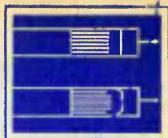


Н.Н. СМЕРНОВ
А.И. ВОЛЖИНСКИЙ



ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

В ПРИМЕРАХ И ЗАДАЧАХ



Н. Н. СМЕРНОВ
А. И. ВОЛЖИНСКИЙ

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ В ПРИМЕРАХ И ЗАДАЧАХ

Под редакцией

чл.-корр. АН СССР П. Г. Романкова

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

Ленинградское отделение · 1977

Н. Н. Смирнов, А. И. Волжинский

С50

Химические реакторы в примерах и задачах.
Под ред. чл.-корр. АН СССР П. Г. Романкова. Л.,
«Химия», 1977.

264 стр., 77 табл., 67 рис., список литературы — 32 на-
звания.

В книге впервые собраны примеры и задачи по расчетам химиче-
ских реакторов — основных аппаратов химической, нефтехимической,
химико-фармацевтической, биохимической и других отраслей промыш-
ленности. В ней приведены важнейшие методы расчета, необходимые
для проектирования реакторов. На большом числе примеров и задач
рассмотрены пути практического приложения химической кинетики,
гидродинамики, тепло- и массообмена.

Данное учебное пособие, являющееся логическим продолжением
известного труда К. Ф. Павлова, П. Г. Романкова, А. А. Носкова
«Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической тех-
нологии», будет полезно преподавателям, аспирантам и студентам
вузов, а также инженерам научно-исследовательских и проектных
институтов и предприятий.

Рецензенты:

докт. хим. наук *В. С. Бесков*;

кафедра процессов и аппаратов и общей хими-
ческой технологии Рижского политехнического
института (зав. кафедрой докт. техн. наук
проф. *Н. М. Корольков*)

С 31402-080 80-77
050(01)-77

6П7.1

Основное содержание химической технологии составляют мно-
гочисленные и разнообразные процессы химического превраще-
ния веществ. Они осуществляются в специальных аппаратах —
химических реакторах. Реактор является главным аппаратом тех-
нологической установки и по своему значению занимает ведущее
место в производстве любого продукта. Поэтому для химико-тех-
нологического образования существенное значение имеет практи-
ческое освоение будущими специалистами методов расчета и
выбора химических реакторов. С этой целью на кафедре процес-
сов и аппаратов химической технологии ЛТИ им. Ленсовета было
создано настоящее учебное пособие, которое является логическим
продолжением известного труда К. Ф. Павлова, П. Г. Романкова
и А. А. Носкова «Примеры и задачи по курсу процессов и аппа-
ратов химической технологии».

В книге собраны многочисленные примеры и задачи по расче-
там химических реакторов, составленные прежде всего на основа-
нии опыта преподавания в ЛТИ им. Ленсовета. Кроме того, при
составлении примеров и задач использован опыт других вузов, а
также некоторые материалы по инженерному проектированию хи-
мических производств. На большом числе примеров и задач рас-
смотрены методы и пути практического приложения химической
кинетики, гидродинамики, теплообмена, экономики, необходимые
для инженерного проектирования и выбора типа реактора.

Специальная глава посвящена расчету химических реакторов
с применением вычислительной техники.

Авторы признательны всем оказавшим помощь при работе над
книгой, а также выражают благодарность докт. хим. наук В. С. Бес-
кову и проф. докт. техн. наук Н. М. Королькову за ряд ценных
замечаний при рецензировании рукописи.

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- C — концентрация, кмоль $\cdot$ м $^{-3}$;
 C_0 — исходная концентрация;
 C^* — равновесная концентрация;
 $C_{ин}$ — условная концентрация индикатора (трассера);
 c_{pA} — средняя удельная теплоемкость вещества А, Дж(кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$ или Дж(кг $\cdot$ К) $^{-1}$;
 D'_L — усредненный коэффициент продольного перемешивания, м $^2 \cdot$ с $^{-1}$;
 E — энергия активации, кДж $\cdot$ кмоль $^{-1}$;
 $E(\Theta)$ — дифференциальная функция распределения, отнесенная к безразмерному времени;
 $E(\tau)$ — дифференциальная функция распределения, отнесенная к действительному времени, с $^{-1}$;
 F — площадь поверхности теплообмена, м 2 ;
 $F(\Theta)$ — интегральная функция распределения или кривая отклика на ступенчатый сигнал (F -кривая);
 G — производительность реактора или системы (скорость потока), кмоль(ед. времени) $^{-1}$;
 ΔG° — изменение энергии Гиббса, кДж $\cdot$ кмоль $^{-1}$;
 $\pm \Delta H_r^\circ$ — тепловой эффект реакции, кДж $\cdot$ кмоль $^{-1}$;
 $\pm \Delta H_r$ — тепловой эффект реакции при базовой температуре, кДж $\cdot$ кмоль $^{-1}$;
 I — энтальпия системы, кДж $\cdot$ кмоль $^{-1}$;
 $I(\Theta) = 1 - F(\Theta)$ — функция распределения;
 K — коэффициент теплопередачи, Вт(м $^2 \cdot$ К) $^{-1}$;
 K_C — константа равновесия;
 K_C — константа равновесия при базовой температуре;
 k — константа скорости, (ед. времени) $^{-1}$ (ед. концентрации) $^{1-n}$;
 k_0 — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса (фактор частоты);
 L, l — длина реактора, м;
 M — общая масса системы, кмоль;
 m — мольная доля;
 N — количество вещества, моль или кмоль;
 n — порядок реакции;
 P — давление, Па, атм или мм рт. ст.;
 $\pm r$ — скорость реакции, (ед. концентрации) (ед. времени) $^{-1}$;
 S — площадь поверхности контакта взаимодействующих фаз, площадь поперечного сечения реактора, м 2 ;
 ΔS° — изменение энтропии, кДж(кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$;
 T — температура, К;
 t — температура, $^\circ$ С;
 V — объем реактора, реакционной смеси, м 3 ;
 v — объемная скорость, м $^3 \cdot$ с $^{-1}$;
 w — линейная скорость, м $\cdot$ с $^{-1}$;
 x — степень превращения;
 x^* — равновесная степень превращения;
 $\delta(\tau - \bar{\tau})$ — функция Дирака (дельта-функция);
 e_A — относительное изменение объема фазы в ходе реакции;
 η — выход по продукту;
 ρ — плотность реакционной смеси, кг $\cdot$ м $^{-3}$;
 σ^2 — безразмерная характеристика функции распределения (дисперсия распределения);
 Θ — безразмерное время;
 τ — действительное или текущее время, с;
 τ' — условное время пребывания в реакторе;
 $\bar{\tau}$ — среднее время пребывания в реакторе;
 $\tau_{ин}$ — действительное время, соответствующее концентрации индикатора (трассера) на выходе из реактора.

Глава 1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ

1. Скорость химической реакции r [в кмоль $\cdot$ м $^{-3} \cdot$ с $^{-1}$]:

$$r = \frac{1}{V} \frac{dM}{d\tau}$$

где V — объем реагирующих веществ, м 3 ; M — количество вещества, участвующего в реакции, кмоль; τ — время реакции, с.

При $V = \text{const}$:

$$r = \frac{dC}{d\tau}$$

где C — концентрация вещества, участвующего в реакции, кмоль $\cdot$ м $^{-3}$.

Если реакция протекает в гетерогенной системе, то

$$r = \frac{1}{S} \frac{dM}{d\tau}$$

где S — площадь поверхности контакта взаимодействующих фаз, м 2 .

2. Кинетическое уравнение химической реакции:

$$\frac{dC}{d\tau} = k C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots C_i^{n_i}$$

где k — константа скорости реакции; $n_1, n_2, \dots, n_i$ — порядки реакций по соответствующим реагирующим веществам; $C_1, C_2, \dots, C_i$ — концентрации веществ, участвующих в реакции.

Общий порядок реакции:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i$$

3. Константа скорости химической реакции для реакции нулевого порядка:

$$\frac{dC}{d\tau} = k$$

В случае реакции первого порядка

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_{ин}}$$

Когда реакция имеет второй порядок

$$k = \frac{1}{\tau(C_{10} - C_{20})} \ln \frac{C_2(C_{10} - C_n)}{C_1(C_{20} - C_n)}$$

Здесь C_0 , C_{10} , C_{20} — начальные концентрации реагирующих веществ, кмоль·м⁻³; C_n — концентрация образующегося продукта, кмоль·м⁻³.

4. Зависимость скорости химической реакции от температуры:

$$r = Ae^{-\frac{E}{RT}} C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots C_i^{n_i}$$

где E — энергия активации химической реакции, кДж·кмоль⁻¹; T — температура, К; R — универсальная газовая постоянная, кДж(кмоль·К)⁻¹.

Константа равновесия химической реакции:

$$K_C = \frac{k_{пр}}{k_{обр}}$$

где $k_{пр}$, $k_{обр}$ — константы скорости прямой и обратной реакций.

Температурный коэффициент равновесия:

$$\frac{d(\ln K_C)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

где ΔH_r — тепловой эффект реакции, кДж·кмоль⁻¹.

Изменение теплового эффекта реакции от температуры:

$$\Delta H_r = \Delta H_r^\circ + \int_{T_0}^T \Delta c_p dT$$

где ΔH_r° — тепловой эффект реакции при базовой температуре T_0 , кДж·кмоль⁻¹; Δc_p — изменение удельной теплоемкости реакционной смеси, кДж(кмоль·К)⁻¹.

ПРИМЕРЫ

Пример 1-1. Используя термодинамические данные, рассчитать константу равновесия газовой реакции гидратации этилена при температуре 300 °С (573 К):



Решение. Из термодинамических таблиц находим: для C_2H_4 (г)

$$\Delta H_{298}^\circ = 52,28 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; S_{298}^\circ = 219,4 \text{ Дж} (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$$

$$c_{p,C_2H_4} = 4,196 + 154,59 \cdot 10^{-3}T - 81,09 \cdot 10^{-6}T^2 + 16,82 \cdot 10^{-9}T^3 \text{ Дж} (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$$

для H_2O (г)

$$\Delta H_{298}^\circ = -241,84 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; S_{298}^\circ = 188,74 \text{ Дж} (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$$

$$c_{p,H_2O} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^{-5}T^2 \text{ Дж} (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$$

для CH_3CH_2OH (г)

$$\Delta H_{298}^\circ = -235,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; S_{298}^\circ = 282,0 \text{ Дж} (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$$

$$c_{p,CH_3CH_2OH} = 19,07 + 212,7 \cdot 10^{-3}T - 108,6 \cdot 10^{-6}T^2 + 21,9 \cdot 10^{-9}T^3 \text{ Дж} (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$$

Определяем тепловой эффект реакции при 298 К:

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta H_{C_2H_4OH}^\circ - \Delta H_{C_2H_4}^\circ - \Delta H_{H_2O}^\circ = -235,3 - 52,28 + 241,84 = -45,74 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Определяем изменение энтропии при 298 К:

$$\Delta S_{298}^\circ = S_{C_2H_4OH}^\circ - S_{C_2H_4}^\circ - S_{H_2O}^\circ = 282,0 - 219,4 - 188,74 = -126,14 \text{ Дж} (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$$

Зависимость теплоемкости от температуры:

$$\Delta c_p = aT^0 + bT^1 + cT^2 + dT^3 + c'T^{-2} \quad (1)$$

Находим коэффициенты a , b , c , d и c' :

$$a = 19,07 - (4,196 + 30,00) = -15,126$$

$$b = 212,7 \cdot 10^{-3} - (154,59 + 10,71) \cdot 10^{-3} = 47,4 \cdot 10^{-3}$$

$$c = -108,6 \cdot 10^{-6} + 81,09 \cdot 10^{-6} = -27,51 \cdot 10^{-6}$$

$$d = 21,9 \cdot 10^{-9} - 16,82 \cdot 10^{-9} = 5,08 \cdot 10^{-9}$$

$$c' = -0,33 \cdot 10^5$$

Тогда уравнение (1) примет вид:

$$\Delta c_p = -15,126 + 47,4 \cdot 10^{-3}T - 27,51 \cdot 10^{-6}T^2 + 5,08 \cdot 10^{-9}T^3 - 0,33 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Значение ΔH_r при $T = 573$ К:

$$\Delta H_{r,T} = \Delta H_{r,298}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta c_p dT \quad (2)$$

Подставляя $\Delta H_{r,298}^\circ$ и Δc_p в уравнение (2), после интегрирования имеем:

$$\Delta H_{r,T} = -45,74 - 4,160 + 5,676 - 1,483 + 0,127 + 0,120 = -45,46 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Величину ΔS при $T = 573$ К определяем по уравнению:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^\circ + \int_{T_0}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (3)$$

Используя ΔS_{298}° и Δc_p в уравнении (3), после интегрирования находим:

$$\Delta S_T = -126,14 - 9,880 + 13,035 - 3,294 + 0,274 + 0,067 = -125,9 \text{ Дж} (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$$

Изменение энергии Гиббса ΔG° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H_{r,T} - T \Delta S_T \quad (4)$$

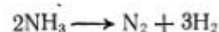
Отсюда после подстановки значений ΔH_{rT} , T и ΔS_T в уравнение (4) имеем:

$$\Delta G^\circ = -45,46 - 573(-125,9) \cdot 10^{-3} = 26,70 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Значение константы равновесия реакции при $T = 573 \text{ К}$:

$$\ln K_C = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{26,70 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 573} = -5,604; \quad K_C = 3,65 \cdot 10^{-3}$$

Пример 1-2. При исследовании реакции разложения аммиака на вольфраме



при различных температурах получены следующие зависимости времени полупревращения $\tau_{0,5}$ от начального давления паров аммиака p_0 (продукты разложения при $\tau = 0$ отсутствуют):

$t = 900^\circ \text{C}$		$t = 1000^\circ \text{C}$		$t = 1100^\circ \text{C}$	
$\tau_{0,5} \cdot 10^{-3}, \text{ с}$	$p_0 \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	$\tau_{0,5} \cdot 10^{-3}, \text{ с}$	$p_0 \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	$\tau_{0,5} \cdot 10^{-3}, \text{ с}$	$p_0 \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$
0,90	3,33 (25)	0,48	7,98 (60)	0,06	4,66 (35)
1,62	5,33 (40)	1,02	17,3 (130)	0,18	7,98 (60)
3,36	10,66 (80)	1,62	35,9 (270)	0,30	17,3 (130)
7,50	18,63 (140)			0,48	34,6 (260)
10,8	33,0 (230)				

Примечание. В скобках даны значения в мм рт. ст.

Определить порядок реакции и энергию активации.

Решение. Время полупревращения определяется по следующей формуле:

$$\tau_{0,5} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} C_{A_0}^{1-n} \quad (1)$$

где n — порядок реакции; k — константа скорости реакции; C_{A_0} — начальная концентрация вещества А (аммиака).

Из этого выражения следует, что график зависимости $\lg \tau_{0,5} = f(\lg C_{A_0})$ представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона, равным $(1-n)$.

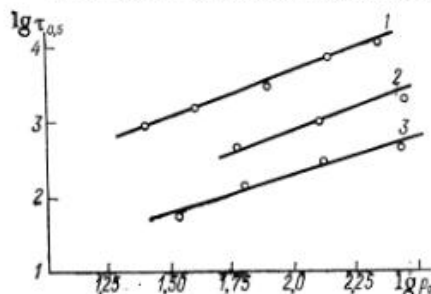


Рис. 1-1 (к примеру 1-2).

Значения t (в $^\circ \text{C}$): 1—900; 2—1000; 3—1100.

В данном случае начальная концентрация аммиака дается как давление его паров p_0 , поэтому строим график зависимости $\lg \tau_{0,5} = f(\lg p_0)$ (рис. 1-1).

Находим тангенсы угла наклона:

$$\begin{aligned} (1-n) &= 0,86 \quad \text{при } t = 900^\circ \text{C} \\ (1-n) &= 1,03 \quad \text{при } t = 1000^\circ \text{C} \\ (1-n) &= 1,11 \quad \text{при } t = 1100^\circ \text{C} \end{aligned}$$

Среднее значение $(1-n) = 1$. Таким образом, данная реакция имеет нулевой порядок.

Для определения энергии активации используем уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 \exp [-E/(RT)] \quad (2)$$

Выразим начальную концентрацию аммиака через парциальное давление p_0 :

$$C_{A_0} = \frac{p_0}{RT} \quad (3)$$

Тогда из уравнений (1)–(3) с учетом $n = 0$ получаем следующую зависимость:

$$\tau_{0,5} = \frac{0,5 p_0}{k_0 R} T^{-1} \exp [E/(RT)] \quad (4)$$

Логарифмируя уравнение (4) и дифференцируя по T , находим:

$$\frac{d(\ln \tau_{0,5})}{dT} = -\left(\frac{1}{T} + \frac{E}{RT^2}\right) = -\frac{RT + E}{RT^2}$$

Поскольку для большинства изученных реакций $E \gg RT$, можно пренебречь величиной RT . Тогда

$$\frac{d(\ln \tau_{0,5})}{dT} = -\frac{E}{RT^2}$$

или

$$\ln \tau_{0,5} = A + \frac{E}{RT}$$

Строим график зависимости $\ln \tau_{0,5} = \psi\left(\frac{1}{T}\right)$ при $p_0 = \text{const}$ и по тангенсу угла наклона (E/R) определяем энергию активации E .

Для построения графика используем начальные парциальные давления аммиака $7,98 \cdot 10^3 \text{ Па}$ (60 мм рт. ст.) и $17,3 \cdot 10^3 \text{ Па}$ (130 мм рт. ст.), причем время полупревращения при $t = 900^\circ \text{C}$ для выбранных давлений находим интерполяцией (рис. 1-1):

$$\tau_{0,5} = 2,51 \cdot 10^3 \text{ с при } p_0 = 7,98 \cdot 10^3 \text{ Па}$$

$$\tau_{0,5} = 6,17 \cdot 10^3 \text{ с при } p_0 = 17,3 \cdot 10^3 \text{ Па}$$

Из рис. 1-2 определяем тангенсы угла наклона: при $p_0 = 7,98 \cdot 10^3 \text{ Па}$ (т. е. 60 мм рт. ст.)

$$\frac{E_1}{R} = 2,15 \cdot 10^4$$

при $p_0 = 17,3 \cdot 10^3 \text{ Па}$ (т. е. 130 мм рт. ст.)

$$\frac{E_2}{R} = 2,27 \cdot 10^4$$

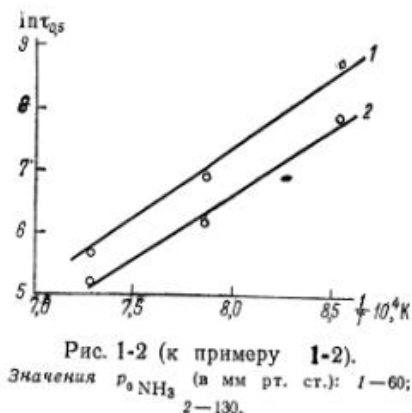


Рис. 1-2 (к примеру 1-2).

Значения $p_0 \text{ NH}_3$ (в мм рт. ст.): 1—60; 2—130.

Тогда

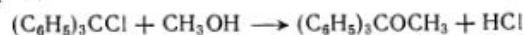
$$E_1 = 2,15 \cdot 10^4 \cdot 8,314 = 1,79 \cdot 10^5 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$$

$$E_2 = 2,27 \cdot 10^4 \cdot 8,314 = 1,89 \cdot 10^5 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$$

Среднее значение энергии активации:

$$E_{\text{ср}} = 1,80 \cdot 10^5 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$$

Пример 1-3. При исследовании реакции взаимодействия трифенилметилхлорида с метанолом



в безводном бензоле в присутствии пиридина при температуре 25°C, начальной концентрации трифенилметилхлорида 0,106 кмоль·м⁻³ и начальной концентрации метанола 0,054 кмоль·м⁻³ были получены следующие данные:

Время $\tau \cdot 10^{-4}$, с	1,008	1,044	2,508	2,556	2,664	6,90	8,64	9,06
Количество трифенилметилхлорида, прореагировавшего к моменту времени τ , в расчете на единицу объема, кмоль·м ⁻³	0,0091	0,011	0,0131	0,0189	0,0207	0,0318	0,0334	0,0345

Определить константу скорости реакции и построить график зависимости скорости реакции от времени.

Решение. Для определения порядка реакции используем интегральный метод. Предположим, что данная реакция — второго порядка. Тогда уравнение скорости можно записать следующим образом:

$$-r_A = kC_A C_B \quad (1)$$

где C_A — текущая концентрация метанола; C_B — текущая концентрация трифенилметилхлорида.

Интегральная форма уравнения (1) будет иметь вид:

$$\ln \frac{C_B C_{A_0}}{C_A C_{B_0}} = (C_{B_0} - C_{A_0}) k \tau \quad (2)$$

(индексом «0» обозначены начальные условия). По уравнению (2) рассчитываем константу скорости реакции k :

$\tau \cdot 10^{-4}$, с	1,008	1,044	2,508	2,556	2,664	6,90	8,64	9,06
$k \cdot 10^4$, (кмоль·м ⁻³) ⁻¹ с ⁻¹	1,808	2,177	1,694	1,759	1,927	1,483	1,300	1,325

Величины рассчитанных констант значительно отличаются друг от друга, поэтому предполагаем, что данная реакция имеет первый порядок по трифенилметилхлориду и второй по метанолу. Тогда интегральная форма кинетического уравнения будет

$$k = \frac{1}{\tau(C_{B_0} - C_{A_0})} \left[\frac{C_x}{C_{A_0}(C_{A_0} - C_x)} + \frac{1}{C_{B_0} - C_{A_0}} \ln \frac{C_{B_0}(C_{A_0} - C_x)}{C_{A_0}(C_{B_0} - C_x)} \right] \quad (3)$$

где C_x — количество прореагировавшего трифенилметилхлорида к моменту времени τ в расчете на единицу объема.

По уравнению (3) рассчитываем константу k :

$\tau \cdot 10^{-4}$, с	1,008	1,044	2,508	2,556	2,664	6,90	8,64	9,06
$k \cdot 10^3$, (кмоль·м ⁻³) ⁻² с ⁻¹	3,68	4,54	3,90	4,12	4,60	4,54	4,18	4,41

На основании этих данных $k = 4,25 \cdot 10^{-3}$ (кмоль·м⁻³)⁻²с⁻¹.

Таким образом, для построения графика зависимости скорости реакции от времени (рис. 1-3) нужно использовать уравнение:

$$-r_A = 4,25 \cdot 10^{-3} C_A^2 C_B$$

Пример 1-4. При проведении реакции изомеризации этилового эфира ацетилуксусной кислоты

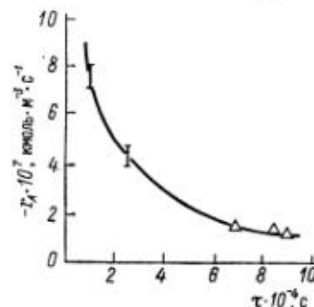
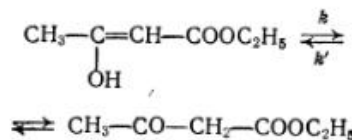


Рис. 1-3 (к примеру 1-3).

было экспериментально установлено, что мольная доля енольной формы изменяется со временем следующим образом

Время τ , ч	0	71,8	145,5	215,8	264,3	333,3	383,5	478,3
Доля енольной формы	0,366	0,277	0,215	0,174	0,152	0,130	0,121	0,106

и при равновесии равна 0,078. Определить k .

Решение. Предположим, что данная обратимая реакция имеет первый порядок. Тогда уравнение скорости можно записать следующим образом:

$$-r_A = kC_A - k'C_R \quad (1)$$

где C_A , C_R — текущие концентрации енольной и кетонной форм этилового эфира ацетилуксусной кислоты соответственно.

Интегральная форма уравнения (1):

$$-\ln \frac{C_A^* - C_A}{C_A^* - C_{A_0}} = k \left(1 + \frac{1}{K_C} \right) \tau \quad (2)$$

где $K_C = \frac{k}{k'} = \frac{C_R^*}{C_A^*}$ — константа равновесия. Индексом «*» обозначены равновесные условия, индексом «0» — начальные.

Выразим концентрации и константу равновесия через мольную долю енольной формы $\alpha = \frac{C_A}{C_A + C_R}$. Тогда уравнение (2) будет

иметь вид:

$$k = -\frac{1-\alpha^*}{\tau} \ln \frac{\alpha^* - \alpha}{\alpha^* - \alpha_0} \quad (3)$$

где α_0 — доля енольной формы при $\tau = 0$; α^* — доля енольной формы при равновесии ($\tau \rightarrow \infty$).

Подставляем в уравнение (3) данные при $\tau = 71,8$ ч:

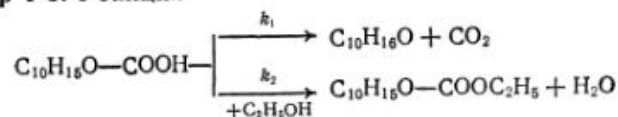
$$k = \frac{-(1-0,078)}{71,8} \ln \frac{0,078-0,277}{0,078-0,366} = 4,74 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$$

Аналогично рассчитываем k при других значениях τ :

$\tau, \text{ч}$	145,5	215,8	264,3	333,3	383,5	478,3
$k \cdot 10^3, \text{ч}^{-1}$	4,70	4,69	4,74	4,73	4,57	4,49

Таким образом, реакция изомеризации имеет первый порядок, константа ее скорости равна $k = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$.

Пример 1-5. Реакция



проводится в среде абсолютного этанола.

Для опыта было взято 20 см³ 0,1 н. раствора исходной кислоты. Полученные данные приведены ниже:

Время $\tau \cdot 10^{-3}, \text{с}$	Количество 0,1 н. раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, израсходованное на титрование оставшейся кислоты после удаления CO_2 , см ³	Количество 0,1 н. раствора NaOH , израсходованное на гидролиз образовавшегося в ходе реакции эфира, см ³
0	20,00	0
0,6	16,26	1,91
1,2	13,25	3,51
1,8	10,68	4,76
2,4	8,74	5,64
3,6	5,88	6,92
4,8	3,99	8,08
6,6	2,31	8,95

Определить константы скорости реакции k_1 и k_2 .

Решение. Предположим, что обе параллельные реакции — первого порядка. Тогда интегральная форма кинетического уравнения:

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = (k_1 + k_2) \tau$$

где C_A — текущая концентрация кислоты; C_{A_0} — начальная концентрация кислоты.

Строим график зависимости $-\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = f(\tau)$, причем концентрация C_A будет пропорциональна количеству 0,1 н. раствора

$\text{Ba}(\text{OH})_2$, израсходованному на титрование оставшейся кислоты после удаления CO_2 , а концентрация C_{A_0} — количеству 0,1 н. раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при $\tau = 0$ (рис. 1-4).

Из рис. 1-4 по тангенсу угла наклона определяем:

$$k_1 + k_2 = 3,40 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

Для того чтобы определить k_1 и k_2 отдельно, строим график зависимости $C_B = \varphi(C_R)$, где C_B и C_R — текущие концентрации продуктов первой и второй реакции, соответственно (рис. 1-5).

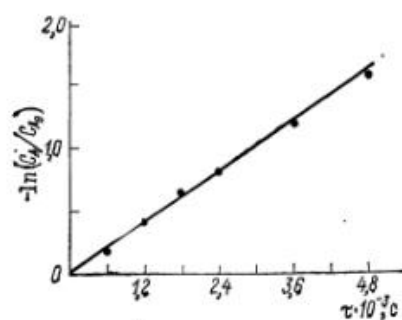


Рис. 1-4 (к примеру 1-5).

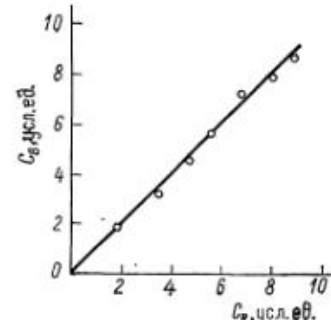


Рис. 1-5 (к примеру 1-5).

Концентрация C_R будет пропорциональна количеству 0,1 н. раствора NaOH , израсходованному на гидролиз образовавшегося эфира, а концентрация C_B — разности:

$$\left(\begin{array}{c} \text{количество} \\ \text{0,1 н. рас-} \\ \text{твора } \text{Ba}(\text{OH})_2 \\ \text{при } \tau = 0 \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{количество} \\ \text{0,1 н. рас-} \\ \text{твора } \text{Ba}(\text{OH})_2 \\ \text{при } \tau \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{количество} \\ \text{0,1 н. рас-} \\ \text{твора } \text{NaOH} \\ \text{при } \tau \end{array} \right)$$

По тангенсу угла наклона (рис. 1-5) определяем $k_1/k_2 = 0,99$. Тогда $k_1 = 1,692 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 1,708 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Пример 1-6. При проведении газофазной реакции разложения тетрагидрофурана была получена следующая зависимость скорости реакции в начальный момент $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{\text{макс}}$ от начального давления тетрагидрофурана p_0 :

$p_0 \cdot 10^{-3}, \text{Па}$	$\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{\text{макс}}, \text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$	$p_0 \cdot 10^{-3}, \text{Па}$	$\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{\text{макс}}, \text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$
10,56 (79,4) *	4,43 (0,0332) **	26,6 (199,5)	17,66 (0,1323)
13,33 (100,0)	5,97 (0,0448)	33,4 (251,2)	23,8 (0,1783)
17,20 (125,9)	8,43 (0,0633)	42,1 (316,2)	35,2 (0,2642)
21,1 (158,5)	11,60 (0,0875)		

* В скобках даны значения в мм рт. ст.

** В скобках даны значения в мм рт. ст. $\cdot \text{с}^{-1}$.

При различных температурах получены следующие значения $\tau_{0,5}$ в зависимости от p_0 :

$t = 529,5^\circ\text{C}$		$t = 538,5^\circ\text{C}$		$t = 550,5^\circ\text{C}$		$t = 560,0^\circ\text{C}$	
$p_0 \cdot 10^{-3}, \text{Па}$	$\tau_{0,5}, \text{с}$	$p_0 \cdot 10^{-3}, \text{Па}$	$\tau_{0,5}, \text{с}$	$p_0 \cdot 10^{-3}, \text{Па}$	$\tau_{0,5}, \text{с}$	$p_0 \cdot 10^{-3}, \text{Па}$	$\tau_{0,5}, \text{с}$
26,8 (201)	4020	26,8 (201)	2718	26,7 (200)	1806	26,9 (202)	1158
27,5 (206)	4008	28,1 (211)	2640	26,9 (202)	1764	27,1 (203)	1152

Примечание. В скобках даны значения в мм рт. ст.

Определить порядок реакции и величину энергии активации.

Решение. В этом примере кинетические данные были получены методом начальных концентраций. Поэтому кинетическое

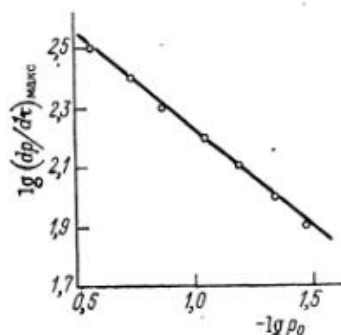


Рис. 1-6 (к примеру 1-6).

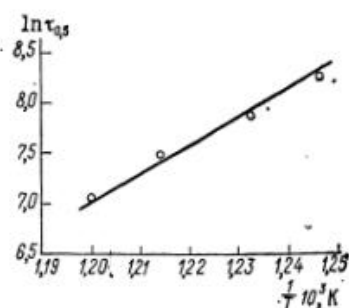


Рис. 1-7 (к примеру 1-6).

уравнение можно записать в следующей форме:

$$\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{\text{макс}} = k p_0^n \quad (1)$$

Прологарифмируем уравнение (1):

$$\lg \left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{\text{макс}} = \lg k + n \lg p_0 \quad (2)$$

Как следует из уравнения (2), по тангенсу угла наклона прямой $\lg \left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{\text{макс}} = \varphi(\lg p_0)$ можно определить порядок реакции. Из рис. 1-6 определяем $n = 1,5$.

Для нахождения энергии активации используем выражение для определения времени полупревращения:

$$\tau_{0,5} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} C_{A_0}^{1-n}$$

Тогда по тангенсу угла наклона (E/R) зависимости $\ln \tau_{0,5} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при $p_0 = \text{const}$ можно определить энергию активации

разложения тетрагидрофурана (E). Из рис. 1-7 находим $E/R = 2,54 \cdot 10^4$; следовательно, энергия активации:

$$E = 4,54 \cdot 10^4 \cdot 8,314 = 2,11 \cdot 10^5 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$$

Пример 1-7. Реакция окисления этилена кислородом воздуха в присутствии катализатора (серебра):



проходит в реакторе непрерывного действия при $T = 533 \text{ К}$ и атмосферном давлении.

Известно, что газовый поток, поступающий в реактор, содержит 5% (мол.) этилена и 95% (мол.) воздуха. При данных условиях 50% этилена окисляется до окиси этилена и 40% этилена сгорает. Рассчитать тепловой эффект реакции, отнесенный к 1 моль этилена.

Решение. Для определения теплового эффекта реакции используем формулу:

$$\Delta H_{rT} = \Delta H_{r298}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta c_p dT \quad (1)$$

где ΔH_{r298}° — тепловой эффект реакции при базовой температуре $T_0 = 298 \text{ К}$.

Изменение теплоемкости смеси:

$$\Delta c_p = \sum_{i=1}^n \alpha_i c_{p_i} - \sum_{j=1}^m \alpha_j c_{p_j} \quad (2)$$

где c_{p_i} — теплоемкости продуктов реакции; c_{p_j} — теплоемкости исходных веществ; α_i, α_j — коэффициенты пересчета продуктов реакции и исходных веществ на 1 моль этилена.

Выписываем из термодинамических таблиц следующие соотношения:

$$c_{p_{\text{C}_2\text{H}_4}} = 4,196 + 154,59 \cdot 10^{-3}T - 81,09 \cdot 10^{-6}T^2 + 16,82 \cdot 10^{-9}T^3 \quad (3)$$

$$c_{p_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}} = -9,60 + 232,1 \cdot 10^{-3}T - 140,5 \cdot 10^{-6}T^2 + 32,90 \cdot 10^{-9}T^3 \quad (4)$$

$$c_{p_{\text{O}_2}} = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^{-5}T^2 \quad (5)$$

$$c_{p_{\text{H}_2\text{O}}} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^{-5}T^2 \quad (6)$$

$$c_{p_{\text{CO}_2}} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^{-5}T^2 \quad (7)$$

Определяем коэффициенты α_j и α_i . Мольное соотношение этилен: воздух равно 1:19. Азот в реакции участия не принимает.

Содержание кислорода в воздухе 21% (мол.). Тогда для исходной смеси и продуктов реакции

$$\begin{aligned}M_{C_2H_4} &= 1 \text{ моль, } \alpha_{i=1} = 1 \\M_{O_2} &= 19 \cdot 0,21 = 4 \text{ моль, } \alpha_{i=2} = 4 \\M_{C_2H_4} &= 1 - 0,5 - 0,4 = 0,1 \text{ моль, } \alpha_{i=1} = 0,1 \\M_{C_2H_4O} &= 0,5 \text{ моль, } \alpha_{i=2} = 0,5 \\M_{O_2} &= 19 \cdot 0,21 - 0,5 \cdot 0,5 - 3 \cdot 0,4 = 2,6 \text{ моль, } \alpha_{i=3} = 2,6 \\M_{H_2O} &= 2 \cdot 0,4 = 0,8 \text{ моль, } \alpha_{i=4} = 0,8 \\M_{CO_2} &= 2 \cdot 0,4 = 0,8 \text{ моль, } \alpha_{i=5} = 0,8\end{aligned}$$

Умножаем коэффициенты уравнений (3) — (7) на α_i и α_j и составляем таблицы:

Продукты	α_i	$a \cdot T^0$	$b \cdot 10^3 T^{-1}$	$c \cdot 10^6 T^{-2}$	$d \cdot 10^9 T^{-3}$	$e' \cdot 10^{-5} T^2$
C_2H_4	0,1	0,420	15,459	-8,109	1,682	
C_2H_4O	0,5	-4,80	116,05	-70,25	16,45	
O_2	2,6	81,796	8,814			-9,802
H_2O	0,8	24,0	8,568			0,264
CO_2	0,8	35,312	7,232			-6,824
Всего . . .		136,728	156,123	-78,36	18,13	-16,362

Исходные вещества	α_j	$a \cdot T^0$	$b \cdot 10^3 T^{-1}$	$c \cdot 10^6 T^{-2}$	$d \cdot 10^9 T^{-3}$	$e' \cdot 10^{-5} T^2$
C_2H_4	1	4,196	154,59	-81,09	16,82	
O_2	4	125,84	13,56			-15,08
Всего . . .		130,036	168,15	-81,09	16,82	-15,08

Подставляя эти данные в уравнение (2), получаем:

$$\Delta c_p = 6,692 - 12,03 \cdot 10^{-3} T + 2,73 \cdot 10^{-6} T^2 + 1,31 \cdot 10^{-9} T^3 - 1,282 \cdot 10^{-5} T^{-2} \quad (8)$$

Далее, используя уравнение (8), имеем:

$$\begin{aligned}\int_{T_0}^T \Delta c_p dT &= 6,692 (T - T_0) - \frac{12,03}{2} (T^2 - T_0^2) 10^{-3} + \\&+ \frac{2,73}{3} (T^3 - T_0^3) 10^{-6} + \frac{1,31}{4} (T^4 - T_0^4) 10^{-9} + \\&+ 1,282 \cdot 10^5 (T^{-1} - T_0^{-1}) = 1295,7 \text{ Дж (моль } C_2H_4)^{-1} \approx 1,3 \text{ кДж (моль } C_2H_4)^{-1}\end{aligned}$$

Находим величину ΔH_{r298}° по теплотам сгорания и образования веществ, используя термодинамические данные: $\Delta H_{C_2H_4}^\circ = 52,28 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta H_{C_2H_4O}^\circ = -51,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta H_{CO_2}^\circ = -393,51 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta H_{H_2O}^\circ = -241,84 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta H_{O_2}^\circ = 0$.

Тогда тепловой эффект для реакции окисления этилена:

$$\Delta H_{rI}^\circ = \Delta H_{C_2H_4O}^\circ - \Delta H_{C_2H_4}^\circ = -51,0 - 52,28 = -103,28 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Аналогично для реакции сгорания этилена:

$$\Delta H_{rII}^\circ = 2(-393,51) + 2(-241,84) - 52,28 = -1322,98 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Так как из 1 моль этилена 0,5 моль расходуется на реакцию окисления, а 0,4 моль — на реакцию сгорания, то

$$\begin{aligned}\Delta H_{r298}^\circ &= 0,5 \Delta H_{rI}^\circ + 0,4 \Delta H_{rII}^\circ = 0,5(-103,28) + \\&+ 0,4(-1322,98) = -580,8 \text{ кДж (моль } C_2H_4)^{-1}\end{aligned}$$

Тепловой эффект реакции при $T = 533 \text{ К}$:

$$\Delta H_{rT} = -580,8 + 1,3 - 579,5 \text{ кДж (моль } C_2H_4)^{-1}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ *

1-1. Скорость реакции *n*-пропилбромид с тиосульфат-ионом



измерялась путем титрования иона $S_2O_3^{2-}$ иодом. При 37,5 °С получены следующие данные:

Время τ , с . . .	0	1 110	2 010	3 192	5 052	7 380	11 232	78 840
Количество 0,0257 н. раствора иода (в см ³), израсходованное на титрование образца реакционной смеси								
$V = 10,02 \text{ см}^3$	37,63	35,20	33,63	31,90	29,86	28,04	26,01	22,24

Определить порядок реакции и константу ее скорости.

1-2. Определить величину энергии активации реакции разложения ацетальдегида, катализируемой парами иода

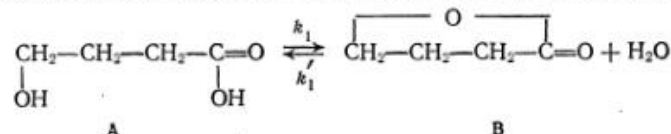


если начальное давление CH_3CHO составляет $32,0 \cdot 10^3$ Па, а давление I_2 равно $2,67 \cdot 10^3$ Па. Экспериментальные данные при различных температурах:

$T=676\text{ K}$		$T=663\text{ K}$		$T=647\text{ K}$		$T=631\text{ K}$	
$\tau, \text{ c}$	$p_0 \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	$\tau, \text{ c}$	$p_0 \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	$\tau, \text{ c}$	$p_0 \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	$\tau, \text{ c}$	$p_0 \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$
8	2,93	10	2,13	20	2,25	20	1,33
16	5,73	25	5,33	40	4,27	50	3,20
31	10,07	50	9,75	60	6,13	85	5,20
48	14,12	80	14,11	80	7,85	131	7,59
67	18,66	100	16,52	100	9,45	182	10,07
85	20,6	120	18,51	120	11,07	210	11,32
		140	20,4	160	13,87		
				200	16,12		

Здесь p_0 — парциальное давление, соответствующее количеству прореагировавшего альдегида.

1-3. При исследовании реакции лактонизации γ -оксибутановой кислоты



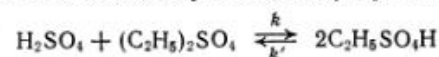
была получена следующая зависимость концентрации кислоты от времени:

Время $\tau \cdot 10^{-3}$, с	0	1,2	3,0	4,8	7,2	9,0	12	15	18
Концентрация вещества А, г/л	18,5	16,2	13,4	11,3	9,3	8,3	7,1	6,3	5,8

Начальная концентрация вещества А равна 18,5 г/л, равновесная его концентрация 5,0 г/л. Реакция проводилась при 25 °С. В исходной смеси продукт В отсутствовал.

Определить константы скорости прямой и обратной реакций и константу равновесия.

1-4. Серная кислота взаимодействует с диэтилсульфатом:



В начальный момент в объеме 109 см³ находится 58,3 г H₂SO₄ и 92,0 г (C₂H₅)₂SO₄.

Концентрация этилсерной кислоты изменяется во времени следующим образом:

Время τ , мин	0	41	48	55	75	96	127	146	162
$C_{C_2H_5SO_3H}$, кмоль · м ⁻³	0	1,18	1,38	1,63	2,24	2,75	3,31	3,76	3,81
Время τ , мин	180	194	212	267	318	368	379	410	∞
$C_{C_2H_5SO_3H}$, кмоль · м ⁻³	4,11	4,31	4,45	4,86	5,15	5,32	5,35	5,42	5,81

Определить величину констант скорости прямой и обратной реакций и константы равновесия.

1-5. Для газофазной реакции разложения ди-*t*-бутилпероксида

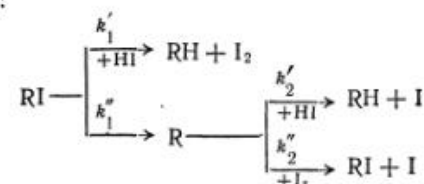


при 154,6 °С получена следующая зависимость общего давления p от времени:

$\tau \cdot 10^{-3}$, с	0	0,120	0,180	0,30	0,36	0,48	0,54	0,66
$p \cdot 10^{-4}$, Па	2,31	2,50	2,58	2,73	2,82	2,97	3,04	3,18
$\tau \cdot 10^{-3}$, с	0,72	0,84	0,90	1,02	1,08	1,2	1,26	∞
$p \cdot 10^{-4}$, Па	3,25	3,39	3,45	3,58	3,66	3,76	3,82	6,55

Определить порядок реакции по разлагающемуся веществу и константу скорости.

1-6. Для газофазной реакции $RI + HI \rightarrow RH + I_2$ (R — алкил) предложен следующий механизм:



Экспериментально получена зависимость

$$\frac{d[I_2]}{d\tau} = k_1 [RI][HI] + k_2 \frac{[RI][HI]}{[HI] + [I_2]}$$

которая для данного опыта при $[HI] + [I_2] = [HI]_0 = \text{const}$ преобразуется в простое выражение

$$\frac{d[I_2]}{d\tau} = k [RI][HI]$$

Значения k , определенные при различных температурах:

$t = 250^{\circ}\text{C}$		$t = 270^{\circ}\text{C}$		$t = 290^{\circ}\text{C}$	
$p_{0_{\text{HI}}} \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	$k, \text{с}^{-1} \cdot (\text{моль} \cdot \text{см}^{-3})^{-1}$	$p_{0_{\text{HI}}} \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	$k, \text{с}^{-1} \cdot (\text{моль} \cdot \text{см}^{-3})^{-1}$	$p_{0_{\text{HI}}} \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	$k, \text{с}^{-1} \cdot (\text{моль} \cdot \text{см}^{-3})^{-1}$
2,38	26,2	2,26	81,3	2,05	268
2,26	26,4	2,06	83,5	1,61	295
1,12	31,2	1,73	88,2	1,50	305
0,67	37,7	1,53	91,7	1,23	336
0,82	34,4				

Показать, что предложенный механизм объясняет экспериментальную зависимость.

Найти величины энергии активации для реакций, соответствующих k_1 и k_2 .

1-7. Для реакции получения водорода



протекающей при атмосферном давлении и $T = 482 \text{ K}$, определить тепловой эффект в расчете на 1 кмоль H_2 .

1-8. При изучении газовой реакции разложения ацетальдегида



в присутствии паров иода при $t = 391^\circ\text{C}$ и начальном давлении CH_3CHO , равном $3,18 \cdot 10^4 \text{ Па}$, были получены следующие данные:

$p_1 = 1,33 \cdot 10^3 \text{ Па}$		$p_1 = 2,66 \cdot 10^3 \text{ Па}$		$p_1 = 4 \cdot 10^3 \text{ Па}$	
$\tau, \text{ с}$	$p_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	$\tau, \text{ с}$	$p_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	$\tau, \text{ с}$	$p_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$
16	2,96	10	2,92	10	2,80
31	2,77	15	2,80	13	2,70
53	2,52	30	2,45	27	2,25
70	2,33	56	1,96	45	1,79
98	2,05	82	1,56	61	1,45
110	1,96	108	1,25	85	1,07

Примечание. p_1 — давление паров иода, $p_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ — давление паров ацетальдегида; τ — время.

Определить вид зависимости $-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{d\tau} = f([\text{CH}_3\text{CHO}]; [I_2])$. Найти величину константы скорости.

Глава 2

МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ТЕПЛОВОЙ БАЛАНСЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ

1. Общий материальный баланс реакционной системы равен сумме материальных балансов по каждому из реагирующих веществ:

$$\frac{dM}{d\tau} = -\Delta\Phi_M$$

где M — общая масса системы, кмоль; τ — время реакции, с; $\Delta\Phi_M$ — изменение общего мольного потока системы в результате конвективного или молекулярного переноса, кмоль·с⁻¹.

2. Общее уравнение материального баланса для i -го вещества, участвующего в реакции

$$\frac{dM_i}{d\tau} = -\Delta\Phi_{M_i} + r_i V$$

где M_i — масса i -го вещества в системе, кмоль; $\Delta\Phi_{M_i}$ — изменение мольного потока i -го вещества в результате конвективного или молекулярного переноса, кмоль·с⁻¹; r_i — скорость химической реакции, выраженная по i -му веществу, кмоль·м⁻³·с⁻¹; V — реакционный объем, м³.

3. Уравнения материального баланса для различных типов химических реакторов.

Периодически действующий реактор идеального смешения:

$$\frac{dM_i}{d\tau} = M \frac{dm_i}{d\tau} = r_i V$$

где m_i — мольная доля i -го вещества в системе.

Непрерывно действующий реактор идеального смешения:

$$\Phi_M (m_{i_0} - m_{i_{\text{вых}}}) + r_{i_{\text{вых}}} V = 0$$

где m_{i_0} , $m_{i_{\text{вых}}}$ — мольная доля i -го вещества в системе на входе в реактор и выходе из него, соответственно; $r_{i_{\text{вых}}}$ — скорость химической реакции по i -му веществу в системе, кмоль·м⁻³·с⁻¹.

Каскад n непрерывно действующих реакторов идеального смешения:

$$m_{i_n} - m_{i_{n-1}} = \frac{V_n}{\Phi_M} r_{i_n}$$

где m_{in} , $m_{i,n-1}$ — мольная доля i -го вещества в системе на выходе из n -го реактора и на входе в него, соответственно; V_n — реакционный объем n -го реактора, м³; r_{in} — скорость реакции по i -му веществу в n -м реакторе, кмоль·м⁻³·с⁻¹.

Непрерывнодействующий реактор идеального вытеснения:

$$\Phi_m dm_i = r_i S dL$$

где S — площадь поперечного сечения потока реагирующей системы, м²; L — длина реактора, м.

Полунепрерывнодействующий реактор идеального смешения:

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{d(\rho V)}{d\tau} = \Phi_{m0} - \Phi_{m_{\text{вых}}}$$

По i -му веществу для этого реактора имеем:

$$\frac{d(\rho V) m_{i_{\text{вых}}}}{d\tau} = \Phi_{m_{i0}} m_{i0} - \Phi_{m_{i_{\text{вых}}}} m_{i_{\text{вых}}} + V r_{i_{\text{вых}}}$$

где $\Phi_{m_{i0}}$, $\Phi_{m_{i_{\text{вых}}}}$ — мольный поток i -го вещества в системе на входе в реактор и выходе из него, соответственно, кмоль·с⁻¹; $r_{i_{\text{вых}}}$ — скорость химической реакции по i -му веществу в системе на выходе из реактора, кмоль·м⁻³·с⁻¹; ρ — плотность реагирующих веществ, кг·м⁻³.

4. Общий вид уравнения теплового баланса:

$$\frac{d(U M)}{d\tau} = -\Delta\Phi_m I + KF(T_p - T_x) + p \frac{dV}{d\tau}$$

где U — внутренняя энергия реакционной системы, кДж·кмоль⁻¹; I — энтальпия системы, кДж·кмоль⁻¹; K — коэффициент теплопередачи, Вт·(м²·К)⁻¹; F — площадь поверхности теплопередачи, м²; T_p — температура реакции, К или °С; T_x — температура теплоносителя (хладагента), К или °С; p — давление в системе, Па.

5. Уравнения теплового баланса для различных типов химических реакторов.

Периодически действующий реактор идеального смешения при $V = \text{const}$:

$$M \frac{dU}{d\tau} = M c_v \frac{dT}{d\tau} + M \Delta H_r \frac{dx}{d\tau} = KF(T_p - T_x)$$

где c_v — удельная теплоемкость смеси реагирующих веществ при постоянном объеме, кДж·(кмоль·К)⁻¹; ΔH_r — тепловой эффект реакции, кДж·кмоль⁻¹.

Непрерывнодействующий реактор идеального смешения с внешним теплообменом:

$$v_0 C_0 (\Delta H_r)_{T=T_1} x = v_0 \rho \int_{T_0}^{T_1} c_p dT + KF(T_x - T_1)$$

где v_0 — объемная скорость подачи реагирующих веществ, м³·с⁻¹; C_0 — начальная концентрация реагирующих веществ, кмоль·м⁻³;

x — степень превращения; T_0 — начальная температура реакционной смеси, К или °С; T_1 — конечная температура реакционной смеси, К или °С; c_p — удельная теплоемкость смеси реагирующих веществ при постоянном давлении, кДж·(кг·К)⁻¹.

Непрерывнодействующий реактор идеального вытеснения с внешним теплообменом при постоянных температуре и составе по поперечному сечению потока:

$$C_0 v_0 \Delta H_r dx = \rho v_0 c_p dT + \frac{K(T_p - T_x)}{R_r} S dL$$

где S — площадь поперечного сечения, м²; R_r — гидравлический радиус, м.

Непрерывнодействующий реактор идеального смешения, работающий в автотермическом режиме:

$$C_0 v_0 x \Delta H_r = \rho v_0 c_p (T_1 - T_0) + KF(T_1 - T_x)$$

Адиабатический непрерывнодействующий реактор идеального вытеснения с теплообменом между реагентами и продуктами реакции (система теплообменник — реактор):

для реактора

$$T_1 - T_0 = x \Delta T_{\text{ад},x=1}$$

для теплообменника

$$v_0 \rho c_p (T_0 - T'_0) = KF(T_1 - T_0)$$

где $\Delta T_{\text{ад},x=1}$ — разность температур в адиабатическом реакторе при $x = 1$; T_0 — температура исходной смеси на входе в реактор, К или °С; T'_0 — температура исходной смеси на входе в теплообменник, К или °С.

Непрерывнодействующий реактор идеального вытеснения с внутренним теплообменом между исходными веществами и реакционной смесью (при подогреве исходных веществ):

$$v_0 \rho c_p d(T - T') = C_0 v_0 \Delta H_r dx$$

где T' — температура реакционной смеси во внутреннем подогревателе, К или °С.

ПРИМЕРЫ

Пример 2-1. В реакторе идеального смешения происходят следующие реакции:



где D — целевой продукт реакции; $C_{R_0} = C_{S_0} = C_{T_0} = C_{D_0} = 0$ — начальные концентрации промежуточных и конечных продуктов.

Начальная концентрация исходного вещества $C_{A_0} = 1$ кмоль·м⁻³; текущие концентрации веществ [в кмоль·м⁻³]:

$C_A = 0,44$; $C_B = 1,06$; $C_R = 0,05$; $C_S = 0,33$; $C_T = 0,14$. Скорость подачи исходных веществ $v_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Определить производительность реактора G_B по веществу В.

Решение. Составляем материальный баланс для реактора смешения. На основании стехиометрических соотношений реакций (а)–(г) запишем:

$$C_{A_0} - C_A = C'_R + 2C_D \quad (1)$$

$$C'_R = C_R + C'_S \quad (2)$$

$$C_{B_0} - C_B = \frac{3}{2} C_T + 2C'_R + C'_S + C_D \quad (3)$$

$$C_D = C''_S \quad (4)$$

Тогда

$$C'_S + C''_S = C_S \quad (5)$$

Комбинируя уравнения (1), (2), (4) и (5), а также (2)–(5), получаем:

$$C_{A_0} - C_A = C_R + C_S + C_D \quad (6)$$

$$C_{B_0} - C_B = \frac{3}{2} C_T + 2C_R + 3C_S - 2C_D \quad (7)$$

Из уравнения (6) определяем концентрацию продукта D:

$$C_D = 1 - (0,44 + 0,05 + 0,33) = 0,18 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Тогда производительность по продукту D будет равна:

$$G_D = C_D v_0 = 0,18 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0,90 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$$

Из уравнения (7) определяем концентрацию исходного вещества В

$$C_{B_0} = \frac{3}{2} 0,14 + 2 \cdot 0,05 - 2 \cdot 0,18 + 1,06 = 2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

а затем производительность по веществу В:

$$G_{B_0} = C_{B_0} v_0 = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$$

Пример 2-2. В реакторе идеального смешения, работающем в адиабатических условиях, происходят реакции:



где R — продукт реакции. Начальные концентрации исходных веществ и продуктов (в кмоль $\cdot$ м $^{-3}$): $C_{A_0} = 0,1$; $C_{B_0} = 0,3$; $C_{R_0} = C_{D_0} = C_{P_0} = C_{S_0} = 0$. Текущие концентрации взаимодействующих веществ (в кмоль $\cdot$ м $^{-3}$): $C_A = 0,016$; $C_P = 0,028$; $C_S = 0,012$; $C_D = 0,034$.

Тепловой эффект реакции $(-\Delta H_r) = 1,5 \cdot 10^8 \text{ Дж}(\text{кмоль В})^{-1}$. Плотность смеси $\rho = 860 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, теплоемкость смеси $c_p = 2,85 \cdot 10^3 \text{ Дж}(\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$, скорость подачи $v_0 = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Определить производительность реактора по продукту R и температуру на выходе реактора, если начальная температура 12°C (285 K).

Решение. Составляем уравнения материального и теплового балансов. Из стехиометрических соотношений уравнений реакции (а); (а) и (б); (с) следует:

$$C_{A_0} - C_A = C'_R \quad (1)$$

$$C_{B_0} - C_B = C'_R + 2C_P \quad (2)$$

$$C'_R = C_R + C_D + 2C_S \quad (3)$$

Тогда из уравнений (1) и (3) получим:

$$C_R = C_{A_0} - (C_A + C_D + 2C_S) = 0,10 - (0,016 + 0,034 + 2 \cdot 0,012) = 0,026 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Из уравнений (2) и (3) находим:

$$C_B = C_{B_0} - (C_{A_0} - C_A) - 2C_P = 0,30 - (0,1 - 0,016) - 2 \cdot 0,028 = 0,160 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Таким образом, производительность реактора по продукту R:

$$G_R = C_R v_0 = 0,026 \cdot 2,6 \cdot 10^{-2} = 6,76 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$$

Тепловой баланс:

$$Q_p = Q_n \quad (4)$$

где $Q_p = (-\Delta H_r)(C_{B_0} - C_B)v_0$ — количество теплоты, которое выделяется в результате реакций; $Q_n = c_{pr}v_0\Delta T$ — количество теплоты, которое затрачивается на нагревание реакционной смеси при адиабатических условиях работы реактора идеального смешения.

Из уравнения (4) после преобразования получаем:

$$\Delta T = \frac{(-\Delta H_r)(C_{B_0} - C_B)}{c_{pr}} = \frac{1,5 \cdot 10^8 (0,30 - 0,16)}{2,85 \cdot 10^3 \cdot 860} = 8,6 \text{ K}$$

Следовательно, температура на выходе из реактора равна $285 + 8,6 = 293,6 \text{ K}$ или $20,6^\circ \text{C}$.

Пример 2-3. В реакторе идеального вытеснения, работающем в адиабатических условиях, происходит жидкофазная реакция первого порядка



Константа скорости реакции k_A (в с^{-1}):

$$k_A = 10^{13} \exp\left(-\frac{12000}{T}\right)$$

Начальные концентрации веществ (в кмоль $\cdot$ м $^{-3}$): $C_{A_0} = 4,5$; $C_{B_0} = 0$. Тепловой эффект реакции $(-\Delta H_r) = 2 \cdot 10^7 \text{ Дж}(\text{кмоль А})^{-1}$, теплоемкость реакционной смеси $c_p = 2,2 \cdot 10^3 \text{ Дж}(\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$, плотность реакционной смеси $\rho = 850 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, температура исходной смеси $T_0 = 300 \text{ K}$, скорость подачи $v_0 = 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, объем реактора $V = 5 \text{ м}^3$.

Определить производительность реактора по продукту В и температуру смеси на выходе.

Решение. Тепловой баланс:

$$Q_p = Q_n$$

где $Q_p = (-\Delta H_r)(C_A - C_A) v_0$ — количество теплоты, которое выделяется в результате реакции; $Q_n = c_p \rho v_0 (T_k - T_0)$ — количество теплоты, которое затрачивается на нагревание исходных веществ и продуктов реакции; T_k — температура реакционной смеси на выходе из реактора; T_0 — температура исходной смеси, подаваемой в реактор.

Характеристическое уравнение для необратимой реакции первого порядка, протекающей в реакторе идеального вытеснения:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A} = \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{kC_A} \quad (1)$$

Так как процесс протекает при адиабатических условиях, константа скорости реакции будет изменяться по ходу реакции. Используем метод конечных разностей:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \sum_{i=0}^{i=n} \frac{\Delta C_{A_i}}{k_i C_{A_i}} \quad (2)$$

где $k_i = 10^{13} \exp(-1,2 \cdot 10^4 T_i^{-1})$.

Для определения концентрации вещества A на выходе из реактора проводим последовательные приближения по T_i при шаге $\Delta T = 2$ К. Тогда из уравнения материального баланса

$$(-\Delta H_r)(C_{A_0} - C_A) = c_p \rho (T_i - T_0)$$

определяем для каждого значения T_i соответствующую величину C_{A_i}

и по уравнению (2) рассчитываем сумму $\sum_{i=0}^{i=n} \frac{\Delta C_{A_i}}{k_i C_{A_i}}$ до значения $i=n$,

при котором $\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{5}{1 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^3$ с. Расчеты сведены в табл. 2-1.

Из табл. 2-1 получаем при $T_{i=23} = 344$ К:

$$\tau = \sum_{i=0}^{i=23} \Delta C_{A_i} \left(-\frac{1}{r_{A_i}} \right)_{cp} = 5 \cdot 10^3 \text{ с}$$

Тогда производительность реактора по продукту B :

$$\begin{aligned} G_B &= C_B v_0 = \frac{1}{2} (C_{A_0} - C_{A_{i=23}}) v_0 = \\ &= \frac{1}{2} (4,500 - 0,386) 10^{-3} = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1} \end{aligned}$$

Пример 2-4. Установка состоит из следующих последовательно соединенных реакторов: идеального смешения ($V_1 = 2$ м³), идеального вытеснения ($V_2 = 2$ м³) и идеального смешения ($V_3 = 3$ м³).

ТАБЛИЦА 2-1

i	$T, \text{ К}$	$k_i \cdot 10^4$	C_{A_i}	$-r_{A_i} \cdot 10^4$	$\frac{1}{-r_{A_i}} 10^{-3}$	Среднее значение $\frac{1}{-r_{A_i}} 10^{-3}$	$\frac{\Delta C_{A_i}}{(-r_{A_i})} 10^{-2}$	$\tau \cdot 10^{-2} = \sum_{i=0}^{i=n} \Delta C_{A_i} \left(\frac{1}{-r_{A_i}} \right)$
1	300	0,4246	4,500	1,911	5,232			
2	302	0,5506	4,313	2,375	4,210	4,721	8,828	8,83
3	304	0,7215	4,126	2,977	3,359	3,784	7,076	15,90
4	306	0,9265	3,939	3,649	2,740	3,049	5,702	21,61
5	308	1,201	3,752	4,506	2,219	2,479	4,636	26,24
6	310	1,542	3,565	5,497	1,819	2,019	3,776	30,02
7	312	1,980	3,378	6,688	1,495	1,657	3,099	33,12
8	314	2,518	3,191	8,035	1,244	1,369	2,560	35,68
9	316	3,233	3,004	9,712	1,029	1,136	2,124	37,80
10	318	4,069	2,817	11,46	0,8726	0,951	1,778	39,58
11	320	5,173	2,630	13,60	0,7353	0,804	1,503	41,08
12	322	6,510	2,443	15,90	0,6289	0,682	1,276	42,36
13	324	8,194	2,256	18,49	0,5409	0,585	1,094	43,45
14	326	10,31	2,069	21,33	0,4688	0,505	0,944	44,40
15	328	12,98	1,882	24,43	0,4093	0,439	0,821	45,22
16	330	16,18	1,695	27,42	0,3646	0,387	0,724	45,94
17	332	20,15	1,508	30,39	0,3290	0,347	0,648	46,59
18	334	24,86	1,321	32,84	0,3045	0,317	0,592	47,18
19	336	30,98	1,134	35,13	0,2846	0,294	0,551	47,73
20	338	38,23	0,947	36,20	0,2762	0,280	0,524	48,26
21	340	47,17	0,760	35,85	0,2789	0,278	0,519	48,78
22	342	57,60	0,573	33,00	0,3030	0,291	0,544	49,32
23	344	71,05	0,386	27,43	0,3645	0,334	0,624	49,94
24	346	86,80	0,199	17,27	0,5790	0,472	0,882	50,82

Начальная концентрация вещества $C_{A_0} = 1$ кмоль · м⁻³, скорость подачи $v_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ м³ · с⁻¹, скорость реакции $(-r_A) = 5,1 \cdot 10^{-3} C_{A_0}^{0,28}$. В начальный момент времени продукт в системе отсутствует. Плотность реакционной смеси не меняется.

