71

Учебное пособие  
для студентов заочной формы обучения

Е.А. Власов, А.Ю. Постнов, С.А. Лаврищева

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60x90<sup>1/16</sup>  
Печ. л. 8.75. Тираж 100 экз. Заказ № от 06.02.2009.

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)»

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26