Определить концентрацию исходного вещества после каждого реактора и рассчитать графически производительность установки по продукту, если известно, что 1 моль исходного вещества дает 2 моль продукта.

Решение. Составляем материальный баланс по веществу A для 1-го реактора смешения:

$$C_{A_0} v_0 = C_{A_1} v_0 + (-r_A) V_1$$

Тогда

$$\tau_1 = \frac{V_1}{v_0} = \frac{C_{A_0} - C_{A_1}}{(-r_A)_{C_A}}$$

Для нахождения времени пребывания в реакторе идеального вытеснения интегрируем кинетическое уравнение:

$$\int_0^\tau d\tau = - \int_{C_{A_1}}^{C_{A_2}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

$$\tau_2 = \frac{V_2}{v_0} = \int_{C_{A_1}}^{C_{A_2}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

Составляем материальный баланс по веществу А для 2-го реактора смешения:

$$C_{A_2}v_0 = C_{A_1}v_0 + (-r_A)V_2$$

С учетом кинетического уравнения получаем:

$$\tau_2 = \frac{V_2}{v_0} = \frac{C_{A_1} - C_{A_2}}{(-r_A)_{C_{A_1}}}$$

Суммарное время процесса:

$$\begin{aligned} \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 &= \frac{V_1}{v_0} + \frac{V_2}{v_0} + \frac{V_3}{v_0} = \\ &= \frac{C_{A_0} - C_{A_1}}{(-r_A)_{C_{A_1}}} + \int_{C_{A_1}}^{C_{A_2}} \frac{dC_A}{-r_A} + \\ &\quad + \frac{C_{A_2} - C_{A_3}}{(-r_A)_{C_{A_2}}} \end{aligned}$$

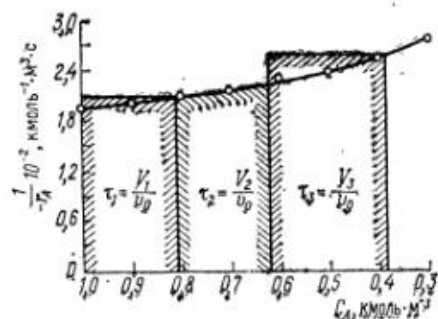


Рис. 2-1 (к примеру 2-4). Графическое интегрирование уравнения материального баланса.

Строим зависимость $(-1/r_A) = f(C_A)$

C_{A_1} кмоль·м ⁻³	1,00	0,95	0,90	0,85	0,80	0,75	0,70	0,65
$(-1/r_A) 10^{-2}$	1,961	1,988	2,019	2,052	2,087	2,125	2,166	2,211
C_{A_1} кмоль·м ⁻³	0,60	0,55	0,50	0,45	0,40	0,35	0,30	
$(-1/r_A) 10^{-2}$	2,261	2,318	2,381	2,451	2,534	2,632	2,747	

находим

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{V_1}{v_0} = \frac{2}{5 \cdot 10^{-2}} = 40 \text{ с} \\ \tau_2 &= \frac{V_2}{v_0} = \frac{2}{5 \cdot 10^{-2}} = 40 \text{ с} \\ \tau_3 &= \frac{V_3}{v_0} = \frac{3}{5 \cdot 10^{-2}} = 60 \text{ с} \end{aligned}$$

и графически (рис. 2-1) определяем концентрацию вещества А (в кмоль·м⁻³) на выходе из системы реакторов: $C_{A_2} = 0,808$; $C_{A_1} = 0,662$; $C_{A_3} = 0,387$.

Производительность системы по продукту:

$$G = 2(C_{A_0} - C_{A_3})v_0 = 2(1,00 - 0,387)5 \cdot 10^{-2} = 6,13 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$$

Пример 2-5. Определить графически производительность системы по продукту для обратимой реакции $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} B$, если кон-

станты скорости $k_1 = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_1' = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, начальные концентрации $C_{A_0} = 0,08 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_0} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, скорость подачи смеси $v_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Система состоит из реактора идеального смешения ($V_1 = 1,5 \text{ м}^3$) и реактора идеального вытеснения ($V_2 = 1,2 \text{ м}^3$), соединенных последовательно.

Решение. Составляем материальный баланс по веществу А для реактора идеального смешения:

$$C_{A_0}v_0 = C_{A_1}v_0 + (-r_A)V_1 \quad (1)$$

где C_{A_1} — концентрация вещества А на выходе из реактора идеального смешения, кмоль·м⁻³.

Далее запишем выражение для скорости реакции

$$\begin{aligned} -r_A &= -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A - k_1' C_B = \\ &= k_1 C_A - k_1' [C_{B_0} + (C_{A_0} - C_A)] \quad (2) \end{aligned}$$

с учетом которого уравнение (1) может быть преобразовано следующим образом

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{V_1}{v_0} = \frac{C_{A_0} - C_{A_1}}{(-r_A)_{C_{A_1}}} = \\ &= \frac{C_{A_0} - C_{A_1}}{k_1 C_{A_1} - k_1' [C_{B_0} + (C_{A_0} - C_{A_1})]} \end{aligned}$$

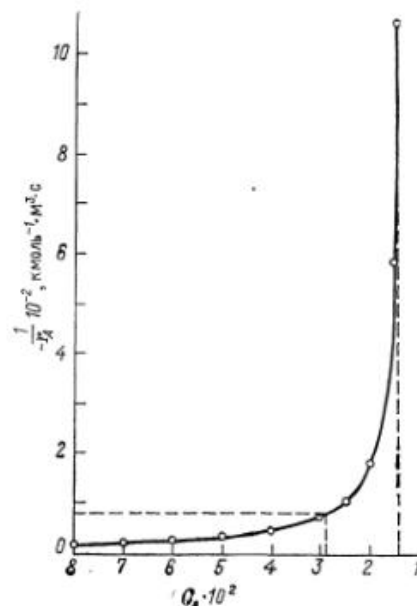


Рис. 2-2 (к примеру 2-5). Графическое интегрирование уравнения материального баланса.

Составляем материальный баланс по веществу А для реактора идеального вытеснения. Для этого необходимо проинтегрировать уравнение (2):

$$\int_0^{\tau_2} d\tau = - \int_{C_{A_1}}^{C_{A_2}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

или

$$\tau_2 = \frac{V_2}{v_0} = \int_{C_{A_1}}^{C_{A_2}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

Тогда

$$\tau_1 + \tau_2 = \frac{V_1}{v_0} + \frac{V_2}{v_0} = \frac{C_{A_0} - C_{A_1}}{(-r_A)_{C_{A_1}}} + \int_{C_{A_1}}^{C_{A_2}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

$$\text{где } \tau_1 = \frac{1,5}{4 \cdot 10^{-3}} = 375 \text{ с}; \quad \tau_2 = \frac{1,2}{4 \cdot 10^{-3}} = 300 \text{ с}.$$

Строим зависимость $(-1/r_A) = f(C_A)$

$C_A \cdot 10^2$	8	7	6	5	4	3	2,5	2,0	1,5	1,4
$(-1/r_A) \cdot 10^2$	0,193	0,227	0,275	0,349	0,477	0,754	1,063	1,799	5,848	10,64

и графически (рис. 2-2) определяем концентрацию вещества А на выходе из системы реакторов $C_{A_3} = 1,44 \cdot 10^{-2}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$.

Производительность системы по продукту В:

$$G_B = (C_{A_1} - C_{A_3}) v_0 = (8 \cdot 10^{-2} - 1,44 \cdot 10^{-2}) 4 \cdot 10^{-3} = 2,70 \cdot 10^{-4} \text{ (кмоль В) с}^{-1}$$

Пример 2-6. Жидкофазная реакция второго порядка протекает без изменения плотности реакционной смеси в системе трех одинаковых по объему реакторов идеального смешения $A + B \xrightarrow{k} R + D$. Начальные концентрации исходных веществ $C_{A_0} = 2$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $C_{B_0} = 3$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, текущая концентрация вещества А $C_{A_{j-3}} = 0,14$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$. Реакция эндотермическая, тепловой ее эффект равен $\Delta H_r = 6,8 \cdot 10^6$ Дж(кмоль А) $^{-1}$. Плотность реакционной смеси $\rho = 1050$ кг $\cdot$ м $^{-3}$, теплоемкость $c_p = 2,90 \cdot 10^3$ Дж(кг $\cdot$ К) $^{-1}$. Температура исходной смеси $t_0 = 20^\circ\text{C}$, скорость подачи $v_0 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ м 3 $\cdot$ с $^{-1}$. В первом реакторе поддерживается температура $t_1 = 20^\circ\text{C}$, во втором $t_2 = 35^\circ\text{C}$, в третьем $t_3 = 55^\circ\text{C}$. Соответствующие константы скорости [в с $^{-1}$ (кмоль $\cdot$ м $^{-3}$) $^{-1}$]: $k_1 = 0,041$; $k_2 = 0,078$; $k_3 = 0,181$.

Определить объем реактора и общее количество пара, необходимое для поддержания изотермических условий в реакторах, если давление пара 0,12 МПа (1,2 кгс/см 2) и влажность 3%.

Решение. Составляем тепловой баланс реакторов:

$$Q_{1p} + Q_{2p} + Q_{3p} + Q_{1н} + Q_{2н} + Q_{3н} = Q_{гр. п} \quad (1)$$

Количества теплоты, которые поглощаются в результате реакции в первом, втором и третьем реакторах:

$$Q_{1p} = \Delta H_r (C_{A_0} - C_{A_{j-1}}) v_0 \quad (2)$$

$$Q_{2p} = \Delta H_r (C_{A_{j-1}} - C_{A_{j-2}}) v_0 \quad (3)$$

$$Q_{3p} = \Delta H_r (C_{A_{j-2}} - C_{A_{j-3}}) v_0 \quad (4)$$

Количества теплоты, которые затрачиваются на нагревание реакционной смеси в первом, втором и третьем реакторе:

$$Q_{1н} = c_p \rho v_0 (T_1 - T_0) \quad (5)$$

$$Q_{2н} = c_p \rho v_0 (T_2 - T_1) \quad (6)$$

$$Q_{3н} = c_p \rho v_0 (T_3 - T_2) \quad (7)$$

С учетом формул (2)–(7) уравнение (1) можно представить следующим образом:

$$G_{гр. п} = \frac{\Delta H_r (C_{A_0} - C_{A_{j-3}}) v_0 + c_p \rho v_0 (T_3 - T_0)}{r_{гр. п}^x} \quad (8)$$

Для нахождения объема реактора используем графический метод. Характеристическое уравнение для необратимой реакции второго порядка, протекающей в реакторе идеального смешения, имеет вид:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A_0} - C_A}{-r_A} = \frac{C_{A_0} - C_A}{k C_A C_B} \quad (9)$$

где $C_B = C_{B_0} - (C_{A_0} - C_A)$.

Так как по условию $V_1 = V_2 = V_3$, то с учетом уравнения (9):

$$\frac{C_{A_0} - C_{A_{j-1}}}{-r_{A_{j-1}}} = \frac{C_{A_{j-1}} - C_{A_{j-2}}}{-r_{A_{j-2}}} = \frac{C_{A_{j-2}} - C_{A_{j-3}}}{-r_{A_{j-3}}} = \frac{V_{j-1, 2, 3}}{v_0} = \text{const} \quad (10)$$

Составляем табл. 2-2 и строим графики зависимости $(-r_{A_i}) = f(C_{A_i})$ при температурах $T = 293$; 308 и 328 К (рис. 2-3). Далее методом последовательных приближений находим $C_{A_{j-1}}$ и $C_{A_{j-2}}$, используя для этого равенство (10) и условие $C_{A_{j-3}} = 0,14$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$.

ТАБЛИЦА 2-2

C_A	C_B	$(-r_{A_i}) \cdot 10^2$			C_A	C_B	$(-r_{A_i}) \cdot 10^2$		
		при $T = 293$ К	при $T = 308$ К	при $T = 328$ К			при $T = 293$ К	при $T = 308$ К	при $T = 328$ К
2,0	3,0	24,6	46,8	108,6	0,7	1,7	4,88	9,28	21,5
1,8	2,8	20,7	39,3	91,2	0,6	1,6	3,94	7,49	17,4
1,6	2,6	17,1	32,4	75,3	0,5	1,5	3,08	5,85	13,6
1,4	2,4	13,8	26,2	60,8	0,4	1,4	2,30	4,37	10,1
1,2	2,2	10,82	20,6	47,8	0,3	1,3	1,60	3,04	7,06
1,0	2,0	8,20	15,6	36,2	0,2	1,2	0,98	1,87	4,34
0,9	1,9	7,01	13,3	31,0	0,1	1,1	0,45	0,86	1,99
0,8	1,8	5,90	11,2	26,1					

Из рис. 2-3 определяем значение $C_{A_{j-1}} = 1,04$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$ и $C_{A_{j-2}} = 0,46$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$. Объем реактора находим по уравнению (9):

$$V_1 = V_2 = V_3 = \frac{(1,04 - 0,46) 1,6 \cdot 10^{-2}}{0,078 \cdot 0,46 \cdot 1,46} = 0,177 \text{ м}^3$$

Необходимое количество греющего пара определяем по уравнению (8):

$$G_{гр. п} = \frac{6,8 \cdot 10^6 (2,0 - 0,14) 1,6 \cdot 10^{-2} + 2,90 \cdot 10^3 \cdot 1050 \cdot 1,6 \cdot 10^{-2} (328 - 293)}{2,249 \cdot 10^6 \cdot 0,97} = 0,874 \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1}$$

Пример 2-7. Реакция $A \xrightarrow{k_1} R \xrightleftharpoons[k_2']{k_2} S$, где R — продукт, прохо-

дит в реакторе идеального смешения с рециклом. Константы скорости реакции $k_1 = 5,1 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, $k_2 = 3,2 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, $k_2' = 1,7 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$.

Объем реактора $V = 0,8 \text{ м}^3$, отношение объемной скорости рецикла к скорости подачи $v_0''/v_0 = 0,17$. Начальные концентрации исходных веществ и продукта: $C_{A_0} = 1,65 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $C_{S_0} = 0,12 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $C_{R_0} = 0$. Плотность реакционной смеси остается постоянной. Скорость подачи $v_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

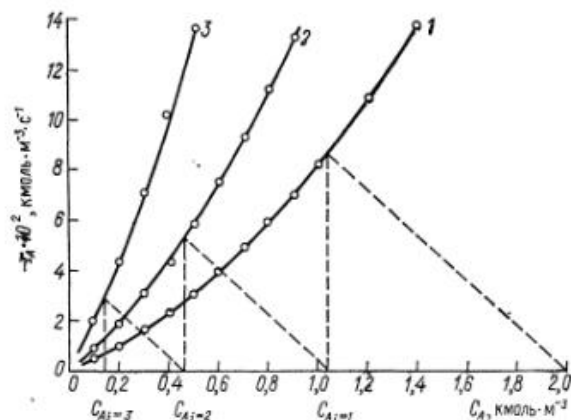


Рис. 2-3 (к примеру 2-6). Графическое определение концентраций в каскаде реакторов идеального смешения:

1 — $r_A = f(C_A)$ при $T = 293 \text{ К}$; 2 — $r_A = f(C_A)$ при $T = 308 \text{ К}$; 3 — $r_A = f(C_A)$ при $T = 328 \text{ К}$.

Определить производительность системы (рис. 2-4) по продукту и концентрацию продукта.

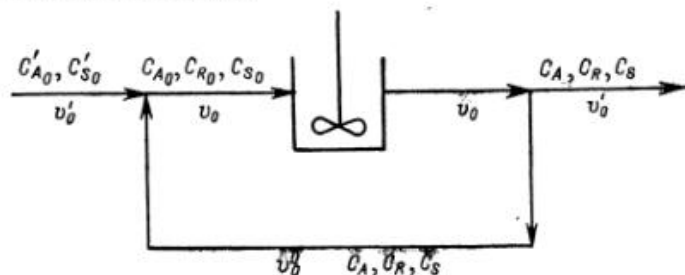


Рис. 2-4 (к примеру 2-7).

Решение. Составляем уравнение материального баланса по веществу А:

$$C_{A_0} v_0 = C_A v_0 + k_1 C_A V \quad (1)$$

Поскольку

$$C_{A_0} v_0 = C_{A_0}' v_0' + C_A v_0'' = C_{A_0}' (1-n) + C_A n$$

(где $n = v_0''/v_0$), уравнение (1) можно преобразовать:

$$C_A = \frac{C_{A_0}' (1-n) v_0}{v_0 (1-n) + k_1 V} \quad (2)$$

Таким образом

$$C_A = \frac{1,65 (1-0,17) 2 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3} (1-0,17) + 5,1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,8} = 0,477 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Составляем уравнения материального баланса по продукту R и веществу S:

$$C_{R_0} v_0 = C_R v_0 + k_2 C_R V - k_2' C_S V - k_1 C_A V \quad (3)$$

$$C_{S_0} v_0 = C_S v_0 - k_2 C_R V + k_2' C_S V \quad (4)$$

Здесь $C_{R_0} = C_{R_0}' (1-n) + C_R n = C_R n$, поскольку по условию $C_{R_0}' = 0$.

Так как $C_{S_0} v_0 = C_{S_0}' v_0' + C_S v_0''$ и $n = v_0''/v_0$, то

$$C_{S_0} = C_{S_0}' (1-n) + C_S n \quad (5)$$

Подставив выражение (5) в уравнение (4), после преобразований получаем:

$$C_S = \frac{C_{S_0}' (1-n) v_0 + k_2 C_R V}{v_0 (1-n) + k_2' V} \quad (6)$$

Используя соотношение (6) в уравнении (3), после преобразования имеем:

$$C_R \left[v_0 (1-n) + k_2 V - \frac{k_2 k_2' V^2}{v_0 (1-n) + k_2' V} \right] = k_1 C_A V + \frac{k_2' C_{S_0}' V (1-n) v_0}{v_0 (1-n) + k_2' V}$$

При $C_A = 0,477 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{S_0}' = 0,12 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $k_1 = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2' = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $v_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $n = 0,17$, $V = 0,8 \text{ м}^3$ находим концентрацию продукта R: $C_R = 0,660 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

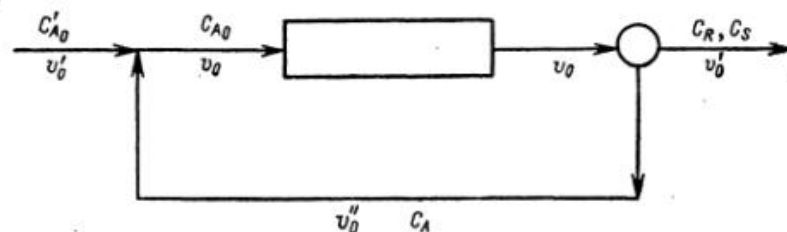


Рис. 2-5 (к примеру 2-8).

Производительность системы по продукту:

$$G_R = C_R v_0' = C_R (1-n) v_0 = 0,660 (1-0,17) 2 \cdot 10^{-3} = 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$$

Пример 2-8. Реакция $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ (где $k_1 = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) проходит в реакторе идеального вытеснения с рециклом (рис. 2-5). Объем реактора $V = 0,67 \text{ м}^3$. Начальные концентрации: $C_{A_0}' = 0,25 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, а продуктов $C_{R_0}' = C_{S_0}' = 0$; R — продукт реакции. Производительность по исходному веществу А равна $G_{A_0}' = 4 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$.

Определить: 1) объем рецикла, если система работает с получением максимальной концентрации продукта; 2) производительность по продукту; 3) концентрацию вещества А в рецикле, если после сепаратора происходит полное разделение продуктов и непрореагировавшего вещества А, причем концентрация вещества А в рецикле такая же, как на выходе из реактора.

Решение. Кинетические уравнения для последовательной реакции имеют вид:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A \quad (1)$$

$$\frac{dC_R}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_R \quad (2)$$

$$\frac{dC_S}{d\tau} = k_2 C_R \quad (3)$$

Интегрируя уравнение (1), получаем:

$$C_A = C_{A_0} \exp(-k_1 \tau) \quad (4)$$

Подставляем выражение (4) в уравнение (2):

$$\frac{dC_R}{d\tau} + k_2 C_R = k_1 C_{A_0} \exp(-k_1 \tau) \quad (5)$$

Решение дифференциального уравнения (5):

$$C_R = C_{A_0} k_1 \left[\frac{\exp(-k_1 \tau)}{k_2 - k_1} + \frac{\exp(-k_2 \tau)}{k_1 - k_2} \right] \quad (6)$$

Время, при котором концентрация продукта R становится максимальной, определяем при условии $dC_R/d\tau = 0$:

$$\tau_{R_{\max}} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} \quad (7)$$

После подстановки исходных данных имеем: $\tau_{R_{\max}} = 332,6$ с. Находим скорость подачи исходного раствора:

$$v'_0 = \frac{G_{A_0}}{C_{A_0}} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{0,25} = 1,60 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

Тогда скорость подачи в реактор при $v_0 = v'_0 + v''_0$:

$$v_0 = \frac{V}{\tau_{R_{\max}}} = \frac{0,67}{332,6} = 2,014 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

Отсюда объемная скорость рецикла:

$$v''_0 = 2,014 \cdot 10^{-3} - 1,60 \cdot 10^{-3} = 0,414 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

Максимальную концентрацию продукта R находим по уравнению (6) с учетом соотношения (7):

$$C_{R_{\max}} = C_{A_0} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad (8)$$

Определяем концентрацию вещества А на входе в реактор:

$$v_0 C_{A_0} = C'_{A_0} v'_0 + C''_{A_0} v''_0$$

С учетом уравнения (4) имеем:

$$C_{A_0} v_0 = C'_{A_0} v'_0 + C_{A_0} v''_0 \exp(-k_1 \tau)$$

или

$$C_{A_0} = \frac{C'_{A_0} v'_0}{v_0 - v''_0 \exp(-k_1 \tau_{R_{\max}})} =$$

$$= \frac{0,25 \cdot 1,60 \cdot 10^{-3}}{2,014 \cdot 10^{-3} - 0,414 \cdot 10^{-3} \exp(-1,2306)} = 0,2113 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Тогда при $k_1 = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $C_{A_0} = 0,2113 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ по уравнению (8) определяем $C_{R_{\max}} = 0,095 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Далее находим производительность системы по продукту

$$G_R = v_0 C_R = 0,095 \cdot 2,014 \cdot 10^{-3} = 1,913 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль R} \cdot \text{с}^{-1}$$

и объем рецикла

$$\frac{v''_0}{v_0} = \frac{0,414 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{2,014 \cdot 10^{-3}} = 20,6 \%$$

Пример 2-9. Реакция $A + B \xrightarrow{k_A} 2C$ проводится в двух реакторах идеального смешения, соединенных последовательно (рис. 2-6).

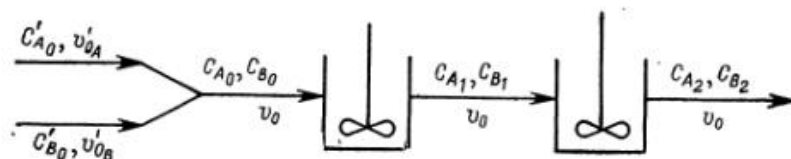


Рис. 2-6 (к примеру 2-9).

Объемы реакторов $V_1 = 0,2 \text{ м}^3$, $V_2 = 0,6 \text{ м}^3$. Концентрации веществ в потоке $C'_{A_0} = 0,24 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C'_{B_0} = 0,36 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Подача исходных веществ осуществляется отдельно со скоростями $v'_{0A} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и $v'_{0B} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. При $\tau = 0$ концентрация продукта $C_C = 0$. Плотность реакционной смеси не меняется. Константа скорости реакции $k_A = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$.

Определить производительность системы по продукту. Как изменится производительность по продукту, если два реактора идеального смешения заменить одним реактором идеального вытеснения, объем которого равен сумме объемов двух реакторов смешения (остальные параметры те же)?

Решение. Определяем концентрации исходных веществ А и В на входе в первый реактор идеального смешения:

$$C_{A_1} = \frac{C'_{A_0} v'_{0A}}{v'_{0A} + v'_{0B}} = \frac{0,24 \cdot 8 \cdot 10^{-4}}{8 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4}} = 0,16 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

$$C_{B_1} = \frac{C'_{B_0} v'_{0B}}{v'_{0A} + v'_{0B}} = \frac{0,36 \cdot 4 \cdot 10^{-4}}{8 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4}} = 0,12 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Составляем материальный баланс по веществу В для первого реактора:

$$C_{B_1} v_0 = k_A C_{A_1} C_{B_1} V_1 + C_{B_1} v_0$$

или

$$C_{B_1} - C_{B_2} = k_A [C_{A_1} - (C_{B_1} - C_{B_2})] C_{B_1} \tau_1 \quad (1)$$

где

$$\tau_1 = \frac{V_1}{v_0} = \frac{0,2}{1,2 \cdot 10^{-3}} = 166,7 \text{ с}$$

Подставив в уравнение (1) значения C_{A_1} , C_{B_1} , τ_1 и k_A , получим:

$$0,82 C_{B_1}^2 + 0,1528 C_{B_1} - 0,0144 = 0; \quad C_{B_1} = 6,88 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Тогда

$$C_{A_1} = C_{A_0} - (C_{B_1} - C_{B_2}) = 0,16 - (0,12 - 0,0688) = 10,88 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Составляем материальный баланс по веществу В для второго реактора:

$$C_{B_1} v_0 = k_A C_{A_1} C_{B_1} V_2 + C_{B_1} v_0$$

или

$$C_{B_1} - C_{B_2} = k_A [C_{A_1} - (C_{B_1} - C_{B_2})] C_{B_1} \tau_2 \quad (2)$$

где

$$\tau_2 = \frac{V_2}{v_0} = \frac{0,6}{1,2 \cdot 10^{-3}} = 500 \text{ с}$$

Подставив в уравнение (2) значения C_{A_1} , C_{B_1} , τ_2 и k_A , получим:

$$2,46 C_{B_2}^2 + 0,2184 C_{B_2} - 0,00826 = 0; \quad C_{B_2} = 2,86 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Тогда

$$C_{A_2} = C_{A_1} - (C_{B_1} - C_{B_2}) = 10,88 \cdot 10^{-2} - (6,88 \cdot 10^{-2} - 2,86 \cdot 10^{-2}) = 6,86 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

С учетом стехиометрических коэффициентов реакции:

$$C_C = 2 \Delta C_B = 2 (12 \cdot 10^{-2} - 2,86 \cdot 10^{-2}) = 1,828 \cdot 10^{-1} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

В случае замены системы реакторов идеального смешения реактором идеального вытеснения необходимо проинтегрировать кинетическое уравнение:

$$-r_B = -\frac{dC_B}{d\tau} = k_A C_A C_B = k_A C_B [C_{A_0} - (C_{B_1} - C_{B_2})]$$

После интегрирования получаем:

$$\ln \frac{C_B C_{A_0}}{C_{B_1} [C_{A_0} - (C_{B_1} - C_{B_2})]} = (C_{B_1} - C_{A_1}) k_A \tau$$

где

$$\tau = \frac{V_1 + V_2}{v_0} = \frac{0,8}{1,2 \cdot 10^{-3}} = 666,7 \text{ с}$$

При $C_{A_0} = 0,16 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_0} = 0,12 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $k_A = 4,1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$ находим $C_{B_1} = 1,34 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

С учетом стехиометрических коэффициентов реакции имеем:

$$C_C = 2 \Delta C_B = 2 (12 \cdot 10^{-2} - 1,34 \cdot 10^{-2}) = 2,132 \cdot 10^{-1} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Сравниваем производительности по продукту:

$$\frac{G_{C_{\text{ВМТ}}}}{G_{C_{\text{см}}}} = \frac{C_{C_{\text{ВМТ}}} v_0}{C_{C_{\text{см}}} v_0} = \frac{2,132 \cdot 10^{-1}}{1,828 \cdot 10^{-1}} = 1,17 \text{ раза}$$

Пример 2-10. Определить производительность по продукту

для реакции $A + 2B \xrightarrow{k_A} R + M$, где R — продукт и $k_A = 1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$ — константа скорости по веществу А. Начальные концентрации веществ: $C_{A_0} = 2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_0} = 5 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Производительность по исходному веществу А равна $G_{A_0} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассмотреть параллельную и последовательные схемы для реактора идеального смешения ($V_1 = 1 \text{ м}^3$) и реактора идеального вытеснения ($V_2 = 2 \text{ м}^3$). Плотность реакционной смеси постоянна, в начальный момент времени продукт отсутствует.

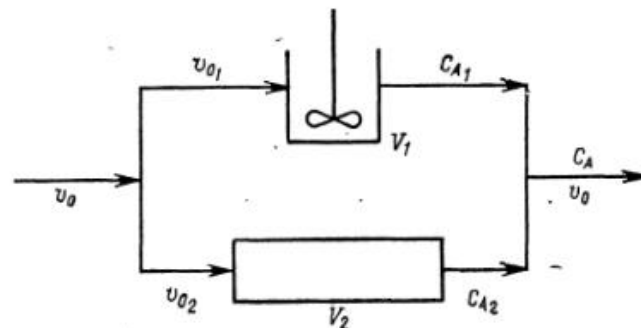


Рис. 2-7 (к примеру 2-10).

Решение 1. Рассмотрим параллельную схему, приведенную на рис. 2-7.

При использовании параллельных схем рекомендуется в каждой линии поддерживать такую скорость подачи, чтобы концентрация веществ была одинаковой во всех линиях. Поэтому концентрация вещества А после реактора смешения (C_{A_1}) должна быть равна

концентрации вещества А после реактора вытеснения (C_{A_2}). Таким образом, $C_{A_1} = C_{A_2} = C_A$.

Составим материальный баланс для реактора смешения:

$$v_{01}C_{A_2} = v_{01}C_A + k_A C_A C_B V_1$$

Так как $C_B = C_{B_0} - 2(C_{A_0} - C_A)$, то

$$\tau_1 = \frac{V_1}{v_{01}} = \frac{C_{A_0} - C_A}{k_A C_A [C_{B_0} - 2(C_{A_0} - C_A)]} \quad (1)$$

Чтобы составить материальный баланс для реактора вытеснения, необходимо проинтегрировать кинетическое уравнение реакции:

$$\int_0^{\tau_2} d\tau = - \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{k_A C_A [C_{B_0} - 2(C_{A_0} - C_A)]}$$

Имеем:

$$\tau_2 = \frac{V_2}{v_{02}} = \frac{1}{k_A (C_{B_0} - 2C_{A_2})} \ln \frac{C_{A_0} [C_{B_0} - 2(C_{A_0} - C_A)]}{C_{B_0} C_A} \quad (2)$$

Поскольку $v_0 = v_{01} + v_{02}$, с учетом уравнений (1) и (2) получаем:

$$v_0 = \frac{V_1 k_A C_A [C_{B_0} - 2(C_{A_0} - C_A)]}{C_{A_0} - C_A} + \frac{V_2 k_A (C_{B_0} - 2C_{A_2})}{\ln \frac{C_{A_0} [C_{B_0} - 2(C_{A_0} - C_A)]}{C_{B_0} C_A}} \quad (3)$$

Скорость подачи v_0 определяем из соотношения:

$$v_0 = \frac{G_{A_2}}{C_{A_2}} = \frac{4 \cdot 10^{-2}}{2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

Корень трансцендентного уравнения (3) при $k_A = 1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$, $C_{A_0} = 2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_0} = 5 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $V_1 = 1 \text{ м}^3$, $V_2 = 2 \text{ м}^3$ равен $C_A = 0,187 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

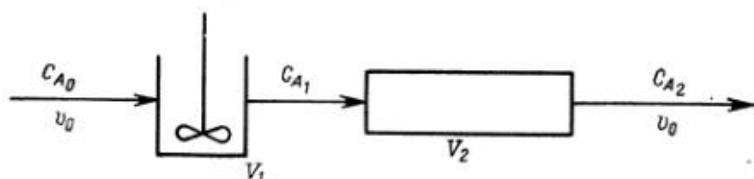


Рис. 2-8 (к примеру 2-10).

Тогда производительность по продукту R составит:

$$G_R = C_R v_0 = (C_{A_0} - C_A) v_0 = (2 - 0,187) 1 \cdot 10^{-3} = 3,63 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$$

2. Рассмотрим последовательную схему, приведенную на рис. 2-9.

Уравнение материального баланса для реактора смешения:

$$\tau_1 = \frac{V_1}{v_0} = \frac{C_{A_0} - C_{A_1}}{k_A C_{A_1} [C_{B_0} - 2(C_{A_0} - C_{A_1})]} \quad (4)$$

При $k = 1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$, $C_{A_0} = 2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_0} = 5 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $V_1 = 1 \text{ м}^3$, $v_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ решаем квадратное уравнение (4) и находим $C_{A_1} = 0,851 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Для нахождения концентрации C_{A_2} используем уравнение (2) с соответствующими для данной схемы индексами:

$$k \frac{V_2}{v_0} (C_{B_1} - 2C_{A_1}) = \ln \frac{C_{A_1} [C_{B_1} - 2(C_{A_1} - C_{A_2})]}{C_{B_1} C_{A_2}}$$

При $k = 1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$, $C_{A_1} = 0,851 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_1} = 5 - 2(2 - 0,851) = 2,702 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $V_2 = 2 \text{ м}^3$, $v_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ получаем $C_{A_2} = 1,508 \cdot 10^{-1} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Тогда производительность по продукту:

$$G_R = C_R v_0 = (C_{A_0} - C_{A_2}) v_0 = (2 - 0,1508) 2 \cdot 10^{-3} = 3,70 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$$

3. Рассмотрим последовательную схему, изображенную на рис. 2-9.

Концентрацию вещества А на выходе из реактора вытеснения определяем по уравнению (2) при $k = 1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$,

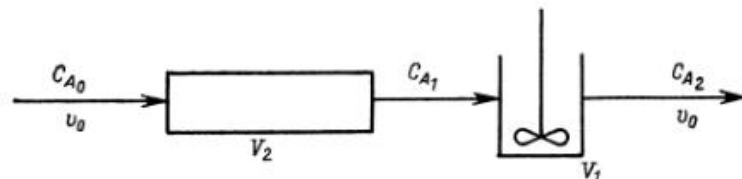


Рис. 2-9 (к примеру 2-10).

$C_{A_0} = 2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_0} = 5 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $V_2 = 2 \text{ м}^3$, $v_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Получаем $C_{A_1} = 2,085 \cdot 10^{-1} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Концентрацию вещества А в реакторе смешения рассчитываем по уравнению (1) с соответствующими для данной схемы индексами при $k = 1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$, $C_{A_1} = 2,085 \cdot 10^{-1} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_1} = 5 - 2(2 - 0,2085) = 1,417 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $V_1 = 1 \text{ м}^3$, $v_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Получаем $C_{A_2} = 1,281 \cdot 10^{-1} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Тогда производительность по продукту:

$$G_R = C_R v_0 = (C_{A_0} - C_{A_2}) v_0 = (2 - 0,1281) 2 \cdot 10^{-3} = 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$$

Таким образом, максимальную производительность по продукту при заданных условиях получаем при использовании последней схемы соединения реакторов.

Пример 2-11. Жидкофазная реакция первого порядка $A \xrightarrow{k} R$ протекает в системе двух равных по объему ($V = 0,6 \text{ м}^3$) и последовательно соединенных реакторов идеального смешения. Начальная концентрация вещества А $C_{A_0} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Скорость подачи $v_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Константа скорости реакции $k = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Плотность реакционной смеси постоянна.

При подаче мгновенного импульса концентрация в первом реакторе становится равной $1,8 \cdot 10^{-2}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$. После этого в схему снова подается раствор с прежней концентрацией.

Рассчитать концентрации вещества А в первом и во втором реакторах через 5 и 10 мин с момента подачи мгновенного импульса. Определить время, при котором концентрация вещества А на выходе из системы отличалась бы от стационарной на 5%.

Решение 1. Составляем уравнение материального баланса для первого реактора смешения:

$$C_{A_{01}} v_0 = C_{A_{\text{стан. 1}}} v_0 + k C_{A_{\text{стан. 1}}} V_1 \quad (1)$$

где $C_{A_{\text{стан. 1}}}$ — концентрация вещества А в реакторе до подачи δ -импульса.

Тогда из уравнения (1) находим $C_{A_{\text{стан. 1}}}$.

$$C_{A_{\text{стан. 1}}} = \frac{C_{A_{01}} v_0}{k V_1 + v_0} = \frac{1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6 + 1 \cdot 10^{-3}} = 6,82 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Составляем уравнение материального баланса для второго реактора смешения:

$$C_{A_{\text{стан. 1}}} v_0 = C_{A_{\text{стан. 2}}} v_0 + k C_{A_{\text{стан. 2}}} V_2 \quad (2)$$

где $C_{A_{\text{стан. 2}}}$ — концентрация вещества А в реакторе до подачи δ -импульса.

Тогда из уравнения (2) находим $C_{A_{\text{стан. 2}}}$:

$$C_{A_{\text{стан. 2}}} = \frac{C_{A_{\text{стан. 1}}} v_0}{k V_2 + v_0} = \frac{6,82 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6 + 1 \cdot 10^{-3}} = 3,10 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Так как $V_1 = V_2$, то в дальнейшем индексы у объемов реакторов опускаем. Составляем уравнение материального баланса для первого реактора при подаче δ -импульса:

$$C_{A_0} v = C_{A_1} v_0 + k C_{A_1} V + V \frac{dC_{A_1}}{d\tau}$$

$$C_{A_1} e^{\frac{kV+v_0}{V} \tau} = \frac{C_{A_0} v_0}{kV+v_0} e^{\frac{kV+v_0}{V} \tau} + \text{const}$$

При $\tau=0$ $C_{A_1} = C_{A_{02}}$ и

$$C_{A_1} = \frac{C_{A_0} v_0}{kV+v_0} + \left(C_{A_{02}} - \frac{C_{A_0} v_0}{kV+v_0} \right) e^{-\frac{kV+v_0}{V} \tau}$$

Тогда с учетом уравнения (1) получаем:

$$C_{A_1} = C_{A_{\text{стан. 1}}} + (C_{A_{02}} - C_{A_{\text{стан. 1}}}) e^{-\frac{kV+v_0}{V} \tau} \quad (3)$$

Составляем уравнение материального баланса для второго реактора смешения при подаче δ -импульса:

$$C_{A_1} v_0 = C_{A_2} v_0 + k C_{A_2} V + V \frac{dC_{A_2}}{d\tau}$$

$$C_{A_2} e^{\frac{kV+v_0}{V} \tau} = \frac{C_{A_1} v_0}{(kV+v_0)^2} e^{\frac{kV+v_0}{V} \tau} + \frac{v_0 \tau}{V} \left(C_{A_{02}} - \frac{v_0 C_{A_{01}}}{kV+v_0} \right) + \text{const}$$

При $\tau=0$ $C_{A_2} = C_{A_{\text{стан. 2}}}$ и

$$C_{A_2} = \frac{C_{A_1} v_0^2}{(kV+v_0)^2} + \frac{v_0 \tau}{V} \left(C_{A_{02}} - \frac{C_{A_1} v_0}{kV+v_0} \right) e^{-\frac{kV+v_0}{V} \tau}$$

С учетом уравнений (1), (2) получаем

$$C_{A_2} = C_{A_{\text{стан. 2}}} + \frac{v_0 \tau}{V} (C_{A_{02}} - C_{A_{\text{стан. 1}}}) e^{-\frac{kV+v_0}{V} \tau} \quad (4)$$

По уравнению (3) при $\tau=300$ и 600 с определяем концентрации вещества А в первом реакторе. При $C_{A_{\text{стан. 1}}} = 6,82 \cdot 10^{-3}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $C_{A_{01}} = 1,8 \cdot 10^{-2}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $C_{A_{01}} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $V = 0,6$ м 3 , $v = 1 \cdot 10^{-3}$ м $^3 \cdot$ с $^{-1}$, $k = 2 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$ для $\tau=300$ с имеем:

$$C_{A_1} = \frac{1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6 + 1 \cdot 10^{-3}} + \left(1,8 \cdot 10^{-2} - \frac{1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6 + 1 \cdot 10^{-3}} \right) \times$$

$$\times \exp \left(-\frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6 + 1 \cdot 10^{-3}}{0,6} 300 \right) = 1,055 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Аналогично для $\tau=600$ с находим $C_{A_1} = 0,806 \cdot 10^{-2}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$.

По уравнению (4) при $\tau=300$ и 600 с определяем концентрации вещества А во втором реакторе. При $C_{A_{\text{стан. 1}}} = 6,82 \cdot 10^{-3}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $C_{A_{\text{стан. 2}}} = 3,10 \cdot 10^{-3}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $C_{A_{02}} = 1,8 \cdot 10^{-2}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $V = 0,6$ м 3 , $v_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ м $^3 \cdot$ с $^{-1}$, $k = 2 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$ для $\tau=300$ с получаем:

$$C_{A_2} = 3,10 \cdot 10^{-3} + \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 300}{0,6} (1,8 \cdot 10^{-2} - 6,82 \cdot 10^{-3}) \times$$

$$\times \exp \left(-\frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6 + 1 \cdot 10^{-3}}{0,6} 300 \right) = 4,96 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Аналогично для $\tau=600$ с находим $C_{A_2} = 4,34 \cdot 10^{-3}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$.

2. Концентрация $C_{A_2} > C_{A_{\text{стан. 2}}}$, так как $C_{A_{02}} > C_{A_{01}}$. Поэтому для нахождения времени τ , при котором концентрация на выходе из второго реактора отличалась бы от стационарной на 5%, необходимо решить следующее неравенство:

$$1,05 \geq 1 + \frac{v_0 \tau}{V} \left(\frac{C_{A_{02}} - C_{A_{\text{стан. 1}}}}{C_{A_{\text{стан. 2}}}} \right) e^{-\frac{kV+v_0}{V} \tau} \quad (5)$$

При $C_{A_{\text{стан. 1}}} = 6,82 \cdot 10^{-3}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $C_{A_{\text{стан. 2}}} = 3,10 \cdot 10^{-3}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $C_{A_0} = 1,8 \cdot 10^{-2}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $k = 2 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, $V = 0,6$ м 3 , $v_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ м 3 $\cdot$ с $^{-1}$ подбором определяем время, при котором будет выполняться неравенство (5): $\tau \geq 1400$ с.

Пример 2-12. Жидкофазная необратимая реакция $A \xrightarrow{k} R$ протекает в реакторе идеального смешения объемом $V = 0,6$ м 3 при скорости подачи $v_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ м 3 $\cdot$ с $^{-1}$ и постоянной плотности реакционной смеси. Константа скорости реакции $k = 2 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$. Начальные концентрации: $C_{A_0} = 1,5 \times 10^{-2}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$; $C_{R_0} = 0$.

Определить концентрацию продукта через 10 мин после подачи ступенчатого сигнала (рис. 2-10), который характеризуется концентрацией начального продукта $C_{A_0} = 1 \cdot 10^{-2}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$ и скоростью подачи $v_{01} = 0,8 \cdot 10^{-3}$ м 3 $\cdot$ с $^{-1}$.

Решение. Составляем уравнение материального баланса по веществу А при подаче ступенчатого сигнала:

$$C_{A_0} v_{01} = C_A v_{01} + k C_A V + V \frac{dC_A}{d\tau}$$

$$C_A e^{\frac{kV+v_{01}}{V} \tau} = \frac{v_{01} C_{A_0}}{kV+v_{01}} e^{\frac{kV+v_{01}}{V} \tau} + \text{const}$$

При $\tau = 0$

$$C_A = C_{A_{\text{стан. 0}}} = \frac{C_{A_0} v_0}{kV + v_0}$$

Тогда

$$C_A = C_{A_{\text{стан. 1}}} + (C_{A_{\text{стан. 0}}} - C_{A_{\text{стан. 1}}}) e^{-\frac{kV+v_{01}}{V} \tau} \quad (1)$$

Здесь $C_{A_{\text{стан. 0}}}$ — стационарная концентрация вещества А в реакторе при концентрации исходного вещества C_{A_0} и скорости подачи v_0 ; $C_{A_{\text{стан. 1}}} = \frac{C_{A_0} v_{01}}{kV + v_{01}}$ — стационарная концентрация вещества А в реакторе при концентрации исходного вещества C_{A_0} и скорости подачи v_{01} .

Составляем уравнение материального баланса по продукту при подаче ступенчатого сигнала:

$$C_R v_{01} + V \frac{dC_R}{d\tau} = k C_A V \quad (2)$$

С учетом уравнения (1) получаем следующее решение дифференциального уравнения (2):

$$C_R e^{\frac{v_{01}}{V} \tau} = \frac{kV}{v_{01}} C_{A_{\text{стан. 1}}} e^{\frac{v_{01}}{V} \tau} - (C_{A_{\text{стан. 0}}} - C_{A_{\text{стан. 1}}}) e^{-k\tau} + \text{const}$$

При $\tau = 0$

$$C_R = C_{R_{\text{стан. 0}}} = \frac{kV C_{A_0}}{kV + v_0}$$

После преобразования уравнение для определения концентрации продукта R будет иметь вид:

$$C_R = C_{R_{\text{стан. 1}}} - (C_{A_{\text{стан. 0}}} - C_{A_{\text{стан. 1}}}) e^{-\frac{kV+v_{01}}{V} \tau} + (C_{A_0} - C_{A_{01}}) e^{-\frac{v_{01}}{V} \tau}$$

где

$$C_{R_{\text{стан. 1}}} = \frac{kV C_{A_{\text{стан. 1}}}}{v_{01}} = \frac{kV C_{A_{01}}}{kV + v_{01}}$$

Рассчитываем:

$$C_{A_{\text{стан. 0}}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6 + 1 \cdot 10^{-3}} = 6,818 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

$$C_{A_{\text{стан. 1}}} = \frac{1 \cdot 10^{-2} \cdot 0,8 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6 + 0,8 \cdot 10^{-3}} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

$$C_{R_{\text{стан. 1}}} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6 \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6 + 0,8 \cdot 10^{-3}} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

$$C_R = 6,0 \cdot 10^{-3} - (6,818 \cdot 10^{-3} - 4,0 \cdot 10^{-3}) \exp \left[-\frac{(1,2 \cdot 10^{-3} + 0,8 \cdot 10^{-3}) 0,6 \cdot 10^3}{0,6} \right] +$$

$$+ (1,5 \cdot 10^{-2} - 1,0 \cdot 10^{-2}) \exp \left(-\frac{0,8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6 \cdot 10^3}{0,6} \right) = 7,87 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Пример 2-13. Реакция $A \xrightarrow{k}$ продукты проходит в системе реакторов идеального смешения, соединенных последовательно. Константа скорости реакции $k = 2,2 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$. Объемы реакторов $V_1 = V_2 = 0,5$ м 3 . Начальная концентрация исходного вещества $C_{A_0} = 0,60$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$. Скорость подачи $v_0 = 0,7 \cdot 10^{-3}$ м 3 $\cdot$ с $^{-1}$. Плотность реакционной смеси не меняется.

В результате прямоугольного импульса (рис. 2-11), время действия которого 3 мин, начальная концентрация исходного вещества увеличилась до $C_{A_0} = 1,0$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$.

Определить: 1) интервал времени с момента окончания импульса, когда концентрация вещества А во втором реакторе достигает максимального значения; 2) максимальную концентрацию вещества А во втором реакторе.

Решение. Составляем уравнение материального баланса для первого реактора смешения:

$$C_{A_0} v_0 = C_{A_{\text{стан. 0}}} v_0 + k C_{A_{\text{стан. 0}}} V_1$$

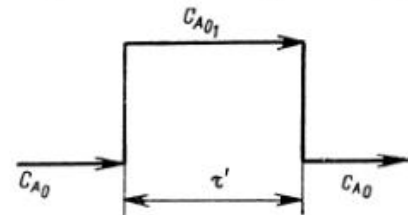


Рис. 2-11 (к примеру 2-13). Схема прямоугольного импульса.

где $C_{A_{\text{стан. 0}}}$ — концентрация вещества А в реакторе до подачи прямоугольного импульса. Тогда

$$C_{A_{\text{стан. 0}}} = \frac{C_{A_0} v_0}{kV_1 + v_0} \quad (1)$$

Составляем уравнение материального баланса для первого реактора смешения при подаче прямоугольного импульса:

$$C_{A_0} v_0 = C_{A_1} (v_0 + kV_1) + V_1 \frac{dC_{A_1}}{d\tau'} \\ C_{A_1} e^{\frac{kV_1 + v_0}{V_1} \tau'} = \frac{v_0 C_{A_0}}{kV_1 + v_0} e^{\frac{kV_1 + v_0}{V_1} \tau'} + \text{const}$$

При $\tau' = 0$ $C_{A_1} = C_{A_{\text{стан. 0}}}$. Таким образом

$$C_{A_1} = \frac{C_{A_0} v_0}{kV_1 + v_0} + \left(C_{A_{\text{стан. 0}}} - \frac{C_{A_0} v_0}{kV_1 + v_0} \right) e^{-\frac{kV_1 + v_0}{V_1} \tau'}$$

С учетом $C_{A_{\text{стан. 1}}} = \frac{C_{A_0} v_0}{kV_1 + v_0}$ имеем:

$$C_{A_1} = C_{A_{\text{стан. 1}}} + (C_{A_{\text{стан. 0}}} - C_{A_{\text{стан. 1}}}) e^{-\frac{kV_1 + v_0}{V_1} \tau'} \quad (2)$$

Аналогично выражению (2) выводится уравнение для определения концентрации вещества А в первом реакторе после прохождения прямоугольного импульса:

$$C_A = C_{A_{\text{стан. 0}}} + (C_{A_1} - C_{A_{\text{стан. 0}}}) e^{-\frac{kV_1 + v_0}{V_1} \tau} \quad (3)$$

где C_{A_1} определяется по уравнению (2) при $\tau' = 180$ с, а $C_{A_{\text{стан. 0}}}$ — по уравнению (1); τ — время отсчета после окончания прямоугольного импульса, с.

Составляем уравнение материального баланса для второго реактора до подачи импульса (так как $V_1 = V_2$, индексы у объемов реакторов опускаем):

$$C_{A_{\text{стан. 0}}} v_0 = \bar{C}_{A_{\text{стан. 0}}} v_0 + k \bar{C}_{A_{\text{стан. 0}}} V$$

где $\bar{C}_{A_{\text{стан. 0}}}$ — концентрация вещества А во втором реакторе до подачи прямоугольного импульса. Тогда

$$\bar{C}_{A_{\text{стан. 0}}} = \frac{C_{A_{\text{стан. 0}}} v_0}{kV + v_0} = \frac{C_{A_0} v_0^2}{(kV + v_0)^2} \quad (4)$$

Составляем уравнение материального баланса для второго реактора смешения при подаче прямоугольного импульса:

$$C_{A_1} v_0 = \bar{C}_A (v_0 + kV) + V \frac{d\bar{C}_A}{d\tau'} \\ \bar{C}_A e^{\frac{kV + v_0}{V} \tau'} = \frac{v_0 C_{A_{\text{стан. 1}}}}{kV + v_0} e^{\frac{kV + v_0}{V} \tau'} + \frac{v_0}{V} (C_{A_{\text{стан. 0}}} - C_{A_{\text{стан. 1}}}) \tau' + \text{const}$$

При $\tau' = 0$

$$\bar{C}_A = \bar{C}_{A_{\text{стан. 1}}} = \frac{v_0 C_{A_{\text{стан. 1}}}}{kV + v_0}$$

Тогда

$$\bar{C}_A = \bar{C}_{A_{\text{стан. 1}}} + \frac{v_0}{V} (C_{A_{\text{стан. 0}}} - C_{A_{\text{стан. 1}}}) \tau' e^{-\frac{kV + v_0}{V} \tau'} + \\ + (\bar{C}_{A_{\text{стан. 0}}} - \bar{C}_{A_{\text{стан. 1}}}) e^{-\frac{kV + v_0}{V} \tau'} \quad (5)$$

Аналогично выражению (5) выводится уравнение для определения концентрации вещества А во втором реакторе после прохождения прямоугольного импульса:

$$\bar{C}_A = \bar{C}_{A_{\text{стан. 0}}} + \frac{v_0}{V} (C_{A_1} - C_{A_{\text{стан. 0}}}) \tau e^{-\frac{kV + v_0}{V} \tau} + \\ + (\bar{C}_A - \bar{C}_{A_{\text{стан. 0}}}) e^{-\frac{kV + v_0}{V} \tau} \quad (6)$$

где $C_{A_{\text{стан. 0}}}$ — стационарная концентрация вещества А в первом реакторе при исходной концентрации, равной C_{A_0} [определяется по уравнению (1)]; $\bar{C}_{A_{\text{стан. 0}}}$ — стационарная концентрация вещества А во втором реакторе при исходной концентрации, равной C_{A_0} [определяется по уравнению (4)]; C_{A_1} — концентрация вещества А в первом реакторе при исходной концентрации, равной C_{A_0} [определяется по уравнению (2) при $\tau' = 180$ с]; $\bar{C}_A$ — концентрация вещества А во втором реакторе при исходной концентрации, равной C_{A_0} [определяется по уравнению (5) при $\tau' = 180$ с]; τ — время отсчета после окончания прямоугольного импульса, с.

1. При условии $d\bar{C}_A/d\tau = 0$ концентрация вещества А во втором реакторе достигнет максимального значения. Так как концентрации $C_{A_{\text{стан. 0}}}$, $\bar{C}_{A_{\text{стан. 0}}}$, C_{A_1} и $\bar{C}_A$, входящие в уравнение (6), не являются функцией времени τ , то после дифференцирования и преобразования получаем следующую зависимость:

$$\tau \bar{C}_{A_{\text{макс}}} = \frac{\alpha - \frac{kV + v_0}{V} \beta}{\alpha \frac{kV + v_0}{V}}$$

где

$$\alpha = \frac{v_0}{V} (C_{A_1} - C_{A_{\text{стан. 0}}})$$

$$\beta = \bar{C}_A - \bar{C}_{A_{\text{стан. 0}}}$$

Определяем $\tau_{\bar{C}_{A_{\max}}}$. Для этого находим:

$$C_{A_{\text{стан. 0}}} = \frac{0,60 \cdot 0,7 \cdot 10^{-3}}{2,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 + 0,7 \cdot 10^{-3}} = 0,2333 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

$$\bar{C}_{A_{\text{стан. 0}}} = \frac{0,2333 \cdot 0,7 \cdot 10^{-3}}{2,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 + 0,7 \cdot 10^{-3}} = 0,0907 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

$$C_{A_{\text{стан. 1}}} = \frac{1,0 \cdot 0,7 \cdot 10^{-3}}{2,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 + 0,7 \cdot 10^{-3}} = 0,3889 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

$$C_{A_1} = 0,3889 + (0,2333 - 0,3889) \exp\left(-\frac{1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 1,8 \cdot 10^2}{0,5}\right) = 0,3075 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

$$\bar{C}_{A_{\text{стан. 1}}} = \frac{0,7 \cdot 10^{-3} \cdot 0,3889}{0,7 \cdot 10^{-3} + 2,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5} = 0,1512 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

$$\bar{C}_A = 0,1512 + \frac{0,7 \cdot 10^{-3} \cdot 1,8 \cdot 10^2}{0,5} (0,2333 - 0,3889) \exp\left(-\frac{1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 1,8 \cdot 10^2}{0,5}\right) +$$

$$+ (0,0907 - 0,1512) \exp\left(-\frac{1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 1,8 \cdot 10^2}{0,5}\right) = 0,0991 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

$$\frac{kV + v_0}{V} = \frac{2,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 + 0,7 \cdot 10^{-3}}{0,5} = 3,6 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha = \frac{0,7 \cdot 10^{-3}}{0,5} (0,3075 - 0,2333) = 1,039 \cdot 10^{-4}$$

$$\beta = 0,0991 - 0,0907 = 0,84 \cdot 10^{-2}$$

Следовательно

$$\tau_{\bar{C}_{A_{\max}}} = \frac{1,039 \cdot 10^{-4} - 3,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,84 \cdot 10^{-2}}{1,039 \cdot 10^{-4} \cdot 3,6 \cdot 10^{-3}} = 197 \text{ с}$$

2. Определяем максимальную концентрацию во втором реакторе по уравнению (6) при $\tau = 197$ с:

$$\bar{C}_{A_{\max}} = 0,0907 + \frac{0,7 \cdot 10^{-3} \cdot 1,97 \cdot 10^2}{0,5} (0,3075 - 0,2333) \exp(-3,6 \cdot 10^{-3} \cdot 1,97 \cdot 10^2) +$$

$$+ (0,0991 - 0,0907) \exp(-3,6 \cdot 10^{-3} \cdot 1,97 \cdot 10^2) = 0,105 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Пример 2-14. Необратимая реакция $A \xrightarrow{k}$ продукты проходит в реакторе идеального смешения при постоянной плотности реакционной смеси. Константа скорости реакции $k = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. В начальный момент времени продукт отсутствует. Концентрация исходного вещества $C_{A_0} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Скорость подачи $v_0 = 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Объем реактора $V = 0,8 \text{ м}^3$.

В результате подачи пилообразного импульса (рис. 2-12), который длится в течение 5 мин, концентрация исходного вещества становится равной $C_{A_1} = 3,5 C_{A_0}$.

Найти выходную концентрацию C_A через 10 мин после окончания импульса.

Решение. Выражение для стационарной концентрации вещества А для необратимой реакции, протекающей в реакторе смешения:

$$C_{A_{\text{стан. 0}}} = \frac{C_{A_0} v_0}{kV + v_0}$$

Составляем уравнение материального баланса при подаче пилообразного импульса:

$$V \frac{dC_{A_1}}{d\tau'} + C_{A_1} (kV + v_0) = v_0 f(C_{A_1}, \tau') \quad (1)$$

где $f(C_{A_1}, \tau')$ выражает изменение входной концентрации вещества А от времени τ' . Данную функцию можно представить уравнением прямой линии:

$$f(C_{A_1}, \tau') = a - b\tau'$$

где $a = C_{A_1}$ и $b = C_{A_0}/420$, если τ' измеряется в секундах. Тогда уравнение (1) будет иметь вид:

$$\frac{dC_{A_1}}{d\tau'} + \frac{kV + v_0}{V} C_{A_1} =$$

$$= \frac{v_0}{V} (a - b\tau') \quad (2)$$

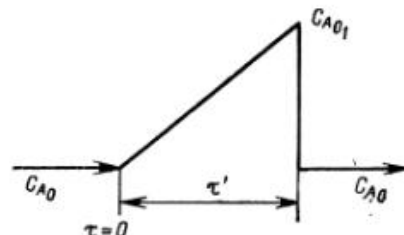


Рис. 2-12 (к примеру 2-14). Схема пилообразного импульса.

Решением дифференциального уравнения (2) является следующее выражение:

$$C_{A_1} = \frac{av_0}{kV + v_0} - \frac{bv_0V}{(kV + v_0)^2} \left(\frac{kV + v_0}{V} \tau' - 1 \right) +$$

$$+ \left[C_{A_{\text{стан. 0}}} - \frac{av_0}{kV + v_0} - \frac{bv_0V}{(kV + v_0)^2} \right] e^{-\frac{kV + v_0}{V} \tau'} \quad (3)$$

Составляем материальный баланс по веществу А после окончания пилообразного импульса:

$$V \frac{dC_A}{d\tau} + (kV + v_0) C_A = v_0 C_{A_1}$$

$$C_A e^{\frac{kV + v_0}{V} \tau} = \frac{v_0 C_{A_1}}{kV + v_0} e^{\frac{kV + v_0}{V} \tau} + \text{const}$$

При $\tau = 0$ $C_A = C_{A_1}$ и $\text{const} = C_{A_1} - C_{A_{\text{стан. 0}}}$. Тогда уравнение для нахождения концентрации вещества А в реакторе будет иметь вид:

$$C_A = C_{A_{\text{стан. 0}}} + (C_{A_1} - C_{A_{\text{стан. 0}}}) e^{-\frac{kV + v_0}{V} \tau} \quad (4)$$

где C_{A_1} определяется по уравнению (3) при $\tau' = 300$ с.

Определяем концентрацию вещества А по уравнению (4) через 600 с после окончания импульса:

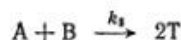
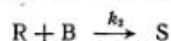
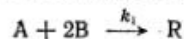
$$C_{A_{\text{стац. 0}}} = \frac{4 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,8 + 2 \cdot 10^{-3}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3};$$

$$C_{A_1} = 4,258 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

$$C_A = 2,5 \cdot 10^{-2} + (4,258 \cdot 10^{-2} - 2,50 \cdot 10^{-2}) \exp(-4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6 \cdot 10^3) = 2,66 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

2-1. В реакторе идеального смешения проходят реакции



уравнения скоростей которых имеют следующие выражения:

$$r_R = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B$$

$$r_S = k_2 C_R C_B$$

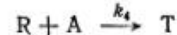
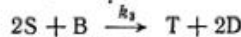
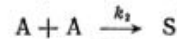
$$r_T = k_3 C_A C_B$$

Известны константы скорости этих реакций, которые равны, соответственно [в $\text{с}^{-1}(\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$]: $k_1 = 2,1 \cdot 10^{-2}$; $k_2 = 1,8 \cdot 10^{-2}$; $k_3 = 0,5 \cdot 10^{-2}$.

Реакции проводятся при начальных концентрациях исходных веществ А и В, равных $C_{A_0} = 2,0 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_0} = 2,3 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Концентрация вещества Т на выходе из реактора $C_T = 0,2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. В начальный момент времени в исходной смеси продукты реакции отсутствуют. Плотность реакционной смеси не изменяется.

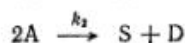
Определить производительность реактора по продукту R, если скорость подачи веществ равна $v_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, и концентрацию вещества В на выходе из реактора.

2-2. В реакторе идеального смешения проходят реакции:



Определить производительность реактора по веществам R и S при следующих условиях: начальные концентрации веществ $C_{A_0} = 2,0 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_0} = 1,7 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; текущие концентрации веществ $C_A = 0,1 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_B = 0,5 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_T = 0,15 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_D = 0,05 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; скорость подачи $v_0 = 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Считать, что плотность реакционной массы не меняется, а концентраций продуктов в начальный момент времени равны $C_{R_0} = C_{S_0} = C_{T_0} = C_{D_0} = 0$.

2-3. Для реакции



заданы константы скорости по веществу А $k_1 = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 10^{-2} \text{ с}^{-1}(\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$ и начальная концентрация вещества А $C_{A_0} = 2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. При $\tau = 0$ $C_{R_0} = C_{S_0} = C_{D_0} = 0$. Плотность реакционной смеси можно считать постоянной.

Определить соотношение производительностей по продукту R для реактора идеального смешения и для реактора идеального вытеснения одинаковых объемов и при одинаковой скорости подачи, если выходящая концентрация вещества А для реактора вытеснения равняется $C_A = 0,17 C_{A_0}$.

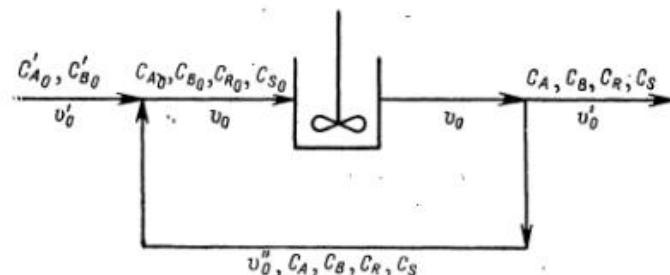
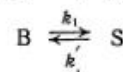
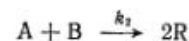


Рис. 2-13 (к контрольной задаче 2-4).

2-4. Реакция



проводится в реакторе идеального смешения с рециклом (рис. 2-13). Константы скорости реакции по веществу А: $k_1 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k'_1 = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}(\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$. В начальный момент времени $C'_{S_0} = C'_{R_0} = 0$.

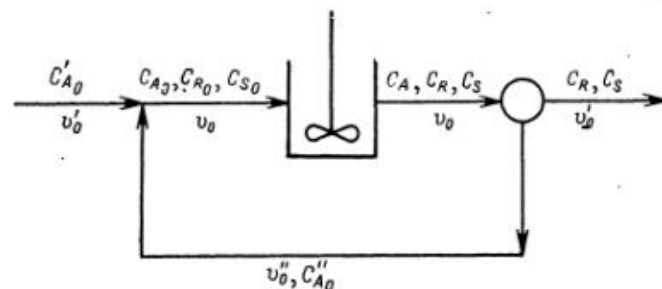


Рис. 2-14 (к контрольной задаче 2-5).

Плотность реакционной смеси постоянна. Общая скорость подачи $v_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Отношение объемной скорости рецикла к общей скорости подачи равно 0,20. Объем реактора $V = 1,6 \text{ м}^3$. Начальные концентрации исходных веществ $C'_{A_0} = 1,05 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C'_{B_0} = 2,40 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Определить концентрацию продукта R и производительность системы по продукту R.

2-5. Реакция $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ проводится в реакторе идеального смешения с рециклом (рис. 2-14). Константы скорости реакции $k_1 = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$,

$k_2 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Объем реактора $V = 1,0 \text{ м}^3$. Исходная концентрация вещества А $C'_{A_0} = 0,5 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Производительность системы по исходному веществу $G'_{A_0} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$. Концентрация продуктов в исходной смеси $C_{R_0} = C_{S_0} = 0$. Сепаратор полностью отделяет продукт от непрореагировавшего вещества А, причем концентрация непрореагировавшего вещества А после реактора равна концентрации в рецикле. Система работает таким образом, что достигается максимальная концентрация продукта R.

Определить: 1) отношение объемной скорости рецикла к общей скорости подачи; 2) производительность системы по продукту; 3) концентрацию вещества А в растворе, подаваемом в реактор.

2-6. Реакция $A + B \xrightarrow{k_A} 2R$, где $k_A = 6,01 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$, проходит в реакторе идеального вытеснения с рециклом (рис. 2-15). Плотность реакционной смеси не меняется. Продукт в исходном растворе отсутствует. Концентрации веществ: $C'_{A_0} = 0,08 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $C''_{A_0} = 0,08 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $C'_{B_0} = 0$; $C_{R_0} = 0$

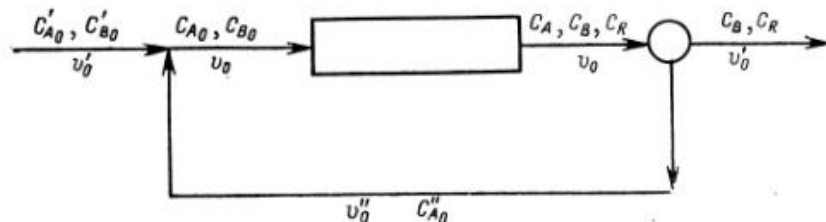


Рис. 2-15 (к контрольной задаче 2-6).

Производительность реактора по веществу R составляет $G_R = 1,23 \times 10^{-4} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$. Объем реактора $V = 1,2 \text{ м}^3$. Отношение концентраций веществ, поступающих в реактор, $M = C_{B_0}/C_{A_0} = 3,4$.

Определить объемную скорость рецикла и производительность схемы по веществу А и веществу В.

2-7. Жидкофазная реакция второго порядка $2A \xrightarrow{k_A} R$ имеет константу скорости $k_A = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$.

Составить оптимальную схему из трех последовательных реакторов идеального смешения и определить производительность по продукту, если объемы реакторов равны $V_1 = 1,0 \text{ м}^3$, $V_2 = 1,5 \text{ м}^3$, $V_3 = 1,8 \text{ м}^3$. Скорость подачи исходного вещества $v_0 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Начальная концентрация вещества А $C_{A_0} = 2,2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Плотность реакционной смеси не меняется. Принять, что при $\tau = 0$ $C_{R_0} = 0$. При тех же условиях рассчитать параллельную схему для данных реакторов.

2-8. Графически рассчитать производительность системы по продукту, если известно, что 3 моль исходного вещества дают 1 моль продукта. Кинетическое уравнение $-r_A = 1,8 \cdot 10^{-2} C_A^{1,52} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Плотность смеси не меняется. При $\tau = 0$ продукт отсутствует. Концентрация исходного вещества $C_{A_0} = 0,240 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Система состоит из последовательно соединенных реакторов идеального смешения равных объемов ($V_1 = V_2 = V_3$). Время пребывания в одном реакторе $\tau = 280 \text{ с}$. Скорость подачи $v_0 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

2-9. Определить производительность системы по сырью для реакции второго порядка $A + B \xrightarrow{k} R + S$. Константа скорости реакции $k = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$

($\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$) $^{-1}$. Начальные концентрации веществ $C_{A_0} = C_{B_0} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Концентрация вещества А на выходе из системы равна $C_A = 5 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Рассмотреть параллельное и последовательное соединение реактора идеального смешения ($V = 0,8 \text{ м}^3$) и реактора идеального вытеснения ($V = 0,2 \text{ м}^3$).

2-10. Обратимая реакция $A \xrightleftharpoons[k'_1]{k_1} R$ проходит в реакторе идеального смешения

объемом $V = 0,85 \text{ м}^3$ при скорости подачи $v_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Константы скорости прямой и обратной реакций равны, соответственно, $k_1 = 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k'_1 = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Начальные концентрации веществ: $C_{A_0} = 6,2 \times 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $C_{R_0} = 0,4 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

В результате ступенчатого сигнала концентрации изменились и стали равны $C_{A_0} = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{R_0} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Определить концентрации веществ А и R через 120 и 300 с после подачи сигнала.

2-11. Последовательная реакция $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$, константы скорости которой $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, проходит в реакторе идеального смешения объемом $V = 1,4 \text{ м}^3$ при скорости подачи $v_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и начальной концентрации $C_{A_0} = 0,28 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. В начальный момент времени концентрации веществ R и S равны нулю.

Определить концентрации C_R и C_S после 5 и 10 мин с момента подачи ступенчатого сигнала, если исходная концентрация в результате сигнала увеличивается в два раза.

2-12. Жидкофазная реакция $2A \xrightarrow{k} R$, где константа скорости дается по веществу А и равна $k = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, проходит в реакторе идеального смешения объемом $V = 0,5 \text{ м}^3$ при скорости подачи $v_0 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и начальной концентрации $C_{A_0} = 2,0 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $C_{R_0} = 0$.

В результате ступенчатого сигнала исходная концентрация стала равна $C_{A_0} = 1,5 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, а скорость подачи $v_0 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Определить концентрацию продукта через 10 мин после подачи сигнала.

2-13. Реакция $A \xrightarrow{k} 2R$, имеющая константу скорости по веществу А, равную $k = 4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, проходит в реакторе идеального смешения при скорости подачи $v_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и начальной концентрации $C_{A_0} = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $C_{R_0} = 0$. Объем реактора $V = 0,5 \text{ м}^3$. В результате прямоугольного импульса, который длится 100 с, концентрация исходного вещества увеличивается до $C_{A_0} = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Определить концентрацию продукта на выходе через 120 с после окончания импульса при условии, что концентрация вещества R в начальный момент времени равна нулю. Плотность реакционной смеси постоянна.

2-14. Реакция $A \xrightarrow{k}$ продукты, для которой константа скорости равна $k = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, проходит в реакторе идеального смешения объемом $V = 1,2 \text{ м}^3$ при скорости подачи $v_0 = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и начальной концентрации $C_{A_0} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Плотность раствора не меняется. В результате пилообразного сигнала, который длится 4 мин, концентрация исходного вещества увеличивается до $C_{A_0} = 4C_{A_0}$.

Определить: 1) максимальную концентрацию по веществу А и время установления максимальной концентрации; 2) каким будет это время, если продолжительность импульса увеличить в два раза.

2-15. Необратимая реакция $A \xrightarrow{k}$ продукты, имеющая константу скорости $k = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, проходит в реакторе идеального смешения. Объем реактора

$V = 0,8 \text{ м}^3$. Скорость подачи $v_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Плотность реакционной смеси не меняется.

Определить: 1) время установления максимальной концентрации C_A на выходе из реактора при подаче пилообразного сигнала продолжительностью 120 с с максимальной концентрацией по исходному веществу, равной $C_{A_0} = 2C_{A_2}$; 2) время установления минимальной концентрации C_A на выходе из реактора при подаче пилообразного сигнала продолжительностью 120 с с минимальной концентрацией по исходному веществу, равной $C_{A_0} = 0,25C_{A_2}$.

2-16. В реакторе идеального смешения при адиабатических условиях проходит реакция $A + B \xrightarrow{k_A} 2R + D$, где R — продукт. Константа скорости реакции равна $k_A = 4,8 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{10\,200}{T}\right) \text{ с}^{-1}$ ($\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$) $^{-1}$.

Реакция протекает эндотермически с тепловым эффектом, равным $\Delta H_r = 1,8 \cdot 10^7 \text{ Дж}(\text{кмоль } A)^{-1}$, при начальных концентрациях $C_{A_0} = 6,5 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ и $C_{B_0} = 10,5 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Теплоемкость реакционной смеси $c_p = 3,05 \cdot 10^3 \text{ Дж}(\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$, плотность $\rho = 1190 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Температура смеси на входе $t_{\text{вх}} = 38^\circ\text{C}$, на выходе $t_{\text{вых}} = 15^\circ\text{C}$.

Определить производительность по продукту, если объем реактора равен $V = 2,6 \text{ м}^3$.

2-17. В реакторе идеального смешения при адиабатических условиях проходит эндотермическая реакция $A + B \xrightarrow{k} R$. Тепловой эффект реакции $\Delta H_r = 1,65 \cdot 10^7 \text{ Дж}(\text{кмоль } A)^{-1}$. Начальные концентрации веществ: $C_{A_0} = 10,2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $C_{B_0} = 12,8 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Продукт в начальный момент времени в исходной смеси отсутствует. Теплоемкость реакционной смеси $c_p = 2,8 \cdot 10^3 \text{ Дж}(\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$, плотность $\rho = 1290 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Константа скорости реакции $k = 5 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{9800}{T}\right) \text{ с}^{-1}$ ($\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$) $^{-1}$. Объем реактора $V = 1,2 \text{ м}^3$.

Определить производительность реактора по продукту при скорости подачи исходных веществ $v_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, если температура смеси на входе в реактор равна 55°C .

2-18. В реакторе идеального вытеснения, работающем в адиабатических условиях, проходит жидкофазная реакция первого порядка $2A \xrightarrow{k_A} B$. Начальные концентрации веществ: $C_{A_0} = 3,2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $C_{B_0} = 0$. Температура исходной смеси $T_{\text{вх}} = 325 \text{ К}$, температура на входе в реактор $T_{\text{вых}} = 357 \text{ К}$. Тепловой эффект реакции $(-\Delta H_r) = 2 \cdot 10^7 \text{ Дж}(\text{кмоль } A)^{-1}$. Теплоемкость реакционной смеси $c_p = 2,2 \cdot 10^3 \text{ Дж}(\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$, плотность $\rho = 850 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Константа скорости реакции по веществу A равна $k_A = 10^{13} \exp\left(-\frac{12\,000}{T}\right) \text{ с}^{-1}$. Объем реактора $V = 1,26 \text{ м}^3$.

Рассчитать производительность реактора по продукту.

2-19. Необратимая реакция первого порядка $A + B \xrightarrow{k} R$ (вещество B — в избытке) протекает в цепочке трех равных по объему реакторов идеального смешения. Константа скорости реакции $k = 2 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{7900}{T}\right) \text{ с}^{-1}$. Тепловой эффект реакции не зависит от температуры и равен $(-\Delta H_r) = 6,5 \cdot 10^7 \text{ Дж}(\text{кмоль } A)^{-1}$. Начальная концентрация вещества A $C_{A_0} = 0,5 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, конечная $C_{A/3} = 0,02 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Реакционная смесь имеет теплоемкость $c_p = 2400 \text{ Дж}(\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$, плотность $\rho = 850 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ и подается в первый реактор при температуре $t_0 = 5^\circ\text{C}$. Скорость подачи равна $v_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Определить, какое количество теплоты надо отводить (или подводить) от каждого реактора, если в них поддерживать разную температуру, равную, соответственно, $t_1 = 15^\circ\text{C}$; $t_2 = 25^\circ\text{C}$ и $t_3 = 35^\circ\text{C}$.

2-20. В реакторе идеального вытеснения, работающем в адиабатических условиях, проходит жидкофазная реакция первого порядка $2A \xrightarrow{k} B$, тепловой

эффект которой равен $(-\Delta H_r) = 2 \cdot 10^7 \text{ Дж}(\text{кмоль } A)^{-1}$. Реакция проводится при температуре исходного раствора $T_0 = 318 \text{ К}$, начальной концентрации вещества $C_{A_0} = 4,2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ и скорости подачи $v_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Константа скорости реакции (по веществу A) равна $k = 10^{13} \exp\left(-\frac{12\,000}{T}\right) \text{ с}^{-1}$. Концентрация продукта $C_B = 2,05 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Плотность реакционной смеси $\rho = 850 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, теплоемкость $c_p = 2,2 \cdot 10^3 \text{ Дж}(\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$.

Определить необходимый объем реактора.

2-21. Жидкофазная необратимая реакция первого порядка $2A \xrightarrow{k} B$ проходит в реакторе идеального смешения, работающем в адиабатических условиях. Константа скорости реакции (по веществу A) равна $k = 10^{13} \exp\left(-\frac{12\,000}{T}\right) \text{ с}^{-1}$.

Тепловой эффект реакции $(-\Delta H_r) = 2 \cdot 10^7 \text{ Дж}(\text{кмоль } A)^{-1}$. Теплоемкость реакционной смеси $c_p = 2,2 \cdot 10^3 \text{ Дж}(\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$, плотность $\rho = 850 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Реакция проводится при температуре на входе $T_{\text{вх}} = 310 \text{ К}$ и на выходе $T_{\text{вых}} = 362 \text{ К}$. Скорость подачи $v_0 = 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Определить производительность реактора по исходному веществу и по продукту, если объем реактора равен $V = 10 \text{ м}^3$.

СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ВЫХОД И ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ В ХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ

1. Степень превращения x исходного вещества:

$$x = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

где N_0 — число молей исходных реагирующих веществ; N — число молей непрореагировавших веществ.

В процессах, протекающих без изменения реакционного объема, степень превращения равна:

$$x = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

где C_0 — начальная концентрация реагирующего вещества; C — конечная концентрация реагирующего вещества.

При переменном реакционном объеме степень превращения веществ определяется по формуле:

$$x = \frac{C_0 - C}{C_0 + \varepsilon C}$$

Здесь

$$\varepsilon = \frac{V_{x=1} - V_{x=0}}{V_{x=0}} \quad \text{или} \quad \varepsilon = \frac{\rho_{x=0} - \rho_{x=1}}{\rho_{x=1}}$$

где $V_{x=0}$, $V_{x=1}$ — реакционный объем при степени превращения $x=0$ и $x=1$, соответственно, м³; $\rho_{x=0}$, $\rho_{x=1}$ — плотность реагирующих веществ при $x=0$ и $x=1$, соответственно, кг·м⁻³.

2. Количество непрореагировавших исходных веществ определяется по формуле:

$$N = N_0(1 - x)$$

3. Степень превращения для необратимых реакций в реакторе идеального вытеснения (при $\varepsilon = 0$).

Реакция нулевого порядка ($-r = k$):

$$x = \frac{k\tau}{C_0}$$

Реакция первого порядка ($-r = kC$):

$$x = 1 - e^{-k\tau}$$

Реакция второго порядка ($-r = kC_1C_2$):

$$\ln \frac{1-x_2}{1-x_1} = (C_{20} - C_{10})k\tau$$

При стехиометрическом соотношении исходных веществ:

$$\frac{C_{20}}{C_{10}} = 1; \quad x = \frac{kC_0\tau}{1 + kC_0\tau}$$

В случае реакции n -го порядка, когда механизм взаимодействия веществ неизвестен и $n \neq 1$ ($-r = kC^n$):

$$x = 1 - \sqrt[n]{1 + C_0^{n-1}(n-1)k\tau}$$

Автокаталитическая реакция ($-r = kC_1C_2$):

$$x = \frac{\frac{C_{20}}{C_{10}} [e^{(C_{10}+C_{20})k\tau} - 1]}{1 + \frac{C_{20}}{C_{10}} e^{(C_{10}+C_{20})k\tau}}$$

где k — константа скорости реакции; с⁻¹ (кмоль·м⁻³)⁻¹; C_0 — начальная концентрация реагирующих веществ, кмоль·м⁻³; τ — время реакции, с.

4. Степень превращения для обратимой реакции первого порядка в реакторе идеального вытеснения ($-r = k_1C_1 - k_2C_2$):

$$x = x^* \left(1 - e^{-\frac{k_1\tau}{x^*}} \right)$$

где x^* — равновесная степень превращения (суммарная скорость реакции $r = 0$).

Для обратимой реакции второго порядка в реакторе идеального вытеснения ($-r = k_1C_1^2 - k_2C_2^2$):

$$\ln \frac{x^* - (2x^* - 1)x}{x^* - x} = 2 \frac{k_1}{\sqrt{K_C}} C_{10}\tau$$

где $K_C = k_1/k_2$ — константа равновесия химической реакции; k_1 , k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций, соответственно.

Для обратимой реакции первого порядка в реакторе идеального смешения:

$$x = \frac{k\tau x^*}{k\tau + x^*}$$

Для обратимой реакции второго порядка в реакторе идеального смешения:

$$(k_1 - k_2)\tau C_{10}x^2 - (1 + k_1\tau C_{10})x + k_1\tau C_{10} = 0$$

5. Мгновенная (дифференциальная) избирательность химического процесса

$$\varphi = \frac{r_i}{\sum r_j}$$

Для параллельно протекающих реакций ($r_i = k_i C_1^{n_i}$, $r_{i+1} = k_{i+1} C_1^{n_{i+1}}$):

$$\varphi = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_1^{n_2 - n_1}}$$

где n — порядок реакции.

6. Общая (интегральная) избирательность процесса Φ :

$$\Phi = \frac{C_{i_k}}{C_{i_0} - C_{i_k}} = \left(\frac{C_i}{\sum C_j} \right)_k$$

где $C_{i_k}, \dots, C_{i_n}$ — конечные концентрации реагирующих веществ; C_1, C_i, C_j — текущие концентрации реагирующих веществ.

7. Связь между мгновенной и общей избирательностью:

$$C_{i_k} = - \int_{C_{i_0}}^{C_{i_k}} \varphi dC_i$$

8. Общая избирательность химического процесса в непрерывнодействующем реакторе идеального вытеснения и в периодически действующем реакторе идеального смешения имеет одинаковое выражение

$$\Phi = - \frac{1}{C_{i_0} - C_{i_k}} \int_{C_{i_0}}^{C_{i_k}} \varphi dC_i$$

которое справедливо при условии $-r_1 = r_n + r_{п.п.}$, где индексы «п» и «п.п.» относятся к продукту и побочным продуктам, соответственно.

9. Для непрерывнодействующего реактора идеального смешения:

$$\Phi = \varphi$$

10. Для каскада, состоящего из n реакторов идеального смешения

$$\Phi_n = \frac{\sum_{i=1}^n \varphi_i \Delta C_i}{\sum_{i=1}^n \Delta C_i}$$

11. Выход продукта в химическом процессе η определяется как соотношение между концентрациями продукта C_n и реагирующих веществ $C_{p.в.}$:

$$\eta = \frac{C_n}{C_{p.в.}}$$

12. В общем случае соотношение между выходом, степенью превращения и избирательностью химического процесса имеет вид:

$$\eta = f(x, \Phi)$$

Для процесса, протекающего в непрерывнодействующем реакторе идеального вытеснения и в периодически действующем реакторе идеального смешения эта зависимость имеет вид:

$$\eta = - \frac{1}{C_0} \int_{C_0}^C \Phi dC = \int_0^x \Phi dx$$

Когда процесс проводится в непрерывнодействующем реакторе идеального смешения, связь между этими величинами выражается следующей зависимостью:

$$\eta = \frac{C_n}{C_{p.в.} - C} \frac{C_{p.в.} - C}{C_{p.в.}} = \Phi \frac{C_{p.в.} - C}{C_{p.в.}} = \Phi x$$

Для процесса, протекающего в каскаде, состоящем из n реакторов идеального смешения:

$$\eta = \frac{1}{C_0} \sum_{i=1}^n \Phi_i (C_i - C_{i-1}) = \sum_{i=1}^n \Phi_i x_i$$

13. Характеристические уравнения основных типов химических реакторов связывают между собой степень превращения x , скорость r и время процесса τ ($\varepsilon = 0$, или $V = \text{const}$).

Периодически действующий реактор идеального смешения:

$$\tau = C_0 \int_0^x \frac{dx}{-r}$$

Непрерывнодействующий реактор идеального смешения:

$$\tau = \frac{C_0 (x_k - x_0)}{-r_k}$$

где x_0 — степень превращения вещества на входе в реактор; x_k — степень превращения вещества на выходе из реактора; $-r_k$ — скорость химического превращения вещества на выходе из реактора.

Непрерывнодействующий реактор идеального вытеснения:

$$\tau = C_0 \int_{x_0}^{x_k} \frac{dx}{-r}$$

Характеристические уравнения основных типов реакторов при $\varepsilon \neq 0$ даны в таблице.

Характеристические уравнения основных типов реакторов при $V = V_{x=0} (1 + \varepsilon x)$

Тип реактора	Общий вид	Для необратимой реакции n -го порядка
Периодического действия ($p = \text{const}$)	$\tau = C_0 \int \frac{dx}{(1 + \varepsilon x)(-r)}$	$\tau = \frac{1}{kC_0^{n-1}} \int \frac{(1 + \varepsilon x)^{n-1}}{(1-x)^n} dx$
Идеального вытеснения	$\tau = C_0 \int \frac{dx}{(1 + \varepsilon x)(-r)}$	$\tau = \frac{1}{kC_0^{n-1}} \int \frac{(1 + \varepsilon x)^{n-1}}{(1-x)^n} dx$
	$\tau' = C_0 \int \frac{dx}{-r}$	$\tau' = \frac{1}{kC_0^{n-1}} \int \frac{(1 + \varepsilon x)^n}{(1-x)^n} dx$
Идеального смешения	$\bar{\tau} = \frac{C_0 x}{(1 + \varepsilon x)(-r)}$	$\bar{\tau} = \frac{1}{kC_0^{n-1}} \frac{x(1 + \varepsilon x)^{n-1}}{(1-x)^n}$
	$\tau' = \frac{C_0 x}{-r}$	$\tau' = \frac{1}{kC_0^{n-1}} \frac{x(1 + \varepsilon x)^n}{(1-x)^n}$

Примечание. τ — действительное время пребывания; τ' — условное время пребывания; $\bar{\tau}$ — среднее время пребывания.

Для каскада, состоящего из n реакторов идеального смешения:

$$\tau = \sum_{i=1}^n \frac{V_i}{v_0}; \quad (\text{при } n \rightarrow \infty) \quad \tau = \int_0^x \frac{dx}{-r}$$

где V_i — объем аппарата в каскаде, м^3 ; v_0 — скорость подачи реагентов в аппарат каскада, $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

В случае реакции первого порядка и равенства V_i эта зависимость имеет вид:

$$\tau = n\tau_i = \frac{n}{k} \left[\left(\frac{C_0}{C_n} \right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right]$$

где τ_i — время процесса в аппарате каскада, с.

ПРИМЕРЫ

Пример 3-1. Жидкофазная необратимая реакция первого порядка протекает без изменения плотности реагирующих веществ в реакторе периодического действия. Продукты реакции в исходном растворе отсутствуют. За время $\tau_1 = 120$ с в целевой продукт превращается 20% исходного вещества. Определить степень превращения при $\tau_2 = 360$ с в непрерывнодействующем реакторе идеального вытеснения и непрерывнодействующем реакторе идеального смешения.

Решение. Для реактора периодического действия и непрерывнодействующего реактора идеального вытеснения в случае реакции, протекающей без изменения плотности реакционной смеси, характеристическое уравнение имеет один и тот же вид. Для необратимой реакции первого порядка:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{kC_{A_0}(1-x_A)} = -\frac{\ln(1-x_A)}{k} \quad (1)$$

Так как известно, что при $\tau_1 = 120$ с степень превращения $x_{A_1} = 0,20$, то для τ_2 степень превращения можно найти из соотношения

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\ln(1-x_{A_1})}{\ln(1-x_{A_2})}$$

откуда

$$x_{A_2} = 1 - (1 - x_{A_1})^{\tau_2/\tau_1} = 1 - (1 - 0,20)^3 = 0,488$$

Таким образом, степень превращения в реакторе периодического действия и реакторе идеального вытеснения будет одинаковой.

Характеристическое уравнение реактора идеального смешения:

$$\tau_2 = \frac{x_{A_2} C_{A_0}}{-r_A} = \frac{x_{A_2}}{k(1-x_{A_2})} \quad (2)$$

Разделив уравнение (2) на уравнение (1), получим:

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = -\frac{x_{A_2}}{(1-x_{A_2}) \ln(1-x_{A_2})} \quad (3)$$

Решая уравнение (3) относительно x_{A_2} при $\tau_1 = 120$ с, $\tau_2 = 360$ с и $x_{A_1} = 0,2$, находим:

$$x_{A_2} = \frac{\tau_2}{\tau_2 - \frac{\tau_1}{\ln(1-x_{A_1})}} = \frac{360}{360 - \frac{120}{\ln(1-0,2)}} = 0,402$$

Пример 3-2. В реакторе периодического действия протекает жидкофазная реакция второго порядка $A + B \xrightarrow{k_2} R + S$ при постоянном объеме и соотношении начальных концентраций исходных веществ $C_{A_0} : C_{B_0} = 0,55 : 0,45$. Известно, что за время $\tau = 80$ с степень превращения по веществу В достигает 30%.

Определить степени превращения веществ А и В в реакторе идеального смешения и реакторе идеального вытеснения, если соотношение концентраций исходных веществ на входе в реактор остается прежним, а подача исходных веществ А и В осуществляется отдельно (скорости подачи веществ $v_{0A} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $v_{0B} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; объем каждого реактора $V = 5,2 \text{ м}^3$).

Решение. На основании имеющихся данных определяем произведение $k_2 C_{B_0}$ из характеристического уравнения реактора периодического действия

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{B_0} \int_0^{x_B} \frac{dx_B}{-r_B} \quad (1)$$

и уравнения скорости реакции по веществу В

$$-r_B = k_2 C_A C_B = k_2 C_{B_0} (1 - x_B) (C_{A_0} - C_{B_0} x_B) = k_2 C_{B_0}^2 (1 - x_B) (M' - x_B)$$

где $M' = C_{A_0}/C_{B_0}$. После подстановки значения $-r_B$ в уравнение (1) и интегрирования получаем:

$$k_2 C_{B_0} (M' - 1) \tau = \ln \frac{M' - x_B}{M' (1 - x_B)}$$

или

$$k_2 C_{B_0} = \frac{\ln \frac{M' - x_B}{M' (1 - x_B)}}{(M' - 1) \tau} \quad (2)$$

откуда при $\tau = 80$ с, $M' = 0,55/0,45 = 1,22$ и $x_B = 0,3$ находим $k_2 C_{B_0} = 4,217 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

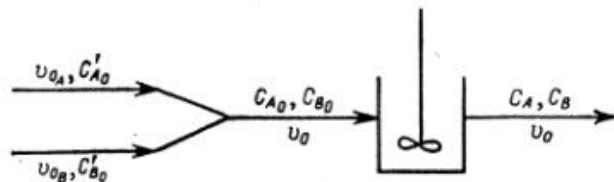


Рис. 3-1 (к примеру 3-2).

Для реактора идеального смешения (рис. 3-1):

$$v_0 = v_{A0} + v_{B0} = (1,8 + 2,7) \cdot 10^{-3} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

Определяем время реакции:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{5,2}{(1,8 + 2,7) \cdot 10^{-3}} = 1,156 \cdot 10^3 \text{ с}$$

Из характеристического уравнения реактора идеального смешения находим:

$$\tau = \frac{x_B}{k_2 C_{B_0} (1 - x_B) (M' - x_B)} \quad (3)$$

При $k_2 C_{B_0} = 4,217 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $M' = 1,22$, $\tau = 1,156 \cdot 10^3$ с из уравнения (3) получаем:

$$4,873 x_B^2 - 11,828 x_B + 5,956 = 0; \quad x_B = 0,712$$

На основании стехиометрии реакции имеем

$$C_{A_0} (1 - x_A) = C_{A_0} - C_{B_0} x_B$$

или

$$M' (1 - x_A) = M' - x_B$$

Таким образом

$$x_A = \frac{x_B}{M'} = \frac{0,712}{1,22} = 0,582$$

Для реактора идеального вытеснения (рис. 3-2):

$$v_0 = v_{A0} + v_{B0} = (1,8 + 2,7) \cdot 10^{-3} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

Так как характеристическое уравнение реактора идеального вытеснения такое же, как и реактора периодического действия, то

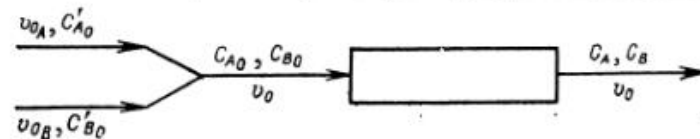


Рис. 3-2 (к примеру 3-2).

для расчета x_B используем уравнение (2), которое следует решить при $k_2 C_{B_0} = 4,217 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $M' = 1,22$ и $\tau = 1,156 \cdot 10^3$ с, что дает:

$$x_B = \frac{M' [1 - e^{-k_2 C_{B_0} (M' - 1) \tau}]}{1 - M' e^{-k_2 C_{B_0} (M' - 1) \tau}} = 0,915$$

Далее

$$x_A = \frac{x_B}{M'} = \frac{0,915}{1,22} = 0,749$$

Пример 3-3. Жидкофазная необратимая реакция первого порядка протекает с изменением плотности реакционной смеси в реакторе периодического действия. При степени превращения $x_A = 0$ плотность $\rho = 800 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, а при $x_A = 1$ $\rho = 1040 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Известно, что за время $\tau = 130$ с объем реакционной смеси уменьшился на 12% от первоначальной величины.

Определить степень превращения, которая будет в реакторе идеального смешения и реакторе идеального вытеснения объемом $V = 0,1 \text{ м}^3$ каждый при скорости подачи $v_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Решение. Характеристическое уравнение периодического действия реактора, в котором протекает необратимая реакция первого порядка с изменением плотности реакционной смеси, будет иметь вид:

$$-\ln \left(1 - \frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_0} \right) = k_1 \tau \quad (1)$$

где

$$\varepsilon_A = \frac{\rho_{x=0} - \rho_{x=1}}{\rho_{x=1}} = \frac{800 - 1040}{1040} = -0,231$$

Из уравнения (1) определяем константу скорости реакции:

$$k_1 = -\frac{1}{\tau} \ln \left(1 - \frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_0} \right) = -\frac{1}{130} \ln \left(1 - \frac{0,012}{0,231 \cdot 0,1} \right) = 5,63 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$$

Находим степень превращения x_A для реактора идеального смешения по характеристическому уравнению и уравнению скорости реакции

$$\tau' = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A_0} x_A}{-r_A} \quad (2)$$

$$-r_A = k_1 C_A = k_1 C_{A_0} \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon_A x_A} \quad (3)$$

Подставив уравнение (3) в (2), получим выражение

$$\tau' = \frac{V}{v_0} = \frac{x_A (1 + \varepsilon_A x_A)}{k_1 (1 - x_A)}$$

решение которого при $V = 0,1 \text{ м}^3$, $v_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $k_1 = 5,63 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $\varepsilon_A = -0,231$ дает:

$$0,231 x_A^2 - 1,1126 x_A + 0,1126 = 0; \quad x_A = 0,104$$

Определяем степень превращения x_A для реактора идеального вытеснения по характеристическому уравнению:

$$\tau' = \frac{V}{v_0} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} = \frac{1}{k_1} \int_0^{x_A} \frac{1 + \varepsilon_A x_A}{1 - x_A} dx_A$$

После его интегрирования получаем выражение

$$k_1 \tau' = (1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - x_A} - \varepsilon_A x_A$$

по которому после подстановки

$$k_1 = 5,63 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}, \quad \varepsilon_A = -0,231 \quad \text{и} \quad \tau' = \frac{V}{v_0} = \frac{0,1}{5 \cdot 10^{-3}} = 20 \text{ с}$$

$$20 \cdot 5,63 \cdot 10^{-3} = (1 - 0,231) \ln \frac{1}{1 - x_A} - (-0,231 x_A)$$

и решением методом подбора находим $x_A = 0,108$.

Пример 3-4. В реакторе периодического действия протекает жидкофазная реакция второго порядка $A + 2B \xrightarrow{k_2} \text{продукты}$. Плотность реакционной смеси не меняется. Константа скорости реакции рассчитывается по веществу А. Соотношение начальных концентраций веществ $C_{A_0} : C_{B_0} = 1 : 2$. Известно, что за время $\tau = 50 \text{ с}$ степень превращения достигает 12% по веществу А.

Вычислить степень превращения вещества А в реакторе идеального вытеснения и реакторе идеального смешения при том же соотношении исходных концентраций, если скорость подачи исходных веществ составляет $v_0 = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, а объем каждого реактора равен $V = 5,6 \text{ м}^3$.

Определить объемы реактора идеального вытеснения и реактора идеального смешения, необходимые для достижения рассчитанных выше степеней превращения, если соотношение исходных концентраций веществ будет равно $C_{A_0} : C_{B_0} = 1 : 4$ ($C_{A_0} = \text{const}$). Задачу решить аналитически и графически.

Решение. Аналитический метод. Уравнение скорости данной реакции имеет вид:

$$-r_A = k_2 C_A C_B = k_2 C_{A_0} (1 - x_A) [C_{B_0} - 2(C_{A_0} - C_A)] \quad (1)$$

Так как по условию $C_{B_0} = 2C_{A_0}$, то уравнение (1) можно представить следующим образом:

$$-r_A = k'_2 C_{A_0}^2 (1 - x_A)^2$$

где $k'_2 = 2k_2$.

Из характеристического уравнения реактора периодического действия находим $k'_2 C_{A_0}$:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} = \frac{1}{k'_2 C_{A_0}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)^2} = \frac{1}{k'_2 C_{A_0}} \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (2)$$

$$k'_2 C_{A_0} = \frac{x_A}{\tau (1 - x_A)}$$

При $\tau = 50 \text{ с}$ и $x_A = 0,12$ имеем:

$$k'_2 C_{A_0} = \frac{1}{50} \frac{0,12}{1 - 0,12} = 2,727 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$$

Характеристическое уравнение реактора идеального смешения:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{x_A}{k'_2 C_{A_0} (1 - x_A)^2}$$

При $\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{5,6}{2,4 \cdot 10^{-2}} = 233 \text{ с}$ и $k'_2 C_{A_0} = 2,727 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ получаем

$$233 = \frac{x_A}{2,727 \cdot 10^{-3} (1 - x_A)^2}$$

откуда

$$0,6364 x_A^2 - 2,2727 x_A + 0,6364 = 0; \quad x_A = 0,306$$

Для реактора идеального вытеснения характеристическим будет уравнение (3), из которого при $\tau = 233 \text{ с}$, $k'_2 C_{A_0} = 2,727 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ находим:

$$x_A = \frac{k'_2 C_{A_0} \tau}{1 + k'_2 C_{A_0} \tau} = \frac{2,727 \cdot 10^{-3} \cdot 233}{1 + 2,727 \cdot 10^{-3} \cdot 233} = 0,389$$

При соотношении исходных концентраций веществ $C_{A_0} : C_{B_0} = 1 : 4$ уравнение (1) примет вид:

$$-r_A = k'_2 C_{A_0} (1 - x_A) (M - x_A)$$

где $M = \frac{C_{B_0}}{2C_{A_0}} = 2$.

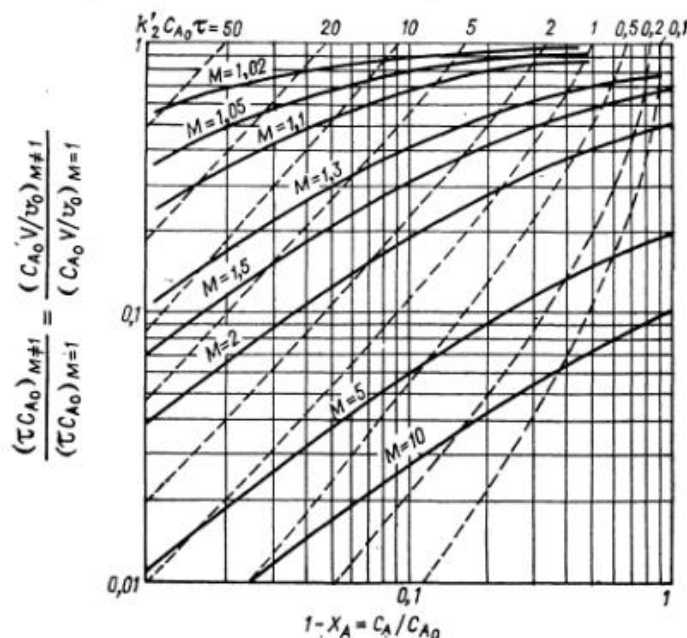


Рис. 3-3. Влияние мольного соотношения в исходной смеси ($M = C_{B_0}/C_{A_0}$) на характеристики реактора идеального вытеснения для реакций второго порядка.

Тогда характеристическое уравнение реактора вытеснения можно представить следующим образом

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{1}{k'_2 C_{A_0} (M - 1)} \ln \frac{M - x_A}{M (1 - x_A)}$$

откуда после преобразования и подстановки численных значений находим объем реактора:

$$V = \frac{v_0}{k'_2 C_{A_0} (M - 1)} \ln \frac{M - x_A}{M (1 - x_A)} = 2,43 \text{ м}^3$$

Характеристическое уравнение реактора смешения

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{x_A}{k'_2 C_{A_0} (1 - x_A) (M - x_A)}$$

решим относительно V :

$$V = \frac{x_A v_0}{k'_2 C_{A_0} (1 - x_A) (M - x_A)}$$

После подстановки численных значений получаем $V = 2,29 \text{ м}^3$.

Графический метод. По номограмме (рис. 3-3) при $k'_2 C_{A_0} \tau = 2,727 \cdot 10^{-3} \cdot 233 = 0,64$ находим для реактора вытеснения

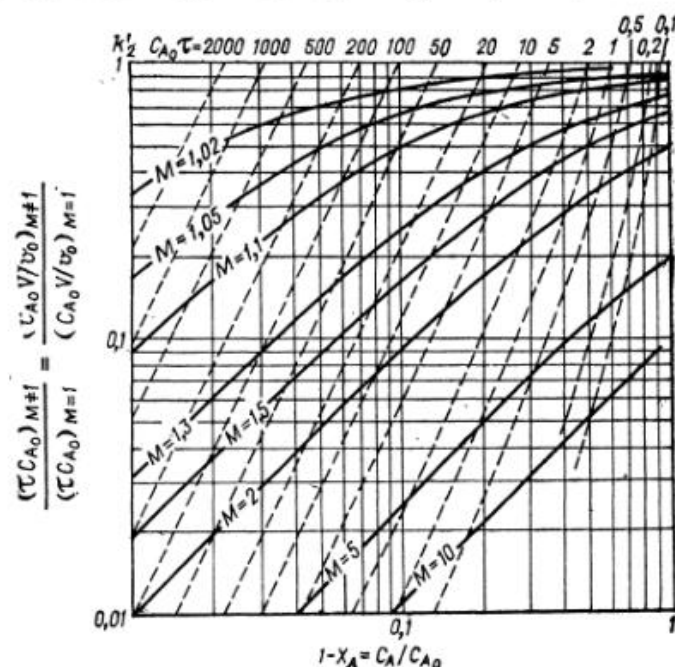


Рис. 3-4. Влияние мольного соотношения в исходной смеси ($M = C_{B_0}/C_{A_0}$) на характеристики реактора идеального смешения для реакций второго порядка.

$1 - x_A = 0,61$, т. е. $x_A = 0,39$. Аналогично по номограмме (рис. 3-4) при $k'_2 C_{A_0} \tau = 0,64$ определяем для реактора смешения $1 - x_A = 0,70$, т. е. $x_A = 0,30$.

Поскольку степени превращения по условию задачи остались прежними, объем реактора вытеснения при $M = 2$ и $x_A = 0,39$ можно определить по номограмме 3-3: $V_{M \neq 1} / V_{M=1} = 0,44$. Так как $V_{M=1} = 5,6 \text{ м}^3$, то $V_{M=2} = 0,44 \cdot 5,6 = 2,46 \text{ м}^3$.

Аналогично по номограмме 3-4 определяем объем реактора смешения. При $M = 2$ и $x_A = 0,30$ имеем: $V_{M \neq 1} / V_{M=1} = 0,42$. Тогда $V_{M=2} = 5,6 \cdot 0,42 = 2,35 \text{ м}^3$.

Пример 3-5. Для газофазной реакции $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} 3B$, где $k_1 = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $k'_1 = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (обе константы даются по

веществу А), найти степень превращения вещества А за время, равное $\tau' = 5000$ с, при $C_{B_0} = 0$: 1) для реактора идеального вытеснения; 2) для модели реактора идеального смешения; 3) для реактора периодического действия с постоянным объемом, если время на подготовку реактора занимает 15% от условного времени пребывания τ' .

Решение. 1. Рассмотрим реактор идеального вытеснения.

Для обратимой реакции, протекающей с изменением объема:

$$-r_A = k_1 C_A - k'_1 C_B$$

где

$$C_A = \frac{C_{A_0}(1-x_A)}{1+\varepsilon_A x_A}$$

$$C_B = \frac{C_{B_0}}{1+\varepsilon_A x_A} + \frac{n C_{A_0} x_A}{1+\varepsilon_A x_A} = \frac{n C_{A_0} x_A}{1+\varepsilon_A x_A}$$

при $C_{B_0} = 0$, причем n — стехиометрический коэффициент, равный 3. Тогда

$$-r_A = \frac{C_{A_0}}{1+\varepsilon_A x_A} [k_1(1-x_A) - k'_1 n x_A] \quad (1)$$

Подставив выражение скорости реакции (1) в характеристическое уравнение реактора вытеснения, получим:

$$\tau' = \frac{V}{v_0} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} = \frac{1}{k_1} \int_0^{x_A} \frac{1+\varepsilon_A x_A}{1-\alpha x_A} dx_A \quad (2)$$

где $\alpha = \frac{n k'_1}{k_1} + 1$.

После интегрирования уравнения (2) имеем:

$$k_1 \tau' = -\frac{\alpha + \varepsilon_A}{\alpha^2} \ln(1 - \alpha x_A) - \frac{\varepsilon_A x_A}{\alpha} \quad (3)$$

Подставляя в уравнение (3) значения $k_1 = 4,6 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹, $\tau' = 5000$ с, $\alpha = \frac{3 \cdot 1,1 \cdot 10^{-4}}{4,6 \cdot 10^{-4}} + 1 = 1,72$, $\varepsilon_A = \frac{3-1}{1} = 2$, получаем выражение $2,3 = 1,2605 \ln(1 - 1,72 x_A) - 1,1645 x_A$, которое решаем методом подбора; $x_A = 0,525$ будет корнем этого уравнения.

2. Рассмотрим модель реактора идеального смешения, характеристическое уравнение которого имеет вид:

$$\tau' = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A_0} x_A}{-r_A} = \frac{x_A(1+\varepsilon_A x_A)}{k_1(1-\alpha x_A)} \quad (4)$$

Подставляя в уравнение (4) значения $k_1 = 4,6 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹, $\alpha = 1,72$, $\varepsilon_A = 2$, $\tau' = 5000$ с, получаем квадратное уравнение $2x_A^2 + 4,95x_A - 2,30 = 0$, решение которого дает $x_A = 0,40$.

3. Рассмотрим реактор периодического действия,

Так как по условию $V = \text{const}$, то уравнение скорости рассматриваемой реакции будет иметь вид:

$$-r_A = k_1 C_A - k'_1 C_B = k_1 C_{A_0}(1-x_A) - k'_1 n C_{A_0} x_A = k_1 C_{A_0}(1-\alpha x_A) \quad (5)$$

где $\alpha = 1 + \frac{k'_1 n}{k_1} = 1,72$.

Характеристическое уравнение реактора периодического действия:

$$\tau = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A}$$

После подстановки $-r_A$ из уравнения (5) и последующего интегрирования получим:

$$k_1 \tau = -\frac{1}{\alpha} \ln(1 - \alpha x_A) \quad (6)$$

По условию 15% времени занимает период подготовки реактора, т. е. $\tau = 0,85 \cdot 5000 = 4250$ с. Тогда из уравнения (6) можно определить x_A :

$$x_A = \frac{1}{\alpha} (1 - e^{-k_1 \alpha \tau}) = \frac{1}{1,72} (1 - e^{-3,36}) = 0,562$$

Пример 3-6. Жидкофазную обратимую реакцию $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2R$, где $k_1 = 2,3 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ (кмоль·м⁻³)⁻¹, $k_2 = 0,41 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ (кмоль·м⁻³)⁻¹ (обе константы даются по веществу А) можно проводить как в реакторе идеального смешения, так и в реакторе идеального вытеснения.

Требуется рассчитать объемы реакторов, которые необходимы для получения степени превращения по веществу В, равной $x_B = 0,30$, при раздельной подаче исходных веществ. Скорость подачи вещества А равна $v_{0A} = 8 \cdot 10^{-3}$ м³·с⁻¹, начальная концентрация $C'_{A_0} = 0,12$ кмоль·м⁻³. Скорость подачи вещества В составляет $v_{0B} = 6 \cdot 10^{-3}$ м³·с⁻¹, начальная концентрация $C'_{B_0} = 0,15$ кмоль·м⁻³. Продукт в исходном растворе отсутствует. Плотность реакционной смеси постоянна.

Решение. Уравнение скорости данной реакции:

$$-r_A = -r_B = k_1 C_A C_B - k_2 C_R^2 \quad (1)$$

где $C_R = 2(C_A - C_A) = 2(C_{B_0} - C_B)$.

Тогда уравнение (1) можно преобразовать:

$$-r_B = k_1 C_{B_0}^2 (1-x_B)(M' - x_B) - 4k_2 C_{B_0}^2 x_B^2 = k_1 C_{B_0}^2 [(1-x_B)(M' - x_B) - \alpha x_B^2] \quad (2)$$

где $M' = C_{A_0}/C_{B_0}$ и $\alpha = 4k_2/k_1$.

Характеристическое уравнение реактора вытеснения:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{B_0} \int_0^{x_B} \frac{dx_B}{-r_B} = \frac{1}{k_1 C_{B_0}} \int_0^{x_B} \frac{dx_B}{(1-x_B)(M'-x_B) - \alpha x_B^2} \quad (3)$$

После интегрирования уравнения (3) получаем:

$$\ln \frac{x_B^* - (2x_B^* - 1)x_B}{x_B^* - x_B} = 4 \frac{k_1}{\sqrt{K_C}} C_{B_0} \tau$$

где $K_C = k_1/k_2$; $\tau = V/v_0$;

$$x_B^* = \frac{(M' + 1) - \sqrt{(M' + 1)^2 - 4(1 - \alpha)M'}}{2(1 - \alpha)}$$

Определяем C_{A_0} , C_{B_0} и v_0 :

$$v_0 = v_{0A} + v_{0B} = 8 \cdot 10^{-3} + 6 \cdot 10^{-3} = 14 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

$$C_{A_0} = \frac{C'_{A_0} v_{0A}}{v_0} = \frac{0,12 \cdot 8 \cdot 10^{-3}}{14 \cdot 10^{-3}} = 0,0686 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

$$C_{B_0} = \frac{C'_{B_0} v_{0B}}{v_0} = \frac{0,15 \cdot 6 \cdot 10^{-3}}{14 \cdot 10^{-3}} = 0,0643 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Затем находим:

$$K_C = \frac{2,3 \cdot 10^{-2}}{0,41 \cdot 10^{-2}} = 5,61; \quad M' = \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}} = \frac{0,0686}{0,0643} = 1,067$$

$$\alpha = \frac{4k_2}{k_1} = \frac{4 \cdot 0,41 \cdot 10^{-2}}{2,3 \cdot 10^{-2}} = 0,713; \quad x_B^* = 0,559$$

Далее по уравнению (3) определяем объем реактора вытеснения:

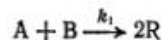
$$V = \frac{\sqrt{5,61} \cdot 14 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 2,3 \cdot 10^{-2} \cdot 0,0643} \ln \frac{0,559 - (2 \cdot 0,559 - 1) 0,30}{0,559 - 0,30} = 3,94 \text{ м}^3$$

Из характеристического уравнения реактора смешения

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{x_B}{k_1 C_{B_0} [(M' - x_B)(1 - x_B) - \alpha x_B^2]}$$

при $\alpha = 0,713$, $C_{B_0} = 0,0643 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $M' = 1,067$, $x_B = 0,30$, $v_0 = 14 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ находим $V = 6,01 \text{ м}^3$.

Пример 3-7. Параллельная реакция второго порядка



протекает в реакторе периодического действия при постоянном объеме и соотношении констант скорости $k_2 = 0,5 k_1$ (обе константы даны по веществу А). Плотность реакционной смеси не ме-

няется. При времени пребывания $\tau = 140 \text{ с}$ и соотношении исходных концентраций $C_{A_0} = 3C_{B_0}$ степень превращения вещества В равна $x_B = 0,62$.

Определить степень превращения веществ А и В в реакторе идеального вытеснения объемом $V = 1,4 \text{ м}^3$ при скорости подачи смеси $v_0 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и соотношении исходных концентраций $C_{A_0} = 3C_{B_0}$.

Решение. Уравнения скорости данной реакции:

$$-r_B = -\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 C_A C_B \quad (1)$$

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

Разделим уравнение (2) на уравнение (1):

$$\frac{dC_A}{dC_B} = 1 + \frac{k_2 C_A}{k_1 C_B} \quad (3)$$

Соотношение (3) представляет собой дифференциальное однородное уравнение первого порядка: $y' = f(y/x)$. Замена $\bar{y} = y/x$ приводит к дифференциальному уравнению с разделяющимися переменными:

$$\bar{y}' = \frac{f(\bar{y}) - \bar{y}}{x}$$

После интегрирования уравнения (3) имеем:

$$\frac{1 + \alpha(C_A/C_B)}{1 + \alpha(C_A/C_B)} = \left(\frac{C_B}{C_{B_0}}\right)^\alpha \quad (4)$$

где $\alpha = (k_2/k_1) - 1$.

Учитывая, что $k_2 = 0,5 k_1$ и $C_{A_0} = 3C_{B_0}$, из уравнения (4) получаем:

$$C_A = [2(1 - x_B) + \sqrt{1 - x_B}] C_{B_0} \quad (5)$$

Подставляем выражение (5) в уравнение (1):

$$-r_B = k_1 C_{B_0}^2 (1 - x_B) [2(1 - x_B) + \sqrt{1 - x_B}]$$

Характеристическое уравнение реактора периодического действия:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{B_0} \int_0^{x_B} \frac{dx_B}{-r_B} = \frac{1}{k_1 C_{B_0}} \int_0^{x_B} \frac{dx_B}{(1 - x_B) [2(1 - x_B) + \sqrt{1 - x_B}]} \quad (6)$$

причем интеграл правой части является табличным. После интегрирования уравнения (6) и преобразований получаем окончательное выражение:

$$k_1 C_{B_0} \tau = \frac{2}{\sqrt{1 - x_B}} + 4 \ln \left(\frac{3\sqrt{1 - x_B}}{1 + 2\sqrt{1 - x_B}} \right) - 2 \quad (7)$$

Из уравнения (7) при $x_B = 0,62$ и $\tau = 140$ с находим произведение $k_1 C_{B_0} = 0,351 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

В случае применения реактора идеального вытеснения для определения степени превращения используем уравнение (7), так как характеристические уравнения реактора периодического действия и реактора вытеснения одинаковы и концентрационные условия не изменились.

При $k_1 C_{B_0} = 0,351 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{1,4}{1,5 \cdot 10^{-2}} = 93,33$ с получаем:

$$0,3276 = \frac{2}{\sqrt{1-x_B}} + 4 \ln \left(\frac{3\sqrt{1-x_B}}{2\sqrt{1-x_B}+1} \right) - 2 \quad (8)$$

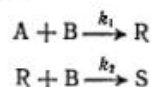
Уравнение (8) решаем методом подбора. Корень этого уравнения равен $x_B = 0,515$.

Для определения степени превращения вещества А используем уравнение (5):

$$C_{A_0}(1-x_A) = [2(1-x_B) + \sqrt{1-x_B}] C_{B_0}$$

При $C_{A_0} = 3C_{B_0}$ и $x_B = 0,515$ получаем $x_A = 0,445$.

Пример 3-8. Дана реакция



константы скорости которой заданы по веществу А и равны $k_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$, $k_2 = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$. Начальные концентрации: $C_{A_0} = 0,04 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $C_{B_0} = 0,30 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Вещество В подается в избытке. Продукты в исходной смеси отсутствуют.

Для реактора идеального смешения и реактора идеального вытеснения, имеющих равные объемы $V = 0,65 \text{ м}^3$, рассчитать: 1) максимальный выход по продукту R; 2) максимальную возможную концентрацию продукта R (определить также, с какой скоростью надо подавать исходный раствор, чтобы получить эту концентрацию); 3) соотношение максимального выхода для реактора вытеснения и максимального выхода для реактора смешения.

Решение. 1. Рассмотрим реактор идеального смешения.

Для нахождения выхода по продукту для данной реакции, которую можно считать последовательной, так как по условию вещество В берется в избытке, используем выражение

$$\eta_R = \frac{C_R}{C_{A_0}} = \frac{k_1 C_{B_0} \tau}{(1 + k_1 C_{B_0} \tau)(1 + k_2 C_{B_0} \tau)} \quad (1)$$

из которого при условии $d\eta_R/d\tau = 0$ находим:

$$\eta_{R_{\text{макс}}} = \frac{k_1 C_{B_0} \tau_{R_{\text{макс}}}}{(1 + k_1 C_{B_0} \tau_{R_{\text{макс}}})(1 + k_2 C_{B_0} \tau_{R_{\text{макс}}})} \quad (2)$$

где

$$\tau_{R_{\text{макс}}} = \frac{1}{C_{B_0} \sqrt{k_1 k_2}} = \frac{1}{0,30 \sqrt{2,0 \cdot 10^{-2} \cdot 3,1 \cdot 10^{-2}}} = 133,9 \text{ с}$$

Подставив в уравнение (2) численные значения, находим $\eta_{R_{\text{макс}}} = 0,1984$.

Из уравнения (1) следует, что

$$C_{R_{\text{макс}}} = C_{A_0} \eta_{R_{\text{макс}}} = 0,04 \cdot 0,1984 = 7,94 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Для получения этой концентрации раствор нужно подавать со скоростью

$$v_{0R_{\text{макс}}} = \frac{V}{\tau_{R_{\text{макс}}}} = \frac{0,65}{133,9} = 4,85 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

2. Рассмотрим реактор идеального вытеснения.

Для нахождения выхода по продукту для данной последовательной реакции используем выражение:

$$\eta_R = \frac{C_R}{C_{A_0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 C_{B_0} \tau} - e^{-k_2 C_{B_0} \tau}) \quad (3)$$

По условию максимального выхода $d\eta_R/d\tau = 0$ находим:

$$\tau_{R_{\text{макс}}} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{C_{B_0} (k_2 - k_1)} = \frac{\ln \frac{3,1 \cdot 10^{-2}}{2,0 \cdot 10^{-2}}}{0,30 (3,1 \cdot 10^{-2} - 2,0 \cdot 10^{-2})} = 132,6 \text{ с}$$

Используя $\tau_{R_{\text{макс}}}$ в уравнении (3), находим после подстановки численных значений: $\eta_{R_{\text{макс}}} = 0,2907$.

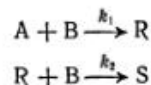
Далее определяем максимальную концентрацию продукта R и необходимую для этого скорость подачи исходной смеси:

$$\begin{aligned} C_{R_{\text{макс}}} &= C_{A_0} \eta_{R_{\text{макс}}} = 0,04 \cdot 0,2907 = 1,163 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \\ v_0 &= \frac{V}{\tau_{R_{\text{макс}}}} = \frac{0,65}{132,6} = 4,90 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1} \end{aligned}$$

3. Соотношение между максимальным выходом в реакторе идеального вытеснения и идеального смешения будет равно:

$$\frac{\eta_{R_{\text{макс}}} (\text{вытеснение})}{\eta_{R_{\text{макс}}} (\text{смешение})} = \frac{0,2907}{0,1984} = 1,465$$

Пример 3-9. Реакция



константы скорости которой равны $k_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$ и $k_2 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$, проводится в реакторе идеального вытеснения при скорости подачи $v_0 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и начальных концентрациях исходных веществ $C_{A_0} = 0,077 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_0} = 0,14 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ (считать, что $C_{R_0} = C_{S_0} = 0$).

Определить максимальный выход продукта R, а также все выходные концентрации веществ и необходимый объем реактора.

Решение. Уравнение скорости реакции:

$$-r_A = k_1 C_A C_B$$

где

$$C_B = C_{B_0} - 2(C_{A_0} - C_A) + C_R \quad (1)$$

Следовательно:

$$-r_A = k_1 C_A [C_{B_0} - 2(C_{A_0} - C_A) + C_R]$$

Выход по продукту R для данной последовательно-параллельной реакции, протекающей в реакторе вытеснения:

$$\eta_R = \frac{C_R}{C_{A_0}} = \frac{1}{\kappa - 1} \left[\frac{C_A}{C_{A_0}} - \left(\frac{C_A}{C_{A_0}} \right)^\kappa \right] \quad (2)$$

Поскольку $\kappa = \frac{k_2}{k_1} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = 2$, уравнение (2) можно записать в виде:

$$\eta_R = \frac{C_A}{C_{A_0}} - \left(\frac{C_A}{C_{A_0}} \right)^2 = x_A (1 - x_A) \quad (3)$$

Отсюда

$$C_R = C_{A_0} x_A (1 - x_A) \quad (4)$$

В результате подстановки выражения (4) в уравнение (1) окончательно получим

$$-r_A = k_1 C_{A_0}^2 (1 - x_A) (M - x_A - x_A^2) \quad (5)$$

где $M = C_{B_0}/C_{A_0}$.

С учетом выражения (5) характеристическое уравнение реактора вытеснения примет вид:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} = \frac{1}{k_1 C_{A_0}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)(M - x_A - x_A^2)} \quad (6)$$

где $\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)(M - x_A - x_A^2)}$ — табличный интеграл.

После интегрирования уравнения (6) получаем:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{1}{2k_1 C_{A_0} (2 - M)} \left[\ln \frac{M(1 - x_A)^2}{M - x_A - x_A^2} + \frac{3}{\sqrt{4M + 1}} \ln \frac{(1 + 2x_A + \sqrt{4M + 1})(-1 + \sqrt{4M + 1})}{(1 + 2x_A - \sqrt{4M + 1})(-1 - \sqrt{4M + 1})} \right] \quad (7)$$

Чтобы рассчитать по уравнению (7) объем реактора, необходимо определить степень превращения при условии максимального выхода. Таким условием является $d\eta_R/dx_A = 0$.

После дифференцирования уравнения (3) имеем:

$$0 = 1 - 2x_A; \quad x_A = 0,50$$

Определяем объем реактора идеального вытеснения по уравнению (7) при следующих условиях: $x_A = 0,50$; $k_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} \cdot (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$; $M = 1,82$; $C_{A_0} = 0,077 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $v_0 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Объем равен $V = 3,82 \text{ м}^3$.

Далее находим максимальный выход по продукту R, используя уравнение (3):

$$\eta_{R_{\max}} = 0,50 (1 - 0,50) = 0,25$$

Теперь определяем выходные концентрации веществ:

$$C_A = C_{A_0} (1 - x_A) = 0,077 (1 - 0,50) = 3,85 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

по уравнению (4)

$$C_R = 0,077 \cdot 0,50 (1 - 0,50) = 1,925 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

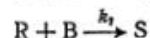
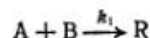
по уравнению (1)

$$C_B = 0,14 - 2(0,077 - 0,0385) + 0,01925 = 8,22 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

и наконец

$$C_S = C_{A_0} - (C_A + C_R) = 0,077 - (0,0385 + 0,01925) = 1,925 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Пример 3-10. Реакция



проводится в реакторе идеального вытеснения со скоростью подачи $v_0 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Константы скорости реакции $k_1 = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$ и $k_2 = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$. Начальные концентрации веществ A и B равны $C_{A_0} = 0,05 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ и $C_{B_0} = 0,20 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют.

Рассчитать максимальный выход по продукту R и необходимый при этом объем реактора. Определить, какой будет погрешность при расчете максимального выхода продукта и объема реактора, если расчет вести в предположении, что вещество B взято в избытке.

Решение. Для расчета объема реактора идеального вытеснения используем выражение (7), приведенное в предыдущем примере. В данном случае $M = \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} = \frac{0,20}{0,05} = 4$.

Если считать, что вещество B берется не в избытке, то уравнение для расчета выхода по продукту R для данной последовательно-параллельной реакции, протекающей в реакторе вытеснения, будет иметь вид:

$$\eta_R = \frac{C_R}{C_{A_0}} = \frac{1}{\kappa - 1} \left[\frac{C_A}{C_{A_0}} - \left(\frac{C_A}{C_{A_0}} \right)^\kappa \right]$$

где $\kappa = \frac{k_2}{k_1} = \frac{4,2 \cdot 10^{-2}}{2,1 \cdot 10^{-2}} = 2$. Тогда

$$\eta_R = x_A(1 - x_A) \quad (1)$$

Условием максимального выхода является $d\eta_R/dx_A = 0$. После дифференцирования уравнения (1) получаем:

$$0 = 1 - 2x_A; \quad x_A = 0,50$$

Определяем максимальный выход по уравнению (1):

$$\eta_{R_{\max}} = 0,50(1 - 0,50) = 0,25$$

По уравнению (7) предыдущего примера рассчитываем необходимый объем реактора при следующих условиях: $k_1 = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ($\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$) $^{-1}$; $C_{A_0} = 0,05 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $v_0 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; $M = 4,0$; $x_A = 0,50$. Объем реактора будет равен $V = 0,822 \text{ м}^3$.

Если принять, что вещество В подается в избытке, то уравнение для расчета выхода по продукту R для преобразованной последовательной реакции, протекающей в реакторе идеального вытеснения, будет иметь вид:

$$\eta_R = \frac{C_R}{C_{A_0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 C_{B_0} \tau} - e^{-k_2 C_{B_0} \tau}) \quad (2)$$

Используя условие максимального выхода $d\eta_R/d\tau = 0$, продифференцируем уравнение (2):

$$\eta_{R_{\max}} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad (3)$$

Подставив в уравнение (3) значения констант скорости, получим $\eta_{R_{\max}} = 0,25$, т. е. величина максимального выхода осталась прежней.

Для определения необходимого объема реактора используем характеристическое уравнение:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A}$$

где $-r_A = k_1 C_A C_B = k_1 C_{A_0} C_{B_0} (1 - x_A)$. Тогда

$$V = - \frac{v_0}{k_1 C_{B_0}} \ln(1 - x_A) \quad (4)$$

Для определения объема по уравнению (4) необходимо знать степень превращения x_A :

$$1 - x_A = \frac{C_A}{C_{A_0}} = e^{-k_1 C_{B_0} \tau_{R_{\max}}}$$

где $\tau_{R_{\max}} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 C_{B_0} - k_1 C_{B_0}}$. Тогда после подстановки значений констант скоростей реакций получаем $1 - x_A = 0,50$, или $x_A = 0,50$.

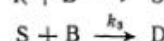
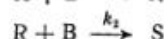
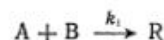
Подставляя $x_A = 0,50$ в уравнение (4), находим:

$$V = - \frac{4,5 \cdot 10^{-3}}{2,1 \cdot 10^{-2} \cdot 0,2} \ln(1 - 0,50) = 0,742 \text{ м}^3$$

Погрешность определения объема при допущении, что вещество В берется в избытке, будет равна:

$$\frac{(0,822 - 0,742) 100}{0,822} = 9,73\%$$

Пример 3-11. В реакторе идеального смешения проходит реакция



константы скорости которой равны [с^{-1} ($\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$) $^{-1}$]: $k_1 = 3,8 \cdot 10^{-3}$; $k_2 = 4,2 \cdot 10^{-3}$; $k_3 = 6,4 \cdot 10^{-3}$. Плотность реакционной смеси не меняется. Концентрация вещества В соизмерима с концентрацией вещества А.

Найти выход по продукту S, если степень превращения вещества А составляет $x_A = 0,80$, а концентрация продуктов в исходной смеси равна нулю.

Решение. Запишем уравнения материальных балансов по веществам А, R и S:

$$C_{A_0} v_0 = C_A v_0 + k_1 C_A C_B V \quad (1)$$

$$C_{R_0} v_0 = C_R v_0 - k_1 C_A C_B V + k_2 C_R C_B V \quad (2)$$

$$C_{R_0} = 0$$

$$C_{S_0} v_0 = C_S v_0 - k_2 C_R C_B V + k_3 C_S C_B V \quad (3)$$

$$C_{S_0} = 0$$

Из системы уравнений (1) и (2) получаем:

$$C_R = \frac{C_A (C_{A_0} - C_A)}{C_A + \kappa_1 (C_{A_0} - C_A)} \quad (4)$$

где $\kappa_1 = k_2/k_1$.

Из системы уравнений (1), (3) и (4) находим C_S :

$$C_S = \frac{\kappa_1 C_A (C_{A_0} - C_A)^2}{[C_A + \kappa_2 (C_{A_0} - C_A)] [C_A + \kappa_1 (C_{A_0} - C_A)]}$$

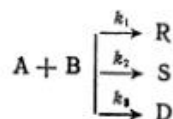
где $\kappa_2 = k_3/k_1$.

Для реактора идеального смешения выход по продукту S равен:

$$\eta_S = \frac{C_S}{C_{A_0}} = \frac{\kappa_1 (1 - x_A) x_A^2}{[(1 - x_A) + \kappa_2 x_A] [(1 - x_A) + \kappa_1 x_A]} \quad (5)$$

При $\kappa_1 = \frac{4,2 \cdot 10^{-3}}{3,8 \cdot 10^{-3}} = 1,10$; $\kappa_2 = \frac{6,4 \cdot 10^{-3}}{3,8 \cdot 10^{-3}} = 1,68$ и $x_A = 0,80$ по уравнению (5) находим $\eta_S = 0,084$.

Пример 3-12. В жидкофазной реакции



продуктом является вещество S. Известно, что при температуре $T = 295 \text{ K}$ $k_1 = a$, $k_2 = 4,5a$ и $k_3 = 6,5a$, а при $T = 378 \text{ K}$ $k_1 = 2,1a$, $k_2 = 6,8a$ и $k_3 = 9,2a$.

Найти избирательность по продукту S при температуре 295 K для реактора идеального вытеснения и реактора идеального смешения. Влияет ли отношение концентраций исходных веществ на избирательность? Определить оптимальную температуру, при которой получается максимальная избирательность по продукту.

Решение. 1. Рассмотрим реактор идеального смешения.

Для нахождения избирательности по продукту S используем следующую формулу:

$$\Phi_S = \frac{r_S}{r_R + r_S + r_D} = \frac{k_2 C_A C_B}{k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_B + k_3 C_A C_B} = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_3}{k_2}} \quad (1)$$

Тогда

$$\Phi_S = \frac{1}{1 + \frac{a}{4,5a} + \frac{6,5a}{4,5a}} = 0,375$$

Рассмотрим реактор идеального вытеснения. В этом случае

$$\Phi_S = \left(\frac{C_S}{C_R + C_S + C_D} \right)_K = \frac{1}{1 + \frac{dC_R}{dC_S} + \frac{dC_D}{dC_S}} = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_3}{k_2}} \quad (2)$$

т. е. формулы (1) и (2) идентичны, и избирательность для реактора идеального вытеснения равна избирательности для реактора идеального смешения ($\Phi_S = 0,375$).

2. Как следует из уравнений (1) и (2), избирательность по продукту S не зависит от концентраций исходных веществ A и B, а зависит от констант скорости параллельных реакций.

3. Для нахождения оптимальной температуры, при которой получается максимальная избирательность по продукту S, выразим константы скорости реакций следующим образом:

$$k_1 = k_{01} e^{-\frac{E_1}{R} \cdot \frac{1}{T}}; \quad k_2 = k_{02} e^{-\frac{E_2}{R} \cdot \frac{1}{T}}; \quad k_3 = k_{03} e^{-\frac{E_3}{R} \cdot \frac{1}{T}}$$

Предполагаем, что k_{01} , k_{02} , k_{03} , E_1 , E_2 и E_3 не являются функциями температуры.

Условием максимальной избирательности является $d\Phi_S/dT = 0$. Подставим выражения для констант скорости в выражение для

избирательности. После дифференцирования и преобразования получаем:

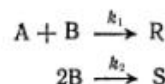
$$T_{S_{\max}} = \frac{(E_1/R) - (E_2/R)}{\ln \left[\frac{k_{01} \left(\frac{E_2}{R} - \frac{E_1}{R} \right)}{k_{03} \left(\frac{E_3}{R} - \frac{E_2}{R} \right)} \right]} \quad (3)$$

Находим E_1/R , E_2/R , E_3/R и $\ln(k_{01}/k_{03})$, используя данные из условия задачи при $T = 295 \text{ K}$ и 378 K :

$$E_1/R = 995,6; \quad E_2/R = 554,0; \quad E_3/R = 466,1; \quad \ln(k_{01}/k_{03}) = -0,0743$$

Подставив эти значения в уравнение (3), имеем $T_{S_{\max}} = 344 \text{ K}$.

Пример 3-13. Реакция



проводится в реакторе идеального вытеснения. Скорости образования продуктов описываются следующими уравнениями:

$$\frac{dC_R}{d\tau} = k_1 C_A C_B; \quad \frac{dC_S}{d\tau} = k_2 C_B^2$$

где $k_1 = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$; $k_2 = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$. Плотность реакционной смеси не меняется. Отношение концентраций исходных веществ $C_{A0}/C_{B0} = 0,25$. Концентрации продуктов в исходной смеси равны нулю.

Определить общую избирательность по продукту R, если степень превращения по веществу A равна $x_A = 0,14$.

Решение. Избирательность по продукту R для реактора вытеснения определяется следующим образом:

$$\Phi_R = \left(\frac{C_R}{C_R + C_S} \right)_K = \frac{C_{A0} - C_{AK}}{(C_{A0} - C_{AK}) + 0,5 [C_{B0} - C_{BK} - (C_{A0} - C_{AK})]} \quad (1)$$

Так как $C_A = C_{A0}(1 - x_A)$, $C_B = C_{B0}(1 - x_B)$, то уравнение (1) можно представить в виде:

$$\Phi_R = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \frac{C_{B0} x_B}{C_{A0} x_A} - \frac{1}{2}} = \frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{x_B}{2y x_A}} \quad (2)$$

где $y = C_{A0}/C_{B0}$. Далее необходимо выразить x_B как функцию x_A . Для этого запишем кинетические уравнения:

$$\frac{dC_R}{d\tau} = k_1 C_A C_B; \quad \frac{dC_S}{d\tau} = k_2 C_B^2$$

На основании стехиометрии реакций: $-r_B = 2r_S + r_R$ и $-r_A = r_R$. Тогда

$$\frac{dC_B}{d\tau} = 2k_2 C_B^2 + k_1 C_A C_B \quad (3)$$

$$\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A C_B \quad (4)$$

Разделив уравнение (3) на уравнение (4), получим:

$$\frac{dC_B}{dC_A} = 1 + \frac{2k_2 C_B}{k_1 C_A}$$

Выразив переменные через соответствующие степени превращения, имеем:

$$\frac{dx_B}{dx_A} = \frac{2k_2(1-x_B)}{k_1(1-x_A)} + \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}} = \frac{2k_2(1-x_B)}{k_1(1-x_A)} + y$$

или

$$\frac{d(1-x_B)}{dx_A} + \frac{2k_2(1-x_B)}{k_1(1-x_A)} = -y \quad (5)$$

Таким образом, получено линейное дифференциальное уравнение (5) первого порядка, решением которого будет

$$(1-x_B)(1-x_A)^{-\frac{2k_2}{k_1}} = \frac{y(1-x_A)^{1-\frac{2k_2}{k_1}}}{1-\frac{2k_2}{k_1}} + \text{const}$$

При $x_A=0$ и $x_B=0$ определяем $\text{const} = 1 - \frac{y}{1-\frac{2k_2}{k_1}}$ и полу-

чаем окончательное выражение для степени превращения x_B :

$$x_B = 1 - \frac{y(1-x_A)}{1-\frac{2k_2}{k_1}} - (1-x_A)^{\frac{2k_2}{k_1}} + \frac{y(1-x_A)^{\frac{2k_2}{k_1}}}{1-\frac{2k_2}{k_1}}$$

Подставляя зависимость $x_B = f(x_A)$ в уравнение (2), находим:

$$\Phi_R = \frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{1 - \frac{y(1-x_A)}{1-\alpha} - (1-x_A)^\alpha + \frac{y(1-x_A)^\alpha}{1-\alpha}}{2yx_A}} \quad (6)$$

где $\alpha = 2k_2/k_1$. При $x_A=0,14$, $\alpha = \frac{2 \cdot 1,7 \cdot 10^{-4}}{4,8 \cdot 10^{-4}} = 0,708$ и $y=0,25$ по уравнению (6) находим $\Phi_R = 0,413$.

Пример 3-14. В результате реакции разложения из вещества А получают вещество В (продукт) и побочные продукты, причем скорости реакций находятся в следующем соотношении: $-r_A =$

$= r_B + r_{\text{п.п.}}$. Мгновенная избирательность процесса зависит от степени превращения вещества: $\varphi = 0,65 + 2,50x_A - 7,0x_A^2$. Это уравнение справедливо в пределах $0 \leq x_A \leq 0,5$ при постоянной плотности реакционной смеси. В исходной смеси отсутствуют побочные продукты и продукт реакции. Реакцию останавливают при $\varphi = 0,53$, так как дальнейшее проведение процесса снижает выход продукта.

Рассчитать интегральную избирательность по продукту, если реакцию проводить: 1) в реакторе периодического действия; 2) в реакторе идеального вытеснения; 3) в реакторе идеального смешения.

Определить максимально возможную общую избирательность по продукту для данной степени превращения. Как для этого нужно соединить реакторы?

Решение. Определяем степень превращения, при которой останавливают реакцию. По условию $\varphi = 0,53$, тогда

$$0,53 = 0,65 + 2,50x_A - 7,0x_A^2, \quad x_A = 0,40$$

1 и 2. Рассмотрим реактор периодического действия и реактор идеального вытеснения.

Интегральная избирательность для этих реакторов одинакова.

Для нахождения избирательности по продукту для реактора вытеснения используем уравнение

$$\Phi_B = -\frac{1}{C_{A_0} - C_{A_k}} \int_{C_{A_0}}^{C_{A_k}} \varphi dC_A = \frac{1}{x_A} \int_0^{x_A} \varphi dx_A \quad (1)$$

которое справедливо при условии $-r_A = r_B + r_{\text{п.п.}}$.

Подставив в уравнение (1) выражение для мгновенной избирательности, получим:

$$\begin{aligned} \Phi_B &= \frac{1}{x_A} \left(0,65x_A + 1,25x_A^2 - \frac{7,0}{3} x_A^3 \right) = \\ &= \frac{1}{0,40} \left(0,65 \cdot 0,40 - 1,25 \cdot 0,40^2 - \frac{7,0}{3} \cdot 0,40^3 \right) = 0,778 \end{aligned}$$

3. Интегральная избирательность для реактора смешения равна мгновенной избирательности:

$$\Phi_B = \varphi = 0,53$$

4. Для нахождения максимально возможной интегральной избирательности при найденном значении степени превращения $x_A = 0,40$, надо проанализировать выражение для мгновенной избирательности. При условии $d\varphi/dx_A = 0$ найдем $\varphi_{\text{макс}}$. Поскольку $2,50 - 14,0x_A = 0$, следовательно, $x_A = 0,179$. Тогда

$$\varphi_{\text{макс}} = 0,65 \cdot 0,179 + 2,50 \cdot 0,179 - 7,0 \cdot 0,179^2 = 0,873$$

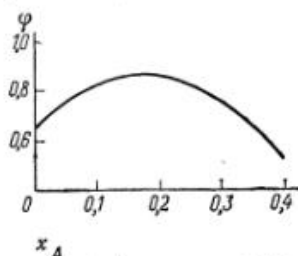


Рис. 3-5 (к примеру 3-14).

При $x_A = 0$ имеем $\varphi = 0,65$. Таким образом, видно, что в пределах $0 \leq x_A \leq 0,40$ функция имеет максимум при $x_A = 0,179$ (рис. 3-5).

Для того чтобы получить максимально возможную интегральную избирательность, требуется поддерживать в системе максимально возможную мгновенную избирательность. Как следует из

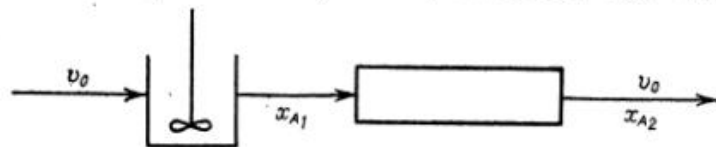


Рис. 3-6 (к примеру 3-14).

рис. 3-6, этому условию соответствует следующая последовательность соединения реакторов:

$$x_{A1} = 0,179; \quad x_{A2} = 0,40$$

Расчетным уравнением интегральной избирательности для составленной схемы будет являться выражение вида:

$$\Phi_{B1,2} = \frac{x_{A1}}{x_{A2}} \Phi_{B_{см}} + \frac{x_{A2} - x_{A1}}{x_{A2}} \Phi_{B_{выт}} \quad (2)$$

где

$$\Phi_{B_{см}} = \varphi_{x_{A1}} = 0,873$$

$$\begin{aligned} \Phi_{B_{выт}} &= \frac{1}{x_{A2} - x_{A1}} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \varphi dx_A = \\ &= \frac{1}{0,40 - 0,179} \left[\left(0,65 \cdot 0,40 + 1,25 \cdot 0,40^2 - \frac{7,0}{3} \cdot 0,40^3 \right) - \right. \\ &\quad \left. - \left(0,65 \cdot 0,179 + 1,25 \cdot 0,179^2 - \frac{7,0}{3} \cdot 0,179^3 \right) \right] = 0,759 \end{aligned}$$

Подставив найденные значения $\Phi_{B_{см}}$ и $\Phi_{B_{выт}}$ в уравнение (2), получим значение $\Phi_{B1,2}$ для системы реакторов:

$$\Phi_{B1,2} = \frac{0,179}{0,40} 0,873 + \frac{0,40 - 0,179}{0,40} 0,759 = 0,81$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

3-1. Изотермическая жидкофазная реакция $A + B \xrightarrow{k_A} 2R + S$ протекает в реакторе смешения периодического действия при начальной концентрации исходных веществ, равной $C_{A0} = C_{B0} = 1,2$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$. За время $\tau = 240$ с достигается степень превращения по веществу А $x_A = 0,2$. Порядок реакции—второй.

На основании этих данных определить объемы реакторов смешения и вытеснения непрерывного действия, необходимые для обеспечения производительности по продукту R, равной $G_R = 4 \cdot 10^{-4}$ кмоль $\cdot$ с $^{-1}$ при степени превращения по веществу А $x_A = 0,4$ и концентрациях исходных веществ $C_{A0} = 0,8$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$ и $C_{B0} = 0,53$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$.

3-2. Необратимая реакция третьего порядка $A + B + C \xrightarrow{k}$ продукты, протекающая без изменения плотности реакционной смеси, имеет константу скорости, равную $k = 7,5 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$ (кмоль $\cdot$ м $^{-3}$) $^{-2}$. Реакция проводится при скорости подачи исходных веществ $v_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ м 3 $\cdot$ с $^{-1}$ и следующих начальных концентрациях реагентов: $C_{A0} = 1,5$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$ и $C_{B0} = C_{C0} = 3$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$.

Определить реакционный объем, необходимый для достижения степени превращения по веществу А: 1) в реакторе идеального вытеснения $x_A = 0,75$; 2) в реакторе идеального смешения $x_A = 0,75$. Сравнить полученные величины.

3-3. Гомогенная реакция разложения фосфина $4PH_3(g) \rightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$ описывается уравнением $-r_{PH_3} = 2,78 \cdot 10^{-3} C_{PH_3}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$ $\cdot$ с $^{-1}$ и протекает при температуре $t = 648,9^\circ\text{C}$ и давлении 0,36 МПа в реакторе идеального вытеснения до степени превращения 0,85. Примеси в реакционной смеси составляют 12% (об). Какой объем должен иметь реактор при производительности по фосфину, равной $3,08 \cdot 10^{-4}$ кмоль $\cdot$ с $^{-1}$?

3-4. Изотермическая газофазная реакция третьего порядка $A + 2B \xrightarrow{k}$ продукты имеет константу скорости $k_A = 0,3$ с $^{-1}$ (кмоль $\cdot$ м $^{-3}$) $^{-2}$. Объемные скорости подачи: $v_{0A} = 0,12$ м 3 $\cdot$ с $^{-1}$ и $v_{0B} = 0,1$ м 3 $\cdot$ с $^{-1}$. Начальные концентрации исходных веществ А и В в каждом из потоков, поступающих в реактор, равны $C_{A0} = 0,24$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$ и $C_{B0} = 0,62$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$. В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют. Плотность реакционной смеси постоянна.

Определить степень превращения по веществу А, которая достигается в одинаковых по объему ($V = 1,8$ м 3) непрерывнодействующих реакторах идеального вытеснения и идеального смешения при раздельной подаче исходных веществ.

3-5. Жидкофазная реакция $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$, в которой продуктом является вещество R, протекает без изменения плотности массы реагирующих веществ. Константы скорости реакции $k_1 = 1 \cdot 10^{-2}$ с $^{-1}$ и $k_2 = 2,4 \cdot 10^{-2}$ с $^{-1}$. В начальный момент времени концентрации R и S равны нулю.

Для непрерывнодействующих реакторов идеального вытеснения (а) и идеального смешения (б) определить: 1) относительную максимальную концентрацию продукта; 2) степень превращения по веществу А; 3) относительную концентрацию вещества S при максимальной концентрации продукта. Сравнить полученные результаты.

3-6. В реакторе идеального смешения, работающем непрерывно, протекают две параллельные реакции $A + B \xrightarrow{k_2}$ основные продукты и $A \xrightarrow{k_1}$ побочные продукты. Объем реактора $V = 0,9$ м 3 . Константа скорости реакции получения основных продуктов $k_2 = 8,9 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$ (кмоль $\cdot$ м $^{-3}$) $^{-1}$. Для реакции образования побочных продуктов известно кинетическое уравнение, которое имеет вид: $-r_A = 1,1 \cdot 10^{-3} C_{A0}^{1,2}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$ $\cdot$ с $^{-1}$. В начальный момент времени концентрация вещества А равна $C_{A0} = 1$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$. Плотность реакционной массы постоянна.

Определить, каким должно быть соотношение начальных концентраций исходных веществ в смеси, чтобы при скорости подачи $v_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ м 3 $\cdot$ с $^{-1}$ достигнуть степени превращения $x_A = 0,79$.

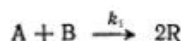
3-7. В реакторе идеального вытеснения объемом $V = 1,8$ м 3 проходит реакция $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S \xrightarrow{k_3} M$, где $k_1 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, $k_2 = 2,4 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$ и $k_3 = 0,8 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$ — константы скорости реакции. В начальный момент времени концентрации веществ R, S и M равны нулю. Изменение плотности реакционной смеси не происходит.

Определить степень превращения и относительную концентрацию вещества M, а также скорость подачи вещества А в реактор, чтобы отношение концентраций веществ R и S на выходе было равно $C_R : C_S = 1 : 2$.

3-8. Газофазная реакция первого порядка $A \xrightarrow{k} 1,2B$ протекает в реакторе периодического действия при постоянном объеме. Исходная смесь содержит: 5% (об.) вещества В, 12% (об.) примеси, остальное — вещество А. Начальная температура смеси 21°C ; начальное давление 3,2 атм, т. е. 0,324 МПа. Через 5 мин давление в реакторе повышается до 3,62 атм (0,366 МПа).

Определить степень превращения и производительность по продукту для реактора идеального вытеснения объемом $V = 1,8 \text{ м}^3$ при скорости подачи $v_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Концентрационные условия те же, что и для реактора периодического действия.

3-9. Жидкофазная реакция второго порядка



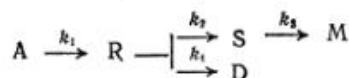
при $k_2 = 0,5k_1$ (обе константы скорости даются по веществу А) протекает при постоянной плотности реакционной смеси в реакторе периодического действия. Известно, что при соотношении начальных концентраций реагентов $C_{A0} = 4C_{B0}$, степень превращения вещества В достигает 68% ($x_B = 0,68$) за 220 с.

Как изменится степень превращения вещества В для указанных концентрационных условий в случае проведения этой реакции в непрерывнодействующем реакторе идеального смешения объемом (рабочим) $V = 2,1 \text{ м}^3$ при скорости подачи реагентов $v_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$? Какой будет степень превращения для вещества А в этом реакторе?

3-10. В реакторе периодического действия протекает автокаталитическая реакция $A + B \rightarrow B + B$. Начальная концентрация продукта (затравка) значительно ниже концентрации исходного вещества.

Определить, при какой степени превращения скорость автокаталитической реакции начнет уменьшаться: 1) если реакция имеет первый порядок по исходному веществу и по продукту реакции; 2) если реакция первого порядка по исходному веществу и второго порядка по продукту реакции; 3) если реакция имеет второй порядок по исходному веществу и первый по продукту реакции.

3-11. Определить объем реактора идеального вытеснения, необходимый для того, чтобы при проведении в нем реакции



получить максимальную относительную концентрацию продукта S $C_{S_{\text{макс}}}/C_{A0}$ при скорости подачи $v_0 = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Найти при этом степень превращения x_A и относительные концентрации остальных продуктов реакции. В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют. Принять константы скорости реакции $k_1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_3 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_4 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

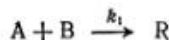
3-12. В непрерывнодействующем реакторе идеального смешения проходит реакция



где R — продукт реакции. Константы скорости реакции равны $k_1 = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $k_3 = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. При $\tau = 0$ концентрации веществ R, S и D равны нулю. Плотность реакционной смеси постоянна.

Определить избирательность по продукту, если степень превращения по веществу А равна $x_A = 0,50$.

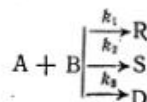
3-13. Реакция



где R — продукт реакции, проводится в непрерывнодействующем реакторе идеального смешения. Константа скорости первой реакции $k_1 = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$. Скорость второй реакции описывается кинетическим уравнением $r_S = 2,1 \cdot 10^{-3} C_B^{1,5} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Плотность смеси не меняется. Начальные концентрации веществ: $C_{A0} = 0,2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B0} = C_{S0} = C_{D0} = 0$.

Определить начальное соотношение концентраций исходных веществ, если при степени превращения $x_A = 0,87$ избирательность по продукту R равна 19,63%.

3-14. Дана жидкофазная реакция



Начальные концентрации реагирующих веществ: $C_{A0} = 0,4 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B0} = 0,8 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. В начальный момент времени продукты реакции отсутствуют. Скорости образования продуктов реакции (в $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$):

$$r_R = 5,8 \cdot 10^{-3} C_A^{0,8} C_B^{1,2}$$

$$r_S = 6,4 \cdot 10^{-3} C_A^{0,6} C_B^{1,0}$$

$$r_D = 2,9 \cdot 10^{-3} C_A^{0,7} C_B^{0,8}$$

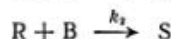
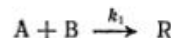
Определить, какой будет избирательность процесса по продукту S в непрерывнодействующем реакторе идеального смешения, если степень превращения по веществу А в нем равна $x_A = 0,85$.

Как изменится эта характеристика реакции при ее проведении в непрерывнодействующем реакторе идеального вытеснения.

3-15. В результате реакции разложения из вещества А получается вещество В — основной продукт, а также побочные продукты, причем скорости реакции их образования в сумме равны скорости превращения исходного вещества ($-r_A = r_B + r_{\text{п.п.}}$). Мгновенная избирательность реакции зависит от степени превращения: $\phi = 0,59 + 1,60x_A - 5,0x_A^2$ (справедливо при $0 \leq x_A \leq 0,50$). В исходной смеси отсутствует продукт реакции и побочные продукты. Плотность реакционной смеси постоянна. Реакцию останавливают при $\phi = 0,556$, так как дальнейшее проведение процесса снижает выход продукта реакции.

Рассчитать, какую максимальную избирательность по продукту можно получить, если проводить реакцию в системе, составленной из двух реакторов идеального смешения. Определить максимально возможную избирательность по продукту для данной степени превращения. Как надо соединить между собой реакторы смешения и вытеснения в этом случае?

3-16. Дана реакция

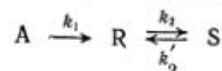


Продукт реакции — вещество R. Константы скорости реакции: $k_1 = 3,52 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$ и $k_2 = 8,12 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$. Начальные концентрации веществ: $C_{A0} = 0,037 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B0} = 0,081 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{R0} = C_{S0} = 0$.

1. Определить выход продукта R для реактора идеального вытеснения, а также концентрации веществ B, R и S на выходе из реактора, если конечная концентрация вещества А равна $C_A = 0,014 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

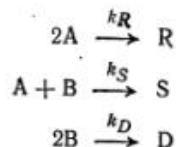
2. Найти максимальный выход продукта R, а также конечные концентрации веществ, А, В, R и S для реактора периодического действия.

3-17. Для реактора идеального вытеснения объемом $V = 1,1 \text{ м}^3$ найти максимальный выход по продукту R и скорость подачи в случае реакции



где $k_1 = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2' = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ — константы скорости реакции. Плотность реакционной смеси не изменяется. В начальный момент времени концентрации продуктов R и S равны нулю ($C_{R_0} = C_{S_0} = 0$).

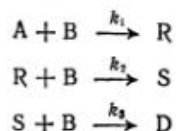
3-18. В реакторе идеального вытеснения объемом (рабочим) $V = 0,179 \text{ м}^3$ проводится реакция:



Продуктом является вещество S. Константы скорости образования веществ: $k_R = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_S = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ($\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$) $^{-1}$, $k_D = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Начальные концентрации исходных веществ: $C_{A_0} = 0,8 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_0} = 1 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Скорость подачи $v_0 = 4 \cdot 10^3 \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. В исходной смеси продукты отсутствуют.

Определить избирательность процесса по продукту S.

3-19. Реакция



имеет следующие константы скорости [$\text{в с}^{-1}(\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$]: $k_1 = 1 \cdot 10^{-2}$; $k_2 = 2 \cdot 10^{-2}$; $k_3 = 3 \cdot 10^{-2}$. Концентрация вещества B соизмерима с концентрацией вещества A, а соотношение концентраций вещества A в конце и начале реакции равно $C_A : C_{A_0} = 0,25$. Плотность реакционной смеси не изменяется.

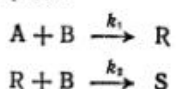
Определить выход по продуктам R, S и D в реакторе периодического действия, если при $\tau = 0$ продукты отсутствуют.

3-20. В непрерывнодействующем реакторе идеального смешения проводится реакция $A \xrightarrow{k_1} R \xrightleftharpoons[k_2']{k_2} S$ при скорости подачи $v_0 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Плот-

ность реакционной смеси практически постоянна. Константы скорости прямой и обратной реакций известны: $k_1 = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $k_2' = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Найти объем реактора, при котором получается максимальный выход по продукту R, если $C_{R_0} = C_{S_0} = 0$.

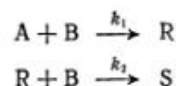
3-21. Для реакции второго порядка



константы скорости $k_1 = k_2$. Концентрации исходных веществ соизмеримы, а концентрации продуктов реакции в начальный момент времени равны нулю ($C_{R_0} = C_{S_0} = 0$).

Считая, что основным продуктом реакции является вещество R, сравнить его максимальный выход, получаемый в реакторах идеального вытеснения и идеального смешения.

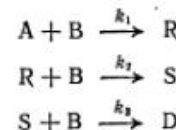
3-22. Реакция



проводится в непрерывнодействующем реакторе идеального смешения при скорости подачи исходных веществ $v_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и начальной концентрации вещества A, равной $C_{A_0} = 0,08 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Начальные концентрации продуктов равны нулю. Константы скорости реакции [$\text{в с}^{-1}(\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$]: $k_1 = 6,0 \cdot 10^{-2}$, $k_2 = 1,5 \cdot 10^{-2}$.

Определить объем реактора, необходимый для получения максимального выхода по продукту R, при условии: а) равенства исходных концентраций реагирующих веществ ($C_{A_0} = C_{B_0}$); б) избытка вещества B в исходной смеси ($C_{B_0} = 4C_{A_0}$). Какой в этом случае будет погрешность определения объема реактора, если принять, что $C_{B_0} \gg C_{A_0}$?

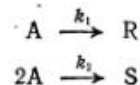
3-23. Реакция



проводится в реакторе периодического действия без изменения плотности реакционной смеси. Соотношение начальных концентраций $C_{B_0} : C_{A_0} = 1,92$. Продукты реакции в исходной смеси отсутствуют. Константы скорости реакции [$\text{в с}^{-1}(\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$]: $k_1 = 4,2 \cdot 10^{-3}$; $k_2 = 1,5 \cdot 10^{-3}$; $k_3 = 5,7 \cdot 10^{-3}$.

Найти максимальный выход по продукту S и определить степени превращения веществ A и B.

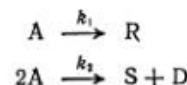
3-24. Дана реакция



протекающая без изменения объема. Константы скорости реакции по веществу A равны $k_1 = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}(\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$. Начальная концентрация исходного вещества $C_{A_0} = 1,2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Продукты реакции в начальный момент отсутствуют.

Сравнить избирательность и выход по продукту R для реакторов идеального вытеснения и идеального смешения при степени превращения вещества A, равной $x_A = 0,75$.

3-25. Реакция



проводится в реакторе идеального вытеснения объемом $V = 2,5 \text{ м}^3$ при начальной концентрации $C_{A_0} = 0,08 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ до степени превращения вещества A, равной $x_A = 0,91$. Константы скорости реакции по веществу A: $k_1 = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}(\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$. При $\tau = 0$ концентрация R равна нулю.

Определить избирательность, выход и производительность по продукту R.

**ВРЕМЯ ПРЕБЫВАНИЯ,
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ПРЕБЫВАНИЯ,
ПЕРЕМЕШИВАНИЕ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ**

РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ

1. Среднее (условное) время пребывания $\bar{\tau}$ (в с) вещества в реакторе при постоянной плотности:

$$\bar{\tau} = V/v_0$$

где V — реакционный объем, м^3 ; v_0 — скорость подачи (объемная скорость) исходных веществ, $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

2. Безразмерное (относительное) время пребывания Θ вещества в реакторе:

$$\Theta = \tau/\bar{\tau}$$

где τ — истинное (текущее) время пребывания вещества, с.

3. Распределение времени пребывания веществ в реакторе.

Интегральная функция распределения:

$$F(\Theta) = C_n/C_0$$

где C_0 — начальная концентрация индикатора (трассера), $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; C_n — текущая концентрация индикатора, $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Функция распределения $I(\Theta)$:

$$I(\Theta) = 1 - F(\Theta)$$

Дифференциальная функция распределения:

$$E(\Theta) = \frac{dF(\Theta)}{d\Theta} = -\frac{dI(\Theta)}{d\Theta}$$

4. Связь между средним временем пребывания и дифференциальной функцией распределения:

$$\bar{\tau} = \int_0^{\infty} \tau E(\tau) d\tau$$

5. Среднее и безразмерное (относительное) времена пребывания связаны между собой зависимостью:

$$E(\Theta) = \bar{\tau} E(\tau)$$

6. Связь между интегральной и дифференциальной функциями распределения

$$F(\Theta) = \int_0^{\Theta} E(\Theta) d\Theta$$

7. Вид функций распределения времени пребывания для моделей различных типов аппаратов.

Непрерывнодействующий реактор идеального смешения:

$$F(\Theta) = 1 - e^{-\Theta}; \quad E(\Theta) = e^{-\Theta}$$

Непрерывнодействующий реактор идеального вытеснения:

$$F(\Theta) = 0 \quad \text{при } 0 < \Theta < 1; \quad F(\Theta) = 1 \quad \text{при } \Theta \geq 1 \\ E(\Theta) = 0 \quad \text{при } \Theta \neq 1$$

Каскад n непрерывнодействующих реакторов идеального смешения:

$$F(\Theta) = 1 - e^{-n\Theta} \left[1 + n\Theta + \frac{1}{2!} (n\Theta)^2 + \dots + \frac{1}{(n-1)!} (n\Theta)^{n-1} \right] \\ E(\Theta) = n e^{-n\Theta} \frac{1}{(n-1)!} (n\Theta)^{n-1}$$

При $n > 5$

$$E(\Theta) \simeq \sqrt{\frac{n}{2\pi}}$$

Трубчатый реактор с продольным перемешиванием:

$$F(\Theta) = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{wL}{D_L}} \frac{1-\Theta}{\sqrt{\Theta}} \right) \right] \\ E(\Theta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{wL}{\pi D_L}}$$

где w — средняя скорость движения реагентов в аппарате, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$; L — длина (высота) аппарата, м; D_L — коэффициент продольного перемешивания, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Реактор смешения при наличии застойных зон:

$$F(\Theta) = 1 - \exp \left(-\frac{V_a}{V_c} \Theta \right) \\ E(\Theta) = \frac{V_a}{V_c} \exp \left(-\frac{V_a}{V_c} \Theta \right)$$

где V_a — общий объем аппарата, м^3 ; V_c — объем зоны идеального смешения, м^3 .

Реактор смешения при наличии байпасного потока:

$$F(\Theta) = 1 - \frac{v_a}{v_0} \exp \left(-\frac{v_a}{v_0} \Theta \right) \\ E(\Theta) = \frac{v_0}{v_a} \delta(\Theta=0) + \left(\frac{v_a}{v_0} \right)^2 \exp \left(-\frac{v_a}{v_0} \Theta \right)$$

где v_a — объемная скорость потока, проходящего через аппарат $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; v_0 — общая объемная скорость потока, $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; v_b — объемная скорость байпасного потока, $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; $\delta(\Theta=0)$ — функция Дирака.

Система последовательно соединенных реакторов идеального смешения и вытеснения

$$F(\Theta) = 1 - \exp\left[-\frac{V_a}{V_c}\left(\Theta - \frac{V_n}{V_a}\right)\right]$$

$$E(\Theta) = \frac{V_a}{V_c} \exp\left[-\frac{V_a}{V_c}\left(\Theta - \frac{V_n}{V_a}\right)\right]$$

где V_n — объем зоны идеального вытеснения, м³.

Реактор смешения с байпасным потоком и застойной зоной:

$$F(\Theta) = 1 - \frac{v_a}{v_0} \exp\left(-\frac{v_a}{v_0} \frac{V_a}{V_c} \Theta\right)$$

$$E(\Theta) = \frac{v_a}{v_0} \delta(\Theta = 0) + \left(\frac{v_a}{v_0}\right)^2 \frac{V_a}{V_c} \exp\left(-\frac{v_a}{v_0} \frac{V_a}{V_c} \Theta\right)$$

8. Расчет степени превращения по распределению времени пребывания. Определение средней концентрации $\bar{C}$ на выходе из реактора непрерывного действия:

$$\bar{C} = \int_0^{\infty} C E(\tau) d\tau$$

где C — текущая концентрация, определяемая в условиях периодически действующего реактора идеального смешения.

Последнее уравнение можно применять для расчета степени превращения при проведении реакций с линейным уравнением скорости.

Для случая необратимой реакции первого порядка:

$$\bar{C} = C_0 \int_0^{\infty} e^{-k\tau} E(\tau) d\tau$$

где k — константа скорости реакции, с⁻¹.

При наличии продольного перемешивания в системе и реакции первого порядка:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - x = \frac{4\alpha}{(1 + \alpha)^2 \exp\left[-\frac{Pe'}{2}(1 - \alpha)\right] - (1 - \alpha)^2 \exp\left[-\frac{Pe'}{2}(1 + \alpha)\right]}$$

где $\alpha = \sqrt{1 + \frac{4k\bar{\tau}}{Pe'}}$; $Pe' = \frac{wL}{D_L}$;

C — текущая концентрация вещества, кмоль·м⁻³; C_0 — начальная концентрация вещества, кмоль·м⁻³; x — степень превращения.

Для непрерывнодействующего реактора идеального смешения:

$$x = 1 - \int_0^{\infty} \frac{C}{C_0} \frac{1}{\tau} e^{-\Theta} d\tau$$

Для каскада n непрерывнодействующих реакторов идеального смешения:

$$C_n = \frac{C_0}{(1 + k\Theta_1)(1 + k\Theta_2) \dots (1 + k\Theta_n)}$$

где C_n — концентрация вещества на выходе из n -го реактора, кмоль·м⁻³.

При $V = \text{const}$, $\Theta = \text{const}$ и реакции первого порядка

$$C_n = \frac{C_0}{(1 + k\Theta)^n}$$

или

$$x_n = 1 - \frac{1}{(1 + k\Theta)^n}$$

где x_n — степень превращения в n -м реакторе.

Если $n \rightarrow \infty$, то

$$x_n = 1 - e^{-k\tau}$$

ПРИМЕРЫ

Пример 4-1. В реальном реакторе проводится жидкофазная необратимая реакция первого порядка с изменением плотности реакционной смеси (увеличивается в 1,18 раза при $x_A = 1,0$). Опыты с трассером дали следующие результаты:

τ_n , с	...	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
C_n , усл. ед.	0	32	14	25	34	36	34	28	20	15	11	8	6	4	2	0	

Определить степень превращения x_A при $k = 1,2 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹, если действительное время пребывания в реакторе совпадает с действительным временем в опытах с трассером.

Решение. Выражение для определения средней концентрации с использованием функции распределения имеет вид:

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} C_A E(\tau) d\tau$$

где C_A и $E(\tau)$ соответствуют текущему действительному времени пребывания элементарного объема реакционной смеси в реакторе. Поэтому для систем, плотность которых изменяется по ходу реакции, необходимо выразить концентрацию реагента как функцию действительного времени пребывания. Для необратимой реакции первого порядка, протекающей с изменением объема, характеристическое уравнение, определяющее концентрацию реагента в элементарном объеме, может быть записано в следующей форме:

$$C_A = C_{A_0} \frac{\exp(-k\tau)}{1 + \epsilon_A [1 - \exp(-k\tau)]}$$

Функция распределения $E(\tau)$, которая находится по экспериментальным данным, остается без изменения, так как в опытах

с трассером не происходит изменения элементарного объема. Таким образом, расчетное уравнение для средней концентрации с учетом изменения плотности будет иметь вид:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}} = \sum \frac{\exp(-k\tau)}{1 + \varepsilon_A [1 - \exp(-k\tau)]} E(\tau) \Delta\tau$$

Составляем табл. 4-1, в которой $\gamma = \frac{\exp(-k\tau)}{1 + \varepsilon_A [1 - \exp(-k\tau)]}$ причем

$$\varepsilon_A = \frac{\rho_{x_A=0} - \rho_{x_A=1}}{\rho_{x_A=1}} = \frac{1 - 1,18}{1,18} = -0,1525.$$

ТАБЛИЦА 4-1

$\tau_{\text{н}}$	$C_{\text{н}}$	$\tau_{\text{н}} C_{\text{н}} \cdot 10^{-1}$	$E(\tau) \cdot 10^2$	γ	$\gamma E(\tau) \cdot 10^2$	$10^2 \sum \gamma E(\tau)$
30	2	6	0,1674	0,7315	0,1224	0,1224
35	14	49	1,1715	0,6932	0,8121	0,9345
40	25	100	2,0920	0,6568	1,3740	2,3086
45	34	153	2,8451	0,6223	1,7705	4,0791
50	36	180	3,0125	0,5893	1,7753	5,8543
55	34	187	2,8451	0,5580	1,5876	7,4419
60	28	168	2,3430	0,5281	1,2373	8,6792
65	20	130	1,6736	0,4995	0,8360	9,5152
70	15	105	1,2552	0,4726	0,5932	10,1084
75	11	82,5	0,9205	0,4470	0,4115	10,5199
80	8	64	0,6694	0,4226	0,2829	10,8028
85	6	51	0,5021	0,3995	0,2006	11,0033
90	4	36	0,3347	0,3776	0,1264	11,1297
95	2	19	0,1674	0,3568	0,0597	11,1894

На основании данных, приведенных в табл. 4-1, рассчитываем:

$$\begin{aligned} \sum C_{\text{н}} &= 239; \quad \sum \tau_{\text{н}} C_{\text{н}} = 1,3305 \cdot 10^4 \\ \bar{\tau} &= \frac{\sum \tau_{\text{н}} C_{\text{н}}}{\sum C_{\text{н}}} = \frac{1,3305 \cdot 10^4}{239} = 55,7 \text{ с} \\ \sum C_{\text{н}} \Delta\tau &= 1195; \quad E(\tau) = \frac{C_{\text{н}}}{\sum C_{\text{н}} \Delta\tau} \\ \frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}} &= \sum \gamma E(\tau)_{\text{ср}} \Delta\tau = 0,1119 \cdot 5 = 0,5595 \end{aligned}$$

Так как объем системы меняется, соотношение между концентрацией вещества А и степенью превращения становится равным

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}} = \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon_A x_A}$$

При $\bar{C}_A/C_{A_0} = 0,5595$ и $\varepsilon_A = -0,1525$ находим $x_A = 0,481$.

Пример 4-2. Реакция гидролиза $A + B \rightarrow$ продукты описывается кинетическим уравнением второго порядка с константой

скорости $k = 0,11 \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$. Плотность реакционной системы в ходе реакции не меняется. Продукты в исходной смеси отсутствуют. Концентрации веществ в исходном растворе: $C_{A_0} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $C_{B_0} = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Данные опытов с трассером при той же скорости подачи, что и при проведении реакции ($v_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$):

$\tau_{\text{н}} \cdot 10^{-1}, \text{ с}$	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
$C_{\text{н}}, \text{ усл. ед.}$	0	2	8	12	23	48	54	57	52	46	48
$\tau_{\text{н}} \cdot 10^{-1}, \text{ с}$	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	
$C_{\text{н}}, \text{ усл. ед.}$	50	39	37	25	17	9	4	2	1	0	

Определить степень превращения вещества А, используя формулу $\bar{C}_A = \int_0^\infty C_A E(\tau) d\tau$, и рассчитать объем реактора.

Решение. Формула для нахождения средней концентрации с использованием функции распределения $E(\tau)$:

$$\bar{C}_A = \int_0^\infty C_A E(\tau) d\tau = \sum C_{A_0} (1 - x_A) E(\tau) \Delta\tau \quad (1)$$

Характеристическое уравнение для необратимой реакции при условии $C_{A_0} \neq C_{B_0}$:

$$\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = k C_{A_0} (M - 1) \tau \quad (2)$$

$$\text{где } M = \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} = \frac{5,1 \cdot 10^{-2}}{1,5 \cdot 10^{-2}} = 3,4.$$

Чтобы определить среднюю концентрацию $\bar{C}_A$, необходимо рассчитать по уравнению (2) для каждого текущего значения $\tau_{\text{н}}$ соответствующую степень превращения x_A и подставить эти значения в уравнение (1) — см. табл. 4-2.

Из табл. 4-2 находим:

$$\begin{aligned} \sum C_{\text{н}} &= 5,34 \cdot 10^2; \quad \sum C_{\text{н}} \Delta\tau = 5,34 \cdot 10^3; \quad C_{\text{н}} \tau_{\text{н}} = 3,79 \cdot 10^5 \\ \bar{\tau} &= \frac{\sum C_{\text{н}} \tau_{\text{н}}}{\sum C_{\text{н}}} = \frac{3,79 \cdot 10^5}{5,34 \cdot 10^2} = 710 \text{ с} \end{aligned}$$

Степень превращения по уравнению (1):

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}} = \sum (1 - x_A) E(\tau) \Delta\tau = 43,586 \cdot 10^{-4} \cdot 10 = 0,0436$$

Тогда

$$x_A = 1 - \frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}} = 1 - 0,0436 = 0,956$$

Объем реактора:

$$V = v_0 \bar{\tau} = 4 \cdot 10^{-4} \cdot 710 = 0,284 \text{ м}^3$$

ТАБЛИЦА 4-2

$\tau_n \cdot 10^{-1}$	C_n	$C_n \tau_n \cdot 10^{-3}$	x_A	$E(\tau) \cdot 10^3$	$(1-x_A) E(\tau) \cdot 10^4$	$10^4 \sum (1-x_A) E(\tau)$
63	2	1,26	0,9404	0,38	0,224	0,224
64	8	5,12	0,9427	1,50	0,858	1,082
65	12	7,80	0,9450	2,25	1,236	2,318
66	23	15,18	0,9472	4,31	2,274	4,592
67	48	32,16	0,9493	8,99	4,557	9,149
68	54	36,72	0,9513	10,11	4,924	14,074
69	57	39,33	0,9532	10,67	4,995	19,069
70	52	36,40	0,9552	9,74	4,363	23,432
71	46	32,66	0,9568	8,61	3,721	27,153
72	48	34,56	0,9587	8,99	3,712	30,865
73	50	36,50	0,9603	9,36	3,717	34,582
74	39	28,86	0,9618	7,30	2,790	37,372
75	37	27,75	0,9634	6,93	2,536	39,908
76	25	19,00	0,9648	4,68	1,648	41,556
77	17	13,09	0,9661	3,18	1,079	42,636
78	9	7,02	0,9674	1,68	0,549	43,185
79	4	3,16	0,9687	0,75	0,234	43,419
80	2	1,60	0,9700	0,38	0,112	43,532
81	1	0,81	0,9711	0,19	0,054	43,586

Пример 4-3. Обратимая реакция $A \xrightleftharpoons[k_1']{k_1} B$ протекает в трубча-

том реакторе при постоянных значениях плотности, вязкости и температуры реакционной смеси. В начальный момент времени концентрация вещества В в системе равна нулю. Среднее время пребывания $\bar{\tau} = 300$ с. Константы скорости прямой и обратной реакции равны $k_1 = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_1' = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Определить степень превращения x_A при ламинарном режиме (диффузией можно пренебречь). Сравнить полученную величину превращения со степенью превращения, рассчитанной для реактора идеального вытеснения.

Решение. Для ламинарного потока функция распределения $E(\tau)$ с учетом параболического профиля скоростей может быть записана следующим образом

$$E(\tau) = \frac{2\tau_0^2}{\tau^3} \quad (1)$$

где τ_0 — время пребывания элементарного объема, движущегося по оси параболы.

Характеристическое уравнение для обратимой реакции первого порядка можно представить в виде:

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = 1 - x_A^* [1 - \exp[-(k_1 + k_1')\tau]] \quad (2)$$

где $x_A^* = \frac{K_C}{K_C + 1}$ при $C_{B_0} = 0$.

Тогда с учетом уравнений (1) и (2) имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}} &= \int_{\tau_0}^{\infty} \frac{C_A}{C_{A_0}} E(\tau) d\tau = \int_{\tau_0}^{\infty} \left\{ 1 - x_A^* [1 - e^{-(k_1 + k_1')\tau}] \right\} \frac{2\tau_0^2}{\tau^3} d\tau = \\ &= 1 - x_A^* + 2\tau_0^2 x_A^* \int_{\tau_0}^{\infty} \tau^{-3} e^{-(k_1 + k_1')\tau} d\tau \end{aligned} \quad (3)$$

Введем переменную $u = \tau/\tau_0$:

$$d\tau = \tau_0 du$$

Тогда интеграл в правой части уравнения (3) можно записать следующим образом:

$$\int_{\tau_0}^{\infty} \tau^{-3} e^{-(k_1 + k_1')\tau} d\tau = \int_{u=1}^{\infty} \tau_0^{-3} u^{-3} e^{-(k_1 + k_1')\tau_0 u} \tau_0 du = \tau_0^{-2} \int_{u=1}^{\infty} u^{-3} e^{-\alpha u} du \quad (4)$$

где $\alpha = (k_1 + k_1')\tau_0$.

Интеграл в правой части уравнения (4) можно представить в виде:

$$\int_{u=1}^{\infty} u^{-3} e^{-\alpha u} du = \frac{1}{2} [e^{-\alpha} - \alpha e^{-\alpha} + \alpha^2 E_1(\alpha)] \quad (5)$$

где $E_1(\alpha)$ — интегральная показательная функция.

С учетом уравнений (4) и (5) имеем:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}} = 1 - x_A^* + x_A^* [e^{-\alpha} - \alpha e^{-\alpha} + \alpha^2 E_1(\alpha)] \quad (6)$$

Поскольку $x_A = 1 - \frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}}$, из уравнения (6) имеем:

$$\frac{x_A}{x_A^*} = 1 - e^{-\alpha} + \alpha e^{-\alpha} - \alpha^2 E_1(\alpha)$$

Рассчитываем α

$$\alpha = (k_1 + k_1')\tau_0 = (k_1 + k_1') \frac{\bar{\tau}}{2} = (6,5 \cdot 10^{-3} + 1,2 \cdot 10^{-3}) \frac{300}{2} = 1,155$$

и по таблице интегральной показательной функции находим:

$$E_1(\alpha) = E_1(1,155) = 0,1702$$

Вычисляем K_C и x_A^* :

$$K_C = \frac{k_1}{k_1'} = \frac{6,5 \cdot 10^{-3}}{1,2 \cdot 10^{-3}} = 5,417;$$

$$x_A^* = \frac{K_C}{K_C + 1} = \frac{5,417}{5,417 + 1} = 0,8441$$

Следовательно

$$\frac{x_A}{0,8441} = 1 - \exp(-1,155) + 1,155 \exp(-1,155) - 1,155^2 \cdot 0,1702 = 0,8218$$

Отсюда степень превращения $x_A = 0,8218 \cdot 0,8441 = 0,694$.

Определяем степень превращения для случая реактора идеального вытеснения (т. е. без учета параболического профиля скоростей). Характеристическое уравнение для обратимой реакции, протекающей в реакторе идеального вытеснения:

$$-\ln\left(1 - \frac{x_A}{x_A^*}\right) = (k_1 + k_1')\tau$$

При $k_1 = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_1' = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $x_A^* = 0,844$, $\bar{\tau} = 300 \text{ с}$ находим степень превращения $x_A = 0,760$.

Пример 4-4. В реальном реакторе предполагается проводить последовательную реакцию $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$, где $k_1 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Начальные концентрации продуктов $C_{R_0} = C_{S_0} = 0$. На основании опытов с трассером получены следующие результаты:

$\tau_n \cdot 10^{-1}, \text{ с}$	1	3	5	7	9	11	13	15	17
$C_n, \text{ усл. ед.}$	4,90	3,71	2,97	2,44	2,09	1,85	1,68	1,55	1,44
$\tau_n \cdot 10^{-1}, \text{ с}$	19	21	23	25	27	29	31	33	35
$C_n, \text{ усл. ед.}$	1,32	1,21	1,12	1,00	0,92	0,86	0,79	0,74	0,68
$\tau_n \cdot 10^{-1}, \text{ с}$	37	39	41	43	45	47	49	51	53
$C_n, \text{ усл. ед.}$	0,63	0,58	0,52	0,47	0,42	0,38	0,34	0,30	0,26
$\tau_n \cdot 10^{-1}, \text{ с}$	55	57	59	61	63	65	67	69	
$C_n, \text{ усл. ед.}$	0,22	0,18	0,15	0,12	0,09	0,06	0,03	0	

При иной скорости подачи:

$\tau_n \cdot 10^{-1}, \text{ с}$	1	3	5	7	9	11	13	15
$C_n, \text{ усл. ед.}$	5,70	5,25	4,55	3,35	2,56	2,10	1,71	1,39
$\tau_n \cdot 10^{-1}, \text{ с}$	17	19	21	23	25	27	29	31
$C_n, \text{ усл. ед.}$	1,18	1,03	0,90	0,82	0,74	0,67	0,60	0,55
$\tau_n \cdot 10^{-1}, \text{ с}$	33	35	37	39	41	43	45	47
$C_n, \text{ усл. ед.}$	0,51	0,47	0,43	0,39	0,35	0,31	0,27	0,23
$\tau_n \cdot 10^{-1}, \text{ с}$	49	51	53	55	57	59	61	63
$C_n, \text{ усл. ед.}$	0,19	0,16	0,13	0,10	0,07	0,05	0,02	0

Какой из этих двух режимов лучше использовать для достижения наибольшего выхода по продукту R? Объяснить полученный результат. Рассчитать для этих двух режимов выход по продукту R, а также максимальный выход в идеальном реакторе.

Решение. Воспользуемся уравнением для определения средней концентрации реагента на основании функции распределения $E(\tau)$:

$$\bar{C}_R = \int_0^\infty C_R E(\tau) d\tau = \sum C_R E(\tau) \Delta\tau \quad (1)$$

Характеристическое уравнение для последовательной реакции

$$\frac{C_R}{C_{A_0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}) \quad (2)$$

Учитывая, что выход по продукту R равен $\eta_R = C_R/C_{A_0}$, и заменяя условное время пребывания τ на текущее τ_n , из уравнений (1) и (2) получаем:

$$\eta_R = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left[\sum e^{-k_1\tau_n} E(\tau_n) \Delta\tau - \sum e^{-k_2\tau_n} E(\tau_n) \Delta\tau \right] \quad (3)$$

Следует отметить, что расчет по уравнению (3) позволяет определить лишь верхнюю границу возможного выхода в реальном реакторе на основании опытов с трассером, поскольку скорость накопления промежуточного продукта R в последовательной реакции не является линейной функцией от концентрации этого вещества, а зависит от текущих концентраций реагентов A и R [уравнение (1) предполагает линейную зависимость скорости реакции от концентрации вещества].

Для расчета функции распределения $E(\tau)$ используем формулу:

$$E(\tau) = \frac{C_n}{\sum C_n \Delta\tau}$$

Среднее время пребывания:

$$\bar{\tau} = \frac{\sum \tau_n E(\tau)}{\sum E(\tau)}$$

Для определения η_R по уравнению (3) составляем табл. 4-3. По данным табл. 4-3 при v_{01} находим:

$$\sum C_n = 36,02; \quad \sum C_n \Delta\tau = 695,9; \quad \sum e^{-k_1\tau_n} E(\tau_n)_{\text{ср}} = 1,356 \cdot 10^{-2}$$

$$\sum C_n \tau_n = 6004; \quad \Delta\tau = 20; \quad \sum e^{-k_2\tau_n} E(\tau_n)_{\text{ср}} = 3,255 \cdot 10^{-2}$$

Тогда

$$\bar{\tau}_1 = \frac{\sum C_n \tau_n}{\sum C_n} = \frac{6004}{36,02} = 166,7 \text{ с}$$

Определяем η_R по уравнению (3):

$$\eta_R = \frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{0,3 \cdot 10^{-2} - 1,5 \cdot 10^{-2}} (1,356 \cdot 10^{-2} \cdot 20 - 3,255 \cdot 10^{-2} \cdot 20) = 0,475$$

ТАБЛИЦА 4-3

$\tau_H \cdot 10^{-2}$	C_H	$\tau_H C_H \cdot 10^{-2}$	$E(\tau) \cdot 10^3$	$e^{-k_1 \tau} E(\tau) \cdot 10^4$	$e^{-k_2 \tau} E(\tau) \cdot 10^4$
Скорость подачи v_{01}					
0,1	4,90	0,490	7,040	60,614	68,325
0,3	3,71	1,113	5,330	33,995	48,725
0,5	2,97	1,485	4,267	20,166	36,739
0,7	2,44	1,708	3,506	12,275	28,435
0,9	2,09	1,881	3,003	7,793	22,940
1,1	1,85	2,035	2,656	5,107	19,107
1,3	1,68	2,184	2,414	3,438	16,357
1,5	1,55	2,325	2,227	2,349	14,215
1,7	1,44	2,448	2,069	1,618	12,439
1,9	1,32	2,508	1,896	1,099	10,738
2,1	1,21	2,541	1,738	0,746	9,271
2,3	1,12	2,576	1,609	0,512	8,082
2,5	1,00	2,500	1,437	0,339	6,798
2,7	0,92	2,484	1,322	0,231	5,891
2,9	0,86	2,494	1,236	0,160	5,189
3,1	0,79	2,449	1,135	0,109	4,488
3,3	0,74	2,442	1,063	0,076	3,959
3,5	0,68	2,380	0,977	0,051	3,427
3,7	0,63	2,331	0,905	0,035	2,990
3,9	0,58	2,262	0,833	0,024	2,593
4,1	0,52	2,132	0,747	0,016	2,190
4,3	0,47	2,021	0,675	0,011	1,864
4,5	0,42	1,890	0,603	0,008	1,569
4,7	0,38	1,786	0,546	0,005	1,337
4,9	0,34	1,666	0,488	0,003	1,127
5,1	0,30	1,530	0,431	0,002	0,937
5,3	0,26	1,378	0,374	0,001	0,764
5,5	0,22	1,210	0,316	0,001	0,609
5,7	0,18	1,026	0,259	0,001	0,470
5,9	0,15	0,885	0,216	0	0,368
6,1	0,12	0,722	0,172		0,278
6,3	0,09	0,567	0,129		0,196
6,5	0,06	0,390	0,086		0,123
6,7	0,03	0,201	0,043		0,058
Скорость подачи v_{02}					
0,1	5,70	0,570	8,059	69,388	78,213
0,3	5,25	1,575	7,423	47,344	67,854
0,5	4,55	2,275	6,433	30,402	55,388
0,7	3,36	2,352	4,750	16,632	38,527
0,9	2,56	2,304	3,619	9,391	27,642
1,1	2,10	2,310	2,969	5,709	21,360
1,3	1,71	2,223	2,418	3,443	16,384
1,5	1,39	2,085	1,965	2,073	12,543
1,7	1,18	2,006	1,668	1,305	10,030
1,9	1,03	1,957	1,456	0,844	8,245
2,1	0,90	1,890	1,272	0,546	6,786
2,3	0,82	1,886	1,159	0,369	5,823
2,5	0,74	1,850	1,046	0,247	4,951
2,7	0,67	1,809	0,947	0,165	4,222
2,9	0,60	1,740	0,848	0,110	3,561

Продолжение

$\tau_H \cdot 10^{-2}$	C_H	$\tau_H C_H \cdot 10^{-2}$	$E(\tau) \cdot 10^3$	$e^{-k_1 \tau} E(\tau) \cdot 10^4$	$e^{-k_2 \tau} E(\tau) \cdot 10^4$
3,1	0,55	1,705	0,778	0,075	3,075
3,3	0,51	1,683	0,721	0,051	2,685
3,5	0,47	1,645	0,664	0,035	2,331
3,7	0,43	1,591	0,608	0,024	2,008
3,9	0,39	1,521	0,551	0,016	1,716
4,1	0,35	1,435	0,495	0,011	1,450
4,3	0,31	1,333	0,438	0,007	1,210
4,5	0,27	1,215	0,382	0,004	0,992
4,7	0,23	1,081	0,325	0,003	0,796
4,9	0,19	0,931	0,269	0,002	0,619
5,1	0,16	0,816	0,226	0,001	0,492
5,3	0,13	0,689	0,184	0,001	0,376
5,5	0,10	0,550	0,141	0	0,273
5,7	0,07	0,399	0,099		0,180
5,9	0,05	0,295	0,071		0,121
6,1	0,02	0,122	0,028		0,046

При v_{01} имеем:

$$\sum C_H = 36,79; \sum C_H \tau_H = 4584; \sum C_H \Delta \tau = 707,3; \Delta \tau = 20$$

$$\sum e^{-k_1 \tau} E(\tau)_{cp} = 1,708 \cdot 10^{-2}; \sum e^{-k_2 \tau} E(\tau)_{cp} = 3,603 \cdot 10^{-2}$$

Тогда

$$\bar{\tau}_2 = \frac{\sum C_H \tau_H}{\sum C_H} = \frac{4584}{36,79} = 124,6 \text{ с}$$

По уравнению (3)

$$\eta_R = \frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{0,3 \cdot 10^{-2} - 1,5 \cdot 10^{-2}} (1,708 \cdot 10^{-2} \cdot 20 - 3,603 \cdot 10^{-2} \cdot 20) = 0,474$$

Таким образом, при двух различных режимах ($\bar{\tau}_1 = 166,7$ с и $\bar{\tau}_2 = 124,6$ с) получен практически один и тот же выход по продукту $\eta_R = 0,475$. Это объясняется тем, что для последовательной реакции относительная концентрация (выход) промежуточного продукта R имеет экстремальное значение при определенной скорости подачи (времени пребывания) — см. рис. 4-1.

Как следует из рис. 4-1, одно и то же значение выхода $\eta_R = C_R/C_{A_0}$ всегда можно получить при двух различных значениях времени пребывания. В данном примере выбранные скорости подачи в опытах с трассером соответствовали этому условию. Поэтому необходимым условием получения максимального выхода по продукту для данного реального реактора является $\bar{\tau}_2 < \bar{\tau} < \bar{\tau}_1$.

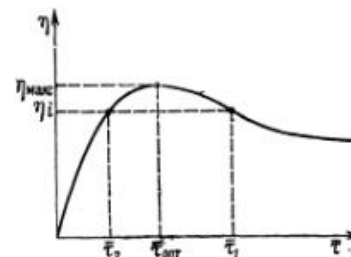


Рис. 4-1 (к примеру 4-4).

Теперь определим выход по продукту R в идеальном реакторе. Из найденных значений функции распределения $E(\tau)$ (см. табл. 4-3) можно сделать вывод, что по характеристикам данный реактор ближе всего подходит к реактору идеального смешения. Тогда из уравнения материального баланса для реактора идеального смешения, в котором протекает последовательная реакция, получаем:

$$\eta_R = \frac{C_R}{C_{A_1}} = \frac{k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \quad (4)$$

Допуская, что данный реактор является «закрытой системой», имеем:

$$\bar{\tau} = \bar{\tau}_E$$

При $\tau_1 = \bar{\tau}_1 = 166,7$ с по уравнению (4) определяем выход для скорости подачи v_0 ,

$$\eta_R = \frac{1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 166,7}{(1 + 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 166,7)(1 + 0,3 \cdot 10^{-3} \cdot 166,7)} = 0,476$$

При $\tau_2 = \bar{\tau}_2 = 124,6$ с по уравнению (4) находим выход для скорости подачи v_0 :

$$\eta_R = \frac{1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 124,6}{(1 + 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 124,6)(1 + 0,3 \cdot 10^{-3} \cdot 124,6)} = 0,474$$

Максимальный выход для идеального реактора смешения:

$$\eta_{R_{\max}} = \left(\sqrt{\frac{k_2}{k_1}} + 1 \right)^{-2} = \left(\sqrt{\frac{0,3 \cdot 10^{-2}}{1,5 \cdot 10^{-2}}} + 1 \right)^{-2} = 0,477$$

Покажем, что при $\eta_{R_{\max}}$ для времени пребывания $\tau_{R_{\max}}$ будет выполняться условие $\tau_2 < \tau_{R_{\max}} < \tau_1$. Для реактора идеального смешения:

$$\tau_{R_{\max}} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} = \frac{1}{\sqrt{1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 0,3 \cdot 10^{-2}}} = 149 \text{ с}$$

т. е.

$$124,6 \text{ с} < \tau_{R_{\max}} < 166,7 \text{ с}$$

Пример 4-5. Используя общую формулу $\bar{C}_A = \int_0^\infty C_A E(\tau) d\tau$, определить степень превращения вещества A в необратимой реакции второго порядка $A + B \xrightarrow{k} R + S$ при условии, что начальные концентрации имеют следующие значения: $C_{A_0} = C_{B_0}$, $C_{R_0} = C_{S_0} = 0$. Реакция протекает в параллельной схеме аппаратов (рис. 4-2), составленной из реактора идеального смешения и реактора идеального вытеснения, причем после каждого аппарата степень превращения одинаковая. Принять $kC_{A_0}\tau_{\text{см}} = 2,38$, $kC_{A_0}\tau_{\text{вмт}} = 1,96$.

Определить соотношение объемов реакторов и сравнить найденное значение x_A со степенью превращения, которая получается при использовании уравнений материального баланса, если объемные скорости подачи для каждого реактора оставить прежними. Объяснить результат.

Решение. Для предложенной системы аппаратов

$$E(\Theta) = \bar{\tau} E(\tau) = \left(\frac{v_2}{v_0} \right)^2 \frac{V}{V_2} \exp \left(- \frac{v_2 V}{v_0 V_2} \Theta \right) \quad (1)$$

где безразмерное время $\Theta = v_0 \tau / V = \tau / \bar{\tau}$.

Тогда уравнение (1) после преобразования можно записать следующим образом:

$$E(\tau) = \frac{v_2}{v_0 \tau_2} \exp \left(- \frac{\tau}{\bar{\tau}_2} \right)$$

где $\bar{\tau}_2$ — среднее время пребывания в реакторе смешения.

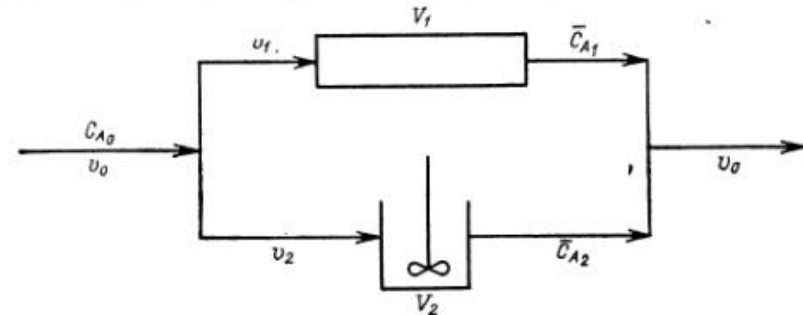


Рис. 4-2 (к примеру 4-5).

Характеристическое уравнение для необратимой реакции второго порядка при условии $C_{A_0} = C_{B_0}$ для аппарата периодического действия:

$$C_A = \frac{C_{A_0}}{1 + kC_{A_0}\tau} \quad (2)$$

Подставляя уравнение (2) в общую формулу

$$\bar{C}_A = \int_0^\infty C_A E(\tau) d\tau$$

получаем:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}} = \int_0^\infty \frac{v_2 e^{-\tau/\bar{\tau}_2}}{v_0 (1 + kC_{A_0}\tau) \bar{\tau}_2} d\tau = \frac{v_2}{v_0 \bar{\tau}_2} \int_0^\infty \frac{\exp(-\tau/\bar{\tau}_2)}{1 + kC_{A_0}\tau} d\tau \quad (3)$$

Введем переменную $u = 1 + kC_{A_0}\tau$:

$$du = kC_{A_0} d\tau$$

Следовательно

$$\tau = \frac{u - 1}{kC_{A_0}}; \quad d\tau = \frac{du}{kC_{A_0}}$$

Обозначим $X = \frac{1}{kC_{A_0}\bar{\tau}_2}$. Тогда уравнение (3) можно записать в виде:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}} = \frac{Xv_2e^X}{v_0} \int_1^\infty e^{-Xu}u^{-1} du \quad (4)$$

Интеграл в правой части уравнения (4) является интегральной показательной функцией:

$$\int_1^\infty e^{-Xu}u^{-1} du = -\text{Ei}(-X)$$

Используя выражение для интегральной показательной функции в уравнении (4), находим:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}} = \frac{v_2 X e^X}{v_0} [-\text{Ei}(-X)]$$

Введем обозначения $\alpha = \frac{v_2}{v_0}$ и $x_A = 1 - \frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}}$.

Уравнение, по которому можно рассчитать степень превращения для схемы, будет иметь вид:

$$x_A = 1 - \alpha X e^X [-\text{Ei}(-X)] \quad (5)$$

Так как по условию степень превращения в реакторе идеального смешения $x_{A_{\text{см}}}$ равна степени превращения в реакторе идеального вытеснения $x_{A_{\text{выт}}}$, то

$$x_{A_{1,2}} = x_{A_{\text{выт}}} = x_{A_{\text{см}}} \quad (6)$$

где $x_{A_{1,2}}$ — степень превращения в системе аппаратов.

Для реактора идеального вытеснения:

$$\bar{C}_{A_1} = \int_0^\infty C_A E(\tau) d\tau$$

где C_A рассчитывается по уравнению (2). Функция распределения:

$$E(\tau) = \delta(\tau - \bar{\tau}_1)$$

Тогда

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}} = \int_0^\infty \frac{1}{1 + kC_{A_0}\tau} \delta(\tau - \bar{\tau}_1) d\tau = \frac{1}{1 + kC_{A_0}\bar{\tau}_1} \quad (\text{при } \tau = \bar{\tau}_1)$$

Выражая концентрацию C_A через степень превращения x_A , имеет при $\tau_1 = \bar{\tau}_1 = \tau_{\text{выт}}$:

$$x_{A_1} = \frac{kC_{A_0}\tau_1}{1 + kC_{A_0}\tau_1} \quad (7)$$

Таким образом

$$x_{A_1} = \frac{1,96}{1 + 1,96} = 0,662$$

На основании уравнения (6)

$$x_{A_{1,2}} = x_{A_1} = 0,662$$

Далее подставляем значения $x_{A_{1,2}}$ в уравнение (5) и определяем величину α :

$$X = \frac{1}{kC_{A_0}\bar{\tau}_2} = \frac{1}{2,38} = 0,420; [-\text{Ei}(-X)] = [-\text{Ei}(-0,420)] = 0,6700$$

$$0,662 = 1 - \alpha 0,420 e^{0,420} \cdot 0,6700; \alpha = v_2/v_0 = 0,7886$$

Соотношение объемов V_2/V_1 :

$$kC_{A_0}\tau_{\text{см}} = kC_{A_0} \frac{V_2}{v_2} = 2,38$$

$$kC_{A_0}\tau_{\text{выт}} = kC_{A_0} \frac{V_1}{v_1} = 1,96$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{v_2 kC_{A_0}\tau_{\text{см}} v_0}{v_1 kC_{A_0}\tau_{\text{выт}} v_0} = \frac{\alpha kC_{A_0}\tau_{\text{см}}}{(1 - \alpha) kC_{A_0}\tau_{\text{выт}}} = \frac{0,7886 \cdot 2,38}{(1 - 0,7886) 1,96} = 4,53$$

Определяем степень превращения в системе аппаратов с найденным соотношением объемов при условии, что скорости подачи в каждый реактор остаются прежними.

Материальный баланс реактора идеального вытеснения записывается в форме уравнения (7). Таким образом $x_{A_1} = 0,662$.

Уравнение материального баланса реактора идеального смешения, в котором протекает необратимая реакция второго порядка:

$$\tau_{\text{см}} = \frac{V_2}{v_2} = \frac{x_{A_2}}{kC_{A_0}(1 - x_{A_2})} \quad (8)$$

Решая уравнение (8) относительно x_{A_2} , при $kC_{A_0}\tau_{\text{см}} = 2,38$ получаем:

$$x_{A_2}^2 = 2,4202x_{A_2} + 1 = 0; x_{A_2} = 0,529$$

Производительности реакторов G_A :

$$\left. \begin{aligned} G_{A_1} &= G_{A_{01}} - G_{A_{01}}x_{A_1} \\ G_{A_2} &= G_{A_{02}} - G_{A_{02}}x_{A_2} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

где $G_{A_{01}} = C_{A_0}v_{01}$; $G_{A_{02}} = C_{A_0}v_{02}$.

После преобразования системы уравнений (9) имеем:

$$\frac{G_{A_1} + G_{A_2}}{v_0} = \frac{G_{A_{01}}(1 - x_{A_1})}{v_0} + \frac{G_{A_{02}}(1 - x_{A_2})}{v_0} =$$

$$= C_{A_0}(1 - \alpha)(1 - x_{A_1}) + C_{A_0}\alpha(1 - x_{A_2})$$

Так как $(G_{A_1} + G_{A_2})/v_0 = C_{A_{1,2}}$, то

$$x_{A_{1,2}} = 1 - [(1 - \alpha)(1 - x_{A_1}) + \alpha(1 - x_{A_2})] = \\ = 1 - [(1 - 0,7886)(1 - 0,662) + 0,7886(1 - 0,529)] = 0,557$$

Таким образом, степень превращения, рассчитанная по материальному балансу, получилась меньше степени превращения, определенной с учетом функции распределения. Объясняется это тем, что использование уравнения

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} C_A E(\tau) d\tau$$

для расчета реакций, порядок которых больше единицы, позволяет определить лишь верхнюю возможную границу степени превращения.

Пример 4-6. Используя уравнение

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} C_A E(\tau) d\tau$$

показать, что в случае необратимой реакции первого порядка степень превращения, рассчитанная для системы, состоящей из реактора идеального смешения и реактора идеального вытеснения

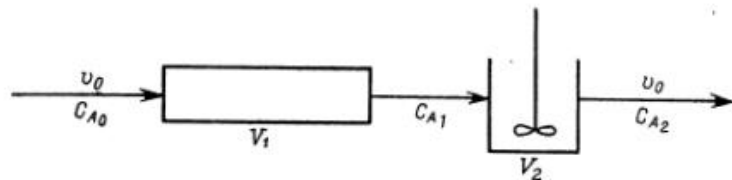


Рис. 4-3 (к примеру 4-6).

(рис. 4-3 и 4-4) остается одинаковой независимо от того, какой реактор в цепочке поставить первым.

Решение. 1. Рассмотрим систему реакторов, представленную на рис. 4-3.

Характеристическое уравнение для необратимой реакции первого порядка:

$$C_A = C_{A_0} e^{-k\tau} \quad (1)$$

Функция распределения $E(\tau)_1$ с использованием функции Дирака записывается следующим образом

$$E(\tau)_1 = \delta(\tau - \bar{\tau}_1) \quad (2)$$

Тогда средняя концентрация на выходе из реактора идеального вытеснения будет равна

$$\bar{C}_{A_1} = \int_0^{\infty} C_{A_0} e^{-k\tau} \delta(\tau - \bar{\tau}_1) d\tau = C_{A_0} e^{-\frac{kV_1}{v_0}} \\ \text{(при } \tau = \bar{\tau}_1 = V_1/v_0)$$

Для реактора идеального смешения:

$$E(\tau)_2 = \frac{v_0}{V_2} e^{-\frac{v_0\tau}{V_2}}$$

Средняя концентрация на выходе из реактора идеального смешения:

$$\bar{C}_{A_2} = \int_0^{\infty} C_{A_1} E(\tau)_2 d\tau = \int_0^{\infty} \bar{C}_{A_1} e^{-k\tau} E(\tau)_2 d\tau = \\ = \int_0^{\infty} C_{A_0} e^{-\frac{kV_1}{v_0}} e^{-k\tau} \frac{v_0}{V_2} e^{-\frac{v_0\tau}{V_2}} d\tau = \frac{C_{A_0} v_0}{kV_2 + v_0} e^{-\frac{kV_1}{v_0}}$$

Учитывая, что для системы $x_{A_{1,2}} = 1 - \frac{\bar{C}_{A_2}}{C_{A_0}}$, получаем:

$$x_{A_{1,2}} = 1 - \frac{v_0}{kV_2 + v_0} e^{-\frac{kV_1}{v_0}} \quad (3)$$

Рассмотрим систему реакторов, изображенную на рис. 4-4.

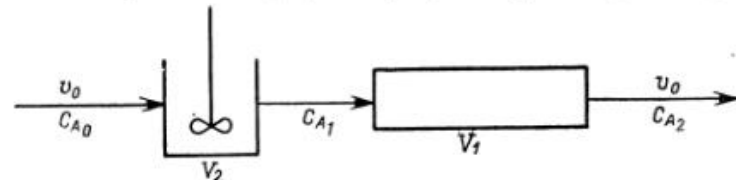


Рис. 4-4 (к примеру 4-6).

Средняя концентрация на выходе из реактора смешения:

$$C_{A_1} = \int_0^{\infty} C_{A_0} E(\tau)_1 d\tau = \int_0^{\infty} C_{A_0} e^{-k\tau} \frac{v_0}{V_2} e^{-\frac{v_0\tau}{V_2}} d\tau = \frac{v_0 C_{A_0}}{kV_2 + v_0} \quad (4)$$

Запишем выражение для средней концентрации на выходе из реактора вытеснения с учетом уравнений (1), (2) и (4):

$$\bar{C}_{A_2} = \int_0^{\infty} C_{A_1} E(\tau)_2 d\tau = \int_0^{\infty} \bar{C}_{A_1} e^{-k\tau} \delta(\tau - \bar{\tau}_1) d\tau = \int_0^{\infty} \frac{v_0 C_{A_0}}{kV_2 + v_0} e^{-k\tau} \delta(\tau - \bar{\tau}_1) d\tau = \\ \text{(при } \tau = \bar{\tau}_1 = V_1/v_0) \\ = \frac{C_{A_0} v_0}{kV_2 + v_0} e^{-\frac{kV_1}{v_0}}$$

Учитывая, что для системы реакторов $x_{A_{1,2}} = 1 - \frac{\bar{C}_{A_2}}{C_{A_0}}$, получаем:

$$x_{A_{1,2}} = 1 - \frac{v_0}{kV_2 + v_0} e^{-\frac{kV_1}{v_0}} \quad (5)$$

Уравнения (3) и (5) идентичны, что и требовалось доказать.

Пример 4-7. Используя формулу

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} C_A E(\tau)_{\text{сист}} d\tau$$

найти выражение для степени превращения, если система составлена из четырех последовательно соединенных реакторов идеального смешения одинакового объема, в которых протекает необратимая реакция первого порядка. Записать уравнения для $E(\Theta)$ и среднего времени пребывания.

Решение. Функция распределения $E(\tau)$ для n последовательно соединенных реакторов идеального смешения:

$$E(\tau)_{\text{сист}} = \left(\frac{v_0}{V}\right)^n \frac{\tau^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\frac{v_0 \tau}{V}} \quad (1)$$

Характеристическое уравнение для необратимой реакции первого порядка:

$$C_A = C_{A_0} e^{-k\tau} \quad (2)$$

С учетом уравнений (1) и (2) запишем выражение для определения средней концентрации вещества А в четырех последовательно соединенных реакторах смешения:

$$\begin{aligned} \bar{C}_A &= \int_0^{\infty} C_A E(\tau)_{\text{сист}} d\tau = \int_0^{\infty} C_{A_0} e^{-k\tau} \left(\frac{v_0}{V}\right)^n \frac{\tau^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\frac{v_0 \tau}{V}} d\tau = \\ &= C_{A_0} \left(\frac{v_0}{V}\right)^n \frac{1}{(n-1)!} \int_0^{\infty} \tau^{n-1} e^{-\left(\frac{kV+v_0}{V}\right)\tau} d\tau = \\ &= C_{A_0} \left(\frac{v_0}{V}\right)^3 \frac{1}{3!} \int_0^{\infty} \tau^3 e^{-\left(\frac{kV+v_0}{V}\right)\tau} d\tau \end{aligned}$$

Интеграл в правой части последнего уравнения является табличным

$$\begin{aligned} &\int_0^{\infty} \tau^3 e^{-\left(\frac{kV+v_0}{V}\right)\tau} d\tau = \\ &= \left[\left(-\frac{kV+v_0}{V}\right) \tau^3 - 3 \left(-\frac{kV+v_0}{V}\right) \tau^2 + 6 \left(-\frac{kV+v_0}{V}\right) \tau - 6 \right] \Big|_{\tau=0}^{\tau=\infty} = \\ &= \frac{6V^4}{(kV+v_0)^4} e^{-\left(\frac{kV+v_0}{V}\right)\tau} \quad (3) \end{aligned}$$

Тогда с учетом уравнения (3) получаем выражение для степени превращения в системе четырех последовательно соединенных реакторов идеального смешения:

$$x_A = 1 - \left(\frac{v_0}{kV+v_0}\right)^4$$

Аналогичное выражение нетрудно получить из уравнения материального баланса.

Среднее время пребывания может быть найдено следующим образом:

$$\bar{\tau}_{n=4} = \int_0^{\infty} \tau E(\tau)_{\text{сист}} d\tau \quad (4)$$

Подставив в уравнение (4) формулу (1), имеем:

$$\bar{\tau}_{n=4} = \int_0^{\infty} \tau \frac{\tau^3}{3!} \left(\frac{v_0}{V}\right)^4 e^{-\frac{v_0 \tau}{V}} d\tau = \left(\frac{v_0}{V}\right)^4 \frac{1}{3!} \int_0^{\infty} \tau^4 e^{-\frac{v_0 \tau}{V}} d\tau \quad (5)$$

Интеграл в правой части уравнения (5) — табличный:

$$\int_0^{\infty} \tau^4 e^{-\frac{v_0 \tau}{V}} d\tau = 4! \left(\frac{v_0}{V}\right)^{-5} \quad (6)$$

Тогда с учетом уравнения (6) получаем:

$$\bar{\tau}_{n=4} = \left(\frac{v_0}{V}\right)^4 \frac{4!}{3!} \left(\frac{v_0}{V}\right)^{-5} = 4 \left(\frac{V}{v_0}\right)$$

Вводим безразмерное время Θ :

$$\Theta = \frac{\tau}{\bar{\tau}_{n=4}} = \frac{\tau v_0}{4V} \quad (7)$$

Следовательно

$$E(\Theta) = \bar{\tau}_{n=4} E(\tau)_{\text{сист}} = \frac{4V\tau^3}{v_0 \cdot 3!} \left(\frac{v_0}{V}\right)^4 e^{-\frac{v_0 \tau}{V}} \quad (8)$$

Подставляя в уравнение (8) соотношение (7), после преобразования находим:

$$E(\Theta) = 42,67 \Theta^3 e^{-4\Theta}$$

Пример 4-8. Используя общую формулу

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} C_A E(\tau)_{1,2} d\tau \quad (1)$$

определить степень превращения для необратимой реакции, описываемой уравнением $-r_A = 1,4 \cdot 10^{-3} C_A^{0,5}$ кмоль·м⁻³·с⁻¹. Реакция протекает в системе последовательно соединенных реакторов идеального смешения и идеального вытеснения; $C_{A_0} = 2,40$ кмоль·м⁻³; $\tau_{\text{выт}} = 620$ с; $\tau_{\text{см}} = 480$ с. Изменение плотности реакционной смеси в ходе реакции не происходит.

Сравнить найденную величину со степенью превращения, которая получается при использовании уравнений материального баланса систем с последовательным соединением: 1) реактора идеального смешения и реактора идеального вытеснения; 2) реактора идеального вытеснения и реактора идеального смешения.

Решение. Определяем степень превращения, используя общую формулу (1). Для необратимой реакции, описываемой кинетическим уравнением $-r_A = kC_A^{0.5}$, характеристическое уравнение имеет вид:

$$C_A \frac{dx_A}{d\tau} = kC_{A_0}^{0.5} (1 - x_A)^{0.5} \quad (2)$$

Интегрируя уравнение (2)

$$\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)^{0.5}} = \int_0^{\tau} \frac{k d\tau}{C_{A_0}^{0.5}}$$

получаем

$$2(1 - \sqrt{1 - x_A}) = kC_{A_0}^{-0.5} \tau$$

Откуда

$$C_A = C_{A_0} (1 - 0.5kC_{A_0}^{-0.5} \tau)^2 \quad (3)$$

Функция распределения $E(\tau)_{1,2}$ для случая двух последовательно соединенных реакторов идеального смешения и идеального вытеснения описывается следующим уравнением:

$$E(\tau)_{1,2} = \frac{1}{\tau_{\text{см}}} e^{\tau_{\text{выт}}/\tau_{\text{см}}} e^{-\tau/\tau_{\text{см}}} \quad (4)$$

При $\tau < \tau_{\text{выт}}$ функция распределения $E(\tau) = 0$. Подставив уравнения (3) и (4) в формулу (1) и проинтегрировав в пределах от $\tau = \tau_{\text{выт}}$ до $\tau = \infty$, получим:

$$\begin{aligned} \bar{C}_A &= \int_{\tau_{\text{выт}}}^{\infty} C_A (1 - 0.5kC_{A_0}^{-0.5} \tau)^2 \frac{1}{\tau_{\text{см}}} e^{\tau_{\text{выт}}/\tau_{\text{см}}} e^{-\tau/\tau_{\text{см}}} d\tau = \\ &= \frac{C_{A_0} e^{\tau_{\text{выт}}/\tau_{\text{см}}}}{\tau_{\text{см}}} \left[\int_{\tau_{\text{выт}}}^{\infty} e^{-\tau/\tau_{\text{см}}} d\tau - kC_{A_0}^{-0.5} \int_{\tau_{\text{выт}}}^{\infty} \tau e^{-\tau/\tau_{\text{см}}} d\tau + \right. \\ &\quad \left. + 0.25k^2 C_{A_0}^{-1} \int_{\tau_{\text{выт}}}^{\infty} \tau^2 e^{-\tau/\tau_{\text{см}}} d\tau \right] \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \int_{\tau_{\text{выт}}}^{\infty} e^{-\tau/\tau_{\text{см}}} d\tau &= \tau_{\text{см}} e^{-\tau_{\text{выт}}/\tau_{\text{см}}} \\ \int_{\tau_{\text{выт}}}^{\infty} \tau e^{-\tau/\tau_{\text{см}}} d\tau &= \tau_{\text{см}}^2 e^{-\tau_{\text{выт}}/\tau_{\text{см}}} \left(\frac{\tau_{\text{выт}}}{\tau_{\text{см}}} + 1 \right) \\ \int_{\tau_{\text{выт}}}^{\infty} \tau^2 e^{-\tau/\tau_{\text{см}}} d\tau &= \tau_{\text{см}}^3 e^{-\tau_{\text{выт}}/\tau_{\text{см}}} \left[\left(\frac{\tau_{\text{выт}}}{\tau_{\text{см}}} \right)^2 + 2 \left(\frac{\tau_{\text{выт}}}{\tau_{\text{см}}} \right) + 2 \right] \end{aligned}$$

Окончательно имеем:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}} = 1 - kC_{A_0}^{-0.5} \tau_{\text{см}} \left(\frac{\tau_{\text{выт}}}{\tau_{\text{см}}} + 1 \right) + 0.25k^2 C_{A_0}^{-1} \tau_{\text{см}}^2 \left[\left(\frac{\tau_{\text{выт}}}{\tau_{\text{см}}} \right)^2 + 2 \left(\frac{\tau_{\text{выт}}}{\tau_{\text{см}}} \right) + 2 \right]$$

При $\tau_{\text{выт}} = 620$ с, $\tau_{\text{см}} = 480$ с, $k = 1.4 \cdot 10^{-3}$ и $C_{A_0} = 2.40$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$ получаем $\bar{C}_A/C_{A_0} = 0.2998$, или $x_A = 0.700$.

1. Рассмотрим систему реактор идеального смешения + реактор идеального вытеснения.

Характеристическое уравнение, полученное из материального баланса, для реактора идеального смешения:

$$\tau_{\text{см}} = \frac{C_{A_0} x_{A_1}}{kC_{A_0}^{0.5} (1 - x_{A_1})^{0.5}} \quad (5)$$

где x_{A_1} — степень превращения вещества А, достигнутая в реакторе идеального смешения.

При $\tau_{\text{см}} = 480$ с, $k = 1.4 \cdot 10^{-3}$ и $C_{A_0} = 2.40$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$ имеем:

$$x_{A_1}^2 + 0.1882x_{A_1} - 0.1882 = 0; \quad x_{A_1} = 0.432$$

Характеристическое уравнение для реактора идеального вытеснения:

$$\begin{aligned} \tau_{\text{выт}} &= C_{A_0} \int_{x_{A_1}}^{x_{A_2}} \frac{dx_A}{-r_A} = C_{A_0} \int_{x_{A_1}}^{x_{A_2}} \frac{dx_A}{kC_{A_0}^{0.5} (1 - x_A)^{0.5}} = \\ &= 2C_{A_0}^{0.5} k^{-1} (\sqrt{1 - x_{A_1}} - \sqrt{1 - x_{A_2}}) \quad (6) \end{aligned}$$

При $\tau_{\text{выт}} = 620$ с, $k = 1.4 \cdot 10^{-3}$, $C_{A_0} = 2.40$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$ и $x_{A_1} = 0.432$ получаем $x_{A_2} = 0.776$.

2. Рассмотрим систему реактор идеального вытеснения + реактор идеального смешения.

Используя уравнение (6) с пределами интегрирования $x_A = 0$ и x_{A_1}

$$\tau_{\text{выт}} = 2C_{A_0}^{0.5} k^{-1} (1 - \sqrt{1 - x_{A_1}})$$

находим при $\tau_{\text{выт}} = 620$ с, $k = 1.4 \cdot 10^{-3}$ и $C_{A_0} = 2.40$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$ степень превращения, которая достигается в реакторе идеального вытеснения: $x_{A_1} = 0.482$.

Запишем характеристическое уравнение (5) в виде

$$\tau_{\text{см}} = \frac{C_{A_0} (x_{A_2} - x_{A_1})}{kC_{A_0}^{0.5} (1 - x_{A_2})^{0.5}}$$

и отсюда определяем степень превращения x_{A_2} в рассматриваемой системе реакторов. При $\tau_{\text{см}} = 480$ с, $k = 1.4 \cdot 10^{-3}$, $C_{A_0} = 2.40$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$ и $x_{A_1} = 0.482$ имеем $x_{A_2} = 0.714$.

Из полученных значений x_A для рассматриваемых случаев (0.700; 0.776; 0.714) следует что найденная степень превращения

с использованием функции распределения меньше, чем аналогичные величины, рассчитанные на основании уравнений материальных балансов. Это объясняется тем, что скорость процесса не является линейной функцией концентрации вещества, поэтому расчет средней концентрации с использованием уравнения (1) позволяет определить лишь нижнюю возможную границу по степени превращения.

Пример 4-9. На основании опытов с трассером, проведенных для реального реактора, получены следующие данные:

τ_n , с	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
C_n , усл. ед.	4	6	22	100	121	124	115	110	89	61	52
τ_n , с	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	
C_n , усл. ед.	45	39	34	29	25	21	18	15	13	10,5	
τ_n , с	44	46	48	50	52	54	56	58	60	62	
C_n , усл. ед.	8,5	7	6	5	4	3,5	2,5	1,5	1,0	0	

При проведении необратимой реакции первого порядка без изменения плотности реакционной смеси в реакторе идеального вытеснения и той же скорости подачи, что и в случае опытов с трассером, степень превращения составляет $x_A = 0,728$ (объем реактора идеального вытеснения равен объему реального реактора).

Рассчитать степень превращения: 1) по экспериментальным данным с трассером; 2) для диффузионной модели; 3) для модели последовательно соединенных реакторов идеального смешения.

Решение. 1. Для расчета степени превращения по экспериментальным данным с трассером используем следующее уравнение:

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} C_A E(\tau) d\tau \quad (1)$$

где $\bar{C}_A$ — средняя концентрация непревращенного в продукт реагента на выходе из аппарата.

Выражая в уравнении (1) концентрации через степень превращения и учитывая, что в реакторе протекает необратимая реакция первого порядка без изменения плотности реакционной смеси, получаем:

$$x_A = 1 - \sum e^{-k\tau} E(\tau) \Delta\tau \quad (2)$$

где $E(\tau) = \frac{C_n}{\sum C_n \Delta\tau}$

Чтобы определить константу скорости реакции k , используем характеристическое уравнение для реактора идеального вытеснения:

$$x_A = 1 - \exp(-k\tau)$$

или

$$k = -\frac{1}{\tau} \ln(1 - x_A) \quad (3)$$

Так как скорости подачи в реактор идеального вытеснения и при проведении опытов с трассером одинаковы, то

$$\bar{\tau} = \frac{\sum \tau_n E(\tau)}{\sum E(\tau)} \quad (4)$$

Для расчета степени превращения по уравнению (2) составляем табл. 4-4.

ТАБЛИЦА 4-4

τ_n	C_n	$E(\tau) \cdot 10^2$	$\tau_n E(\tau) \cdot 10^2$	$\tau_n^2 E(\tau) \cdot 10^2$	$e^{-k\tau}$	$e^{-k\tau} E(\tau) \cdot 10^3$
2	4	0,183	0,37	0,7	0,8710	1,595
4	6	0,275	1,10	4,4	0,7586	2,083
6	22	1,007	6,04	36,2	0,6592	6,638
8	100	4,580	36,64	293,1	0,5741	26,294
10	121	5,538	55,38	553,8	0,5000	27,690
12	124	5,675	68,10	817,2	0,4353	24,703
14	115	5,263	73,68	1031,6	0,3789	19,942
16	110	5,034	80,54	1288,7	0,3299	16,607
18	89	4,073	73,31	1319,6	0,2872	11,698
20	61	2,792	55,84	1116,8	0,2500	6,980
22	52	2,380	52,36	1151,9	0,2177	5,181
24	45	2,059	49,42	1186,0	0,1895	3,902
26	39	1,785	46,41	1206,7	0,1650	2,945
28	34	1,556	43,57	1219,9	0,1436	2,234
30	29	1,327	39,81	1194,3	0,1250	1,669
32	25	1,144	36,61	1171,5	0,1088	1,245
34	21	0,961	32,67	1110,9	0,09475	0,910
36	18	0,824	29,66	1067,9	0,08249	0,680
38	15	0,686	26,10	991,2	0,07181	0,493
40	13	0,595	23,80	952,0	0,06252	0,372
42	10,5	0,481	20,20	848,5	0,05443	0,262
44	8,5	0,389	17,12	753,0	0,04739	0,184
46	7	0,320	14,72	677,1	0,04121	0,132
48	6	0,275	13,20	633,6	0,03591	0,099
50	5	0,229	11,45	572,5	0,03112	0,071
52	4	0,183	9,52	495,0	0,02721	0,050
54	3,5	0,160	8,64	466,6	0,02371	0,038
56	2,5	0,114	6,41	358,8	0,02061	0,024
58	1,5	0,069	3,97	230,8	0,01795	0,012
60	1,0	0,046	2,75	165,0	0,01563	0,007

По данным, приведенным в табл. 4-4, определяем:

$$\sum C_n \Delta\tau = 2185; \quad \sum E(\tau) = 0,500$$

$$\sum \tau_n E(\tau)_{cp} = 9,3946; \quad \sum \tau_n^2 E(\tau)_{cp} = 229,179$$

Из уравнения (4) имеем:

$$\bar{\tau} = 9,3946/0,500 = 18,8 \text{ с}$$

По уравнению (3) получаем:

$$k = -\frac{1}{18,8} \ln(1 - 0,728) = 6,93 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$$

Тогда рассчитываем значения $e^{k\tau}$ и $e^{-k\tau}E(\tau) \cdot 10^3$ и находим:

$$\sum e^{-k\tau}E(\tau)_{\text{ср}} = 0,165$$

По уравнению (2) вычисляем степень превращения для реального реактора:

$$x_A = 1 - 0,165 \cdot 2 = 0,67$$

2. Для нахождения степени превращения для диффузионной модели определяем дисперсию распределения σ^2 :

$$\sigma^2 = \sigma_{\tau}^2 / \bar{\tau}^2$$

где

$$\sigma_{\tau}^2 = \frac{\sum \tau^2 E(\tau)}{\sum E(\tau)} - \bar{\tau}^2$$

Используя данные, приведенные в табл. 4, получаем:

$$\sigma_{\tau}^2 = \frac{229,179}{0,500} - 18,8^2 = 105,33$$

Следовательно

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_{\tau}^2}{\bar{\tau}^2} = \frac{105,33}{18,8^2} = 0,298$$

Считая, что данный реактор является «закрытой системой», используем известное описание потока для диффузионной модели:

$$\sigma^2 = 2 \frac{D'_L}{wL} - 2 \left(\frac{D'_L}{wL} \right)^2 \left(1 - e^{-\frac{wL}{D'_L}} \right)$$

При $\sigma^2 = 0,298$ параметр $\frac{D'_L}{wL} = 0,182$.

Для нахождения степени превращения в реакциях первого порядка с учетом влияния эффективной продольной диффузии используем аналитическое решение:

$$1 - x_A = \frac{4\alpha \exp\left(\frac{1}{2} \frac{wL}{D'_L}\right)}{(1 + \alpha)^2 \exp\left(\frac{\alpha}{2} \frac{wL}{D'_L}\right) - (1 - \alpha)^2 \exp\left(-\frac{\alpha}{2} \frac{wL}{D'_L}\right)} \quad (5)$$

где $\alpha = \sqrt{1 + 4k\bar{\tau}\left(\frac{D'_L}{wL}\right)}$.

При $\frac{D'_L}{wL} = 0,182$ и $\alpha = \sqrt{1 + 4 \cdot 0,0693 \cdot 18,8 \cdot 0,182} = 1,396$ из уравнения (5) получаем: $x_A = 0,672$.

3. Для модели последовательно соединенных реакторов идеального смешения зависимость между числом аппаратов j и дисперсией распределения σ^2 выражается следующим соотношением:

$$\sigma^2 = 1/j$$

Число последовательно соединенных реакторов идеального смешения:

$$j = \frac{1}{0,298} = 3,36$$

Дальнейший расчет ведем для $j = 3$ и 4.

Характеристическое уравнение для цепочки одинаковых по объему реакторов идеального смешения:

$$\frac{C_0}{C_j} = (1 + k\tau_1)^j \quad (6)$$

где $\tau_1 = \tau/j$ — время пребывания в одном аппарате. Тогда при $j = 3$

$$\tau_1 = \frac{18,8}{3} = 6,267 \text{ с}$$

Из уравнения (6) находим:

$$\frac{C_{j=3}}{C_0} = \frac{1}{(1 + 0,0693 \cdot 6,267)^3} = 0,339$$

Таким образом, при $j = 3$ получаем:

$$x_A = 1 - \frac{C_{j=3}}{C_0} = 1 - 0,339 = 0,661$$

При $j = 4$

$$\tau_1 = \frac{18,8}{4} = 4,70 \text{ с}$$

Используя уравнение (6), имеем:

$$\frac{C_{j=4}}{C_0} = \frac{1}{(1 + k\tau_1)^4} = \frac{1}{(1 + 0,0693 \cdot 4,70)^4} = 0,324$$

Степень превращения при $j = 4$:

$$x_A = 1 - 0,324 = 0,676$$

Пример 4-10. На основании опытов с трассером, проведенных для реального реактора, получены следующие данные:

$\tau_{\text{н}} \cdot 10^{-2}, \text{ с}$	0	1	3	5	7	9	11	13
$C_{\text{н}} \cdot 10^2, \text{ усл. ед.}$	6	593	505	446	387	312	267	224
$\tau_{\text{н}} \cdot 10^{-2}, \text{ с}$	15	17	19	21	23	25	27	29
$C_{\text{н}} \cdot 10^2, \text{ усл. ед.}$	184	148	115	88	69	59	51	44
$\tau_{\text{н}} \cdot 10^{-2}, \text{ с}$	31	33	35	37	39	41	43	45
$C_{\text{н}} \cdot 10^2, \text{ усл. ед.}$	38	33	27	23	20	17	15	13

Для обратимой реакции $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} B$ (где $k_1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), которая проводится в реальном реакторе объемом $V = 0,490 \text{ м}^3$ при скорости подачи $v_0 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ (та же скорость подачи использовалась и в опытах с трассером), определить степень превращения:

- 1) по экспериментальным данным с трассером;
- 2) для модели реактор идеального смешения + «мертвая зона» («мертвый объем» рассчитать на основании опыта с трассером);
- 3) для модели реактор идеального смешения + байпас, если скорость подачи в линию байпаса составляет 4% от общей скорости;

4) для той же модели, если скорость подачи в линию байпаса составляет 8% от общей скорости.

Считать, что начальная концентрация продукта равна нулю.

Решение. 1. Для расчета степени превращения в реальном реакторе по экспериментально найденным значениям функции распределения $E(\tau)$ из опытов с трассером используем уравнение:

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} C_A E(\tau) d\tau = \sum C_A E(\tau) \Delta\tau \quad (1)$$

Для обратимой реакции, при которой скорость накопления продукта является линейной функцией концентрации, характеристическое уравнение имеет вид:

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = 1 - x_A^* + x_A^* e^{-(k_1 + k'_1)\tau} \quad (2)$$

Тогда уравнение (1) можно представить следующим образом:

$$x_A = 1 - \left[(1 - x_A^*) \sum E(\tau) \Delta\tau + \sum e^{-(k_1 + k'_1)\tau} E(\tau) \Delta\tau \right] \quad (3)$$

где

$$x_A^* = \frac{K_C}{K_C + 1}; \quad K_C = \frac{k_1}{k'_1} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-3}} = 10$$

Для нахождения степени превращения по уравнению (3) составляем табл. 4-5.

Используя данные, приведенные в табл. 4-5, находим:

$$\sum C_n = 36,78; \quad \sum \tau_n C_n = 3750$$

Тогда

$$\bar{\tau} = \frac{\sum \tau_n C_n}{\sum C_n} = \frac{3750}{36,78} = 102$$

$$\sum E(\tau)_{cp} \Delta\tau = 0,9943$$

$$\sum e^{-(k_1 + k'_1)\tau} E(\tau)_{cp} \Delta\tau = 0,2658; \quad x_A^* = \frac{10}{10 + 1} = 0,909$$

Определяем степень превращения по уравнению (3):

$$x_A = 1 - [(1 - 0,909) 0,9943 + 0,2658] = 0,644$$

ТАБЛИЦА 4-5

$\tau_n \cdot 10^{-2}$	$C_n \cdot 10^2$	$\tau_n C_n$	$E(\tau) \cdot 10^2$	$e^{-(k_1 + k'_1)\tau}$	$E(\tau) e^{-(k_1 + k'_1)\tau} \cdot 10^4$
1	593	593	8,352	0,8026	670,33
3	505	1515	7,113	0,5171	367,81
5	446	2230	6,282	0,3332	209,32
7	387	2709	5,451	0,2146	116,98
9	312	2808	4,394	0,1382	60,72
11	267	2937	3,761	0,0891	33,50
13	224	2912	3,155	0,0574	18,10
15	184	2760	2,592	0,0370	9,58
17	148	2516	2,085	0,0238	4,96
19	115	2185	1,619	0,0153	2,48
21	88	1848	1,239	0,0099	1,22
23	69	1587	0,972	0,0063	0,62
25	59	1475	0,831	0,0041	0,34
27	51	1377	0,718	0,0026	0,19
29	44	1276	0,620	0,0017	0,11
31	38	1178	0,535	0,0011	0,06
33	33	1089	0,465	0,0007	0,03
35	27	945	0,380	0,0005	0,02
37	23	851	0,324	0,0003	0,01
39	20	780	0,282	0,0002	0
41	17	697	0,239		
43	15	645	0,213		
45	13	585	0,183		

2. Рассчитаем степень превращения для модели, представленной на рис. 4-5.

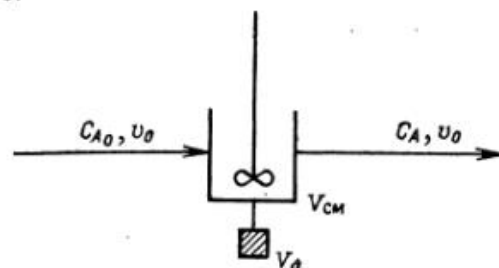


Рис. 4-5 (к примеру 4-10).

Время пребывания находим из соотношения:

$$\tau = \bar{\tau}_{mod} = \frac{V}{v_0} = \frac{0,490}{4,5 \cdot 10^{-3}} = 109 \text{ с}$$

Тогда

$$\Theta_E = \frac{\bar{\tau}_E}{\bar{\tau}_{mod}} = \frac{102}{109} = 0,9367$$

где $\bar{\tau}_E = \bar{\tau}$.

Отклонение величины Θ_E от единицы пропорционально доле объема

$$\frac{V_d}{V} = 1 - \Theta_E = 1 - 0,9367 = 0,0648$$

Таким образом, «мертвая зона» занимает 6,43% от общего объема реактора.

Составляем уравнение материального баланса для модели:

$$C_A v_0 = C_A v_0 + k_1 C_A V_{\text{см}} - k_1' C_B V_{\text{см}}$$

Заменяя концентрации степенью превращения, получаем:

$$x_A = 1 - \frac{1 + k_1' \tau_1}{1 + k_1 \tau_1 + k_1' \tau_1} \quad (4)$$

где

$$\tau_1 = \frac{V_{\text{см}}}{v_0} = \frac{V - V_d}{v_0} = \frac{0,9367 \cdot 0,490}{4,5 \cdot 10^{-3}} = 102 \text{ с}$$

Таким образом

$$x_A = 1 - \frac{1 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot 102}{1 + 2 \cdot 10^{-2} \cdot 102 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot 102} = 0,629$$

3. Рассчитываем степень превращения для модели, представленной на рис. 4-6.

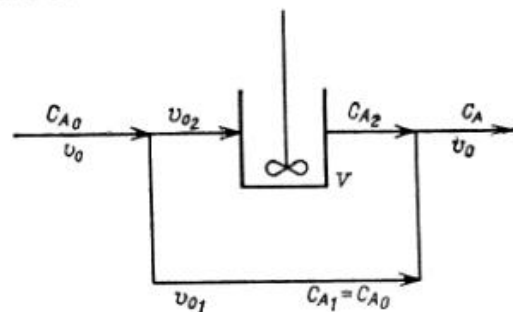


Рис. 4-6 (к примеру 4-10).

Составляем уравнение материального баланса для модели:

$$C_A v_0 = C_{A1} v_{01} + C_{A2} v_{02} = C_{A0} v_{01} + C_{A2} v_{02} \quad (5)$$

Разделив уравнение (5) на $C_{A0} v_0$, получим:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \alpha + \frac{C_{A2}}{C_{A0}} (1 - \alpha) \quad (6)$$

где $\alpha = v_{01}/v_0 = 0,04$ — доля байпаса.

Поскольку $C_A/C_{A0} = 1 - x_A$, уравнение (6) можно записать следующим образом:

$$x_A = 0,96 \left(1 - \frac{C_{A2}}{C_{A0}} \right) = 0,96 x_{A2} \quad (7)$$

где x_{A2} определяется по уравнению (4) при τ_2 , равном

$$\tau_2 = \frac{V}{v_{02}} = \frac{V v_0}{v_{02} v_0} = \tau \frac{v_0}{v_{02}} = \frac{\tau}{1 - \alpha} = \frac{109}{1 - 0,04} = 113,5 \text{ с}$$

Следовательно

$$x_{A2} = 1 - \frac{1 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot 113,5}{1 + 2 \cdot 10^{-2} \cdot 113,5 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot 113,5} = 0,649$$

Определяем степень превращения для модели по уравнению (7):

$$x_A = 0,96 \cdot 0,649 = 0,623$$

4. Расчет ведется как и в предыдущем случае при $\alpha = 0,08$:

$$\tau_2 = \frac{\tau}{1 - \alpha} = \frac{109}{1 - 0,08} = 118,5 \text{ с}$$

$$x_{A2} = 1 - \frac{1 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot 118,5}{1 + 2 \cdot 10^{-2} \cdot 118,5 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot 118,5} = 0,6571$$

По уравнению (7) находим:

$$x_A = (1 - \alpha) x_{A2} = 0,92 \cdot 0,6571 = 0,605$$

Пример 4-11. При проведении обратимой реакции $A \xrightleftharpoons[k_1']{k_1} B + S$

($k_1 = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $k_1' = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$) концентрации веществ В и S в начальный момент времени (C_B и C_S) равны нулю.

Данные опытов с трассером для реального реактора:

$\tau_{\text{н}}, \text{ с}$	30	32	34	36	38	40	42	44
$F(\theta)$	0	0,04	0,10	0,18	0,29	0,51	0,57	0,62
$\tau_{\text{н}}, \text{ с}$	46	48	50	52	54	56	58	60
$F(\theta)$	0,66	0,70	0,74	0,77	0,80	0,83	0,86	0,89
$\tau_{\text{н}}, \text{ с}$	62	64	66	68	70	72	74	76
$F(\theta)$	0,91	0,93	0,95	0,97	0,98	0,985	0,987	0,990

Определить:

1) степень превращения вещества А в данной реакции, если скорость подачи такая же, как и в опытах с трассером;

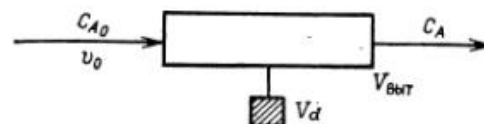


Рис. 4-7 (к примеру 4-11).

2) соотношение V_d/V для модели реактор вытеснения + «мертвая зона» (рис. 4-7);

3) степень превращения вещества А для указанной выше модели, если плотность реакционной системы увеличивается на 10% при $x_A = 1$ (скорость подачи оставить прежнюю),

Решение. 1. Среднюю концентрацию с использованием функций распределения E и F можно представить следующей зависимостью:

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} C_A E(\tau) d\tau = \sum C_A E(\tau) \Delta\tau = \sum C_A \Delta F(\Theta) \quad (1)$$

Выражение для концентрации C_A выводится из характеристического уравнения обратимой реакции и имеет следующий вид:

$$C_A = C_{A_0} [1 - x_A^* (1 - e^{-(k_1 + k_1')\tau})] \quad (2)$$

Подставив уравнение (2) в зависимость (1), получаем:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}} = \sum [1 - x_A^* (1 - e^{-(k_1 + k_1')\tau})] \Delta F(\Theta) \quad (3)$$

Для определения степени превращения по уравнению (3) составляем табл. 4-6, используя данные, полученные в опытах с трассером.

ТАБЛИЦА 4-6

$\tau_{иср}$	$\Delta F(\Theta)$	$e^{-(k_1 + k_1')\tau}$	$\gamma \Delta F(\Theta) \cdot 10^2$	$10 \sum \gamma \Delta F(\Theta)$
31	0,040	0,3595	1,8260	0,183
33	0,060	0,3366	2,6226	0,445
35	0,080	0,3151	3,3512	0,780
37	0,110	0,2950	4,4198	1,222
39	0,220	0,2761	8,4876	2,071
41	0,060	0,2585	2,2248	2,293
43	0,050	0,2420	1,7840	2,472
45	0,040	0,2265	1,3748	2,609
47	0,040	0,2120	1,3256	2,742
49	0,040	0,1985	1,2796	2,870
51	0,030	0,1858	0,9276	2,962
53	0,030	0,1740	0,8973	3,052
55	0,030	0,1628	0,8688	3,139
57	0,030	0,1525	0,8427	3,223
59	0,030	0,1427	0,8178	3,305
61	0,020	0,1336	0,5298	3,358
63	0,020	0,1252	0,5154	3,410
65	0,020	0,1170	0,5016	3,460
67	0,020	0,1096	0,4890	3,509
69	0,010	0,1026	0,2386	3,532
71	0,005	0,0960	0,1165	3,544
73	0,002	0,0899	0,0456	3,549
75	0,003	0,0841	0,0669	3,555

Находим равновесную степень превращения x_A^* :

$$K_C = \frac{k_1}{k_1'} = \frac{2,8 \cdot 10^{-2}}{0,5 \cdot 10^{-2}} = 5,6$$

$$x_A^* = \frac{K_C}{K_C + 1} = \frac{5,6}{5,6 + 1} = 0,848$$

Введем обозначение

$$\gamma = 1 - x_A^* (1 - e^{-(k_1 + k_1')\tau})$$

Тогда, используя данные, приведенные в табл. 4-6, находим:

$$x_A = 1 - \frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}} = 1 - 0,356 = 0,644$$

Поскольку скорости подачи исходного раствора в опытах с трассером и при проведении реакции одинаковы, то справедливо равенство

$$\bar{\tau} = \bar{\tau}_I = \bar{\tau}_E \quad (4)$$

Время пребывания в опытах с трассером $\bar{\tau}_I$ определяем из графика $F = f(\tau_{иср})$ — см. рис. 4-8. При условии равенства площадей I и II находим: $\bar{\tau}_I = 44,5$ с. Из равенства (4) получаем: $\bar{\tau} = 44,5$ с.

2. Для модели, приведенной на рис. 4-7, определяем $\alpha = V_d/V$.

По уравнению (2) рассчитываем $\tau_{выт}$:

$$\tau_{выт} = -\frac{1}{k_1 + k_1'} \ln \left(1 - \frac{x_A}{x_A^*} \right) =$$

$$= \frac{-1}{2,8 \cdot 10^{-2} + 0,5 \cdot 10^{-2}} \ln \left(1 - \frac{0,644}{0,848} \right) = 43,1 \text{ с}$$

Следовательно

$$\alpha = \frac{V_d}{V} = \frac{(V - V_{выт}) v_0}{V v_0} =$$

$$= 1 - \frac{\tau_{выт}}{\bar{\tau}} = 1 - \frac{43,1}{44,5} = 0,0315$$

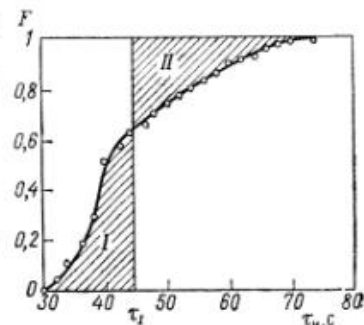


Рис. 4-8 (к примеру 4-11). Кривая отклика в опытах с трассером.

Таким образом, «мертвая зона» занимает 3,15% от общего объема реактора.

3. Характеристическое уравнение для обратимой реакции, протекающей с изменением плотности реакционной смеси в реакторе вытеснения, будет иметь вид:

$$\tau_{выт}' = \frac{V}{v_0} = \int_0^{x_A} \frac{(1 + e_A x_A) dx_A}{k_1 (1 - x_A) - k_1' x_A} =$$

$$= -\frac{(k_1 + k_1') + e_A k_1}{(k_1 + k_1')^2} \ln \left[1 - \frac{k_1 + k_1'}{k_1} x_A \right] - \frac{e_A x_A}{k_1 + k_1'} \quad (5)$$

Определяем e_A :

$$e_A = \frac{\rho_{x=0} - \rho_{x=1}}{\rho_{x=1}} = \frac{1 - (\rho_{x=1}/\rho_{x=0})}{\rho_{x=1}/\rho_{x=0}} = \frac{1 - 1,10}{1,10} = -0,091$$

Подставив в уравнение (5) $\tau_{\text{вмт}} = \tau_{\text{вмт}} = 43,1$ с; $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$; $k_1' = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$; $\varepsilon_A = -0,091$, получаем:

$$1 = 0,0641x_A - 0,6487 \ln(1 - 1,1786x_A); \quad x_A = 0,655$$

Пример 4-12. Определить форму кривых и дать выражение функций распределения $E(\theta)$ и $I(\theta)$ для модели, представленной на рис. 4-9.

Решение. Для нахождения зависимости $E = f(\theta)$ используем формулу:

$$E(\tau) = \int_0^{\tau} E_1(\tau_1) \cdot E_2(\tau - \tau_1) d\tau_1 \quad (1)$$

где $E_1(\tau_1)$ — функция распределения для реактора идеального вытеснения; $E_2(\tau - \tau_1)$ — функция распределения для реактора идеального смешения.

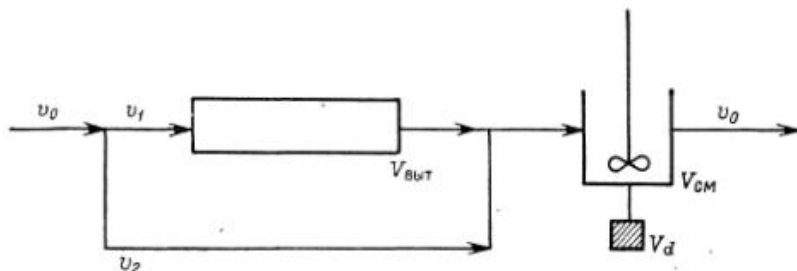


Рис. 4-9 (к примеру 4-12).

Тогда функцию $E_1(\tau_1)$ с использованием функции Дирака можно представить в виде:

$$E_1(\tau_1) = \delta(\tau_1 - \bar{\tau}_1) \quad (2)$$

(при $\tau_1 = \bar{\tau}_1 = V_{\text{вмт}}/v_1$)

Функция $E_2(\tau - \tau_1)$ для реактора идеального смешения:

$$E_2(\tau - \tau_1) = \frac{v_0}{V_{\text{см}}} e^{-\frac{v_0}{V_{\text{см}}}(\tau - \tau_1)} \quad (3)$$

С учетом уравнений (2) и (3) формула (1) принимает следующий вид:

$$E(\tau) = \int_0^{\tau} \delta(\tau_1 - \bar{\tau}_1) \frac{v_0}{V_{\text{см}}} e^{-\frac{v_0}{V_{\text{см}}}(\tau - \tau_1)} d\tau_1 = \frac{v_0}{V_{\text{см}}} e^{-\frac{v_0}{V_{\text{см}}}(\tau - \bar{\tau}_1)} \quad (4)$$

(при $\tau_1 = \bar{\tau}_1 = V_{\text{вмт}}/v_1$)

Так как

$$E(\theta) = \bar{\tau} E(\tau) \quad (4)$$

$$\bar{\tau} = \bar{\tau}_1 + \bar{\tau}_2 = \frac{V}{v_0}; \quad \tau = \frac{V}{v_0} \theta$$

о после преобразования уравнения (4) имеем:

$$E(\theta) = \bar{\tau} E(\tau) = \frac{V}{v_0} \frac{v_0}{V_{\text{см}}} \exp\left[-\frac{v_0 V}{V_{\text{см}} v_1} \left(\theta - \frac{V_{\text{вмт}} v_0}{v_1 V}\right)\right] = \frac{V}{V_{\text{см}}} \exp\left[-\frac{V}{V_{\text{см}}} \left(\theta - \frac{V_{\text{вмт}} v_0}{v_1 V}\right)\right] \quad (5)$$

Зависимость $E = f(\theta)$ приведена на рис. 4-10.

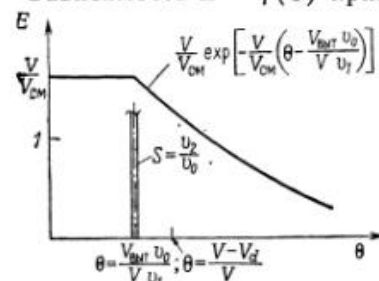


Рис. 4-10 (к примеру 4-12).

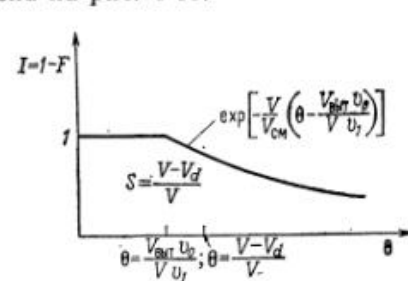


Рис. 4-11 (к примеру 4-12).

Для нахождения зависимости $I = f(\theta)$ воспользуемся соотношением между $I(\theta)$ и $E(\theta)$:

$$1 - I(\theta) = F(\theta) = \int_0^{\theta} E(\theta) d\theta \quad (6)$$

Подставив в уравнение (6) выражение (5) получим:

$$F(\theta) = \int_0^{\theta} \frac{V}{V_{\text{см}}} \exp\left[-\frac{V}{V_{\text{см}}} \left(\theta - \frac{V_{\text{вмт}} v_0}{v_1 V}\right)\right] d\theta = 1 - \exp\left[-\frac{V}{V_{\text{см}}} \left(\theta - \frac{V_{\text{вмт}} v_0}{v_1 V}\right)\right]$$

Тогда

$$I(\theta) = \exp\left[-\frac{V}{V_{\text{см}}} \left(\theta - \frac{V_{\text{вмт}} v_0}{v_1 V}\right)\right]$$

Зависимость $I(\theta) = f(\theta)$ представлена на рис. 4.11.

Пример 4-13. Проводится необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow \text{продукты}$. Начальные концентрации веществ равны $C_{A_0} = C_{B_0} = 0,021 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, константа скорости реакции $k = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ (кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Продукты реакции в исходной смеси отсутствуют. Используется реальный реактор, для которого при одной и той же скорости подачи опыты с трассером дали следующие результаты:

θ	0,410	0,490	0,570	0,650	0,730	0,810	0,890
$E(\theta)$	0	0,042	0,056	0,081	0,118	0,217	1,086
θ	0,970	1,050	1,130	1,210	1,290	1,370	1,450
$E(\theta)$	4,526	4,258	0,756	0,304	0,236	0,174	0,121
θ	1,530	1,610	1,690	1,710	1,850	1,930	2,010
$E(\theta)$	0,083	0,059	0,037	0,024	0,012	0,008	0

Среднее время пребывания при проведении опытов с трассером $\bar{\tau} = 920$ с.

Определить степень превращения, используя данные опытов с трассером, по формуле:

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} C_A E(\tau) d\tau \quad (1)$$

Является ли данный реактор «закрытой системой»? Будет ли действительная степень превращения отличаться от величины, рассчитанной по формуле?

Решение. Для определения средней концентрации воспользуемся формулой (1). Для реакции второго порядка при равенстве исходных концентраций $C_{A_0} = C_{B_0}$ характеристическое уравнение будет иметь вид:

$$C_A = \frac{C_{A_0}}{1 + kC_{A_0}\tau} \quad (2)$$

Функцию распределения $E(\tau)$ находим из выражения:

$$E(\tau) = \frac{E(\theta)}{\bar{\tau}} \quad (3)$$

Текущее время пребывания определяем из соотношения: $\tau = \bar{\tau}(\theta)$. Тогда с учетом уравнений (2) и (3) составляем табл. 4-7 для нахождения степени превращения по уравнению:

$$1 - x_A = \frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}} = \sum \frac{1}{1 + kC_{A_0}\tau} E(\tau)_{\text{ср}} \Delta\tau$$

ТАБЛИЦА 4-7

θ	$E(\theta)$	$\tau, \text{с}$	$E(\tau) \cdot 10^3$	$\frac{E(\tau)}{1 + kC_{A_0}\tau} \cdot 10^3$	$10^3 \sum \frac{E(\tau)}{1 + kC_{A_0}\tau}$
0,49	0,042	450,8	0,0456	0,0338	0,034
0,57	0,056	524,4	0,0609	0,0432	0,077
0,65	0,081	598,0	0,0880	0,0601	0,137
0,73	0,118	671,6	0,1283	0,0843	0,221
0,81	0,217	745,2	0,2359	0,1494	0,371
0,89	1,086	818,8	1,1804	0,7215	1,092
0,97	4,526	892,4	4,9196	2,9053	3,998
1,05	4,258	966,0	4,6283	2,6437	6,641
1,13	0,756	1039,6	0,8217	0,4545	7,096
1,21	0,304	1113,2	0,3304	0,1772	7,273
1,29	0,236	1186,8	0,2565	0,1334	7,406
1,37	0,174	1260,4	0,1891	0,0956	7,502
1,45	0,121	1334,0	0,1315	0,0645	7,566
1,53	0,083	1407,6	0,0902	0,0431	7,610
1,61	0,059	1481,2	0,0641	0,0298	7,639
1,69	0,037	1554,8	0,0402	0,0182	7,658
1,77	0,024	1628,4	0,0261	0,0115	7,669
1,85	0,012	1702,0	0,0130	0,0056	7,675
1,93	0,008	1775,6	0,0087	0,0037	7,678

По данным табл. 4-7 определяем степень превращения:

$$x_A = 1 - \Delta\tau \sum \frac{E(\tau)_{\text{ср}}}{1 + kC_{A_0}\tau} = 1 - 73,6 \cdot 7,678 \cdot 10^{-3} = 0,435$$

Если данный реальный реактор является «закрытой системой», то должно выполняться равенство:

$$\theta_E = \bar{\tau}/\bar{\tau} = 1 \quad (4)$$

Кроме того, среднее время пребывания может быть описано уравнением:

$$\theta_E = \sum \theta E(\theta) \Delta\theta \quad (5)$$

Подставляя данные опытов с трассером в уравнение (5), получаем:

$$\sum \theta E(\theta) \Delta\theta = 1$$

Следовательно данный аппарат является «закрытой» системой.

Поскольку при выводе уравнения (1) допускалось отсутствие взаимного смещения элементов объема и, таким образом, концентрация реагентов в каждый момент времени принималась максимальной, то величина степени превращения, рассчитанная для нелинейных процессов по уравнению (1), будет соответствовать либо нижней, либо верхней границе степени превращения (в зависимости от порядка реакции). Для необратимой реакции второго порядка рассчитанная по уравнению (1) степень превращения будет соответствовать возможной верхней границе указанной величины. Поэтому действительная степень превращения меньше $x_A = 0,435$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

4-1. На основании опытов с трассером, проведенных для реального реактора, получены следующие данные:

$\tau_{\text{н}}, \text{с}$	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26
$C_{\text{н}}, \text{усл. ед.}$	0	1	3	5	7	21	65	87	120	148	154	159	150
$\tau_{\text{н}}, \text{с}$	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52
$C_{\text{н}}, \text{усл. ед.}$	131	100	82	47	22	16	11	8	5	3	2	1	0

Если проводить необратимую реакцию первого порядка (без изменения плотности реакционной системы) в реакторе идеального вытеснения того же объема и при той же скорости, что и в случае реального реактора, то степень превращения будет равна $x_A = 0,93$.

Определить степень превращения: 1) по экспериментальным данным с трассером; 2) для диффузионной модели; 3) для модели последовательно соединенных реакторов идеального смешения. Найти число реакторов идеального смешения, если справедлива диффузионная модель.

4-2. На основании опытов с трассером, проведенных для реального реактора, получены следующие данные:

$\tau_{\text{н}}, \text{с}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$C_{\text{н}}, \text{усл. ед.}$	1	2	3	4	6	8	11	16	25	89	87	59
$\tau_{\text{н}}, \text{с}$	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
$C_{\text{н}}, \text{усл. ед.}$	38	20	12	9	7	5	4	3	2	1	0	

Необратимая реакция первого порядка, протекающая без изменения плотности реакционной смеси, проводится в реальном реакторе. Константа скорости реакции равна $k = 2,32 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Определить степень превращения: 1) по данным опытов с трассером; 2) для диффузионной модели; 3) для модели каскада реакторов идеального смешения; 4) для диффузионной модели, если скорость подачи увеличить в полтора раза.

4-3. На основании опытов с трассером, проведенных для реального реактора, получены следующие данные:

$\tau_{\text{н}}, \text{с}$	12	14	16	18	20	21	22	23	24	25
$C_{\text{н}}, \text{усл. ед.}$	1	3	5	7	21	32	49	62	77	87

$\tau_{\text{н}}, \text{с}$	26	27	28	29	30	32	34	36	38
$C_{\text{н}}, \text{усл. ед.}$	79	51	32	17	12	8	5	3	1

Считая, что реактор удовлетворительно описывается моделью каскада реакторов идеального смешения, определить степень превращения для модели при той же скорости подачи, что и в опытах с трассером, а также при скорости в два раза меньшей, если реакция протекает без изменения плотности реакционной смеси, необратима и имеет первый порядок. Константа скорости реакции равна $k = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Построить график $E = f(\Theta)$.

4-4. На основании опытов с трассером, проведенных для реального реактора, получены следующие данные:

$\tau_{\text{н}} \cdot 10^{-1}, \text{с}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$C_{\text{н}}, \text{усл. ед.}$	60	62	64	42	32	27	21	18	15	13	11,5	10	8,5

$\tau_{\text{н}} \cdot 10^{-1}, \text{с}$	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$C_{\text{н}}, \text{усл. ед.}$	7	6	5	4	3,5	3	2,5	2	1,5	1	0,5	0

Для необратимой реакции первого порядка ($k = 1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$), протекающей без изменения плотности реакционной смеси, рассчитать степень превращения (при той же скорости подачи, что и в опытах с трассером) и сравнить со степенью превращения, которая получится для модели реактора идеального смешения с байпасом при следующих условиях: 1) скорость подачи в линию байпаса составляет 11% от общей скорости; 2) скорость подачи в линию байпаса составляет 6% от общей скорости.

Какая из двух моделей лучше описывает реальный реактор?

4-5. На основании опытов с трассером, проведенных для реального реактора, получены следующие данные:

$\tau_{\text{н}}, \text{с}$	11	13	15	17	19	21	23	25	27	29	31	33	35	37	39
$C_{\text{н}}, \text{усл. ед.}$	1	9	21	43	57	54	44	27	18	15	14	15	18	24	27

$\tau_{\text{н}}, \text{с}$	41	43	45	47	49	51	53	55	57	59	61	63	65	67
$C_{\text{н}}, \text{усл. ед.}$	23	16	11	8	5	3	2,5	2	1,5	1	0,8	0,5	0,3	0,1

В реакторе проводится обратимая реакция $A \xrightleftharpoons[k']{k} R$. Константы скорости: прямой реакции $k = 4,2 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$; обратной реакции $k' = 6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Начальная концентрация $C_{R_0} = 0$. Скорость подачи вещества А такая же, как и скорость подачи в опытах с трассером.

Сравнить по степени превращения четыре модели, которые предлагаются для описания реального реактора (рис. 4-12): 1) $\alpha_1 = v_1/v_0 = 0,625$, $\Theta_1 = 0,68$; 2) $\alpha_1 = 0,625$; $\Theta_1 = 0,73$; 3) $\alpha_1 = 0,656$; $\Theta_1 = 0,73$; 4) $\alpha_1 = 0,656$; $\Theta_1 = 0,78$.

Для модели, которая лучше описывает реальный реактор, рассчитать степень превращения при соотношении концентраций $C_{R_0}/C_{A_0} = 0,2$ (остальные условия прежние).

4-6. На основании опытов с трассером, проведенных для реального реактора, были получены следующие результаты:

$\tau_{\text{н}}, \text{с}$	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44
$C_{\text{н}}, \text{усл. ед.}$	1	2	5	9	15	22	30	37	42	46,5	47	46	43,5	41	39

$\tau_{\text{н}}, \text{с}$	46	48	50	52	54	56	58	60	62	64	66	68	70	72
$C_{\text{н}}, \text{усл. ед.}$	38,5	41	49	53,5	53	50	42	31	27	24	21	19	17	15,5

$\tau_{\text{н}}, \text{с}$	74	76	78	80	83	87	91	95	99	103	107	111	115
$C_{\text{н}}, \text{усл. ед.}$	14	12,5	11	10	8	6	4,5	4	3,0	2,2	1,8	1,4	1

В реакторе предполагается проводить необратимую реакцию $A \xrightarrow{k} R$ с константой скорости $k = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, начальной концентрацией $C_{R_0} = 0$ и скоростью подачи исходного вещества такой же, как и скорость подачи в опытах с трассером.

Сравнить по степени превращения шесть моделей, которые предлагаются для описания реального реактора (рис. 4-12): 1) $\alpha_1 = v_1/v_0 = 0,50$, $\Theta_1 = 0,78$;

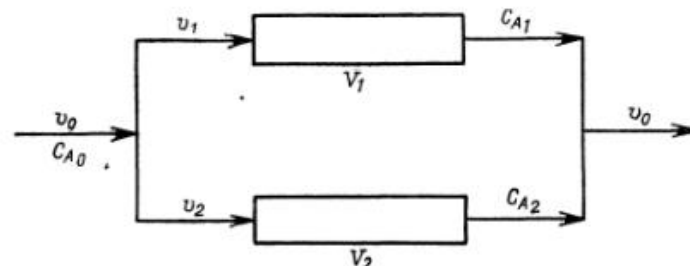


Рис. 4-12. (к контрольным задачам 4-5 и 4-6).

2) $\alpha_1 = 0,47$, $\Theta_1 = 0,78$; 3) $\alpha_1 = 0,47$, $\Theta_1 = 0,76$; 4) $\alpha_1 = 0,45$; $\Theta_1 = 0,79$; 5) $\alpha_1 = 0,35$; $\Theta_1 = 0,65$; 6) $\alpha_1 = 0,45$; $\Theta_1 = 0,76$.

Для модели, которая лучше описывает реальный реактор, рассчитать выход по продукту для последовательной реакции $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$, где $k_1 = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (остальные параметры прежние, R — продукт реакции).

4-7. В реальном реакторе проводится необратимая газофазная реакция первого порядка $A \xrightarrow{k_A} 1,5 B$. В исходной смеси продукт и инертные вещества отсутствуют. Константа скорости реакции $k_A = 1,65 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Опыты с трассером дали следующие результаты:

$\tau_{\text{н}} \cdot 10^{-1}, \text{с}$	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
$C_{\text{н}}, \text{усл. ед.}$	2	4	7	12	17	25	37	48	41	32	24	18	16	8	4	3	2	1

Определить степень превращения для реального реактора, если условное время пребывания при проведении реакции такое же, как и в опытах с трассером. Вид функции $E = f(\Theta)$ в рассматриваемом диапазоне изменения скорости подачи вещества А не изменяется.

4-8. Используя общую формулу

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} C_A E(\tau)_{1,2} d\tau$$

найти выражение для $\bar{C}_A$ в случае реакции второго порядка $A + B \xrightarrow{k} R + S$ с начальными концентрациями $C_{A_0} = C_{B_0}$ и $C_{R_0} = C_{S_0} = 0$. Реакция протекает в системе (индекс «1,2») аппаратов, состоящей из реактора идеального смешения и реактора идеального вытеснения. По полученной формуле определить степень превращения при $kC_{A_0}\tau_{см} = 4,17$ и $V_{см} = 1,5V_{выт}$.

Найти отклонение Δx_A , которое получается при расчете степени превращения по уравнению материального баланса: 1) системы последовательно соединенных реакторов идеального смешения и идеального вытеснения; 2) системы последовательно соединенных реакторов идеального вытеснения и идеального смешения.

4-9. Используя общую формулу

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} C_A E(\tau)_{1,2} d\tau$$

вывести характеристическое уравнение для $\bar{C}_A$ в случае системы (индекс «1,2») последовательно соединенных реакторов идеального смешения и идеального вытеснения, в которых протекает обратимая реакция $A \xrightleftharpoons[k']{k} B$, (k и k' — константы скорости первого порядка; начальная концентрация вещества В равна нулю).

4-10. Используя зависимость

$$E_{1,2}(\tau) = \int_0^{\tau} E_1(\tau_1) E_2(\tau - \tau_1) d\tau_1$$

найти уравнение, описывающее функцию распределения для двух реакторов идеального смешения, соединенных последовательно и равных по объему ($V_1 = V_2$). Показать, что среднее время пребывания равно $2V_1/v_0$ и $E(\theta) = 4\theta e^{-2\theta}$.

Здесь $E_1(\tau_1)$ — функция распределения для первого реактора идеального смешения; $E_2(\tau - \tau_1)$ — функция распределения для второго реактора идеального смешения.

4-11. Используя общую формулу

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} C_A E(\tau)_{1,2} d\tau$$

найти выражение для $\bar{C}_A$ в случае реакции второго порядка $A + B \xrightarrow{k} R + S$.

Начальные концентрации $C_{A_0} = C_{B_0}$; $C_{R_0} = C_{S_0} = 0$. Реакция протекает в системе двух последовательно соединенных и равных по объему реакторов идеального смешения. По полученной зависимости определить степень превращения при $kC_{A_0}\tau_{1,2} = 2,88$ (индекс «1,2» относится к системе аппаратов).

Определить отклонение Δx_A , которое получается при расчете степени превращения по уравнению материального баланса.

4-12. В реальном реакторе проводится жидкофазная необратимая реакция первого порядка, протекающая с уменьшением плотности реакционной смеси в 1,08 раза при $x_A = 1$. Константа скорости реакции $k = 8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Определить степень превращения вещества на выходе из реактора с учетом и без учета изменения плотности реакционной системы, если опыты с трассером дали следующие результаты:

$\tau_{и}, \text{с}$	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
$C_{и}, \text{ усл. ед.}$	4,6	4,5	4,2	3,8	2,7	1,8	1,1	0,7	0,4	0,2	0,1	0

Считать, что при проведении реакции и в опытах с трассером действительное время пребывания одинаково.

4-13. Газофазная необратимая реакция проводится в реальном реакторе. Плотность реакционной смеси увеличивается в полтора раза при $x_A = 1$. Константа скорости реакции $k = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Рассчитать степень превращения при действительном времени пребывания $\tau = 320$ и 380 с , если в опытах с трассером при $\bar{\tau} = 320 \text{ с}$ получены следующие данные:

θ	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80
$E(\theta)$	0	0,052	0,146	0,217	0,350	0,420	0,583	0,692	0,821
θ	0,85	0,90	0,95	1,00	1,05	1,10	1,15	1,20	1,25
$E(\theta)$	1,204	1,532	1,747	1,862	1,975	1,962	1,714	1,382	0,971
θ	1,30	1,35	1,40	1,45	1,50	1,55	1,60	1,65	1,70
$E(\theta)$	0,638	0,505	0,359	0,234	0,128	-0,074	0,058	0,039	0

Считать, что вид функции $E = f(\theta)$ не изменяется при уменьшении скорости подачи исходных веществ в реактор.

4-14. Опыты с трассером для реального реактора дали следующие результаты:

$\tau_{и}, \text{с}$	45	47	49	51	53	55	57	59
$F(\theta)$	0	0,03	0,08	0,17	0,28	0,43	0,53	0,61
$\tau_{и}, \text{с}$	61	63	65	67	69	71	73	75
$F(\theta)$	0,68	0,74	0,78	0,81	0,84	0,87	0,89	0,91
$\tau_{и}, \text{с}$	77	79	81	83	85	87	91	
$F(\theta)$	0,93	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99	1,00	

Необратимая реакция первого порядка, протекающая без изменения плотности реакционной смеси, проводится в реальном реакторе при той же скорости подачи, что и в опытах с трассером. Известно, что для идеального реактора вытеснения (такого же объема и при той же скорости подачи) степень превращения равна $x_A = 0,831$.

Определить степень превращения x_A для реального реактора.

4-15. Обратимая реакция $A \xrightleftharpoons[k']{k} B$ ($k = 5,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $k' = 0,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$)

проводится в реальном реакторе при постоянной плотности реакционной смеси и начальной концентрации продукта, равной нулю. Опыты с трассером дали следующие результаты:

$\tau_{и}, \text{с}$	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
$F(\theta)$	0	0,02	0,05	0,09	0,13	0,19	0,37	0,52	0,60	0,67	0,73	0,78
$\tau_{и}, \text{с}$	60	65	70	75	80	85	90	95	100	120		
$F(\theta)$	0,82	0,86	0,89	0,91	0,93	0,95	0,97	0,98	0,99	1,00		

Скорость подачи в опытах с трассером та же, что и при проведении реакции.

Найти степень превращения для реального реактора и сравнить со степенью превращения, которая получилась бы для моделей реакторов идеального смешения и идеального вытеснения при той же скорости подачи.

ТЕПЛООБМЕН В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ

1. Для адиабатического режима работы периодически действующего реактора идеального смешения:

$$-V\rho c_p \frac{dT}{d\tau} = Vr \Delta H_r$$

Зависимость между изменениями температуры и степенью превращения

$$T - T_0 = \frac{\Delta H_r C_0}{\rho c_p} x$$

и между степенью превращений и предельными температурами:

$$x = \frac{T - T_0}{T_{пр} - T_0}$$

Здесь V — объем реактора, м^3 ; r — скорость реакции, $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$; ΔH_r — тепловой эффект реакции, $\text{кДж}(\text{кмоль})^{-1}$; ρ — средняя плотность реагирующих веществ, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; c_p — средняя удельная теплоемкость реагирующих веществ, $\text{кДж}(\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$; C_0 — начальная концентрация исходных веществ, $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; x — степень превращения; T_0 — начальная температура, К или $^{\circ}\text{C}$; T — текущая температура, К или $^{\circ}\text{C}$; $T_{пр}$ — предельная температура, К или $^{\circ}\text{C}$; τ — время, с.

2. Для адиабатического режима работы непрерывно действующего реактора идеального смешения:

$$Q_p = Q_{\text{конв}}$$

Теплота реакции (в кВт):

$$Q_p = \Delta H_r x C_0 v_0$$

Теплота, переносимая конвективным потоком (в кВт):

$$Q_{\text{конв}} = v_0 c_p \rho \Delta T$$

Здесь v_0 — объемная скорость подачи исходных веществ, $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; ΔT — разность между температурой в реакторе и начальной температурой, К или $^{\circ}\text{C}$.

3. В случае экзотермической необратимой реакции первого порядка:

$$Q_p = \frac{k_0 V C_0 \Delta H_r}{\exp\left(\frac{E}{RT}\right) + \frac{k_0 V}{v_0}} \quad (5-1)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ; E — энергия активации реакции, $\text{кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$; R — универсальная газовая постоянная, $\text{кДж}(\text{кмоль} \cdot \text{К})^{-1}$; C_0 — начальная концентрация исходных веществ, $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Соотношение (5-1) будет справедливо и для эндотермических реакций с учетом знака при ΔH_r .

Для реакции первого порядка степень превращения равна:

$$x = \frac{q_V V}{C_0 v_0 \Delta H_r} = f(T) \quad (5-2)$$

или

$$x = \frac{c_p \rho}{C_0 \Delta H_r} (T - T_0) \quad (5-3)$$

где q_V — тепловая нагрузка на единицу объема реактора, $\text{кДж}(\text{м}^3 \cdot \text{с})^{-1}$.

Функция $f(T)$ изображается S-образной кривой, а зависимость (5-3) представляет собой уравнение прямой линии. По взаимному расположению этих линий можно судить об устойчивости адиабатического режима работы реактора (влияние предварительного подогрева исходных веществ). Точка их пересечения будет соответствовать одинаковому количеству теплоты: выделяющемуся при реакции и переносимому конвективным потоком.

4. Равновесная степень превращения x^* при заданной начальной температуре T_0 :

$$x^* = \frac{c_p \rho}{C_0 \Delta H_r} (T^* - T_0)$$

где T^* — температура, соответствующая равновесной степени превращения, К или $^{\circ}\text{C}$.

5. Для адиабатического реактора идеального вытеснения с теплообменом между исходной реакционной смесью и продуктами реакции (адиабатический реактор с теплообменником действует как автотермическая система с рециркуляцией):

$$\Delta T_0 = x \Delta T_{\text{ад}} \frac{KF}{v_0 \rho c_p}$$

где ΔT_0 — разность начальных температур на входе в теплообменник (T'_0) и в реактор (T_0), К или $^{\circ}\text{C}$; x — степень превращения, соответствующая среднему времени пребывания веществ в реакторе; K — коэффициент теплопередачи в теплообменнике, $\text{Вт}(\text{м}^2 \cdot \text{К})^{-1}$; F — площадь поверхности теплообмена, м^2 ; $\Delta T_{\text{ад}} = \frac{T_L - T_0}{x}$ — адиабатический разогрев реакционной смеси, К или $^{\circ}\text{C}$; $T_L - T_0$ — увеличение температуры в реакторе, К или $^{\circ}\text{C}$; T_L — текущая температура на расстоянии L от входа в реактор.

6. При автотермическом режиме работы реактора идеального вытеснения с внутренним теплообменом между реакционной смесью и продуктами:

$$\bar{x} \Delta T_{ад, x=1} = \frac{\Delta T_{ад, x=1}}{L} \int_0^L x dL = \frac{T_L - T_0}{KF}$$

где $\bar{x} = \int_0^L x dL$ — средняя для всей длины L реактора степень превращения.

7. В случае автотермического реактора идеального смешения, в котором осуществляется теплообмен между реакционной смесью и продуктами:

$$x = \frac{T_p - T_0}{\Delta T_{ад, x=1}} + \frac{KF(T_p - T_x)}{C_0 c_p V \Delta T_{ад, x=1}}$$

где x — степень превращения при адиабатических условиях; T_p — температура реакции, К или °С; T_x — температура теплоносителя (хладагента), К или °С; $\Delta T_{ад, x=1} = \frac{C_0 x \Delta H_r}{\rho c_p}$ — адиабатический разогрев реакционной смеси К или °С.

8. Для непрерывнодействующего реактора идеального смешения с поверхностью теплообмена, работающего в изотермических условиях:

$$Q_p = Q_{конв} + Q_{тепл}$$

или

$$\Delta H_r x C_0 v_0 = v_0 c_p \rho \Delta T + KF(T_p - T_x)$$

Здесь $Q_{тепл} = KF(T_p - T_x)$ — теплота, передаваемая через поверхность теплообмена, кВт.

9. Для непрерывнодействующего реактора идеального вытеснения с поверхностью теплообмена, работающего в неизотермических условиях:

$$\Delta H_r C_0 v_0 dx = v_0 c_p \rho dT + \frac{K(T_p - T_x)}{R_r} S dL$$

где $R_r = V/F$ — гидравлический радиус, м, S — площадь поперечного сечения, м².

10. Максимальная температура $T_{макс}$ проведения экзотермических реакций в условиях идеального вытеснения:

$$T_{макс} - T_x = \Delta H_r \frac{R_r}{K} r \quad (5-4)$$

где r — скорость реакции, кмоль · м⁻³ · с⁻¹.

Уравнение (5-4) справедливо также для периодически действующего реактора идеального смешения. Однако непосредственно рассчитать $T_{макс}$ по этому уравнению нельзя, поэтому на прак-

тике пользуются приближенным вычислением (с последующим графическим построением) по формуле

$$\frac{d\Theta_r}{dx} = K_{ад} - K_x \frac{\Delta \Theta_r e^{-\Delta \Theta_r}}{(1-x)g}$$

при $\Delta \Theta_r = \Delta \Theta_0$, когда $x = 0$.

Здесь $\Delta \Theta_r = \frac{E}{RT_x^2} (T_p - T_x)$ — безразмерный температурный перепад; $K_{ад} = \frac{E \Delta T_{ад, x=1}}{RT_x^2}$ — безразмерный параметр, определяющий ади-

абатический разогрев; $K_x = \frac{K}{k_x \rho c_p R_r}$ — безразмерный параметр, определяющий интенсивность охлаждения; k_x — константа скорости реакции, отнесенная к температуре теплоносителя.

11. Максимально допустимая температура реакции в непрерывнодействующем реакторе идеального смешения.

Для параллельных реакций:

$$C_{n1} \Delta H_{r1} + C_{n2} \Delta H_{r2} = v_0 \rho c_p \Delta T + KF(T_p - T_x)$$

Для консективных реакций:

$$C_{n1} \Delta H_{r1} + C_{n2} (\Delta H_{r1} + \Delta H_{r2}) = v_0 \rho c_p \Delta T + KF(T_p - T_x)$$

Здесь C_{n1} , C_{n2} — концентрация продуктов реакции, кмоль · м⁻³.

При условии $\Delta H_{r1} > \Delta H_{r2}$ и $(\Delta H_r)_{макс} = C_0 \Delta H_r$ эти уравнения дают возможность рассчитать величину относительного тепловыделения $\Delta H_{r1}/\Delta H_{r2}$ и построить графическую связь его с безразмерными временем и температурой реакции.

ПРИМЕРЫ

Пример 5-1. Для реакции первого порядка $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ тепловой

эффект равен $\Delta H_{r, 298}^\circ = -3,24 \cdot 10^4$ кДж (кмоль А)⁻¹, а изменение энергии Гиббса $\Delta G_{298}^\circ = -5,2 \cdot 10^3$ кДж · кмоль⁻¹. Отношение исходных концентраций веществ А и В равно $C_{A0}/C_{B0} = 0,10$.

Найти равновесную степень превращения при температурах 30; 50; 70 и 90 °С. Считать, что теплоемкости веществ равны теплоемкости воды.

Решение. Изменение энергии Гиббса компонентов реакции и константа равновесия находятся между собой в следующей зависимости:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (1)$$

Из уравнения (1) определим константу равновесия K_C при $T = 283$ К:

$$K_C^\circ = 9,137$$

Так как теплоемкости веществ по условию задачи равны теплоемкости воды и, следовательно, не зависят от температуры, то

тепловой эффект реакции ΔH_r также не будет являться функцией температуры. Поэтому можно использовать следующее уравнение:

$$\ln \frac{K_{CT}}{K_C^\circ} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2)$$

где T_0 — стандартная температура, равная 283 К.

По уравнению (2) при $\Delta H_r^\circ = -3,24 \cdot 10^4$ кДж (кмоль А)⁻¹, $R = 8,314$ кДж (кмоль · К)⁻¹ и температурах 303; 323; 343 и 363 К находим: $K_{C_{303}} = 3,679$; $K_{C_{323}} = 1,657$; $K_{C_{343}} = 0,819$; $K_{C_{363}} = 0,438$.

Для обратимой реакции равновесная степень превращения находится из кинетического уравнения

$$-r_A = k_1 C_{A_0} (1 - x_A) - k_1' (C_{B_0} + C_{A_0} x_A)$$

при условии $-r_A = 0$. Тогда

$$x_A^* = \frac{K_C^\circ - \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}}}{K_C + 1} \quad (3)$$

где $K_C = k_1/k_1'$. Подставляя в уравнение (3) отношение $C_{B_0}/C_{A_0} = 0,10$ и соответствующие значения K_C , получаем:

$$\text{при } T = 303 \text{ К} \quad x_A = \frac{3,679 - 0,1}{3,679 + 1} = 0,765$$

$$\text{при } T = 323 \text{ К} \quad x_A = \frac{1,657 - 0,1}{1,657 + 1} = 0,586$$

$$\text{при } T = 343 \text{ К} \quad x_A = \frac{0,819 - 0,1}{0,819 + 1} = 0,395$$

$$\text{при } T = 363 \text{ К} \quad x_A = \frac{0,438 - 0,1}{0,438 + 1} = 0,235$$

Пример 5-2. Обратимая реакция второго порядка $A + B \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} 2R$

протекает в реакторе идеального вытеснения. Тепловой эффект реакции $\Delta H_{r_{288}} = -5,28 \cdot 10^4$ кДж (кмоль А)⁻¹, изменение энергии Гиббса $\Delta G_{288}^\circ = -6,40 \cdot 10^3$ кДж · кмоль⁻¹, константа скорости прямой реакции (по веществу А) $k_1 = 7,5 \cdot 10^5 \exp(-5,29 \times 10^4/RT)$ с⁻¹ (кмоль · м⁻³)⁻¹.

Считать, что теплоемкости исходных веществ и продуктов реакции равны и не зависят от температуры. Плотность раствора не меняется, и в исходной смеси продукты реакции отсутствуют. Известно, что при начальных концентрациях исходных веществ $C_{A_0} = C_{B_0} = 0,40$ кмоль · м⁻³ и времени $\tau = 1875$ с максимальная степень превращения для данного реактора, работающего в изотермических условиях, равна $x_A = 0,40$.

Определить, на сколько увеличится производительность реактора вытеснения, при той же степени превращения, если реактор будет работать при оптимальном температурном режиме. Максимально допустимая температура равна 65 °С.

Решение. Кинетическое уравнение данной обратимой реакции будет иметь вид:

$$-r_A = k_1 C_{A_0}^2 (1 - x_A)^2 - k_1' (2C_{A_0} x_A)^2 = k_1 C_{A_0}^2 \left[(1 - x_A)^2 - \frac{4}{K_C} x_A^2 \right] \quad (1)$$

где $K_C = k_1/k_1'$. Обозначим $(1 - x_A)^2 - \frac{4}{K_C} x_A^2 = \alpha$, тогда

$$-r_A = k_1 C_{A_0}^2 \alpha$$

Характеристическое уравнение запишем следующим образом:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} = C_{A_0} \sum_{x_A=0}^{x_A=0,40} \frac{\Delta x_A}{(-r_A)_i} \quad (2)$$

Работа реактора вытеснения с оптимальным температурным профилем предполагает, что по длине аппарата устанавливается такая температура, при которой скорость реакции для данных локальных концентраций реагирующих веществ будет максимальной. Поэтому для нахождения максимально возможных скоростей реакции необходимо провести итерации как по температуре, так и по степени превращения.

Задаемся температурой T_i и определяем для нее k_{1i} , K_{Ci} . Проводим итерацию по x_A от x_{A_i} до x_{A_N} и находим соответствующие значения $\alpha_i, \dots, \alpha_N$ и $(-r_A)_i, \dots, (-r_A)_N$.

После этого задаемся температурой T_{i+1} и определяем для нее k_{1i+1} и K_{Ci+1} . Проводим итерацию по x_A от x_{A_i} до x_{A_M} и находим соответствующие значения $\alpha_i, \dots, \alpha_M$ и $(-r_A)_i, \dots, (-r_A)_M$.

Операции повторяем до тех пор, пока не получим $x_{A_i} = 0,40$.

Для каждого значения степени превращения x_A от x_{A_i} до x_{A_i} выбираем те температуры, при которых значения скорости реакции будут максимальными, после чего графическим интегрированием определяем правую часть уравнения (2).

Сводная табл. 5-1 составлена на основании проведенных итераций $\Delta x_A = 0,01$ и $\Delta T = 2$ К. Расчетные уравнения для константы скорости реакции [в с⁻¹ (кмоль · м⁻³)⁻¹]:

$$k_1 = 7,5 \cdot 10^{-5} \exp(-5,29 \cdot 10^4/RT)$$

для константы равновесия:

$$\ln \frac{K_C^\circ}{K_{CT}} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

где K_C° — стандартная константа равновесия, которая определяется по уравнению:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C^\circ$$

ТАБЛИЦА 5-1

x_A	T, K	$k_1 \cdot 10^3$	K_C	α	$(-r_A)_{\max} \cdot 10^4$	$-\frac{1}{r_A} \cdot 10^{-4}$	Среднее значение $\left(\frac{1}{-r_A}\right) \cdot 10^{-4}$	$\sum \left(\frac{1}{-r_A}\right) \cdot 10^{-4}$
0	338	5,018	0,5539	1,0000	8,029	0,1245	—	—
0,01	338	5,018	0,5539	0,9794	7,864	0,1271	0,1258	0,1258
0,02	338	5,018	0,5539	0,9575	7,688	0,1300	0,1285	0,2543
0,03	338	5,018	0,5539	0,9344	7,502	0,1332	0,1316	0,3859
0,04	338	5,018	0,5539	0,9100	7,306	0,1368	0,1350	0,5209
0,05	338	5,018	0,5539	0,8844	7,101	0,1408	0,1388	0,6597
0,06	338	5,018	0,5539	0,8576	6,886	0,1452	0,1430	0,8027
0,07	338	5,018	0,5539	0,8295	6,660	0,1501	0,1476	0,9503
0,08	338	5,018	0,5539	0,8002	6,425	0,1556	0,1528	1,1031
0,09	338	5,018	0,5539	0,7696	6,179	0,1618	0,1587	1,2618
0,10	338	5,018	0,5539	0,7378	5,924	0,1688	0,1653	1,4271
0,11	338	5,018	0,5539	0,7047	5,658	0,1767	0,1727	1,5998
0,12	338	5,018	0,5539	0,6704	5,383	0,1857	0,1812	1,7810
0,13	338	5,018	0,5539	0,6349	5,098	0,1961	0,1909	1,9719
0,14	338	5,018	0,5539	0,5981	4,802	0,2082	0,2021	2,1740
0,15	338	5,018	0,5539	0,5600	4,496	0,2224	0,2153	2,3893
0,16	338	5,018	0,5539	0,5207	4,181	0,2391	0,2307	2,6200
0,17	338	5,018	0,5539	0,4802	3,856	0,2593	0,2492	2,8692
0,18	338	5,018	0,5539	0,4384	3,520	0,2840	0,2716	3,1408
0,19	338	5,018	0,5539	0,3954	3,175	0,3149	0,2994	3,4402
0,20	338	5,018	0,5539	0,3512	2,820	0,3546	0,3347	3,7749
0,21	338	5,018	0,5539	0,3057	2,454	0,4074	0,3810	4,1559
0,22	336	4,486	0,6196	0,2960	2,125	0,4705	0,4389	4,5948
0,23	334	4,005	0,6939	0,2880	1,846	0,5417	0,5061	5,1009
0,24	332	3,571	0,7783	0,2816	1,603	0,6215	0,5816	5,6825
0,25	330	3,179	0,8741	0,2765	1,406	0,7112	0,6663	6,3488
0,26	328	2,822	0,9830	0,2725	1,230	0,8130	0,7621	7,1109
0,27	326	2,498	1,107	0,2695	1,077	0,9285	0,8707	7,9816
0,28	324	2,224	1,249	0,2674	0,9515	1,050	0,9892	8,971
0,29	322	1,965	1,412	0,2658	0,8357	1,196	1,123	10,094
0,30	322	1,965	1,412	0,2350	0,7389	1,353	1,274	11,368
0,31	320	1,731	1,596	0,2353	0,6517	1,534	1,443	12,811
0,32	318	1,535	1,809	0,2360	0,5797	1,725	1,629	14,440
0,33	318	1,535	1,809	0,2081	0,5110	1,956	1,840	16,280
0,34	316	1,347	2,053	0,2104	0,4534	2,205	2,080	18,360
0,35	314	1,189	2,334	0,2127	0,4046	2,471	2,338	20,698
0,36	312	1,043	2,656	0,2144	0,3578	2,794	2,632	23,330
0,37	312	1,043	2,656	0,1907	0,3182	3,142	2,968	26,298
0,38	310	0,9124	3,031	0,1938	0,2829	3,534	3,338	29,636
0,39	308	0,8026	3,462	0,1964	0,2522	3,965	3,749	33,385
0,40	308	0,8026	3,462	0,1751	0,2248	4,448	4,206	37,591

При $T_0 = 288 K$ константа $K_C^0 = 14,52$.
Таким образом

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A_0} \Delta x_A \sum_{x_A=0}^{x_A=0,40} \left(\frac{1}{-r_A} \right) = 0,40 \cdot 0,01 \cdot 37,591 \cdot 10^4 = 1503,6 \text{ с}$$

Значит производительность реактора при оптимальном температурном профиле увеличится по сравнению с производительностью при изотермических условиях на следующую величину:

$$\frac{(1875 - 1503,6) 100\%}{1503,6} = 24,7\%$$

Пример 5-3. Необратимая реакция $A \xrightarrow{k} R$ проходит в реакторе идеального смешения при адиабатических условиях. Тепловой эффект реакции $(-\Delta H_r^0) = 12\,800 \text{ кДж(моль } A)^{-1}$. Константа скорости реакции $k = 8,41 \cdot 10^4 \exp(-4,92 \cdot 10^4/RT) \text{ с}^{-1}$. Средняя удельная теплоемкость веществ $c_p = 2400 \text{ Дж(кг} \cdot \text{К)}^{-1}$. Плотность реакционной смеси $\rho = 1100 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Объем реактора $V = 4 \text{ м}^3$. Скорость подачи $v_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A $C_{A_0} = 14 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Считать, что тепловой эффект реакции и теплоемкость веществ не зависят от температуры.

С помощью графоаналитического метода определить степень превращения и температуру в реакторе, если исходная смесь вводится в реактор при следующих температурах: 283; 293; 303 и 313 K.

Решение. Составляем уравнения теплового баланса:

$$Q_p = Q_n \quad (1)$$

$$Q_p = (-\Delta H_r) C_{A_0} x_A v_0 \quad (2)$$

$$Q_n = v_0 c_p \rho (T - T_0) \quad (3)$$

где индекс «р» относится к теплоте реакции, а индекс «н» — к теплоте, расходуемой на нагревание.

Из характеристического уравнения для необратимой реакции первого порядка получаем:

$$x_A = \frac{k\tau}{1+k\tau} = \frac{k \frac{V}{v_0}}{1+k \frac{V}{v_0}} \quad (4)$$

Подставляя соотношение (4) в уравнение (2), после преобразования получаем:

$$Q_p = \frac{k_0 V C_{A_0} (-\Delta H_r)}{\exp(E/RT) + \frac{k_0 V}{v_0}}$$

При $-\Delta H_r = 12\,800$ кДж/(кмоль А) $^{-1}$, $C_{A_0} = 14$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $V = 4$ м 3 , $v_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ м $^3 \cdot$ с $^{-1}$, $E = 4,92 \cdot 10^4$ кДж $\cdot$ кмоль $^{-1}$, $R = 8,314$ кДж/(кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$, $k_0 = 8,41 \cdot 10^4$ с $^{-1}$ имеем:

$$Q_p = \frac{6,028 \cdot 10^{10}}{\exp(5,917 \cdot 10^3/T) + 6,728 \cdot 10^7} \text{ кВт}$$

При подстановке в уравнение (3) значений $v_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ м $^3 \cdot$ с $^{-1}$, $c_p = 2,40$ кДж/(кг $\cdot$ К) $^{-1}$ и $\rho = 1100$ кг $\cdot$ м $^{-3}$ получаем $Q_n = 13,20(T - T_0)$ кВт.

При различных значениях T определяем Q_p , а также Q_n при заданных значениях T_0 : $Q_{n_1}(T_0 = 283 \text{ К})$; $Q_{n_2}(T_0 = 293 \text{ К})$; $Q_{n_3}(T_0 = 303 \text{ К})$ и $Q_{n_4}(T_0 = 313 \text{ К})$, см. табл. 5-2 и рис. 5-1.

ТАБЛИЦА 5-2

$T, \text{ К}$	$\exp \frac{E}{RT}$	$Q_p \cdot 10^{-2}, \text{ кВт}$	$Q_{n_1} \cdot 10^{-2}, \text{ кВт}$	$Q_{n_2} \cdot 10^{-2}, \text{ кВт}$	$Q_{n_3} \cdot 10^{-2}, \text{ кВт}$	$Q_{n_4} \cdot 10^{-2}, \text{ кВт}$
283	$1,203 \cdot 10^9$	0,474	0	—	—	—
293	$5,894 \cdot 10^8$	0,918	1,32	0	—	—
303	$3,027 \cdot 10^8$	1,629	2,64	1,32	0	—
313	$1,622 \cdot 10^8$	2,626	3,96	2,64	1,32	0
323	$9,033 \cdot 10^7$	3,825	5,28	3,96	2,64	1,32
333	$5,211 \cdot 10^7$	5,048	6,60	5,28	3,96	2,64
343	$3,104 \cdot 10^7$	6,131	7,92	6,60	5,28	3,96
353	$1,904 \cdot 10^7$	6,983	9,24	7,92	6,60	5,28
363	$1,201 \cdot 10^7$	7,602	10,56	9,24	7,92	6,60
373	$7,752 \cdot 10^6$	8,012	11,88	10,56	9,24	7,92
383	$5,122 \cdot 10^6$	8,326	13,20	11,88	10,56	9,24

Из рис. 5-1 находим соответствующие температуры в реакторе:

при $T_0 = 283 \text{ К}$ $T = 288 \text{ К}$

при $T_0 = 293 \text{ К}$ $T = 313 \text{ К}$

при $T_0 = 303 \text{ К}$ $T = 358 \text{ К}$

при $T_0 = 313 \text{ К}$ $T = 374 \text{ К}$

По найденным температурам определяем константы скорости реакции и рассчитываем степень превращения, используя уравнение (4):

при $T = 288 \text{ К}$ $k = 1,005 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$, $x_A = 0,074$

при $T = 313 \text{ К}$ $k = 5,186 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$, $x_A = 0,293$

при $T = 358 \text{ К}$ $k = 5,583 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, $x_A = 0,817$

при $T = 374 \text{ К}$ $k = 1,132 \cdot 10^{-2}$ с $^{-1}$, $x_A = 0,900$

Пример 5-4. В реакторе идеального смешения проходит обратимая реакция $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} B$, которая имеет тепловой эффект, равный $\Delta H_{r283}^\circ = -58\,300$ кДж/(кмоль А) $^{-1}$ и константу скорости прямой

реакции $k_1 = 3,8 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{45\,800}{RT}\right)$ с $^{-1}$. Для реакции заданы: константа равновесия $K_{C283}^\circ = 17,2$; начальные концентрации веществ $C_{A_0} = 1,8$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $C_{B_0} = 0$, $C_{R_0} = 17,5$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$ (R — инертное вещество); молярные теплоемкости веществ $c_{pA} = 74$ кДж/(кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$, $c_{pB} = 68$ кДж/(кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$, $c_{pR} = 61$ кДж/(кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$. Теплоемкости веществ не являются функциями температуры.

Смесь поступает в реактор при температуре $t_0 = 10^\circ\text{С}$. Объем реактора $V = 0,10$ м 3 . Время пребывания $\tau = 175$ с. Для достижения максимальной производительности при данных условиях требуется отводить теплоту.

Определить площадь поверхности теплообмена, если теплота отводится за счет воды, начальная температура которой $t_{\text{нач}} = 5^\circ\text{С}$. Расход воды $G_{\text{H}_2\text{O}} = 0,20$ кг $\cdot$ с $^{-1}$. Коэффициент теплопередачи принять равным $K = 480$ Вт/(м $^2 \cdot$ К) $^{-1}$.

Решение. Определяем максимальную степень превращения, которую можно достигнуть при данных условиях в реакторе смешения. Характеристическое уравнение для обратной реакции имеет следующий вид:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{x_A}{k_1 \left(1 - \frac{x_A}{x_A^*}\right)}$$

Тогда

$$x_A = \frac{k_1 \tau}{1 + \frac{k_1 \tau}{x_A^*}}$$

где $x_A^* = K_C/(K_C + 1)$ и $K_C = k_2/k_1'$.

Значения констант равновесия K_C в зависимости от температуры определяем из уравнения:

$$\ln \frac{K_C^\circ}{K_{CT}} = -\frac{\Delta H_{r\text{cp}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

где

$$(-\Delta H_r)_{\text{cp}} = 0,5 [(-\Delta H_r)_{T_1} + (-\Delta H_r)_{T_2}]$$

причем

$$\Delta H_{rT} = \Delta H_r^\circ + \Delta c_p (T - T_0)$$

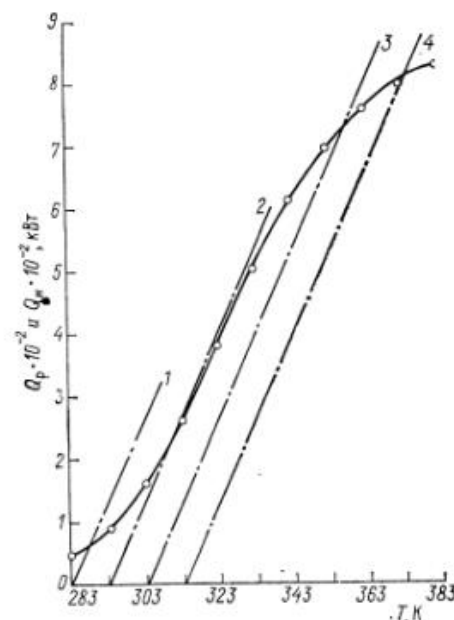


Рис. 5-1 (к примеру 5-3). Графическое решение уравнений материального и теплового балансов при начальных температурах:

1—283 К; 2—293 К; 3—303 К; 4—313 К.

Составляем табл. 5-3, по данным которой строим графики (рис. 5-2) $x_A^* = \varphi(T)$ и $x_A = f(T)$.

ТАБЛИЦА 5-3

T, К	$k_1 \cdot 10^3$	$\Delta H_{rT} \cdot 10^{-4}$	K_{CT}	x_A^*	x_A
283	1,338	5,8300	17,20	0,9450	0,1876
285	1,532	5,8312	14,50	0,9355	0,2083
287	1,751	5,8324	12,212	0,9244	0,2601
289	2,017	5,8336	10,309	0,9114	0,2544
291	2,283	5,8348	8,721	0,8971	0,2764
293	2,597	5,8360	7,395	0,8808	0,2998
295	2,950	5,8372	6,286	0,8627	0,3229
297	3,338	5,8384	5,354	0,8426	0,3449
299	3,791	5,8396	4,570	0,8205	0,3668
301	4,278	5,8408	3,908	0,7962	0,3858
303	4,829	5,8420	3,349	0,7700	0,4028
305	5,455	5,8432	2,876	0,7420	0,4174
307	6,120	5,8444	2,474	0,7121	0,4277
309	6,878	5,8456	2,133	0,6808	0,4350
310	7,277	5,8462	1,982	0,6646	0,4367
311	7,709	5,8468	1,842	0,6481	0,4378
312	8,162	5,8474	1,713	0,6314	0,4378
313	8,624	5,8480	1,594	0,6144	0,4366
315	9,665	5,8492	1,382	0,5801	0,4320

Из данных, приведенных в табл. 5-3, следует, что $x_{A_{\max}} = 0,438$ при $T = 311,5$ К.

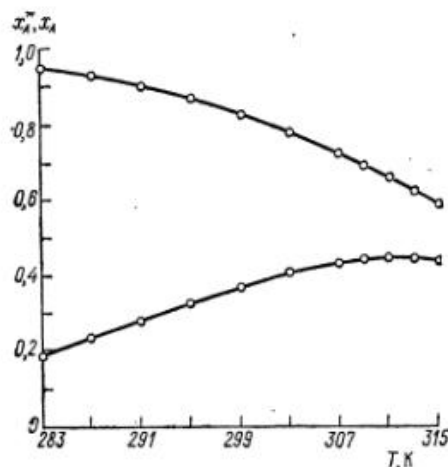


Рис. 5-2 (к примеру 5-4).

Составляем уравнение теплового баланса. Количество теплоты, которое выделяется в результате реакции:

$$Q_p = (-\Delta H_r) C_{A_0} x_{A_{\max}} v_0 \quad (1)$$

Количество теплоты, которое затрачивается на нагревание смеси от начальной температуры $T_0 = 283$ К до $T_2 = 311,5$ К:

$$Q_n = \{[c_{pA} C_{A_0} (1 - x_A) + c_{pB} C_{A_0} x_A + c_{pR} C_{R_0}] T_2 - [c_{pA} C_{A_0} + c_{pR} C_{R_0}] T_0\} v_0 \quad (2)$$

Количество теплоты, которое отводится за счет теплопередачи:

$$Q_{H_2O} = G_{H_2O} c_{pH_2O} (T_k - T_{нач}) = KF \Delta t_{cp}$$

$$Q_p = Q_n + Q_{H_2O}$$

Определяем Q_p по уравнению (1):

$$v_0 = \frac{V}{\tau} = \frac{0,10}{175} = 5,714 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

$$Q_p = 5,8471 \cdot 10^4 \cdot 0,438 \cdot 1,8 \cdot 5,714 \cdot 10^{-4} = 26,34 \text{ кВт}$$

Рассчитываем Q_n по уравнению (2)

$$Q_n = \{[74 \cdot 1,8 (1 - 0,438) + 68 \cdot 1,8 \cdot 0,438 + 61 \cdot 17,5] 311,5 - [74 \cdot 1,8 + 61 \cdot 17,5] 283\} 5,714 \cdot 10^{-4} = 18,71 \text{ кВт}$$

Находим Q_{H_2O} :

$$Q_{H_2O} = Q_p - Q_n = 26,34 - 18,71 = 7,63 \text{ кВт}$$

Тогда

$$\Delta t_{H_2O} = \frac{Q_{H_2O}}{G_{H_2O} c_{pH_2O}} = \frac{7,63}{0,2 \cdot 4,19} = 9 \text{ К}$$

$$T_k = 278 + 9 = 287 \text{ К}; \quad T_{срH_2O} = 282,5 \text{ К}$$

Определяем площадь поверхности теплообмена:

$$F = \frac{Q_{H_2O}}{K \Delta T_{cp}} = \frac{7,63 \cdot 10^3}{480 (311,5 - 282,5)} = 0,55 \text{ м}^2$$

Пример 5-5. Дана реакция $A + B \xrightarrow{k} C + D$. Требуется получить степень превращения $x_A = 0,845$ при следующих условиях: тепловой эффект реакции $\Delta H_{r_{298}} = -42350 \text{ кДж(кмоль A)}^{-1}$; константа скорости $k = 6,52 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{42300}{RT}\right) \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$; концентрации исходных веществ $C_{A_0} = 1,4 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_0} = C_{A_0}$, инертного вещества $C_{R_0} = 15,2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, продуктов реакции при $\tau = 0$ $C_{C_0} = C_{D_0} = 0$. Теплоемкости веществ [в кДж(кмоль · К)⁻¹]: $c_{pA} = 88$; $c_{pB} = 84$; $c_{pC} = 72$; $c_{pD} = 76$; $c_{pR} = 83$. Считать, что теплоемкости всех веществ не зависят от температуры. Температура исходной смеси $t_0 = 20^\circ\text{C}$. Скорость подачи $v_0 = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Необходимо: 1) рассчитать требуемый объем реактора смешения, работающего в адиабатических условиях; 2) определить требуемый объем реактора вытеснения, работающего в адиабатических условиях; 3) правильно составить схему из реактора идеального смешения и реактора идеального вытеснения, объемы которых одинаковы, для того чтобы суммарный объем реакторов был минимальным, если реакторы работают в адиабатических

условиях. Определить также температуру на выходе из первого реактора.

Решение. Прежде чем рассчитывать объемы реакторов смешения и вытеснения, необходимо составить уравнения теплового и материального балансов, чтобы найти функциональную зависимость степени превращения от температуры.

Количество теплоты, которое выделяется за счет реакции:

$$Q_p = (-\Delta H_r)_T C_{A_0} x_A v_0$$

где $(-\Delta H_r)_T$ является функцией температуры, так как $\Delta c_p \neq 0$.

Количество теплоты, которое затрачивается на нагревание смеси при адиабатическом процессе:

$$Q_n = [c_{pA} C_{A_0} (1 - x_A) (T_2 - T_0) + c_{pB} C_{B_0} (1 - x_B) (T_2 - T_0) + c_{pR} C_{R_0} (T_2 - T_0) + c_{pC} C_{A_0} x_A (T_2 - T_0) + c_{pD} C_{A_0} x_A (T_2 - T_0)] v_0$$

Так как для данных условий $C_{A_0} = C_{B_0}$, а следовательно, и $x_A = x_B$, и принимая для упрощения $(-\Delta H_r)_T = (-\Delta H_r)^\circ$, на основании равенства $Q_n = Q_p$ можно найти зависимость

$$x_A = \frac{172 (T_2 - T_0) + 83 \frac{C_{R_0}}{C_{A_0}} (T_2 - T_0)}{(-\Delta H_r)^\circ + 24 (T_2 - T_0)}$$

где T_0 — температура исходной смеси на входе в реактор, равная 293 К.

Характеристическое уравнение реактора смешения:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{x_{A_{T_2}} - x_{A_{T_0}}}{k C_{A_0} (1 - x_{A_{T_2}})^2} \quad (1)$$

$$V = \frac{v_0 (x_{A_{T_2}} - x_{A_{T_0}})}{k C_{A_0} (1 - x_{A_{T_2}})^2}$$

где $k = f(T)$, или

Характеристическое уравнение реактора вытеснения:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{1}{C_{A_0}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k (1 - x_A)^2} \quad (2)$$

$$V = \frac{v_0}{C_{A_0}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k (1 - x_A)^2}$$

Чтобы рассчитать объем реактора смешения и реактора вытеснения по уравнениям (1) и (2), необходимо провести итерацию по температуре от T_0 до величины T_j , при которой степень превращения достигнет $x_A = 0,845$, рассчитывая при этом соответствующие константы скорости реакции по уравнению:

$$k = 6,52 \cdot 10^{-5} \exp(-4,23 \cdot 10^4 / RT) \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$$

ТАБЛИЦА 5-4

T, K	$k \cdot 10^2$	x_A	Δx_A	$\frac{1}{k(1-x_A)^2}$	Среднее значение $\frac{1}{k(1-x_A)^2}$	$\frac{\Delta x_A}{k(1-x_A)^2}$	$\sum \frac{\Delta x_A}{k(1-x_A)^2}$
293	1,875	0	0	53,3	—	—	—
294	1,985	0,0253	0,0253	53,0	53,15	1,346	1,346
295	2,114	0,0506	0,0253	52,5	52,75	1,334	2,680
296	2,236	0,0759	0,0253	52,4	52,45	1,325	4,005
297	2,368	0,1012	0,0252	52,2	52,30	1,320	5,325
298	2,516	0,1263	0,0252	52,1	52,15	1,314	6,639
299	2,658	0,1515	0,0252	52,2	52,15	1,313	7,952
300	2,808	0,1767	0,0252	52,5	52,35	1,316	9,268
301	2,980	0,2018	0,0251	52,7	52,6	1,322	10,590
302	3,151	0,2269	0,0251	53,1	52,9	1,327	11,917
303	3,322	0,2519	0,0250	53,8	53,4	1,340	13,257
304	3,514	0,2769	0,0250	54,4	54,1	1,352	14,609
305	3,720	0,3019	0,0250	55,2	54,8	1,370	15,979
306	3,918	0,3269	0,0250	56,4	55,8	1,395	17,374
307	4,138	0,3519	0,0250	57,7	57,0	1,425	18,799
308	4,378	0,3768	0,0249	58,8	58,2	1,449	20,248
309	4,607	0,4017	0,0249	60,6	59,7	1,486	21,734
310	4,849	0,4266	0,0249	62,7	61,6	1,534	23,268
311	5,120	0,4514	0,0248	64,7	63,7	1,580	24,848
312	5,401	0,4762	0,0248	67,5	66,1	1,639	26,487
313	5,678	0,5010	0,0248	70,7	69,1	1,714	28,201
314	5,982	0,5258	0,0248	74,3	72,5	1,798	29,999
315	6,308	0,5505	0,0248	78,5	76,4	1,895	31,894
316	6,623	0,5752	0,0247	83,7	81,1	2,003	33,897
317	6,978	0,5999	0,0247	89,5	86,6	2,139	36,036
318	7,350	0,6245	0,0246	96,5	93,0	2,288	38,324
319	7,710	0,6491	0,0246	105,3	100,9	2,482	40,806
320	8,105	0,6737	0,0246	115,8	110,6	2,721	43,527
321	8,539	0,6983	0,0246	128,6	122,2	3,006	46,533
322	8,950	0,7228	0,0245	145,4	137,0	3,356	49,889
323	9,408	0,7473	0,0245	166,4	155,9	3,820	53,709
324	9,893	0,7718	0,0245	194,0	180,2	4,415	58,124
325	10,36	0,7962	0,0244	232,4	213,2	5,202	63,326
326	10,87	0,8206	0,0244	285,8	259,1	6,322	69,648
327	11,42	0,8450	0,0244	364,5	325,2	7,935	77,583

Данные этого расчета сведены в табл. 5-4. Таким образом, объем реактора смешения

$$V = \frac{1,75 \cdot 10^{-3} \cdot 364,5 \cdot 0,845}{1,4} = 0,385 \text{ м}^3$$

а объем реактора вытеснения

$$V = \frac{v_0}{C_{A_0}} \sum_{x_A=0}^{x_A=0,845} \frac{\Delta x_A}{k(1-x_A)^2} = \frac{1,75 \cdot 10^{-3} \cdot 77,583}{1,4} = 0,097 \text{ м}^3$$

Рассмотрим схему соединения реакторов, приведенную на рис. 5-3.

ТАБЛИЦА 5-5

T_1, K	$k \cdot 10^2$	x_{A_1}	$A = \sum_{x_A=0}^{x_{A_1}} \frac{\Delta x_A}{k(1-x_A)^2}$	$\frac{1}{k(1-x_{A_2})^2}$	$x_{A_2} - x_{A_1}$	$B = \frac{x_{A_2} - x_{A_1}}{k(1-x_{A_2})^2}$
320	8,105	0,6737	43,53	364,5	0,1713	62,44
321	8,539	0,6983	46,53	364,5	0,1467	53,47
322	8,950	0,7228	49,89	364,5	0,1222	44,54
323	9,408	0,7473	53,71	364,5	0,0977	35,61

При равенстве объемов реакторов из уравнений (1) и (2) следует:

$$\sum_{x_A=0}^{x_{A_1}} \frac{\Delta x_A}{k(1-x_A)^2} = \frac{x_{A_2} - x_{A_1}}{k(1-x_{A_2})^2} \quad (3)$$

Чтобы решить равенство (3), т. е. найти x_{A_1} , задаемся температурой T_1 и составляем табл. 5-5.

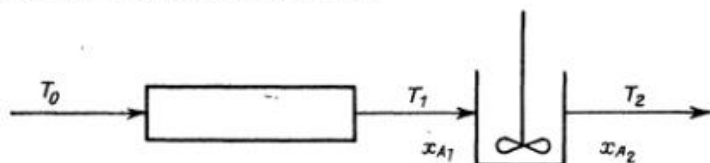


Рис. 5-3 (к примеру 5-5).

Строим графики $A = f(T_1)$, $B = \varphi(T_1)$ (рис. 5-4) и находим T_1 . Из рис. 5-4 следует, что при $T_1 = 321,6 \text{ K}$ $A = B = 48,4$. Тогда объем каждого реактора равен:

$$V = \frac{v_0 A}{C_{A_0}} = \frac{1,75 \cdot 10^{-3} \cdot 48,4}{1,4} = 0,06 \text{ м}^3$$

Рассмотрим теперь схему соединения реакторов, представленную на рис. 5-5.

При равенстве объемов реакторов из уравнений (1) и (2) следует:

$$\frac{x_{A_1}}{k(1-x_{A_1})^2} = \sum_{x_A=x_{A_1}}^{x_{A_2}} \frac{\Delta x}{k(1-x_A)^2} \quad (4)$$

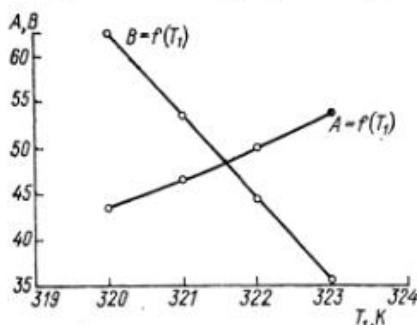


Рис. 5-4 (к примеру 5-5). Графическое решение уравнения (3)

Чтобы решить равенство (4), т. е. найти x_{A_1} , задаемся температурой T_1 и составляем табл. 5-6.

Строим графики $A' = f(T_1)$, $B' = \varphi(T_1)$ (рис. 5-6), находим T_1 . Из рис. 5-6 следует, что при $T_1 = 315,4 \text{ K}$ $A' = B' = 45,0$. Тогда

ТАБЛИЦА 5-6

T_1, K	$k \cdot 10^2$	x_{A_1}	$B' = \frac{x_{A_1}}{k(1-x_{A_1})^2}$	$A' = \sum_{x_{A_1}}^{x_{A_2}} \frac{\Delta x_A}{k(1-x_A)^2}$
314	5,982	0,5258	39,07	47,58
315	6,308	0,5505	43,21	45,69
316	6,623	0,5752	48,14	43,69
317	6,978	0,5999	53,69	41,55

объем каждого реактора равен:

$$V = \frac{v_0 A'}{C_{A_0}} = \frac{1,75 \cdot 10^{-3} \cdot 45,0}{1,4} = 0,056 \text{ м}^3$$

Таким образом, наиболее выгодной следует считать схему соединения реактора смешения с реактором вытеснения как требующую меньшего реакционного объема.

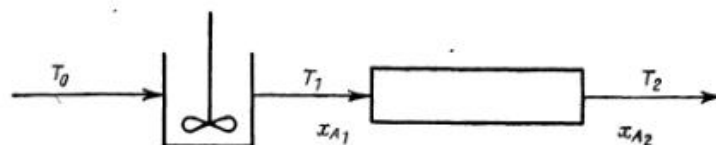


Рис. 5-5 (к примеру 5-5).

Пример 5-6. В реакторе идеального вытеснения происходит обратимая эндотермическая реакция первого порядка $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_1} B$. Условия, при которых протекает реакция, следующие: тепловой эффект $\Delta H_r^\circ = 28500 \text{ кДж(кмоль A)}^{-1}$; константа скорости прямой реакции $k_1 = 8,19 \cdot 10^4 \exp(-\frac{41100}{RT}) \text{ с}^{-1}$; константа равновесия $K_{C_{eq}} = 3,765$. Начальные концентрации веществ: $C_{A_0} = 1,65 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_0} = 0$, в том числе инертного вещества $C_{R_0} = 9,02 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Теплоемкости веществ равны $c_{pA} = c_{pB} = 89 \text{ кДж(моль} \cdot \text{K)}^{-1}$, $c_{pR} = 75 \text{ кДж(кмоль} \cdot \text{K)}^{-1}$ и не зависят от температуры.

Температура исходной смеси на входе в реактор $t_{вх} = 85^\circ \text{C}$. Время пребывания $\tau = 175 \text{ с}$. Тепловые потери $Q_{пот} = 0,040(T - 283) \text{ кВт}$, где T — температура в реакторе, K.

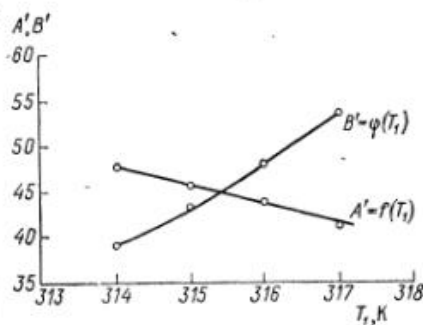


Рис. 5-6 (к примеру 5-5). Графическое решение уравнения (4).

Определить: 1) объем реактора, если требуется достигнуть степени превращения $x_A = 0,513$; 2) степень превращения, если бы реактор работал в адиабатических условиях; 3) степень превращения, если бы реактор работал в изотермических условиях при температуре, равной температуре смеси на входе в реактор.

Решение. 1. При заданной степени превращения объем реактора находится при совместном решении уравнений материального и теплового балансов.

Из характеристического уравнения обратимой реакции, протекающей в реакторе идеального смешения, имеем:

$$x_A = \frac{k_1 \tau x_A^*}{x_A^* + k_1 \tau} \quad (1)$$

где $x_A^* = K_C / (K_C + 1)$; $K_C = k_1 / k_{-1}$.

Константа равновесия определяется из уравнения:

$$\ln \frac{K_C^0}{K_{CT}} = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

где $T_0 = 293$ К.

Уравнение теплового баланса:

$$Q_{охл} = Q_p + Q_{пот} \quad (2)$$

Здесь

$$Q_{охл} = (c_{pA} C_{A_0} + c_{pR} C_{R_0}) (358 - T) v_0$$

$$Q_p = \Delta H_r^0 C_{A_0} x_A v_0$$

$$Q_{пот} = 0,04 (T - 283)$$

где $v_0 = V/\tau$. Тогда уравнение (2) можно записать в следующем виде:

$$(c_{pA} C_{A_0} + c_{pR} C_{R_0}) (358 - T) \frac{V}{\tau} = \Delta H_r^0 C_{A_0} x_A \frac{V}{\tau} + 0,04 (T - 283) \quad (3)$$

ТАБЛИЦА 5-7

T, К	$k_1 \cdot 10^2$	K_C	x_A^*	x_A
358	8,244	3,765	0,7901	0,7494
348	5,541	2,858	0,7407	0,6882
346	5,105	2,684	0,7285	0,6737
344	4,703	2,549	0,7182	0,6605
342	4,320	2,404	0,7062	0,6462
340	3,075	2,267	0,6939	0,6310
338	3,656	2,134	0,6809	0,6154
336	3,338	2,010	0,6678	0,5993
334	3,060	1,891	0,6540	0,5828
332	2,793	1,778	0,6400	0,5659
330	2,556	1,669	0,6253	0,5486
328	2,333	1,567	0,6104	0,5310
326	2,126	1,470	0,5951	0,5131

Проведем итерацию по T , последовательно определяя k , K_C , x_A^* и x_A до $x_A = 0,513$ (табл. 5-7), после чего определяем объем реактора по уравнению (3). Для этого подставляем $T = 326$ К в уравнение (3) и при $x_A = 0,513$, $C_{A_0} = 1,65$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $C_{R_0} = 9,02$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $c_{pA} = 89$ кДж(кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$, $c_{pR} = 75$ кДж $\times$ (кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$, $\Delta H_r^0 = 28\,500$ кДж(кмоль А) $^{-1}$, $\tau = 175$ с определяем объем реактора смешения $V = 0,135$ м 3 .

2. Для определения степени превращения в реакторе смешения ($V = 0,135$ м 3), работающем в адиабатических условиях, используем уравнения материального и теплового балансов.

Уравнение теплового баланса для реактора, работающего в адиабатических условиях:

$$Q_{охл} = Q_p$$

$$Q_{охл} = (c_{pA} C_{A_0} + c_{pR} C_{R_0}) (358 - T) v_0$$

$$Q_p = \Delta H_r^0 C_{A_0} x_A v_0$$

Тогда

$$\Delta H_r^0 C_{A_0} x_A = (c_{pA} C_{A_0} + c_{pR} C_{R_0}) (358 - T) \quad (4)$$

При $C_{A_0} = 1,65$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $C_{R_0} = 9,02$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $c_{pA} = 89$ кДж(кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$, $c_{pR} = 75$ кДж(кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$, $\Delta H_r^0 = 28\,500$ кДж(кмоль А) $^{-1}$ уравнение (4) принимает следующий вид:

$$x_A = 1,750 \cdot 10^{-2} (358 - T) \quad (5)$$

Степень превращения по материальному балансу определяется из уравнения (1).

Задавая различные величины T , находим степень превращения по уравнениям (1) и (5) — табл. 5-8.

ТАБЛИЦА 5-8

T, К	$k_1 \cdot 10^2$	K_C	x_A^*	x_A по уравнению (1)	x_A по уравнению (5)
324	1,939	1,377	0,5793	0,4948	0,5950
326	2,126	1,470	0,5951	0,5131	0,5600
328	2,333	1,567	0,6104	0,5310	0,5250
330	2,558	1,669	0,6253	0,5486	0,4900
332	2,793	1,778	0,6400	0,5659	0,4550

На основании данных, приведенных в табл. 5-8 определяем x_A (рис. 5-7). Из рис. 5-7 следует, что $x_A = 0,529$ при $T = 327,8$ К.

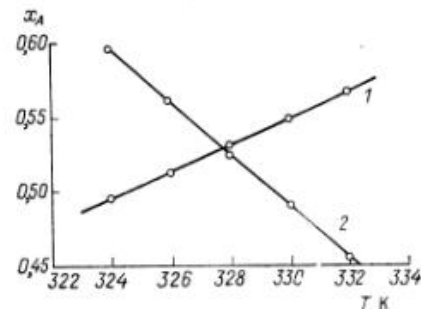


Рис. 5-7 (к примеру 5-6). Графическое решение:
1 — уравнения (1); 2 — уравнения (5).

3. Степень превращения для реактора, работающего в изотермических условиях при $T = 358 \text{ K}$, находим из уравнения (1) при $k_1 = 8,244 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $x_A^* = 0,7901$. Получаем $x_A = 0,749$.

Пример 5-7. Необратимая реакция первого порядка $2A \rightarrow B + D$ проходит в реакторе идеального вытеснения при следующих условиях: тепловой эффект $\Delta H_r^\circ = -35600 \text{ кДж(кмоль A)}^{-1}$, константа скорости (по веществу A) $k = 1,62 \cdot 10^5 \exp(-44400/RT) \text{ с}^{-1}$, начальные концентрации веществ (в кмоль $\cdot \text{м}^{-3}$) $C_{A_0} = 3,8$, $C_{R_0} = 10,1$ (R — инертное вещество), $C_{B_0} = C_{D_0} = 0$, теплоемкости веществ [в $\text{кДж(кмоль} \cdot \text{K)}^{-1}$] $c_{pA} = 66$, $c_{pB} = 58$, $c_{pD} = 54$, $c_{pR} = 52$ (теплоемкости не зависят от температуры). Объем реактора $V = 0,147 \text{ м}^3$, площадь поверхности теплообмена $F = 12,8 \text{ м}^2$, длина реактора $L = 2,9 \text{ м}$ (величина F прямо пропорциональна L). Скорость подачи смеси $v_0 = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Чтобы избежать образования побочных продуктов, в рубашку кожухотрубного реактора подают противотоком воду (начальная температура воды 12°C , конечная 22°C). Температурный профиль воды можно считать линейным по длине реактора. Коэффициент теплопередачи $K = 290 \text{ Вт(м}^2 \cdot \text{K)}^{-1}$.

Температура реакционной смеси в реакторе не должна превышать 55°C .

1. Определить, при какой температуре начальной смеси можно достигнуть наибольшей степени превращения. Найти эту степень превращения.

2. Какую степень превращения можно получить в реакторе идеального смешения при найденной выше температуре начальной смеси (остальные условия — те же самые)?

Решение. 1. Для решения задачи представим реактор вытеснения состоящим из n секций (возьмем $n = 29$ — рис. 5-8) и для каждой секции запишем уравнения теплового и материального балансов.

Тепловой баланс n -й секции:

$$Q_p = Q_{\text{н(охл)}} + Q_{\text{пот}} \quad (1)$$

$$Q_p = (-\Delta H_r^\circ) C_{A_0} (x_{A_n} - x_{A_{n-1}}) v_0 \quad (2)$$

$$Q_{\text{н(охл)}} = \{ [c_{pA} C_{A_0} (1 - x_{A_n}) + c_{p\text{прод}} C_{A_0} x_{A_n} + c_{pR} C_{R_0}] T_n - [c_{pA} C_{A_0} (1 - x_{A_{n-1}}) + c_{p\text{прод}} C_{A_0} x_{A_{n-1}} + c_{pR} C_{R_0}] T_{n-1} \} v_0 \quad (3)$$

$$Q_{\text{пот}} = \frac{KF}{n} \left(\frac{T_n + T_{n-1}}{2} - \frac{T'_{n+1} + T'_n}{2} \right) \quad (4)$$

Составляем материальный баланс n -й секции. Для необратимой реакции первого порядка характеристическое уравнение будет иметь вид:

$$\int_0^\tau k d\tau = \int_{x_{A_{n-1}}}^{x_{A_n}} \frac{dx_A}{1 - x_A} \quad (5)$$

Если считать, что для каждой секции температура реакционной смеси меняется незначительно, то константу скорости в уравнении (5) можно вынести из-под знака интеграла. Тогда

$$\ln(1 - x_{A_{n-1}}) - \ln(1 - x_{A_n}) = k_{n-1} \tau_n \quad (6)$$

где τ_n — время пребывания в секции; k_{n-1} — константа скорости для n -й секции, которая рассчитывается по входной температуре T_{n-1} .

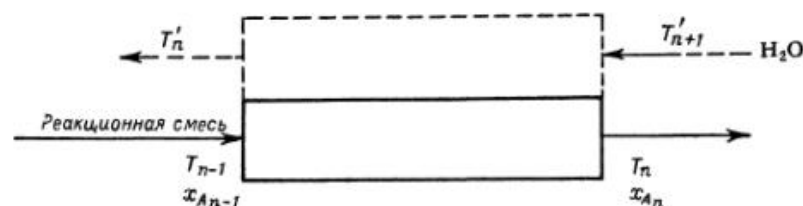


Рис. 5-8 (к примеру 5-7).

Для расчета уравнение (6) удобнее использовать в другом виде. Так как для $(n-1)$ -й секции уравнение материального баланса можно представить следующим образом

$$\ln(1 - x_{A_{n-2}}) - \ln(1 - x_{A_{n-1}}) = k_{n-2} \tau_n \quad (7)$$

и учитывая, что для секции $n = 1$ степень превращения $x_{A_{n-1}} = 0$, для n -й секции получаем:

$$-\ln(1 - x_{A_n}) = \tau_n \sum_{i=0}^{n-1} k_i \quad (8)$$

Подставив в уравнения (2) — (4), (8) значения $(-\Delta H_r^\circ) = 35600 \text{ кДж(кмоль A)}^{-1}$, $C_{A_0} = 3,8 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{R_0} = 10,1 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $c_{pA} = 66 \text{ кДж(кмоль} \cdot \text{K)}^{-1}$, $c_{pR} = 52 \text{ кДж(кмоль} \cdot \text{K)}^{-1}$, $c_{p\text{прод}} = (58 + 54)/2 = 56 \text{ кДж(кмоль} \cdot \text{K)}^{-1}$, $v_0 = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $K = 0,290 \text{ кВт(м}^2 \cdot \text{K)}^{-1}$, $F = 12,8 \text{ м}^2$, получаем при $\tau_n = \frac{V}{nv_0} = \frac{0,147}{29 \cdot 0,8 \cdot 10^{-3}} = 6,34 \text{ с}$ систему расчетных уравнений для n -й секции

$$Q_p = 108,22 (x_{A_n} - x_{A_{n-1}})$$

$$Q_{\text{н(охл)}} = 0,621 (T_n - T_{n-1}) + 0,0304 (x_{A_{n-1}} T_{n-1} - x_{A_n} T_n)$$

$$Q_{\text{пот}} = 0,064 (T_n + T_{n-1} - 2T'_{\text{ср}})$$

$$Q_p = Q_{\text{н(охл)}} + Q_{\text{пот}}$$

$$-\ln(1 - x_{A_n}) = 6,34 \sum_{i=0}^{n-1} k_i$$

$$k_n = 1,62 \cdot 10^5 \exp(-4,44 \cdot 10^4/RT_n)$$

причем

$$T'_{n, \text{cp}} = \frac{1}{2} (T'_{n+1} + T'_n)$$

где T'_n определяется из условия

$$T'_n = \frac{n(T'_{\text{кH}_2\text{O}} - T'_{\text{начH}_2\text{O}})}{29}$$

при $T'_{\text{кH}_2\text{O}} = 295 \text{ K}$ и $T'_{\text{начH}_2\text{O}} = 285 \text{ K}$.

Задавая температуру $T_{n-1} = T_0$ (температурой реакционной смеси на входе в реактор) и решая систему уравнений последовательно для n секций, можно определить степень превращения для реактора вытеснения.

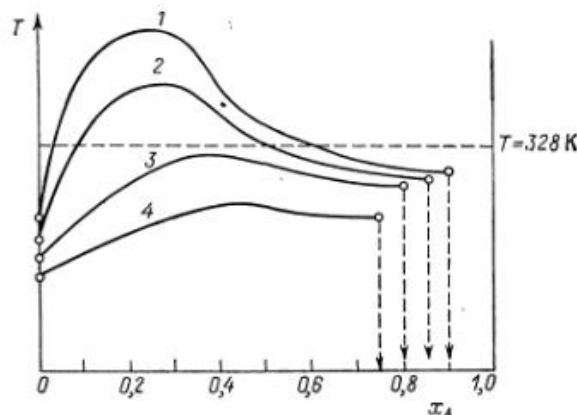


Рис. 5-9 (к примеру 5-7):
1— T_{01} ; 2— T_{02} ; 3— T_{03} ; 4— T_{04} .
 $T_{01} > T_{02} > T_{03} > T_{04}$.

Так как в задаче требуется определить максимально возможную степень превращения (при условии, что температура в реакторе остается $\leq 328 \text{ K}$), то необходимо не только решить приведенную выше систему уравнений, но и провести итерацию по T_{0i} (рис. 5-9). Выбираем $T_0 = 318 \text{ K}$ и составляем табл. 5-9. Входная температура $T_0 = 318 \text{ K}$ не удовлетворяет условию, так как $T_{n=3} > 328 \text{ K}$:

ТАБЛИЦА 5-9

n	$2T'_{n, \text{cp}}, \text{ K}$	$T_n, \text{ K}$	$k_{n-1} \cdot 10^2$	$10^2 \sum_{i=0}^{n-1} k_i$	$1-x_{A_n}$	x_{A_n}	$x_{A_n} - x_{A_{n-1}}$
1	589,66	321,84	0,8240	0,8240	0,9490	0,0510	0,0510
2	588,97	326,15	1,0075	1,8315	0,8903	0,1097	0,0587
3	588,28	331,12	1,2540	3,0865	0,8222	0,1778	0,0681
4	587,60	337,01	1,6055	4,6920	0,7425	0,2575	0,0797

Выбираем $T_0 = 312 \text{ K}$ и составляем табл. 5-10. Входная температура $T_0 = 312 \text{ K}$ не удовлетворяет условию, так как $T_{n=6} > 328 \text{ K}$.

ТАБЛИЦА 5-10

n	$2T'_{n, \text{cp}}, \text{ K}$	$T_n, \text{ K}$	$k_{n-1} \cdot 10^2$	$10^2 \sum_{i=0}^{n-1} k_i$	$1-x_{A_n}$	x_{A_n}	$x_{A_n} - x_{A_{n-1}}$
1	589,66	314,74	0,5970	0,5970	0,9628	0,0372	0,0372
2	588,97	317,58	0,6924	1,2894	0,9214	0,0786	0,0414
3	588,28	320,51	0,8068	2,0962	0,8758	0,1242	0,0456
4	587,60	323,67	0,9403	3,0365	0,8250	0,1750	0,0508
5	586,90	326,99	1,107	4,1375	0,7692	0,2308	0,0558
6	586,22	330,52	1,308	5,445	0,7080	0,2920	0,0612

Выбираем $T_0 = 306 \text{ K}$ и составляем табл. 5-11. Как следует из табл. 5-11 при $T_0 = 306 \text{ K}$ (максимально возможной температурой, при которой $T_n \leq 328 \text{ K}$) степень превращения $x_A = 0,748$.

ТАБЛИЦА 5-11

n	$2T'_{n, \text{cp}}, \text{ K}$	$T_n, \text{ K}$	$k_{n-1} \cdot 10^2$	$10^2 \sum_{i=0}^{n-1} k_i$	$1-x_{A_n}$	x_{A_n}	$x_{A_n} - x_{A_{n-1}}$
1	589,66	308,17	0,4267	0,4267	0,9733	0,0267	0,0267
2	588,97	310,30	0,4821	0,9088	0,9439	0,0561	0,0294
3	588,28	312,38	0,5440	1,4528	0,9120	0,0880	0,0319
4	587,60	314,42	0,6092	2,0620	0,8775	0,1225	0,0345
5	586,90	316,47	0,6807	2,7427	0,8402	0,1598	0,0373
6	586,22	318,42	0,7599	3,5026	0,8008	0,1992	0,0394
7	585,52	320,30	0,8422	4,3448	0,7592	0,2408	0,0416
8	584,84	322,09	0,9308	5,2756	0,7156	0,2844	0,0436
9	584,14	323,67	1,0195	6,295	0,6708	0,3292	0,0448
10	583,48	325,01	1,107	7,402	0,6253	0,3747	0,0455
11	582,76	325,98	1,183	8,585	0,5802	0,4198	0,0451
12	582,08	326,54	1,244	9,829	0,5360	0,4640	0,0442
13	581,38	326,52	1,279	11,108	0,4943	0,5057	0,0417
14	580,68	325,92	1,278	12,386	0,4558	0,5442	0,0385
15	580,00	324,70	1,239	13,625	0,4213	0,5787	0,0345
16	579,30	322,90	1,166	14,791	0,3913	0,6087	0,0300
17	578,60	320,64	1,059	15,850	0,3658	0,6342	0,0255
18	577,92	318,05	0,9467	16,797	0,3445	0,6555	0,0213
19	577,24	315,26	0,8264	17,623	0,3270	0,6730	0,0175
20	576,54	312,44	0,7120	18,335	0,3125	0,6875	0,0145
21	575,88	309,67	0,6110	18,946	0,3006	0,6994	0,0119
22	575,16	307,02	0,5248	19,471	0,2908	0,7092	0,0098
23	574,48	304,55	0,4522	19,923	0,2826	0,7174	0,0082
24	573,78	302,29	0,3926	20,316	0,2756	0,7244	0,0070
25	573,08	300,21	0,3410	20,657	0,2697	0,7303	0,0059
26	572,38	298,34	0,3050	20,962	0,2646	0,7354	0,0051
27	571,70	296,68	0,2726	21,235	0,2600	0,7400	0,0046
28	571,02	295,17	0,2467	21,482	0,2560	0,7440	0,0040
29	570,34	293,85	0,2250	21,707	0,2523	0,7477	0,0037

2. Для реактора идеального смешения составляем уравнение теплового баланса:

$$Q_p = Q_{н(охл)} + Q_{пот}$$

где

$$Q_p = (-\Delta H_r) C_{A_0} x_A v_0$$

$$Q_{н(охл)} = \{ [c_{pA} C_{A_0} (1-x_A) + c_{p_{прод}} C_{A_0} x_A + c_{pR} C_{R_0}] T - [c_{pA} C_{A_0} + c_{pR} C_{R_0}] T_0 \} v_0$$

$$Q_{пот} = KF(T - T'_{cp})$$

При $(-\Delta H_r) = 35600$ кДж(кмоль А) $^{-1}$, $C_{A_0} = 3,8$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $C_{R_0} = 10,1$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $c_{pA} = 66$ кДж(кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$, $c_{pR} = 52$ кДж(кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$, $c_{p_{прод}} = 56$ кДж(кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$, $v_0 = 0,8 \cdot 10^{-3}$ м $^3 \cdot$ с $^{-1}$, $K = 0,290$ кВт(м $^2 \cdot$ К) $^{-1}$, $F = 12,8$ м 2 , $T_0 = 306$ К, $T'_{cp} = (295 + 285)/2 = 290$ К имеем:

$$Q_p = 108,22 x_A \text{ кВт} \quad (9)$$

$$Q' = Q_{н(охл)} + Q_{пот} = 0,62078(T - 306) - 0,03 x_A T + 3,712(T - 290) \text{ кВт} \quad (10)$$

Уравнение материального баланса:

$$x_A = \frac{k\tau}{1 + k\tau} \quad (11)$$

где $k = 1,62 \cdot 10^5 \exp(-4,44 \cdot 10^4/RT)$.

Задавая температуру T , решаем систему уравнений (9), (11) и систему уравнений (10), (11) и находим x_A на основании равенства $Q_p = Q'$ (табл. 5-12).

ТАБЛИЦА 5-12

$T, \text{ К}$	x_A	$Q_p, \text{ кВт}$	$Q' = Q_{н(охл)} + Q_{пот}, \text{ кВт}$
303,00	0,3971	42,97	46,03
302,29	0,3872	41,90	45,93
302,13	0,3854	41,71	45,88
301,87	0,3817	41,31	45,82
301,27	0,3737	40,44	45,75
301,00	0,3700	40,03	45,70

Из табл. 5-12 следует, что при температуре реакционной смеси в реакторе смешения, равной $T = 301,9$ К, достигается степень превращения $x_A = 0,382$.

Пример 5-8. Необратимая реакция первого порядка $A \xrightarrow{k}$ продукты проходит в реакторе идеального вытеснения при следующих условиях: тепловой эффект $\Delta H_r = -44800$ кДж(кмоль А) $^{-1}$,

константа скорости (по веществу А) $k = 1,84 \cdot 10^5 \exp(-44900/RT)$ с $^{-1}$, начальные концентрации $C_{A_0} = 1,8$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $C_{R_0} = 10,8$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$ (R — инертное вещество), при $\tau = 0$ продукты отсутствуют, теплоемкости веществ $c_{pA} = c_{p_{прод}} = 62$ кДж(кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$, $c_{pR} = 53$ кДж(кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$. Теплоемкости от температуры не зависят. Плотность реакционной смеси постоянна.

Чтобы избежать образования побочных продуктов, в рубашку кожухотрубного реактора подают противотоком воду (расход $G_{H_2O} = 1,2$ кг $\cdot$ с $^{-1}$, начальная температура 12°C , конечная 20°C). Коэффициент теплопередачи 320 Вт(м $^2 \cdot$ К) $^{-1}$. Температура исходной смеси на входе в реактор $t_0 = 28^\circ\text{C}$.

Дополнительные данные по реактору: на участке реактора с объемом $V = 4,8 \cdot 10^{-3}$ м 3 , длиной $l = 0,1$ м и площадью поверхности теплообмена $F = 0,24$ м 2 время пребывания равно $\tau = 6,1$ с.

Определить длину реактора и степень превращения. Построить температурный профиль для воды и реакционной смеси по длине реактора.

Решение. Составляем уравнение теплового и материального балансов для n -й секции (см. рис. 5-8).

Тепловой баланс n -й секции:

$$Q_p = Q_{н(охл)} + Q_{пот} \quad (1)$$

где

$$Q_p = (-\Delta H_r) C_{A_0} (x_{A_n} - x_{A_{n-1}}) v_0 \quad (2)$$

$$Q_{н(охл)} = \{ [c_{pA} C_{A_0} x_{A_n} + c_{p_{прод}} C_{A_0} (1 - x_{A_n}) + c_{pR} C_{R_0}] T_n - [c_{pA} C_{A_0} x_{A_{n-1}} + c_{p_{прод}} C_{A_0} (1 - x_{A_{n-1}}) + c_{pR} C_{R_0}] T_{n-1} \} v_0 \quad (3)$$

$$Q_{пот} = KF \left(\frac{T_n + T_{n-1}}{2} - \frac{T'_{n+1} + T'_n}{2} \right) = G_{H_2O} c_{p_{H_2O}} (T'_n - T'_{n+1}) \quad (4)$$

Материальный баланс n -й секции (вывод см. в примере 5-7):

$$-\ln(1 - x_{A_n}) = \tau_n \sum_{i=0}^{i=n-1} k_i \quad (5)$$

где $k_n = 1,84 \cdot 10^5 \exp(-4,49 \cdot 10^4/RT_n)$.

Подставим в уравнения (2) — (5) значения $(-\Delta H_r) = 44800$ кДж(кмоль А) $^{-1}$, $C_{A_0} = 1,8$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $C_{R_0} = 10,8$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, $c_{pA} = c_{p_{прод}} = 62$ кДж(кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$, $c_{pR} = 53$ кДж(кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$, $K = 0,320$ кВт(м $^2 \cdot$ К) $^{-1}$, $F = 0,24$ м 2 , $v_0 = V/\tau = 4,8 \cdot 10^{-3}/6,1 = 7,869 \cdot 10^{-4}$ м $^3 \cdot$ с $^{-1}$, $G_{H_2O} = 1,2$ кг $\cdot$ с $^{-1}$, $c_{p_{H_2O}} = 4,19$ кДж(кг $\cdot$ К) $^{-1}$.

Тогда система расчетных уравнений для n -й секции будет следующей:

$$\begin{aligned} Q_p &= Q_{\text{н (охл)}} + Q_{\text{пот}} \\ Q_p &= 63,454 (x_{A_n} - x_{A_{n-1}}) \\ Q_{\text{н (охл)}} &= 0,538 (T_n - T_{n-1}) \\ Q_{\text{пот}} &= 0,0387 (T_n + T_{n-1}) - 0,07739 T'_n \\ T'_{n+1} &= 1,0154 T'_n - 0,008 (T_n + T_{n-1}) \\ - \ln(1 - x_{A_n}) &= 6,1 \sum_{i=0}^{i=n-1} k_i \\ k_n &= 1,84 \cdot 10^5 \exp(-4,49 \cdot 10^4 / RT_n) \end{aligned}$$

при $T_{n=0} = 301$ К, $T'_{n=0} = 293$ К.

Необходимо найти $n = j$ при условии $T'_{n=j} = 285$ К. Так как $x_{A_{n=0}} = 0$, то для первой секции, решая систему уравнений, можно определить $T'_{n=1}$. Затем операции повторяем для второй секции

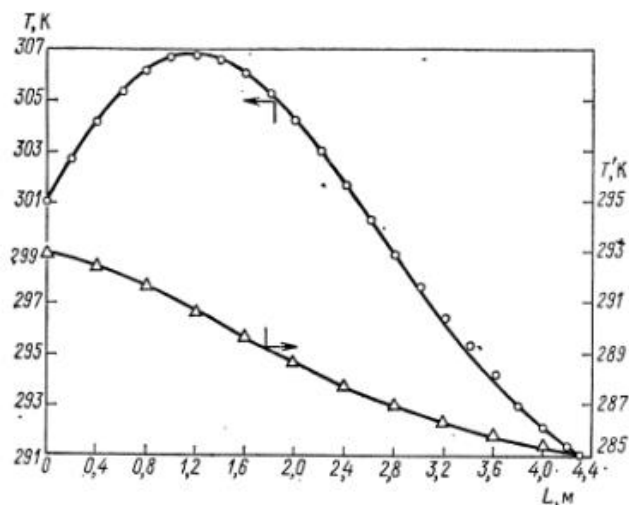


Рис. 5-10 (к примеру 5-8). Профиль температур для реакционной смеси и воды по длине реактора.

и т. д., до тех пор пока не получим температуру воды на входе в реактор, равной $T'_{n=j} = 285$ К. Определив величину j , находим длину реактора $L = lj$, где $l = 0,10$ м.

Для расчета составляем табл. 5-13, из которой определяем $j = n \approx 43$. Тогда длина реактора вытеснения $L = 4,28$ м при степени превращения, равной $x_A = 0,553$.

Профиль температур для воды и реакционной смеси по длине реактора изображен на рис. 5-10.

ТАБЛИЦА 5-13

n	T'_n , К	T_n , К	$k_{n-1} \cdot 10^3$	$10^2 \sum_{i=0}^{i=n-1} k_i$	$1 - x_{A_n}$	x_{A_n}	$x_{A_n} - x_{A_{n-1}}$
1	292,870	301,90	2,969	0,2969	0,9820	0,0180	0,0180
2	292,725	302,72	3,134	0,6103	0,9635	0,0365	0,0185
3	292,565	303,49	3,288	0,9391	0,9443	0,0557	0,0192
4	292,391	304,19	3,439	1,2830	0,9246	0,0754	0,0197
5	292,205	304,79	3,582	1,6412	0,9047	0,0953	0,0199
6	292,007	305,34	3,710	2,0122	0,8843	0,1157	0,0204
7	291,798	305,78	3,831	2,3953	0,8640	0,1360	0,0203
8	291,580	306,16	3,932	2,7885	0,8435	0,1565	0,0205
9	291,353	306,46	4,016	3,1901	0,8230	0,1770	0,0205
10	291,119	306,66	4,088	3,5989	0,8027	0,1973	0,0203
11	290,879	306,77	4,134	4,0123	0,7827	0,2173	0,0200
12	290,634	306,79	4,163	4,4286	0,7631	0,2369	0,0196
13	290,386	306,73	4,167	4,8453	0,7439	0,2561	0,0192
14	290,136	306,58	4,151	5,2604	0,7253	0,2747	0,0186
15	289,884	306,34	4,114	5,6718	0,7074	0,2926	0,0179
16	289,634	306,04	4,060	6,0778	0,6900	0,3100	0,0174
17	289,384	305,67	3,987	6,4765	0,6733	0,3267	0,0167
18	289,136	305,23	3,905	6,8670	0,6574	0,3426	0,0159
19	288,893	304,71	3,808	7,2478	0,6425	0,3575	0,0149
20	288,654	304,18	3,696	7,6174	0,6280	0,3720	0,0145
21	288,419	303,59	3,579	7,9753	0,6144	0,3856	0,0136
22	288,190	302,96	3,460	8,3213	0,6016	0,3984	0,0128
23	287,968	302,31	3,335	8,6548	0,5895	0,4105	0,0121
24	287,752	301,64	3,210	8,9758	0,5781	0,4219	0,0114
25	287,544	300,97	3,084	9,2842	0,5672	0,4328	0,0109
26	287,342	300,29	2,964	9,5806	0,5570	0,4430	0,0102
27	287,149	299,59	2,847	9,8653	0,5475	0,4527	0,0095
28	286,962	298,91	2,721	10,137	0,5385	0,4615	0,0090
29	286,783	298,25	2,618	10,399	0,5299	0,4701	0,0086
30	286,612	297,60	2,517	10,651	0,5218	0,4782	0,0081
31	286,448	296,97	2,419	10,893	0,5141	0,4859	0,0077
32	286,290	296,35	2,328	11,126	0,5069	0,4931	0,0072
33	286,140	295,76	2,242	11,350	0,5000	0,5000	0,0069
34	285,997	295,18	2,160	11,566	0,4935	0,5065	0,0065
35	285,859	294,64	2,083	11,774	0,4872	0,5128	0,0063
36	285,728	294,11	2,014	11,976	0,4813	0,5187	0,0059
37	285,603	293,62	1,949	12,170	0,4755	0,5245	0,0058
38	285,485	293,13	1,891	12,360	0,4701	0,5299	0,0054
39	285,374	292,50	1,812	12,541	0,4649	0,5351	0,0052
40	285,267	292,08	1,762	12,717	0,4600	0,5400	0,0049
41	285,165	291,69	1,716	12,889	0,4552	0,5448	0,0048
42	285,068	291,33	1,674	13,056	0,4505	0,5495	0,0047
43	284,974	290,97	1,636	13,220	0,4461	0,5539	0,0044

Пример 5-9. Реакция $A + B \xrightarrow{k} C + D$ проходит в каскаде реакторов идеального смешения, имеющих равные объемы ($V_1 = V_2 = V_3 = 0,708$ м³). Начальные концентрации вещества (в кмоль · м⁻³): $C_{A_0} = 24$; $C_{B_0} = 36$; $C_{A_{j=3}} = 4,5$ кмоль · м⁻³; константа скорости реакции $k = 8,33 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ (кмоль · м⁻³)⁻¹.

Реактор идеального смешения работает в изотермических условиях при температуре 20 °С. Исходная смесь также поступает

при $t_0 = 20^\circ\text{C}$. Тепловой эффект реакции $(-\Delta H_r) = 2,4 \cdot 10^6$ Дж/(кмоль А) $^{-1}$. Для охлаждения реакторов используется вода, начальная температура которой 5°C , конечная 12°C .

Определить производительность системы по исходным веществам и общий расход воды.

Решение. Для определения общего количества воды, необходимого для охлаждения реакторов смешения, составляем тепловой баланс:

$$Q_{1p} + Q_{2p} + Q_{3p} = Q_{1\text{H}_2\text{O}} + Q_{2\text{H}_2\text{O}} + Q_{3\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

В уравнении (1) Q_{1p} , Q_{2p} , Q_{3p} — количество теплоты, выделяющейся за счет реакции в j -м реакторе смешения, работающем в изотермических условиях:

$$Q_{1p} = (-\Delta H_r)(C_{A0} - C_{A1-1})v_0 \quad (2)$$

$$Q_{2p} = (-\Delta H_r)(C_{A1-1} - C_{A1-2})v_0 \quad (3)$$

$$Q_{3p} = (-\Delta H_r)(C_{A1-2} - C_{A1-3})v_0 \quad (4)$$

где C_{A1-1} , C_{A1-2} , C_{A1-3} — концентрации вещества А в первом, втором и третьем реакторах, соответственно.

Кроме того, в уравнении (1) $Q_{1\text{H}_2\text{O}}$, $Q_{2\text{H}_2\text{O}}$, $Q_{3\text{H}_2\text{O}}$ — количество теплоты, которое отводится охлаждаемой водой в j -м реакторе:

$$Q_{1\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{H}_2\text{O}}c_{p\text{H}_2\text{O}}(T'_1 - T'_0) \quad (5)$$

$$Q_{2\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{H}_2\text{O}}c_{p\text{H}_2\text{O}}(T'_2 - T'_1) \quad (6)$$

$$Q_{3\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{H}_2\text{O}}c_{p\text{H}_2\text{O}}(T'_3 - T'_2) \quad (7)$$

На основании формул (2) — (7) уравнение (1) можно представить следующим образом:

$$(-\Delta H_r)(C_{A0} - C_{A1-3})v_0 = G_{\text{H}_2\text{O}}c_{p\text{H}_2\text{O}}\Delta T_{\text{H}_2\text{O}} \quad (8)$$

Для определения расхода воды $G_{\text{H}_2\text{O}}$ по уравнению (8) необходимо определить v_0 через τ .

Характеристическое уравнение для реакции второго порядка, протекающей в реакторе смешения, будет иметь вид:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} \quad (9)$$

где

$$-r_A = kC_A C_B = kC_A [C_{B0} - (C_{A0} - C_A)] \quad (10)$$

Так как по условию задачи $V_1 = V_2 = V_3$, то на основании уравнения (9) можно записать следующее равенство:

$$\frac{-r_{A1-1}}{C_{A0} - C_{A1-1}} = \frac{-r_{A1-2}}{C_{A1-1} - C_{A1-2}} = \frac{-r_{A1-3}}{C_{A1-2} - C_{A1-3}} = \text{tg } \alpha = \text{const} \quad (11)$$

ТАБЛИЦА 5-14

$C_{A_j} \cdot 10^{-1}$	$(-r_A) \cdot 10^3$	$C_{A_j} \cdot 10^{-1}$	$(-r_A) \cdot 10^3$
0,40	5,33	1,4	30,32
0,45	6,18	1,5	33,74
0,50	7,08	1,6	37,32
0,60	9,00	1,7	41,07
0,70	11,08	1,8	44,98
0,80	13,33	1,9	49,06
0,90	15,74	2,0	53,31
1,0	18,33	2,1	57,73
1,1	21,07	2,2	62,31
1,2	23,99	2,3	67,06
1,3	27,07	2,4	71,97

Для нахождения $C_{A1-1, 2, 3}$ используем графоаналитический метод расчета: строим график зависимости $(-r_A) = f(C_A)$, где значения $(-r_A)$ определяем по уравнению (10) при различных произвольно выбранных значениях C_A , и методом последовательных

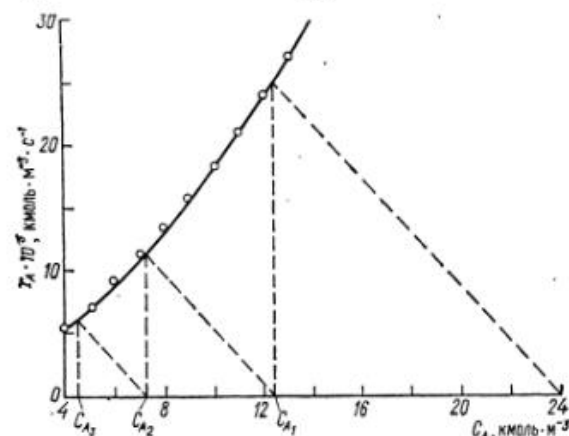


Рис. 5-11 (к примеру 5-9). Графическое определение концентраций в каскаде реакторов идеального смешения.

приближений находим $C_{A1-1, 2, 3}$, используя равенство (11) — см. табл. 5-14 и рис. 5-11.

По рис. 5-11 определяем τ :

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{1}{\text{tg } \alpha} = 450 \text{ с при } C_{A1-3} = 4,5 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Тогда общий расход воды, необходимый для охлаждения:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2,4 \cdot 10^6 (24 - 4,5) 0,708}{4,19 \cdot 10^3 (285 - 278) 450} = 2,51 \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1}$$

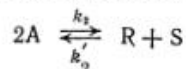
Находим производительность реактора по исходным веществам:

$$G_{A_0} = C_{A_0} v_0 = \frac{0,708 \cdot 24}{450} = 3,78 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль } A \cdot c^{-1}$$

$$G_{B_0} = C_{B_0} v_0 = \frac{0,708 \cdot 36}{450} = 5,66 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль } B \cdot c^{-1}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

5-1. В реакторе идеального вытеснения, работающем в изотермических условиях, протекает следующая реакция (второго порядка по веществу A):



Дано: тепловой эффект реакции $\Delta H_{r,298}^\circ = -3,85 \cdot 10^4 \text{ кДж (кмоль } A)^{-1}$, изменение энергии Гиббса $\Delta G_{298}^\circ = -5,62 \cdot 10^3 \text{ кДж (кмоль)}^{-1}$, константа скорости прямой реакции $k_2 = 5,8 \cdot 10^2 \exp(-18900/RT)$, начальная концентрация исходного вещества $C_{A_0} = 0,202 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Продукты реакции в начальный момент отсутствуют ($C_{R_0} = C_{S_0} = 0$). Плотность реакционной смеси постоянна. Производительность реактора по веществу A равна $G_{A_0} = 6,72 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$. Объем реактора $V = 1,0 \text{ м}^3$. Теплоемкости исходного вещества и продуктов считать равными и не зависящими от температуры.

При какой температуре можно получить максимальную степень превращения? Какой будет степень превращения, если температуру в реакторе поддерживать равной 15°C ?

5-2. Реакция $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2R$ второго порядка по веществу A протекает

с тепловым эффектом $(-\Delta H_{r,298}^\circ) = 5,28 \cdot 10^4 \text{ кДж (кмоль } A)^{-1}$ при изотермических условиях в реакторе периодического действия. Реакционный объем и плотность реагирующих веществ постоянны. Концентрации исходных веществ в начальный момент времени равны между собой $C_{A_0} = C_{B_0} = 0,5 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, а концентрация продукта $C_{R_0} = 0$. Изменение энергии Гиббса $\Delta G_{298}^\circ = -6,4 \times 10^3 \text{ кДж (кмоль)}^{-1}$. Теплоемкости исходных веществ считать постоянными и равными теплоемкости воды.

Были получены следующие результаты:

при $t = 35^\circ\text{C}$ за $\tau = 45 \text{ мин}$ $x_A = 0,434$

при $t = 45^\circ\text{C}$ за $\tau = 15 \text{ мин}$ $x_A = 0,342$

при $t = 65^\circ\text{C}$ за $\tau = 2 \text{ мин}$ $x_A = 0,198$

Построить зависимость равновесной степени превращения от температуры. Определить максимальную степень превращения, которую можно получить в реакторе идеального вытеснения и в реакторе идеального смешения, работающих в изотермических условиях, при времени пребывания, равном $\tau = 20 \text{ мин}$, и при начальных концентрациях $C_{A_0} = C_{B_0} = 0,078 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

5-3. Обратимая реакция $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2R$ имеет второй порядок по веществу A.

Для реакции заданы: тепловой эффект $\Delta H_{r,298}^\circ = -5,28 \cdot 10^4 \text{ кДж (кмоль } A)^{-1}$, изменение энергии Гиббса $\Delta G_{298}^\circ = -6,4 \cdot 10^3 \text{ кДж (кмоль)}^{-1}$, константа скорости прямой реакции $k_2 = 7,5 \cdot 10^5 \exp(-5,29 \cdot 10^4/RT)$, начальная концентрация

исходных веществ $C_{A_0} = C_{B_0} = 0,5 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, начальная концентрация продукта $C_{R_0} = 0$. Плотность реакционной смеси постоянна. Теплоемкости исходных веществ и продукта одинаковы и не меняются в зависимости от температуры.

Определить: 1) максимально возможную степень превращения, если реактор вытеснения работает в изотермических условиях, а время пребывания равняется $\tau = 1200 \text{ с}$, и необходимую для этого температуру; 2) степень превращения, если для данного реактора поддерживать оптимальный температурный профиль при максимально допустимой температуре 65°C (и указанном времени пребывания); 3) насколько увеличится производительность реактора идеального вытеснения при оптимальном температурном профиле по сравнению с п. 1, если степень превращения будет такой же, как и в п. 1.

5-4. Для обратимой реакции $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C + D$, имеющей второй порядок

по веществу A, известны значения $\Delta H_{r,298}^\circ = -58500 \text{ кДж (кмоль } A)^{-1}$, $\Delta S_{298} = -172,5 \text{ кДж (кмоль} \cdot \text{K)}^{-1}$, $k_2 = 6,20 \cdot 10^4 \exp(-27960/RT)$. В начальный момент времени концентрации продуктов $C_{C_0} = C_{D_0} = 0$. Плотность реакционной смеси постоянна. Считать, что ΔH_r не является функцией температуры, а теплоемкости веществ равны и тоже не зависят от температуры.

Определить степень превращения, которую можно достигнуть в реакторе идеального вытеснения, если поддерживать по длине реактора оптимальный профиль температур и значение начальной концентрации $C_{A_0} = C_{B_0} = 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; а) при времени пребывания $\tau = 30 \text{ с}$; б) при времени пребывания $\tau = 60 \text{ с}$.

Найти температуру, которая будет на выходе из реактора для двух указанных случаев. Максимально допустимую температуру принять равной 75°C .

5-5. Дана обратимая реакция $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C + D$ второго порядка. Кон-

станта скорости прямой реакции $k_2 = 6,2 \cdot 10^4 \exp(-27960/RT)$. Реакция имеет тепловой эффект, равный $\Delta H_{r,298}^\circ = -58500 \text{ кДж (кмоль } A)^{-1}$. Величина ΔH_r не является функцией температуры; $\Delta S_{298} = -172,5 \text{ кДж (кмоль} \cdot \text{K)}^{-1}$.

В исходной смеси продукты реакции отсутствуют. Теплоемкости веществ считать равными теплоемкости воды и не изменяющимися с температурой.

Определить: 1) величину максимальной степени превращения в реакторе идеального вытеснения, работающем в изотермических условиях, если время пребывания 45 с , и температуру, при которой получается максимальная степень превращения, если $C_{A_0} = C_{B_0} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; 2) насколько увеличится производительность реактора идеального вытеснения, если по длине реактора установить оптимальный профиль температур, оставив прежнее время пребывания и степень превращения (см. п. 1). Максимально допустимой температурой является 67°C .

5-6. Обратимая реакция $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} B$ первого порядка протекает с тепловым

эффектом, равным $\Delta H_{r,273}^\circ = -28300 \text{ кДж (кмоль } A)^{-1}$, изменением энтропии $\Delta S_{273} = -72 \text{ кДж (кмоль} \cdot \text{K)}^{-1}$ и имеет константу скорости $k_1 = 4,20 \times 10^5 \exp(-45800/RT)$. Соотношение начальных концентраций веществ $C_{B_0} : C_{A_0}$ в исходной смеси равно $0,40$. Теплоемкости веществ одинаковы и не меняются с температурой.

Определить: 1) максимальную степень превращения в реакторе идеального вытеснения, работающем в изотермических условиях при времени пребывания $\tau = 500 \text{ с}$; 2) время пребывания, необходимое для ведения процесса в реакторе идеального вытеснения с оптимальным температурным профилем при величине степени превращения, полученной в п. 1; 3) время пребывания в реакторе идеального вытеснения, работающем с оптимальным профилем температур, если вести процесс до степени превращения $x_A = 0,80$.

Примечание. Для пп. 2 и 3 максимально допустимой температурой является 60 °C.

5-7. Реакция $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} B$ первого порядка, имеющая тепловой эффект $\Delta H_{r,273}^\circ = -27\,400 \text{ кДж (кмоль } A)^{-1}$, константу равновесия $K_{C_m} = 15,68$ и константу скорости $k_1 = 8,42 \cdot 10^8 \exp(-64\,200/RT)$ $C_{B_0} = 0$, $\rho = \text{const}$, проводится в реакторе идеального смешения при изотермических условиях так, что максимальная степень превращения равна $x_A = 0,662$.

Рассмотреть случай, когда производительность по веществу А будет уменьшена в 1,2 раза при сохранении прежней скорости подачи, если изотермические условия выбраны так, что степень превращения для данных условий остается максимальной.

1. а) Увеличится или уменьшится производительность по продукту и на сколько? б) При какой температуре необходимо вести процесс? в) Определить время пребывания.

2. Ответить на вопросы п. 1, если производительность увеличится в 1,2 раза при той же скорости подачи и степень превращения в данных изотермических условиях по-прежнему будет максимальной.

5-8. Газофазная реакция $A \xrightarrow{k} 2B$ первого порядка по А протекает в реакторе периодического действия с переменным объемом. Начальная концентрация продуктов реакции $C_{B_0} = 0$. Примеси отсутствуют. Известно, что

$$\text{при } t_1 = 150^\circ\text{C и } \tau_1 = 278\text{с } x_{A_1} = 0,270$$

$$\text{при } t_2 = 200^\circ\text{C и } \tau_2 = 91\text{с } x_{A_2} = 0,445$$

Определить степень превращения в реакторе идеального вытеснения, работающем в изотермических условиях, если условное время пребывания равно 1200; 900 и 600 с.

5-9. Эндотермическая реакция $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} R$ описывается кинетическим уравнением $-r_A = k_1 C_A^{0,5} - k_2' C_R^{0,5}$ $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Тепловой эффект $\Delta H_{r,273}^\circ = -30\,200 \text{ кДж (кмоль } A)^{-1}$, изменение энергии Гиббса $\Delta G_{273}^\circ = 1080 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$. Теплоемкости веществ можно считать равными и не зависящими от температуры. Плотность реакционной смеси во время реакции постоянна.

Какую температуру надо поддерживать в реакторе идеального смешения, чтобы получить степень превращения $x_A = 0,20$; $0,40$ и $0,60$, если константа скорости прямой реакции равна $k_1 = 4,15 \cdot 10^{12} \exp(-87\,200/RT)$, начальная концентрация $C_{A_0} = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, время пребывания $\tau = 100 \text{ с}$?

Построить зависимость равновесной степени превращения от температуры: $x_A^* = f(T)$.

5-10. Найти отношение объемов реактора смешения и реактора вытеснения, работающих в адиабатических условиях, для жидкофазной реакции второго порядка $2A \xrightarrow{k_A} R + D$, где $k_A = 7,89 \cdot 10^4 \exp(-36\,800/RT)$. Тепловой эффект реакции $\Delta H_r = -10\,100 \text{ кДж (кмоль } A)^{-1}$ можно считать не зависящим от температуры. Средняя теплоемкость веществ $62 \text{ кДж (кмоль} \cdot \text{К)}^{-1}$. Температура на входе в реактор 40°C . Считать, что в реактор подается чистое вещество А. Задачу решить при следующих значениях степени превращения: $x_A = 0,20$; $0,40$ и $0,50$.

5-11. В непрерывнодействующем реакторе идеального смешения объемом $V = 0,15 \text{ м}^3$ протекает реакция второго порядка $A + B \xrightarrow{k} C + D$ с тепловым эффектом, равным $\Delta H_r = -42\,600 \text{ кДж (кмоль } A)^{-1}$, и при начальной температуре исходных веществ $t_0 = 16^\circ\text{C}$. Константа скорости реакции (по веществу А) $k = 6,52 \cdot 10^8 \exp(-42\,300/RT)$. Плотность исходной смеси $\rho = 840 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Начальные концентрации веществ $C_{A_0} = C_{B_0} = 1,2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Теплоемкость смеси $c_p = 2800 \text{ Дж (кг} \cdot \text{К)}^{-1}$.

Определить степень превращения вещества А при скорости подачи $v_0 = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и следующих условиях: 1) реактор работает в адиабатическом режиме; 2) потери теплоты составляют $Q_{\text{пот}} = 0,11(t - t_{\text{окр}}) \text{ кВт}$ при $t_{\text{окр}} = 5^\circ\text{C}$.

5-12. Реакция $A + B \xrightarrow{k} C + D$ имеет второй порядок по веществу А. Константа скорости $k = 6,52 \cdot 10^8 \exp(-42\,300/RT)$. Плотность исходной смеси $\rho = 840 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Начальные концентрации $C_{A_0} = C_{B_0} = 1,1 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Концентрация продуктов в начальный момент времени $C_{C_0} = C_{D_0} = 0$. Тепловой эффект реакции $(-\Delta H_r) = 42\,600 \text{ кДж (кмоль } A)^{-1}$.

Реакция проходит в кожухотрубном теплообменнике, который можно рассматривать как реактор идеального вытеснения (объем $V = 0,12 \text{ м}^3$, площадь поверхности теплообмена $F = 14,7 \text{ м}^2$, длина $L = 3,5 \text{ м}$, величина F прямо пропорциональна L).

Рассчитать степень превращения при скорости подачи исходных веществ $v_0 = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ для данного реактора, если потери теплоты составляют (в Вт): $Q_{\text{пот}} = 15F(t - t_{\text{окр}})$, где $t_{\text{окр}} = 4^\circ\text{C}$. Температура исходных веществ на входе в реактор $t_0 = 12^\circ\text{C}$. Дать профиль температур по длине реактора. Определить степень превращения, если реактор работает в адиабатических условиях. Принять теплоемкость смеси равной $c_p = 2800 \text{ Дж (кг} \cdot \text{К)}^{-1}$.

5-13. В непрерывнодействующем реакторе идеального смешения проходит обратимая реакция $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} B$. Константа равновесия которой $K_{C_m} = 17,2$, а константа скорости $k_1 = 3,8 \cdot 10^8 \exp(-45\,800/RT) \text{ с}^{-1}$. Тепловой эффект реакции $\Delta H_{r,293}^\circ = -58\,300 \text{ кДж (кмоль } A)^{-1}$. Начальные концентрации веществ $C_{A_0} = 1,2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_0} = 0$. В реакционной смеси присутствует инертное вещество R, концентрация которого составляет $C_{R_0} = 17,5 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Теплоемкости веществ [в $\text{кДж (кмоль} \cdot \text{К)}^{-1}$]: $c_{p_A} = 74$; $c_{p_B} = 68$; $c_{p_R} = 61$ (не являются функцией температуры). Смесь поступает в реактор при температуре 10°C . Объем реактора $0,09 \text{ м}^3$. Время пребывания $\tau = 85 \text{ с}$.

Определить, сколько потребуется отводить (или подводить) теплоты, чтобы достигнуть максимальной производительности.

5-14. В непрерывнодействующем реакторе идеального смешения проходит реакция $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} B$. Дано: тепловой эффект реакции

$$\Delta H_{r,293}^\circ = -58\,360 \text{ кДж (кмоль } A)^{-1}$$

константа скорости $k_1 = 3,80 \cdot 10^8 \exp(-45\,800/RT) \text{ с}^{-1}$; константа равновесия $K_{C_m} = 7,395$; начальные концентрации веществ $C_{A_0} = 1,0 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_0} = 0$ концентрация инертного вещества R $C_{R_0} = 17,5 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; теплоемкости веществ [в $\text{кДж (кмоль} \cdot \text{К)}^{-1}$]: $c_{p_A} = 74$, $c_{p_B} = 68$, $c_{p_R} = 61$ (не являются функцией температуры). Смесь поступает в реактор при температуре $t_0 = 20^\circ\text{C}$. Объем реактора $V = 0,80 \text{ м}^3$. Время пребывания $\tau = 200 \text{ с}$. Теплота отводится за счет холодной воды (начальная температура воды 5°C , расход $G_{\text{H}_2\text{O}} = 1,2 \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1}$). Площадь поверхности теплообмена $F = 2,1 \text{ м}^2$. Коэффициент теплопередачи $K = 360 \text{ Вт (м}^2 \cdot \text{К)}^{-1}$.

Определить: 1) производительность реактора по продукту и степень превращения; 2) степень превращения, которая получилась бы в том случае, если бы данный реактор работал в адиабатических условиях.

5-15. Для обратимой эндотермической реакции $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} B$ известны следующие данные: тепловой эффект $\Delta H_{r,293}^\circ = 28\,500 \text{ кДж (кмоль } A)^{-1}$; изменение энергии

Гиббса $\Delta G_{293}^\circ = 1970 \text{ кДж (кмоль А)}^{-1}$; константа скорости $k_1 = 8,19 \cdot 10^4 \times \exp(-41\,100/RT) \text{ с}^{-1}$; концентрации веществ в начальный момент времени $C_{A_0} = 2,20 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_0} = 0$, $C_{R_0} = 9,02 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ (R — инертное вещество); теплоемкости веществ [в кДж (кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$] $c_{pA} = c_{pB} = 89$, $c_{pR} = 75$ (не являются функцией температуры); температура исходной смеси $t_0 = 75^\circ\text{C}$.

Определить объем реактора смешения, необходимый для достижения производительности по продукту $G_B = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$ и степени превращения $x_A = 0,452$, если тепловые потери (в кВт): $Q_{\text{пот}} = 0,030 (t - t_{\text{окр}})$, где t — температура смеси на выходе из аппарата, $t_{\text{окр}} = 0^\circ\text{C}$.

5-16. В непрерывнодействующем реакторе идеального смешения проходит эндотермическая реакция первого порядка $A \xrightarrow[k']{k_1} B$. Тепловой эффект реакции

$\Delta H_{r_{293}}^\circ = 28\,500 \text{ кДж (кмоль А)}^{-1}$, изменение энергии Гиббса $\Delta G_{293}^\circ = 1970 \text{ кДж (кмоль)}^{-1}$, константа скорости $k_1 = 8,19 \cdot 10^4 \exp(-41\,100/RT) \text{ с}^{-1}$. Начальные концентрации веществ: $C_{A_0} = 2,40 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $C_{B_0} = 0$; $C_{R_0} = 9,02 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ (R — инертное вещество). Теплоемкости веществ $c_{pA} = c_{pB} = 89 \text{ кДж (кмоль} \cdot \text{К)}^{-1}$, $c_{pR} = 75 \text{ кДж (кмоль} \cdot \text{К)}^{-1}$ не зависят от температуры. Температура исходной смеси $t_0 = 73^\circ\text{C}$.

Определить максимальную степень превращения и температуру, при которой можно ее достигнуть, если объем реактора равен $V = 0,20 \text{ м}^3$, а тепловые потери (в кВт) составляют $Q_{\text{пот}} = 0,020 (t - t_{\text{возд}})$. Принять $t_{\text{возд}} = 10^\circ\text{C}$.

5-17. Необратимая реакция первого порядка $2A \xrightarrow{k_A} S + D$ протекает в реакторе вытеснения с тепловым эффектом, равным $\Delta H_r = -44\,800 \text{ кДж (кмоль} \times \text{А)}^{-1}$, и имеет константу скорости $k_A = 1,84 \cdot 10^5 \exp(-44\,900/RT) \text{ с}^{-1}$. Заданы следующие начальные условия: концентрации веществ $C_{A_0} = 1,4 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{R_0} = 10,8 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ (R — инертное вещество), скорость подачи $v_0 = 7 \times 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, температура $t_0 = 22^\circ\text{C}$. Теплоемкости веществ $c_{pA} = 62 \text{ кДж (кмоль} \cdot \text{К)}^{-1}$, $c_{pR} = 53 \text{ кДж (кмоль} \cdot \text{К)}^{-1}$ не являются функцией температуры.

В начальной смеси продукты реакции отсутствуют. Теплоемкость продуктов реакции равняется теплоемкости исходного вещества A . Плотность реакционной смеси постоянна. Объем реактора $V = 0,132 \text{ м}^3$. Площадь поверхности теплообмена реактора $F = 10,74 \text{ м}^2$. Длина реактора $L = 2,5 \text{ м}$. Считать, что площадь поверхности теплообмена прямо пропорциональна длине реактора. Потери теплоты в окружающую среду (в кВт) составляют $Q_{\text{пот}} = 0,025 F (t - t_{\text{окр}})$, где $t_{\text{окр}} = 10^\circ\text{C}$.

Рассчитать степень превращения и температуру на выходе из реактора.

5-18. Необратимая реакция первого порядка $2A \xrightarrow{k_A} B + D$ проходит в реакторе идеального вытеснения при следующих условиях: тепловой эффект $\Delta H_{r_{293}}^\circ = -35\,600 \text{ кДж (кмоль А)}^{-1}$; константа скорости (по веществу A) $k_A = 1,62 \cdot 10^5 \exp(-44\,400/RT) \text{ с}^{-1}$; начальные концентрации веществ $C_{A_0} = 3,1 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_0} = C_{D_0} = 0$, $C_{R_0} = 10,4 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ (R — инертное вещество); теплоемкости веществ [в кДж (кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$] $c_{pA} = 66$, $c_{pB} = 58$, $c_{pD} = 54$, $c_{pR} = 52$. Объем реактора $V = 0,147 \text{ м}^3$. Площадь поверхности теплообмена $F = 12,8 \text{ м}^2$. Длина реактора $L = 2,9 \text{ м}$. Величина F прямо пропорциональна L . Скорость подачи $v_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Температура начальной смеси 27°C . Во избежание образования побочных продуктов в рубашку кожухотрубного реактора подают противотоком воду (начальная температура 12°C , конечная 22°C). Температурный профиль воды можно считать линейным по длине реактора. Коэффициент теплопередачи $K = 290 \text{ Вт (м}^2 \cdot \text{К)}^{-1}$.

Дать температурный профиль реакционной смеси по длине реактора и определить степень превращения.

5-19. Необратимая реакция первого порядка $2A \xrightarrow{k} B + D$ проходит в реакторе идеального вытеснения при следующих условиях: тепловой эффект $\Delta H_r = -35\,600 \text{ кДж (кмоль А)}^{-1}$; константа скорости (по веществу A) $k = 1,62 \cdot 10^5 \exp(-44\,400/RT) \text{ с}^{-1}$; начальные концентрации веществ $C_{A_0} = 3,8 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_0} = C_{D_0} = 0$, $C_{R_0} = 10,1 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ (R — инертное вещество); теплоемкости веществ [в кДж (кмоль $\cdot$ К) $^{-1}$] $c_{pA} = 66$, $c_{pB} = 58$, $c_{pD} = 54$, $c_{pR} = 52$

не зависят от температуры. Объем реактора $V = 0,147 \text{ м}^3$. Площадь поверхности теплообмена $F = 12,8 \text{ м}^2$. Длина реактора $L = 2,9 \text{ м}$. Величина F прямо пропорциональна L . Скорость подачи смеси $v_0 = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Во избежание образования побочных продуктов в рубашку кожухотрубного реактора подают прямооток воды (начальная температура 12°C , расход $G_{\text{H}_2\text{O}} = 2,0 \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1}$). Коэффициент теплопередачи $K = 290 \text{ Вт (м}^2 \cdot \text{К)}^{-1}$. Температура реакционной смеси на входе в реактор $t_0 = 33^\circ\text{C}$.

Определить степень превращения и температуру реакционной смеси на выходе из реактора. Построить температурные профили для воды и реакционной смеси по длине реактора.

5-20. Необратимая реакция первого порядка $A \xrightarrow{k_A}$ продукты проходит в реакторе идеального вытеснения при следующих условиях: тепловой эффект $\Delta H_r = -44\,800 \text{ кДж (кмоль А)}^{-1}$; константа скорости $k_A = 1,84 \cdot 10^5 \times \exp(-44\,900/RT) \text{ с}^{-1}$; начальные концентрации веществ $C_{A_0} = 1,2 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{R_0} = 10,8 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ (R — инертное вещество); при $\tau = 0$ продукты отсутствуют; теплоемкости веществ постоянны и равны $c_{p\text{прод}} = c_{pA} = 62 \text{ кДж (кмоль} \cdot \text{К)}^{-1}$, $c_{pR} = 53 \text{ кДж (кмоль} \cdot \text{К)}^{-1}$. Во избежание образования побочных продуктов в рубашку кожухотрубного реактора противотоком подают воду (начальная температура 14°C , конечная 20°C , расход $G_{\text{H}_2\text{O}} = 1,2 \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1}$). Коэффициент теплопередачи $K = 320 \text{ Вт (м}^2 \cdot \text{К)}^{-1}$. Температура исходной смеси на входе в реактор $t_0 = 29^\circ\text{C}$.

Данные по реактору: на участке реактора с объемом $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, длиной $0,1 \text{ м}$ и площадью поверхности теплообмена $0,24 \text{ м}^2$ время пребывания равно $4,5 \text{ с}$.

Определить степень превращения и длину реактора.

СРАВНЕНИЕ И ВЫБОР ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ

1. Сравнение максимального выхода продукта в непрерывнодействующих реакторах идеального смешения и идеального вытеснения (или периодически действующего реактора идеального смешения):

$$\frac{\eta_{\max \text{ см}}}{\eta_{\max \text{ выт}}} = \frac{[1 + K + 2K^{0.5}]^{-1}}{\exp\left(\frac{K}{1-K} \ln K\right)}$$

где $\eta_{\max \text{ см}}$, $\eta_{\max \text{ выт}}$ — максимальный выход в непрерывнодействующих реакторах идеального смешения и идеального вытеснения, соответственно; $K = k_1/k_2$ — отношение констант скоростей последовательных реакций.

Если $K \rightarrow 1$, то $\eta_{\max \text{ см}}/\eta_{\max \text{ выт}} \rightarrow \min$, что имеет место в реакциях последовательного замещения. При $K = 1$ $\eta_{\text{см}}/\eta_{\text{выт}} = 0,68$.

2. Сравнение реакционных объемов периодически действующего реактора идеального смешения ($V_{\text{п}}$) и непрерывнодействующего реактора идеального вытеснения ($V_{\text{выт}}$) по степени превращения:

$$\frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{выт}}} = \frac{\frac{x}{1-x}}{\ln \frac{1}{1-x}} > 1.$$

3. Сравнение реакционных объемов непрерывнодействующих реакторов идеального смешения ($V_{\text{см}}$) и идеального вытеснения ($V_{\text{выт}}$) при постоянной степени превращения.

Когда температура постоянна, а скорость реакции не зависит от состава реакционной смеси

$$V_{\text{см}} = V_{\text{выт}}$$

Если скорость реакции уменьшается вследствие накопления продуктов, то $V_{\text{выт}} < V_{\text{см}}$, и наоборот, $V_{\text{выт}} > V_{\text{см}}$, когда по мере накопления продуктов скорость реакции возрастает (например, при автокаталитической реакции).

В случае сложных реакций (последовательных), когда продуктом является промежуточное вещество:

$$V_{\text{выт}} < V_{\text{см}}$$

При низких концентрациях исходных веществ:

$$V_{\text{см}} < V_{\text{выт}}$$

Для реакций, требующих длительного времени (например, полимеризации):

$$V_{\text{см. к}} < V_{\text{выт}}$$

где индекс «см. к» относится к каскаду реакторов идеального смешения.

4. Сравнение степени превращения для непрерывнодействующего реактора идеального вытеснения ($x_{\text{выт}}$) и каскада реакторов идеального смешения ($x_{\text{см. к}}$):

$$\frac{x_{\text{выт}}}{x_{\text{см. к}}} = \frac{1 - e^{-kt}}{1 - \left(\frac{1}{1 + \frac{k\bar{t}}{n}}\right)^n}$$

где k — константа скорости реакции; $\bar{t}$ — среднее время пребывания реагентов, с; n — число аппаратов в каскаде.

5. Сравнение реакционных объемов (V) в каскаде аппаратов идеального смешения.

Для реакций первого порядка объемы аппаратов в каскаде должны быть постоянны $V = \text{const}$.

Когда порядок основной реакции выше, чем порядки побочных реакций, объемы аппаратов в каскаде постепенно увеличиваются: $V_1 < V_2 < V_3 < \dots < V_n$.

6. Последовательное соединение реактора вытеснения с реактором смешения целесообразно, когда реактор вытеснения является оптимальным по кинетическим соображениям (например, для параллельных реакций с возрастающим порядком).

Для реакций первого порядка безразлично, в какой последовательности соединяются между собой аппараты в системе.

ПРИМЕРЫ

Пример 6-1. Газофазная реакция $A \xrightarrow{k} 2R$ описывается уравнением $-r_A = 6,57 \cdot 10^{-4} C_A^{0.7}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$ $\cdot$ с $^{-1}$. Реакция проводится при следующих условиях: температура $t = 150^\circ\text{C}$; давление $p = 3,5$ атм; исходное сырье не содержит продуктов реакции, но имеет 12% (об.) инертных примесей. Подачу сырья осуществляют с объемной скоростью $v_0 = 5,6 \cdot 10^{-3}$ м 3 $\cdot$ с $^{-1}$ (при рабочих условиях).

Определить: 1) степень превращения в реакторе вытеснения объемом $V = 2$ м 3 ; 2) степень превращения для реактора периодического действия объемом $V = 2$ м 3 , если время загрузки и выгрузки составляет 10% от времени реакции.

Решение. 1. Рассмотрим реактор вытеснения. Характеристическое уравнение для этого типа реактора имеет вид:

$$\tau' = \frac{V}{v_0} = \frac{1}{k C_{A_0}^{-0.3}} \int_0^{x_A} \frac{(1 + \epsilon_A x_A)^{0.7}}{(1 - x_A)^{0.7}} dx_A \quad (1)$$

Определяем ϵ_A и C_{A_0} :

$$\epsilon_A = \frac{V_{x=1} - V_{x=0}}{V_{x=0}} = \frac{(2n_A + n_{пр}) - (n_A + n_{пр})}{(n_A + n_{пр})} =$$

$$= \frac{(2 \cdot 0,88 + 0,12) - (0,88 + 0,12)}{0,88 + 0,12} = 0,88$$

$$C_{A_0} = \frac{n_A p}{RT} = \frac{0,88 \cdot 3,5}{0,08206 \cdot 423} = 8,87 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

где n_A — объемная доля вещества A в исходной смеси; $n_{пр}$ — объемная доля примесей в смеси; $n_R = 2n_A$ — объемная доля вещества R в конечной смеси.

Для нахождения степени превращения по уравнению (1) используем приближенный метод расчета. Запишем уравнение (1) в виде:

$$kC_{A_0}^{-0,3}\tau' = \sum_0^{x_A} \left(\frac{1 + 0,88x_A}{1 - x_A} \right)^{0,7} \Delta x_A \quad (2)$$

При $k = 6,57 \cdot 10^{-4}$, $C_{A_0} = 8,87 \cdot 10^{-4}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$ и $\tau' = V/v_0 = 2/(5,6 \cdot 10^{-3}) = 357$ с по уравнению (2) имеем:

$$1,931 = \sum_0^{x_A} \left(\frac{1 + 0,88x_A}{1 - x_A} \right)^{0,7} \Delta x_A = \sum_0^{x_A} \alpha^{0,7} \Delta x_A$$

Составляем табл. 6-1. На основании данных этой таблицы определяем степень превращения для реактора вытеснения: $x_A = 0,86$.

2. Рассмотрим реактор периодического действия ($V = \text{const}$). Характеристическое уравнение:

$$\tau = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} = \frac{1}{kC_{A_0}^{-0,3}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)^{0,7}} = \frac{1 - (1 - x_A)^{0,3}}{0,3kC_{A_0}^{-0,3}} \quad (3)$$

Производительность реактора периодического действия за продолжительный промежуток времени может быть определена следующим образом:

$$G_{A_0} = \frac{N_{A_0}}{\tau + \tau_{всп}} \quad (4)$$

где N_{A_0} — количество вещества A , введенное в реактор за одну операцию, кмоль; $\tau_{всп}$ — время, затрачиваемое на вспомогательные операции, с.

Так как $G_{A_0} = C_{A_0}v_0$, $N_{A_0} = C_{A_0}V$ и $\tau_{всп} = 0,1\tau$, то из уравнения (4) получаем:

$$\tau = \frac{V}{1,1v_0}$$

ТАБЛИЦА 6-1

x_A	α	$\alpha^{0,7}$	Среднее значение $\alpha^{0,7}$	$10^2 \alpha^{0,7} \Delta x_A$	$10 \sum \alpha^{0,7} \Delta x_A$
0	1,000	1,000	—	—	—
0,04	1,078	1,054	1,027	4,108	0,411
0,08	1,164	1,112	1,083	4,322	0,844
0,12	1,256	1,173	1,142	4,568	1,301
0,16	1,358	1,239	1,206	4,824	1,783
0,20	1,470	1,309	1,274	5,096	2,293
0,24	1,593	1,386	1,347	5,388	2,832
0,28	1,731	1,468	1,427	5,708	3,402
0,32	1,885	1,558	1,513	6,352	4,008
0,36	2,058	1,658	1,608	6,402	4,651
0,40	2,253	1,766	1,712	6,848	5,336
0,44	2,477	1,887	1,826	7,304	6,066
0,48	2,735	2,023	1,955	7,820	6,858
0,52	3,037	2,176	2,099	8,396	7,688
0,56	3,393	2,352	2,264	9,056	8,593
0,60	3,820	2,556	2,454	9,816	9,575
0,64	4,342	2,795	2,675	10,700	10,645
0,68	4,995	3,083	2,939	11,756	11,820
0,70	5,387	3,251	3,167	6,334	12,454
0,72	5,834	3,437	3,344	6,688	13,123
0,74	6,351	3,647	3,542	7,084	13,831
0,76	6,953	3,886	3,766	7,532	14,584
0,78	7,666	4,161	4,023	8,046	15,389
0,80	8,520	4,480	4,320	8,640	16,253
0,82	9,564	4,859	4,669	9,338	17,187
0,84	10,870	5,312	5,085	10,170	18,204
0,86	12,549	5,875	5,593	11,186	19,322

Тогда уравнение (3) после преобразований можно записать так:

$$1 - \frac{0,3kV}{1,1v_0C_{A_0}^{0,3}} = (1 - x_A)^{0,3}$$

При $V = 2 \text{ м}^3$, $v_0 = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $k = 6,57 \cdot 10^{-4}$, $C_{A_0} = 8,87 \cdot 10^{-4}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$ получаем степень превращения $x_A = 0,917$.

Пример 6-2. Дана эндотермическая реакция $A \xrightarrow{k} R$ первого порядка с константой скорости $k = 3,69 \cdot 10^7 \exp(-62300/RT) \text{ с}^{-1}$. Тепловой эффект реакции $\Delta H_r = 18650 \text{ кДж(кмоль } A)^{-1}$. Теплоемкость смеси $c_p = 1,21 \text{ кДж(кг} \cdot \text{К)}^{-1}$. Плотность смеси $\rho = 890 \text{ кгм}^{-3}$. Начальная концентрация $C_{A_0} = 1,7 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Изменение теплоемкости от температуры $\Delta c_p = 0$. Температура исходной смеси $t_0 = 58^\circ\text{C}$. В начальный момент времени в смеси продукты реакции отсутствуют $C_{R_0} = 0$.

Известно, что для реактора вытеснения, работающего в адиабатических условиях, при скорости подачи $v_0 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ достигается степень превращения $x_A = 0,68$.

Определить степень превращения для реактора идеального смешения с объемом, равным объему реактора идеального вытеснения, работающего в адиабатических условиях, при той же скорости подачи смеси в случае одно-, двух-, трех- и четырехсекционного (секции равного объема) аппарата.

Решение. Для нахождения объема реактора вытеснения, используем уравнение теплового баланса и характеристическое уравнение для необратимой реакции первого порядка:

$$\Delta H_r C_{A_0} x_A = c_p \rho (T_0 - T) \quad (1)$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \sum_0^{x_A} \frac{\Delta x_A}{k(1-x_A)} \quad (2)$$

Тогда из уравнения (1) при $\Delta H_r = 18650 \text{ кДж(кмоль А)}^{-1}$, $C_{A_0} = 1,7 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $c_p = 1,21 \text{ кДж(кг} \cdot \text{К)}^{-1}$, $\rho = 890 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ и $T_0 = 331 \text{ К}$ находим:

$$T = 331 - 29,44 x_A$$

Из уравнения (2):

$$V = v_0 \sum_0^{x_A} \frac{\Delta x_A}{k(1-x_A)}$$

где $k = 3,69 \cdot 10^7 \exp(-62300/RT) \text{ с}^{-1}$.

Осуществляем итерацию по x_{A_i} до $x_A = 0,68$ и для каждого значения x_{A_i} находим соответствующие T_i и k_i (табл. 6-2).

По данным табл. 6-2 определяем время пребывания в реакторе вытеснения:

$$\tau = \sum_0^{x_A=0,68} \frac{\Delta x_A}{k(1-x_A)} = 532,6 \text{ с}$$

Тогда объем реактора вытеснения:

$$V_{\text{выт}} = v_0 \tau = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 532,6 = 0,639 \text{ м}^3$$

1. Рассмотрим односекционный реактор смешения ($V_{\text{см}} = V_{\text{выт}}$ или $\tau_{\text{см}} = \tau_{\text{выт}}$). Характеристическое уравнение:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{x_A}{k(1-x_A)} \quad (3)$$

Используя данные табл. 6-2, подбором находим соответствующую температуру, константу скорости и значение степени превращения x_A , так чтобы выполнялось равенство (3). Поскольку в табл. 6-2 значения x_{A_i} берутся через $\Delta x_A = 0,02$, то графическим интерполированием уточняем найденное значение степени превращения.

Для односекционного реактора смешения $x_A = 0,502$.

ТАБЛИЦА 6-2

x_A	$T, \text{ К}$	$k \cdot 10^3$	Среднее значение $\frac{1}{k(1-x_A)}$	$\frac{\Delta x_A}{k(1-x_A)}$	$10^2 \sum_0^{x_A} \frac{\Delta x_A}{k(1-x_A)}$
0	331,0	5,431	—	—	—
0,02	330,4	5,218	189,8	3,80	0,038
0,04	329,8	5,008	201,7	4,03	0,078
0,06	329,2	4,808	214,5	4,29	0,121
0,08	328,6	4,619	228,2	4,56	0,167
0,10	328,1	4,433	243,0	4,86	0,215
0,12	327,5	4,255	258,8	5,18	0,267
0,14	326,9	4,084	275,8	5,52	0,322
0,16	326,3	3,920	294,2	5,88	0,381
0,18	325,7	3,760	314,0	6,28	0,444
0,20	325,1	3,608	335,4	6,71	0,511
0,22	324,5	3,460	358,5	7,17	0,583
0,24	323,9	3,318	383,5	7,67	0,660
0,26	323,4	3,178	410,9	8,22	0,742
0,28	322,8	3,047	440,5	8,81	0,830
0,30	322,2	2,922	472,3	9,45	0,924
0,32	321,6	2,798	507,2	10,14	1,026
0,34	321,0	2,681	545,3	10,91	1,135
0,36	320,4	2,568	586,7	11,73	1,252
0,38	319,8	2,460	632,0	12,64	1,378
0,40	319,2	2,356	681,4	13,63	1,515
0,42	318,6	2,257	735,6	14,71	1,662
0,44	318,0	2,162	794,8	15,90	1,821
0,46	317,5	2,069	860,4	17,21	1,993
0,48	316,9	1,982	932,6	18,65	2,180
0,50	316,3	1,895	1012	20,24	2,382
0,52	315,7	1,811	1102	22,04	2,602
0,54	315,1	1,734	1202	24,04	2,843
0,56	314,5	1,657	1312	26,24	3,105
0,58	313,9	1,584	1437	28,74	3,392
0,60	313,3	1,516	1576	31,52	3,708
0,61	313,0	1,481	1690	16,90	3,877
0,62	312,8	1,448	1774	17,74	2,054
0,63	312,4	1,416	1862	18,62	4,240
0,64	312,2	1,385	1956	19,56	4,436
0,65	311,9	1,354	2058	20,58	4,642
0,66	311,6	1,325	2164	21,64	4,858
0,67	311,3	1,296	2278	22,78	5,086
0,68	311,0	1,265	2404	24,04	5,326

2. Рассмотрим двухсекционный реактор смешения ($V_1 = V_2$ и $V_{\text{см}} = V_{\text{выт}} = V_1 + V_2$). Найдем время пребывания в каждой секции:

$$\tau^{(1)} = \tau^{(II)} = \frac{\tau_{\text{см}}}{2} = \frac{532,6}{2} = 266,3 \text{ с}$$

Аналогично п. 1, подбором, используя данные табл. 6-2, находим соответствующее значение $x_A^{(I)}$, так чтобы выполнялось равенство (3).

Получаем степень превращения после первой секции $x_A^{(I)} = 0,390$. Операцию повторяем для второй секции при условии

$$\tau^{(II)} = \frac{x_A^{(II)} - x_A^{(I)}}{k(1 - x_A^{(II)})}$$

откуда степень превращения для двухсекционного реактора:

$$x_A^{(II)} = 0,573$$

3. Рассмотрим трехсекционный аппарат ($V_1 = V_2 = V_3$ и $V_{см} = V_1 + V_2 + V_3$). Находим время пребывания в каждой секции:

$$\tau^{(I)} = \tau^{(II)} = \tau^{(III)} = \tau_{см}/3 = 177,5 \text{ с}$$

Аналогично п. 2 подбором находим $x_A^{(I)}$, $x_A^{(II)}$ и $x_A^{(III)}$ при условии

$$\frac{x_A^{(I)}}{k_1[1 - x_A^{(I)}]} = \frac{x_A^{(II)} - x_A^{(I)}}{k_2[1 - x_A^{(II)}]} = \frac{x_A^{(III)} - x_A^{(II)}}{k_3[1 - x_A^{(III)}]}$$

$$x_A^{(I)} = 0,328; \quad x_A^{(II)} = 0,498; \quad x_A^{(III)} = 0,603$$

4. В случае четырехсекционного аппарата ($V_1 = V_2 = V_3 = V_4$ и $V_{см} = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$) время пребывания в каждой секции

$$\tau^{(I)} = \tau^{(II)} = \tau^{(III)} = \tau^{(IV)} = V_{см}/v_0 = 133,2 \text{ с}$$

Тогда подбором определяем $x_A^{(I)}$, $x_A^{(II)}$, $x_A^{(III)}$ и $x_A^{(IV)}$ при условии

$$\frac{x_A^{(I)}}{k_1[1 - x_A^{(I)}]} = \frac{x_A^{(II)} - x_A^{(I)}}{k_2[1 - x_A^{(II)}]} = \frac{x_A^{(III)} - x_A^{(II)}}{k_3[1 - x_A^{(III)}]} = \frac{x_A^{(IV)} - x_A^{(III)}}{k_4[1 - x_A^{(IV)}]}$$

$$x_A^{(I)} = 0,286; \quad x_A^{(II)} = 0,444; \quad x_A^{(III)} = 0,548; \quad x_A^{(IV)} = 0,621$$

Пример 6-3. Дана жидкофазная необратимая реакция второго порядка без изменения плотности, уравнение скорости которой имеет вид:

$$-r_A = kC_A^2$$

Проанализировать, каким образом введение рецикла может повлиять на степень превращения, если общая нагрузка системы остается без изменений, для реактора идеального смешения и реактора идеального вытеснения.

На основании полученной зависимости рассчитать степень превращения, если объемная скорость рецикла составляет 0,25 от исходной скорости подачи. Известно, что без рецикла степень превращения равна $x_A = 0,85$.

(Примечание. Рецикл предполагается организовать без какой-либо дополнительной обработки выходящего раствора.)

Решение. Рассмотрим схему с рециклом для реактора идеального смешения (рис. 6-1). Концентрация вещества А на входе в реактор:

$$C_{A0_1} = \frac{C_{A0}v_0 + C_{A0_2}v_{0_2}}{v_0 + v_{0_2}} \quad (1)$$

Характеристическое уравнение для необратимой реакции второго порядка, протекающей в реакторе смешения:

$$\tau = \frac{V}{v_{0_1}} = \frac{V}{v_0 + v_{0_1}} = \frac{x_A}{kC_{A0_1}(1 - x_A)^2} \quad (2)$$

Из уравнения (2) получаем выражение для степени превращения:

$$x_A = \frac{1 + 2\gamma C_{A0_1}}{2\gamma C_{A0_1}} - \sqrt{\left(\frac{1 + 2\gamma C_{A0_1}}{2\gamma C_{A0_1}}\right)^2 - 1} \quad (3)$$

где $\gamma = \frac{Vk}{v_0 + v_{0_1}}$ и $x_A = 1 - \frac{C_{A0_2}}{C_{A0_1}}$.

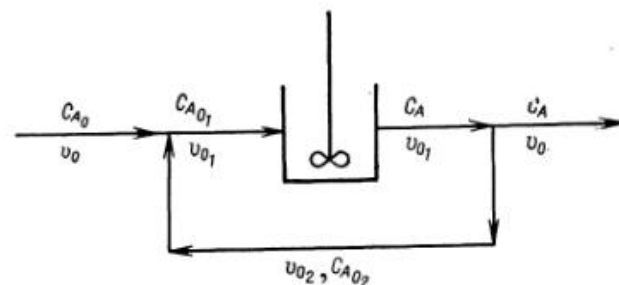


Рис. 6-1 (к примеру 6-3).

С учетом уравнения (1) после преобразования уравнения (3) получаем:

$$C_{A0_1} = C_A = -\frac{v_0}{2Vk} + \sqrt{\left(\frac{v_0}{2Vk}\right)^2 + \frac{C_{A0}v_0}{Vk}} \quad (4)$$

Рассмотрим схему без рецикла. Из характеристического уравнения, записанного в форме

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{kC_{A1}^2}$$

получаем выражение для концентрации вещества А на выходе из реактора:

$$C_{A1} = -\frac{v_0}{2Vk} + \sqrt{\left(\frac{v_0}{2Vk}\right)^2 + \frac{C_{A0}v_0}{Vk}} \quad (5)$$

Уравнения (4) и (5) идентичны, поэтому

$$C_A = C_{A1}$$

Таким образом, осуществление рецикла для реактора идеального смешения не влияет на степень превращения.

Рассмотрим схему с рециклом для реактора идеального вытеснения (рис. 6-2). Концентрация вещества A на входе в реактор C_{A0} определяется по уравнению (1).

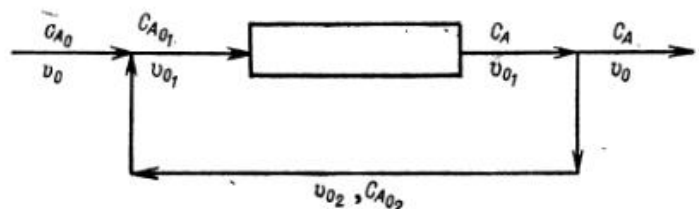


Рис. 6-2 (к примеру 6-3).

Характеристическое уравнение для необратимой реакции второго порядка, протекающей в реакторе вытеснения:

$$\tau = \frac{V}{v_{0_1}} = \frac{V}{v_0 + v_{0_2}} = \frac{x_A}{kC_{A0_1}(1-x_A)} \quad (6)$$

где $x_A = 1 - \frac{C_{A0_2}}{C_{A0_1}}$.

С учетом уравнения (1) после преобразования уравнения (6) получаем:

$$\left(\frac{C_A}{C_{A_0}}\right)^2 + \frac{C_A}{C_{A_0}} \frac{1}{\alpha} \left[\frac{v_0(1+\alpha)}{kVC_{A_0}} + 1 \right] - \frac{v_0(1+\alpha)}{\alpha kVC_{A_0}} = 0 \quad (7)$$

где α — доля рецикла к исходной скорости подачи:

$$\alpha = v_{0_2}/v_0$$

Рассмотрим схему без рецикла. Из характеристического уравнения (6), записанного в форме

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A_0} - C_{A_1}}{kC_{A_1}C_{A_0}}$$

получаем выражение для концентрации вещества A на выходе из реактора:

$$C_{A_1} = \frac{v_0 C_{A_0}}{v_0 + kVC_{A_0}}$$

или

$$\frac{C_{A_1}}{C_{A_0}} = \frac{1}{1 + \frac{kVC_{A_0}}{v_0}} \quad (8)$$

Анализируя уравнения (7) и (8) в общем виде, можно показать, что введение рецикла в случае реактора вытеснения снижает степень превращения.

Решаем численный пример для реактора вытеснения. При заданной степени превращения

$$x_{A_1} = 1 - \frac{C_{A_1}}{C_{A_0}} = 0,85$$

по уравнению (8) определяем величину $kVC_{A_0}/v_0 = 5,6(6)$. Затем решаем уравнение (7) при $\alpha = 0,25$ и $kVC_{A_0}/v_0 = 5,6(6)$:

$$\left(\frac{C_A}{C_{A_0}}\right)^2 + 4,882 \frac{C_A}{C_{A_0}} - 0,8823 = 0$$

Окончательно получаем:

$$x_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A_0}} = 0,826, \text{ т. е. } x_A < x_{A_1}$$

Таким образом, введение рецикла для случая реактора вытеснения снижает степень превращения.

Пример 6-4. Дана реакция второго порядка $2A \xrightarrow{k_A} S + D$, протекающая с тепловым эффектом, равным $\Delta H_r = -40\,800$ кДж/(кмоль A)⁻¹. Константа скорости реакции $k_A = 3,82 \times 10^4 \exp(-36\,700/RT)$, средняя теплоемкость смеси, $c_p = 81,7$ кДж/(кмоль $\cdot$ К)⁻¹, начальная концентрация исходного вещества $C_{A_0} = 1,6$ кмоль $\cdot$ м⁻³, концентрация растворителя $C_{\text{раств}} = 20$ кмоль $\cdot$ м⁻³, температура исходной смеси $t_0 = 41^\circ\text{C}$. Требуется получить степень превращения $x_A = 0,86$.

Найти время пребывания: 1) в одном реакторе смешения, работающем в адиабатических условиях; 2) в одном реакторе вытеснения, работающем в адиабатических условиях; 3) в системе, составленной из реактора идеального вытеснения и реактора идеального смешения одинаковых объемов, работающих в адиабатических условиях. Как надо расположить реакторы, чтобы получить максимальную производительность?

Решение. При работе реакторов идеального смешения и идеального вытеснения в адиабатических условиях уравнения теплового баланса можно записать следующим образом:

$$(-\Delta H_r) C_{A_0} x_A = c_p (C_{A_0} + C_{\text{раств}}) (T_2 - T_0) \quad (1)$$

Из уравнения (1) при $(-\Delta H_r) = 40\,800$ кДж/(кмоль A)⁻¹, $C_{A_0} = 1,6$ кмоль $\cdot$ м⁻³, $C_{\text{раств}} = 20$ кмоль $\cdot$ м⁻³, $c_p = 81,7$ кДж/(кмоль $\cdot$ К)⁻¹ и $T_0 = 314$ К можно получить зависимость $T_2 = f(x_A)$:

$$T_2 = 37,0 x_A + 314 \quad (2)$$

Характеристическое уравнение для необратимой реакции:
а) в случае реактора смешения

$$\tau = \frac{x_A}{kC_{A_0}(1-x_A)^2} \quad (3)$$

б) в случае реактора вытеснения

$$\tau = \frac{1}{C_{A_0}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k(1-x_A)^2} = \frac{1}{C_{A_0}} \sum_0^{x_A} \frac{\Delta x_A}{k(1-x_A)^2} \quad (4)$$

где $k = 3,82 \cdot 10^4 \exp(-36700/RT) \text{ с}^{-1} (\text{кмоль}^{-3})^{-1}$.

Для нахождения времени пребывания необходимо провести итерацию по x_A , определяя при этом T_2 по уравнению (2) и k при соответствующих T_2 , до $x_A = 0,86$. Тогда по уравнениям (3) и (4) можно рассчитать необходимое время пребывания для реактора смешения и вытеснения, соответственно. Составляем табл. 6-3.

На основании данных табл. 6-3 находим время пребывания в реакторе смешения

$$\tau = \frac{x_A}{k C_{A_0} (1-x_A)^2} = \frac{0,86 \cdot 4,673 \cdot 10^2}{1,6} = 251 \text{ с}$$

и в реакторе вытеснения:

$$\tau = \frac{\Delta x_A}{C_{A_0}} \sum \frac{1}{k(1-x_A)^2} = \frac{0,02 \cdot 38,18 \cdot 10^2}{1,6} = 47,7 \text{ с}$$

Рассмотрим схему последовательно расположенных реакторов смешения и вытеснения, работающих в адиабатических условиях. Для того чтобы получить большую производительность, необходимо поддерживать в каждый момент времени наибольшую скорость процесса. Это условие будет выполняться, если первым в цепочке будет расположен реактор смешения. Так как по условию объемы реакторов равны, то будет выполняться следующее равенство:

$$\tau_{\text{см}} = \tau_{\text{выт}}$$

или

$$\frac{x_{A_0}}{k(1-x_{A_1})^2} = \sum_{x_{A_1}}^{x_{A_2}} \frac{\Delta x_A}{k(1-x_A)^2}$$

По данным табл. 6-3 подбором определяем степень превращения x_A , которая достигается в реакторе смешения: $x_{A_1} = 0,61$. Тогда время пребывания в системе:

$$\tau_{1,2} = 2\tau_{\text{см}} = \frac{2x_{A_1}}{k C_{A_0} (1-x_{A_1})^2} = \frac{2 \cdot 0,61}{1,6 \cdot 1,17 \cdot 10^{-2} (1-0,61)^2} = 61 \text{ с}$$

Пример 6-5. Доказать, что для обратимой реакции вида $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} B$ выход по продукту не изменится от того, какой из реакторов поставить в цепочке первым — идеального смешения или идеального вытеснения. Будет ли это справедливо для последовательной реакции первого порядка $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} S$ ($C_{B_0} = C_{S_0} = 0$, B — продукт реакции).

ТАБЛИЦА 6-3

x_A	$T, \text{ K}$	$k \cdot 10^2$	$\frac{10^{-2}}{k(1-x_A)^2}$	Среднее значение $\frac{10^{-2}}{k(1-x_A)^2}$	$10^{-2} \sum \frac{1}{k(1-x_A)^2}$
0	314	2,997	0,334		
0,02	314,7	3,103	0,336	0,335	0,335
0,04	315,5	3,205	0,338	0,337	0,672
0,06	316,2	3,309	0,342	0,340	1,012
0,08	317,0	3,416	0,346	0,344	1,356
0,10	317,7	3,531	0,350	0,348	1,704
0,12	318,4	3,642	0,355	0,353	2,057
0,14	319,2	3,769	0,359	0,357	2,414
0,16	319,9	3,892	0,364	0,362	2,776
0,18	320,7	4,018	0,370	0,367	3,143
0,20	321,4	4,140	0,377	0,374	3,517
0,22	322,1	4,275	0,384	0,381	3,898
0,24	322,9	4,410	0,393	0,389	4,287
0,26	323,6	4,552	0,401	0,397	4,684
0,28	324,4	4,695	0,411	0,406	5,090
0,30	325,1	4,849	0,421	0,416	5,506
0,32	325,8	4,996	0,433	0,427	5,933
0,34	326,6	5,148	0,446	0,440	6,373
0,36	327,3	5,310	0,460	0,453	6,826
0,38	328,1	5,473	0,475	0,468	7,294
0,40	328,8	5,644	0,492	0,484	7,778
0,42	329,5	5,823	0,510	0,501	8,279
0,44	330,3	5,999	0,532	0,521	8,800
0,46	331,0	6,176	0,555	0,544	9,344
0,48	331,8	6,358	0,582	0,568	9,912
0,50	332,5	6,552	0,610	0,596	10,51
0,52	333,2	6,752	0,643	0,626	11,13
0,54	334,0	6,950	0,680	0,661	11,80
0,56	334,7	7,162	0,721	0,700	12,50
0,58	335,5	7,372	0,769	0,745	13,24
0,60	336,2	7,580	0,824	0,797	14,04
0,62	336,9	7,804	0,887	0,855	14,89
0,64	337,7	8,034	0,961	0,924	15,82
0,66	338,4	8,262	1,047	1,004	16,82
0,68	339,2	8,514	1,147	1,097	17,92
0,70	339,9	8,757	1,268	1,207	19,12
0,72	340,6	8,995	1,418	1,343	20,47
0,74	341,4	9,253	1,598	1,508	21,98
0,76	342,1	9,513	1,825	1,712	23,69
0,78	342,9	9,785	2,111	1,968	25,66
0,80	343,6	10,06	2,485	2,298	27,95
0,82	344,3	10,36	2,978	2,732	30,68
0,84	345,1	10,64	3,671	3,324	34,01
0,86	345,8	10,92	4,673	4,172	38,18

Решение. 1. Рассмотрим схему, состоящую из реакторов вытеснения и смешения, в которой происходит обратимая реакция (рис. 6-3). Кинетическое уравнение для обратимой реакции при $C_{B_0} = 0$.

$$-r_A = k_1 C_{A_1} - k_1' C_{B_1} = k_1 C_{A_1} - k_1' (C_{A_0} - C_{A_1}) = (k_1 + k_1') C_{A_1} - k_1' C_{A_0} \quad (1)$$

Для реактора вытеснения характеристическое уравнение имеет следующий вид:

$$C_A = \frac{k'_1 C_{A_0}}{k_1 + k'_1} + C_{A_0} \left(1 - \frac{k'_1}{k_1 + k'_1}\right) \exp[-(k_1 + k'_1) \tau_{\text{см}}] \quad (2)$$

где $\tau_{\text{выт}} = V_{\text{выт}}/v_0$.

Запишем уравнение материального баланса для реактора смешения:

$$v_0 C_{A_1} = v_0 C_{A_2} + [(k_1 + k'_1) C_{A_2} - k'_1 (C_{B_1} + C_{A_1})] V_{\text{см}} \quad (3)$$

С учетом уравнения (2), заменяя $C_{B_1} = C_{A_2} - C_{A_1}$ и $\tau_{\text{см}} = V_{\text{см}}/v_0$, из уравнения (3) можно получить следующее выражение:

$$\frac{C_{A_2}}{C_{A_1}} = \frac{k'_1}{k_1 + k'_1} + \frac{1 - \frac{k'_1}{k_1 + k'_1}}{1 + (k_1 + k'_1) \tau_{\text{см}}} \exp[-(k_1 + k'_1) \tau_{\text{выт}}] \quad (4)$$

Поскольку выход по продукту определяется как

$$\eta_B = \frac{C_{B_2}}{C_{A_0}} = 1 - \frac{C_{A_2}}{C_{A_0}}$$

то из уравнения (4) получаем:

$$\eta_B = 1 - \frac{k'_1}{k_1 + k'_1} - \frac{1 - \frac{k'_1}{k_1 + k'_1}}{1 + (k_1 + k'_1) \tau_{\text{см}}} \exp[-(k_1 + k'_1) \tau_{\text{выт}}] \quad (5)$$

Рассмотрим схему, состоящую из реакторов смешения и вытеснения, в которой происходит обратимая реакция (рис. 6-4).

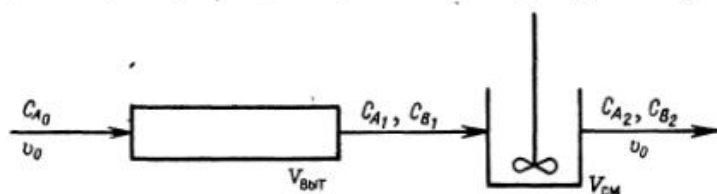


Рис. 6-3 (к примеру 6-5).

Из уравнения материального баланса для реактора смешения получим:

$$C'_{A_1} = \frac{C_{A_0} (1 + k'_1 \tau_{\text{см}})}{1 + (k_1 + k'_1) \tau_{\text{см}}} \quad (6)$$

Характеристическое уравнение реактора вытеснения:

$$\tau_{\text{выт}} = \frac{V_{\text{выт}}}{v_0} = C'_{A_1} \int_{C'_{A_1}}^{C'_{A_2}} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (7)$$

где $(-r_A) = (k_1 + k'_1) C_A - k'_1 (C_{B_1} + C_{A_1}) = (k_1 + k'_1) C_A - k'_1 C_{A_0}$.

Интегрируя уравнение (7), получаем после преобразований:

$$C'_{A_2} = \frac{k'_1 C_{A_0}}{k_1 + k'_1} + \left(C'_{A_1} - \frac{k'_1 C_{A_0}}{k_1 + k'_1}\right) \exp[-(k_1 + k'_1) \tau_{\text{выт}}] \quad (8)$$

С учетом уравнения (6) и при замене $1 - \frac{C'_{A_2}}{C_{A_0}} = \eta'_B$ уравнение (8) можно преобразовать в следующую форму:

$$\eta'_B = 1 - \frac{k'_1}{k_1 + k'_1} - \frac{1 - \frac{k'_1}{k_1 + k'_1}}{1 + (k_1 + k'_1) \tau_{\text{см}}} \exp[-(k_1 + k'_1) \tau_{\text{выт}}] \quad (9)$$

Сравнив уравнения (5) и (9), имеем:

$$\eta_B = \eta'_B$$

Таким образом, можно сделать вывод, что последовательность соединения реакторов в цепочке не оказывает влияния на величину выхода продукта для случая обратимой реакции первого порядка.

2. Рассмотрим систему реакторов вытеснения и смешения (см. рис. 6-3), в которой протекает последовательная реакция.

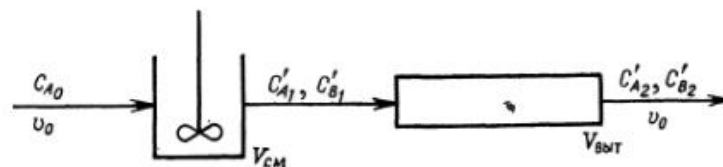


Рис. 6-4 (к примеру 6-5).

Для реактора идеального вытеснения на основании характеристического уравнения запишем:

$$C_{B_1} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 \tau_{\text{выт}}) - \exp(-k_2 \tau_{\text{выт}})] \quad (10)$$

где $\tau_{\text{выт}} = V_{\text{выт}}/v_0$.

Уравнение материального баланса для реактора смешения:

$$v_0 C_{B_1} = v_0 C_{B_2} + (-k_1 C_{A_2} + k_2 C_{B_1}) V_{\text{см}} \quad (11)$$

где $\tau_{\text{см}} = \frac{V_{\text{см}}}{v_0}$ и $C_{A_2} = \frac{C_{A_0} \exp(-k_1 \tau_{\text{выт}})}{1 + k_1 \tau_{\text{см}}}$.

Тогда с учетом формулы (11) после преобразований из уравнения (10) получаем:

$$\eta_B = \frac{k_1}{1 + k_2 \tau_{\text{см}}} \left[\frac{\exp(-k_1 \tau_{\text{выт}})}{k_2 - k_1} + \frac{\exp(-k_2 \tau_{\text{выт}})}{k_1 - k_2} + \frac{\tau_{\text{см}} \exp(-k_1 \tau_{\text{выт}})}{1 + k_1 \tau_{\text{см}}} \right] \quad (12)$$

Рассмотрим систему реакторов смешения и вытеснения (см. рис. 6-4), в которой протекает последовательная реакция.

Из уравнения материального баланса для реактора смешения имеем:

$$C'_B = \frac{C_{A_0} k_1 \tau_{\text{см}}}{(1 + k_1 \tau_{\text{см}})(1 + k_2 \tau_{\text{см}})} \quad (13)$$

$$C'_{A_1} = \frac{C_{A_0}}{1 + k_1 \tau_{\text{см}}} \quad (14)$$

Составляем уравнение материального баланса для реактора вытеснения:

$$\frac{dC'_B}{d\tau} + k_2 C'_B = k_1 C'_{A_1} = k_1 C'_{A_1} \exp(-k_1 \tau) \quad (15)$$

Дифференциальное уравнение (15) имеет решение

$$C'_B \exp(k_2 \tau_{\text{выт}}) = \frac{k_1 C'_{A_1}}{k_2 - k_1} \exp[(k_2 - k_1) \tau_{\text{выт}}] + \text{const}$$

при $\tau_{\text{выт}} = 0$ $C'_B = C'_{B_1}$.

Тогда с учетом уравнений (13) и (14) получаем:

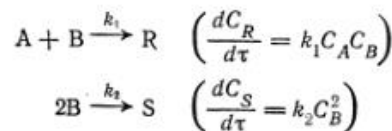
$$C'_B = \frac{k_1 C_{A_0}}{1 + k_1 \tau_{\text{см}}} \left[\frac{\exp(-k_1 \tau_{\text{выт}})}{k_2 - k_1} + \frac{\exp(-k_2 \tau_{\text{выт}})}{k_1 - k_2} + \frac{\tau_{\text{см}} \exp(-k_2 \tau_{\text{выт}})}{1 + k_2 \tau_{\text{см}}} \right] \quad (16)$$

Введя $\eta'_B = C'_B / C_{A_0}$, уравнение (16) можно представить в виде:

$$\eta'_B = \frac{k_1}{1 + k_1 \tau_{\text{см}}} \left[\frac{\exp(-k_1 \tau_{\text{выт}})}{k_2 - k_1} + \frac{\exp(-k_2 \tau_{\text{выт}})}{k_1 - k_2} + \frac{\tau_{\text{см}} \exp(-k_2 \tau_{\text{выт}})}{1 + k_2 \tau_{\text{см}}} \right] \quad (17)$$

Как следует из уравнений (12) и (17), в общем случае $\eta_B \neq \eta'_B$, и рекомендации по выбору той или иной схемы зависят от конкретных значений k_1 , k_2 , $\tau_{\text{см}}$ и $\tau_{\text{выт}}$.

Пример 6-6. Дана реакция



где R — продукт.

1. Показать, что для достижения максимальной избирательности по продукту в одном аппарате целесообразно:

а) применить проточный реактор идеального смешения и провести процесс при высокой степени превращения, если $2k_2/k_1 >$

$\left(1 - \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}}\right)$ при $C_{B_0} > C_{A_0}$;

б) использовать проточный реактор идеального вытеснения и осуществить процесс при низкой степени превращения, если $2k_2/k_1 < \left(1 - \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}}\right)$ при $C_{B_0} > C_{A_0}$.

2. Показать, что при $2k_2/k_1 = 1 - \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}}$ избирательность по про-

дукту не зависит от типа реактора и степени превращения.

Решение. 1а. Рассмотрим реактор смешения. Выражение для избирательности по продукту:

$$\Phi_R = \varphi_R = \frac{C_R}{C_R + C_S} = \frac{dC_R}{dC_R + dC_S} = \frac{k_1 C_A C_B}{k_1 C_A C_B + k_2 C_B^2} = \frac{1}{1 + \frac{k_2 C_B}{k_1 C_A}} \quad (1)$$

Так как $1 - x_A = C_A / C_{A_0}$ и $1 - x_B = C_B / C_{B_0}$, уравнение (1) примет вид:

$$\Phi_R = \frac{1}{1 + \frac{k_2 (1 - x_B)}{k_1 y (1 - x_A)}} \quad (2)$$

где $y = C_{A_0} / C_{B_0}$.

Далее находим соотношение между степенями превращения x_B и x_A .

Уравнение материального баланса по веществу А:

$$\begin{aligned} v_0 C_{A_0} &= v_0 C_A + k_1 C_A C_B V \\ x_A &= k_1 C_{B_0} (1 - x_A) (1 - x_B) \tau \end{aligned} \quad (3)$$

Уравнение материального баланса по веществу В:

$$\begin{aligned} v_0 C_{B_0} &= v_0 C_B + 2k_2 C_B^2 V + k_1 C_A C_B V \\ x_B &= 2k_2 C_{B_0} (1 - x_B)^2 \tau + k_1 C_{A_0} (1 - x_A) (1 - x_B) \tau \end{aligned} \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4) имеем:

$$\frac{x_B}{2k_2 C_{B_0} (1 - x_B) + k_1 C_{A_0} (1 - x_A)} = \frac{x_A}{k_1 C_{B_0} (1 - x_A)} \quad (5)$$

После преобразований из уравнения (5) можно получить следующее соотношение:

$$x_B = \frac{k_1 y x_A (1 - x_A) + 2k_2 x_A}{k_1 (1 - x_A) + 2k_2 x_A}$$

Подставляя выражение, найденное для x_B , в уравнение (2), находим:

$$\Phi_R = \frac{1}{1 + \frac{k_2 (1 - x_A y)}{y [k_1 (1 - x_A) + 2k_2 x_A]}} \quad (6)$$

Условием максимальной избирательности будет $d\Phi_R/dx_A = 0$. Продифференцируем уравнение (6) и проведем анализ полученного выражения:

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_R}{dx_A} &= \frac{(-1) k_2}{y} \left\{ \frac{(-1) y}{k_1 (1 - x_A) + 2k_2 x_A} + \frac{(-1) (1 - x_A y) (-k_1 + 2k_2)}{[k_1 (1 - x_A) + 2k_2 x_A]^2} \right\} \times \\ &\times \left\{ 1 + \frac{k_2 (1 - x_A y)}{y [k_1 (1 - x_A) + 2k_2 x_A]} \right\}^{-2} \end{aligned}$$

Покажем, что если $2k_2/k_1 > 1 - y$ при $0 < y < 1$, то $d\Phi_R/dx_A > 0$, т. е. с увеличением x_A растет избирательность по продукту:

$$\left\{ 1 + \frac{k_2(1-x_A)y}{y[k_1(1-x_A) + 2k_2x_A]} \right\}^{-2} = \frac{1}{\beta^2} > 0 \quad \text{и} \quad \frac{k_2}{y} > 0$$

Остается доказать, что

$$(-1) \left\{ \frac{(-1)y}{k_1(1-x_A) + 2k_2x_A} + \frac{(-1)(1-x_A)y(-k_1 + 2k_2)}{[k_1(1-x_A) + 2k_2x_A]^2} \right\} > 0$$

Считаем, что неравенство справедливо. Тогда после умножения на $[k_1(1-x_A) + 2k_2x_A] > 0$, получаем:

$$yk_1(1-x_A) + 2yk_2x_A + 2k_2 - k_1 + k_1yx_A - 2k_2yx_A > 0$$

После преобразования окончательное выражение будет иметь вид:

$$2k_2 > k_1(1-y)$$

т. е. получено условие, при котором $d\Phi_R/dx_A > 0$.

Таким образом, из анализа уравнения (6) можно сделать вывод, что, применяя проточный реактор идеального смешения при условии $2k_2/k_1 > 1 - y$ и $0 < y < 1$, процесс надо проводить при высокой степени превращения по веществу, которое в недостатке, чтобы получить максимально возможную избирательность по продукту для данного типа реактора.

16. Рассмотрим реактор вытеснения. Выражение для избирательности по продукту:

$$\Phi_R = \left(\frac{C_R}{C_R + C_S} \right)_K = \frac{C_{A_0} - C_{A_K}}{(C_{A_0} - C_{A_K}) + \frac{1}{2}[(C_{B_0} - C_{B_K}) - (C_{A_0} - C_{A_K})]} \quad (7)$$

Так как $1 - x_A = C_A/C_{A_0}$, $1 - x_B = C_B/C_{B_0}$ и $y = C_A/C_{B_0}$, то уравнение (7) запишется в виде:

$$\Phi_R = \frac{2}{1 + \frac{x_B}{yx_A}} \quad (8)$$

Найдем зависимость между степенями превращения x_B и x_A :

$$-r_B = 2r_S + r_R \quad \text{или} \quad -\frac{dC_B}{d\tau} = 2k_2C_B^2 + k_1C_AC_B \quad (9)$$

$$-r_A = r_R \quad \text{или} \quad -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1C_AC_B \quad (10)$$

Разделим уравнение (9) на выражение (10). После преобразований имеем:

$$\frac{d(1-x_B)}{dx_A} + \frac{2k_2(1-x_B)}{k_1(1-x_A)} + y = 0 \quad (11)$$

Получено дифференциальное уравнение первого порядка, решение которого будет иметь вид:

$$(1-x_A)(1-x_B)^{-2k_2/k_1} = \frac{y(1-x_A)^{1-(2k_2/k_1)}}{1-(2k_2/k_1)} + \text{const}$$

при $x_A = 0$ $x_B = 0$. Тогда окончательное решение запишется так:

$$x_B = 1 - \frac{y(1-x_A)}{1-(2k_2/k_1)} - (1-x_A)^{2k_2/k_1} + \frac{y(1-x_A)^{2k_2/k_1}}{1-(2k_2/k_1)}$$

Подставляем выражение, найденное для x_B , в уравнение (8):

$$\Phi_R = \frac{2}{1 + \frac{1 - (1-x_A)^\alpha - \frac{y(1-x_A)}{1-\alpha} + \frac{y(1-x_A)^\alpha}{1-\alpha}}{yx_A}} \quad (12)$$

где $\alpha = 2k_2/k_1$.

Условием максимальной избирательности будет $d\Phi_R/dx_A = 0$. Продифференцируем уравнение (12) и проведем анализ полученного выражения:

$$\frac{d\Phi_R}{dx_A} = -2 \left\{ \frac{-1}{yx_A^2} + \frac{1}{x_A^2(1-\alpha)} + \left(\frac{1}{1-\alpha} - \frac{1}{y} \right) \left[-\frac{(1-x_A)^\alpha}{x_A^2} - \frac{\alpha(1-x_A)^{\alpha-1}}{x_A} \right] \right\} y^{-2}$$

Покажем, что если $2k_2/k_1 < 1 - y$ при $0 < y < 1$, то $d\Phi_R/dx_A < 0$, т. е. с уменьшением x_A увеличивается избирательность по продукту:

$$\left\{ 1 + \frac{1 - (1-x_A)^\alpha - \frac{y(1-x_A)}{1-\alpha} + \frac{y(1-x_A)^\alpha}{1-\alpha}}{yx_A} \right\}^{-2} = \frac{1}{y^2} > 0$$

Далее остается доказать, что

$$-\frac{1}{yx_A^2} + \frac{1}{x_A^2(1-\alpha)} + \left(\frac{1}{1-\alpha} - \frac{1}{y} \right) \left[-\frac{(1-x_A)^\alpha}{x_A^2} - \frac{\alpha(1-x_A)^{\alpha-1}}{x_A} \right] > 0 \quad (13)$$

После преобразования неравенства (13) получаем:

$$[1 - x_A(1-\alpha)](1-x_A)^\alpha > 1 - x_A \quad (14)$$

Тогда после логарифмирования:

$$\ln[1 - x_A(1-\alpha)] + \alpha \ln(1-x_A) - \ln(1-x_A) > 0 \quad (15)$$

Так как $\alpha < 1 - y$ при $0 < y < 1$, то разлагаем каждый член неравенства (15) в ряд:

$$\ln [1 - x_A (1 - \alpha)] = - \left[x_A (1 - \alpha) + \frac{1}{2} x_A^2 (1 - \alpha)^2 + \dots + \frac{1}{n} x_A^n (1 - \alpha)^n \right]$$

$$\alpha \ln (1 - x_A) = - \alpha \left[x_A + \frac{1}{2} x_A^2 + \dots + \frac{1}{n} x_A^n \right]$$

$$\ln (1 - x_A) = - \left[x_A + \frac{1}{2} x_A^2 + \dots + \frac{1}{n} x_A^n \right]$$

Суммируем первые члены трех рядов:

$$S_{i=1} = -x_A + \alpha x_A - \alpha x_A + x_A = 0$$

Суммируем вторые члены трех рядов:

$$S_{i=2} = -\frac{1}{2} x_A^2 (1 - \alpha)^2 - \frac{1}{2} x_A^2 \alpha + \frac{1}{2} x_A^2 = \frac{1}{2} x_A^2 \alpha (1 - \alpha)$$

Так как $\alpha < 1$, то $S_{i=2} > 0$. Суммируем n -е члены трех рядов:

$$S_{i=n} = -\frac{1}{n} x_A^n (1 - \alpha)^n - \alpha \frac{1}{n} x_A^n + \frac{1}{n} x_A^n = \frac{1}{n} x_A^n [(1 - \alpha) - (1 - \alpha)^n]$$

Величина $1 - \alpha > (1 - \alpha)^n$, так как $\alpha < 1$ и $n > 1$. Отсюда $S_{i=n} > 0$.

Таким образом, доказано, что выполняется неравенство (14), а следовательно, и $d\Phi_R/dx_A < 0$. Значит, применяя проточный реактор идеального вытеснения, при условии $2k_2/k_1 < 1 - y$ и $0 < y < 1$, процесс надо проводить при низкой степени превращения по веществу, которое в недостатке, чтобы получить максимально возможную избирательность по продукту для данного типа реактора.

2. Покажем, что если $\alpha = 1 - y$ и $0 < y < 1$, то избирательность по продукту не зависит от типа реактора и степени превращения, а будет являться лишь функцией исходных концентраций веществ А и В.

Подставив в уравнение (6) вместо $2k_2/k_1 = \alpha = 1 - y$ и выполнив необходимые преобразования, получим:

$$\Phi_{R_{\text{см}}} = \frac{2y}{y + 1}$$

где $y = C_{A_0}/C_{B_0}$.

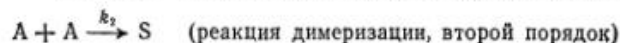
Аналогичное выражение получим для случая реактора вытеснения, если в уравнение (8) подставим $\alpha = 1 - y$:

$$\Phi_{R_{\text{выт}}} = \frac{2y}{y + 1}$$

Таким образом

$$\Phi_{R_{\text{см}}} = \Phi_{R_{\text{выт}}} = f(C_{A_0}, C_{B_0})$$

Пример 6-7. Дана жидкофазная параллельная реакция



Плотность реакционной смеси постоянна. При $\tau = 0$ концентрации $C_{R_0} = C_{S_0} = 0$.

Найти выражения для определения максимального выхода по продукту R в реакторах идеального смешения и идеального вытеснения.

Решение. Рассмотрим реактор идеального вытеснения. Кинетическое уравнение для данной реакции:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A + k_2 C_A^2 \quad (1)$$

После интегрирования уравнения (1) получаем:

$$k_1 \tau = \ln \frac{C_{A_0} (1 + \alpha C_A)}{C_A (1 + \alpha C_{A_0})} \quad (2)$$

где $\alpha = k_2/k_1$. Из уравнения (2) находим зависимость для определения концентрации C_A :

$$C_A = \frac{\frac{C_{A_0}}{1 + \alpha} \exp(-k_1 \tau)}{1 - \frac{\alpha C_{A_0}}{1 + \alpha C_{A_0}} \exp(-k_1 \tau)}$$

Накопление продукта R:

$$\frac{dC_R}{d\tau} = k_1 C_A \quad (3)$$

Подставляем выражение для C_A в уравнение (3) и интегрируем:

$$C_R = \frac{1}{\alpha} \ln \left[1 - \frac{\alpha C_{A_0} \exp(-k_1 \tau)}{1 + \alpha C_{A_0}} \right] + \text{const}$$

при $\tau = 0$ $C_{R_0} = 0$. Тогда окончательное выражение для C_R :

$$C_R = \frac{1}{\alpha} \ln \left[\frac{1 - \frac{\alpha C_{A_0}}{1 + \alpha C_{A_0}} \exp(-k_1 \tau)}{1 - \frac{\alpha C_{A_0}}{1 + \alpha C_{A_0}}} \right] \quad (4)$$

Выход по продукту R:

$$\eta_R = \frac{C_R}{C_{A_0}} = \frac{1}{\alpha C_{A_0}} \ln \left[\frac{1 - \frac{\alpha C_{A_0}}{1 + \alpha C_{A_0}} \exp(-k_1 \tau)}{1 - \frac{\alpha C_{A_0}}{1 + \alpha C_{A_0}}} \right] \quad (5)$$

Анализируя уравнение (5), нетрудно показать, что $d\eta_R/d\tau > 0$, т. е. максимальный выход по продукту достигается при $\tau \rightarrow \infty$. Тогда из уравнения (5) получаем:

$$\eta_{R_{\text{макс}}} = \frac{C_{R_{\text{макс}}}}{C_{A_0}} \rightarrow \frac{1}{\alpha C_{A_0}} \ln (1 + \alpha C_{A_0}) \quad (6)$$

Рассмотрим реактор идеального смешения. Из уравнений материального баланса по продукту R и веществу A имеем:

$$C_{R_0}v_0 = C_R v_0 - k_1 C_A V \quad (7)$$

при

$$C_{R_0} = 0, \quad C_R = k_1 C_A \tau$$

$$C_{A_0}v_0 = C_A v_0 + k_1 C_A V + k_2 C_A^2 V$$

$$C_A = \frac{-(1 + k_1 \tau) + \sqrt{(1 + k_1 \tau)^2 + 4C_{A_0} k_2 \tau}}{2k_2 \tau} \quad (8)$$

Тогда из уравнений (7) и (8) получим выражение для выхода по продукту в реакторе смешения:

$$\eta_R = \frac{C_R}{C_{A_0}} = \frac{-(1 + k_1 \tau) + \sqrt{(1 + k_1 \tau)^2 + 4C_{A_0} k_2 \tau}}{2C_{A_0} \alpha} \quad (9)$$

где $\alpha = k_2/k_1$.

Анализируя уравнение (9), нетрудно показать, что $d\eta_R/d\tau > 0$, т. е. максимальный выход по продукту достигается при $\tau \rightarrow \infty$. Для нахождения численного значения $\eta_{R_{\max}}$ анализируем уравнения (7) и (8) и после раскрытия неопределенностей получаем:

$$\begin{matrix} C_R \rightarrow C_{A_0} \\ \text{при } \tau \rightarrow \infty \end{matrix}$$

Таким образом, для реактора смешения:

$$\begin{matrix} \eta_{R_{\max}} \rightarrow 1 \\ \text{при } \tau \rightarrow \infty \end{matrix}$$

Пример 6-8. Дана необратимая реакция $A + B \xrightarrow{k} R + S$, где R — продукт реакции. Константа скорости

$$k = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$$

Начальные концентрации $C_{A_0} = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_{B_0} = 8,72 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Известно, что при $\tau = 0$ $C_{R_0} = C_{S_0} = 0$.

Определить оптимальную скорость подачи исходных веществ, необходимую для получения минимальной себестоимости продукта как для реактора идеального смешения, так и для реактора идеального вытеснения, если $V_{\text{см}} = V_{\text{выт}} = 0,5 \text{ м}^3$. Цена вещества B в пересчете на 1 кмоль равна 68 руб/(кмоль B)⁻¹. Цена вещества A в пересчете на 1 кмоль составляет 14 руб/(кмоль A)⁻¹. Производственные затраты на обслуживание реактора смешения $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$. Производственные затраты на обслуживание реактора вытеснения $18,2 \cdot 10^{-3} \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$.

Решение. Рассмотрим реактор смешения. Себестоимость продукта может быть определена следующим образом:

$$\Pi_R = \frac{V}{G_R} \Pi_V + \frac{G_{A_0}}{G_R} \Pi_A + \frac{G_{B_0}}{G_R} \Pi_B \quad (1)$$

где Π_R — себестоимость продукта R в пересчете на 1 кмоль; Π_A — цена вещества A в пересчете на 1 кмоль; Π_B — цена вещества B

в пересчете на 1 кмоль; Π_V — производственные затраты на обслуживание реактора смешения.

Из характеристического уравнения для необратимой реакции второго порядка, протекающей в реакторе смешения, имеем:

$$V = \frac{v_0 x_A}{k C_{A_0} (1 - x_A) (M - x_A)} \quad (2)$$

где $M = C_{B_0}/C_{A_0}$.

На основании материального баланса запишем:

$$G_{B_0} = G_{A_0} M \quad (3)$$

$$G_R = G_{A_0} x_A = C_{A_0} x_A v_0 \quad (4)$$

Тогда с учетом уравнений (2) — (4) выражение (1) можно представить в следующем виде:

$$\Pi_R = \frac{\Pi_V}{k C_{A_0}^2 (1 - x_A) (M - x_A)} + \frac{\Pi_A}{x_A} + \frac{M \Pi_B}{x_A} \quad (5)$$

Условием минимальной себестоимости будет $d\Pi_R/dx_A = 0$. После дифференцирования уравнения (5) и преобразования получаем:

$$\frac{\Pi_V (M + 1 - 2x_A)}{k C_{A_0}^2 (1 - x_A)^2 (M - x_A)^2} - \frac{\Pi_A + M \Pi_B}{x_A^2} = 0 \quad (6)$$

Уравнение (6) решаем подбором относительно x_A . При $\Pi_V = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$, $\Pi_A = 14 \text{ руб} (\text{кмоль A})^{-1}$, $\Pi_B = 68 \text{ руб} (\text{кмоль B})^{-1}$, $M = \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} = \frac{8,72 \cdot 10^{-2}}{8,0 \cdot 10^{-2}} = 1,09$, $C_{A_0} = 8,0 \times 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $k = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$ находим $x_A = 0,396$.

Тогда оптимальную скорость подачи определяем из уравнения (2):

$$\begin{aligned} v_0 &= \frac{V k C_{A_0} (1 - x_A) (M - x_A)}{x_A} = \\ &= \frac{0,5 \cdot 7,8 \cdot 10^{-3} \cdot 8,0 \cdot 10^{-2} (1 - 0,396) (1,09 - 0,396)}{0,396} = 3,30 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1} \end{aligned}$$

Рассмотрим реактор вытеснения. Себестоимость продукта находится по уравнению (1), где Π_V — производственные затраты на обслуживание реактора вытеснения. Из характеристического уравнения для необратимой реакции второго порядка, протекающей в реакторе вытеснения, имеем:

$$V_{M \neq 1} = \frac{v_0}{k C_{A_0} (M - 1)} \ln \frac{M - x_A}{M (1 - x_A)} \quad (7)$$

Тогда с учетом уравнений (3), (4) и (7) выражение для себестоимости продукта можно представить в следующем виде:

$$C_R = \frac{C_V}{kC_{A_0}(M-1)x_A} \ln \frac{M-x_A}{M(1-x_A)} + \frac{C_A + MC_B}{x_A} \quad (8)$$

Условием минимальной себестоимости будет $dC_R/dx_A = 0$. После дифференцирования уравнения (8) и преобразования получаем:

$$\frac{C_V}{kC_{A_0}(M-1)} \left\{ \frac{M-1}{(M-x_A)(1-x_A)} - \frac{1}{x_A} \ln \frac{M-x_A}{M(1-x_A)} \right\} = \frac{C_A + MC_B}{x_A^2} \quad (9)$$

При $C_V = 18,2 \cdot 10^{-3}$ руб. $\cdot$ с $^{-1}$ ·м $^{-3}$, $C_A = 14$ руб.(кмоль А) $^{-1}$, $C_B = 68$ руб.(кмоль В) $^{-1}$, $M = \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} = \frac{8,72 \cdot 10^{-2}}{8,0 \cdot 10^{-2}} = 1,09$, $C_{A_0} = 8,0 \times 10^{-2}$ кмоль·м $^{-3}$, $k = 7,8 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$ (кмоль·м $^{-3}$) $^{-1}$ находим корень трансцендентного уравнения (9):

$$x_A = 0,346$$

Оптимальную скорость подачи определяем из уравнения (7):

$$v_0 = \frac{V_1 k C_{A_0} (M-1)}{\ln \frac{M-x_A}{M(1-x_A)}} = \frac{0,5 \cdot 7,8 \cdot 10^{-3} \cdot 8,0 \cdot 10^{-2} (1,09-1)}{\ln \frac{1,09-0,346}{1,09(1-0,346)}} = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

Пример 6-9. Дана необратимая реакция $A \xrightarrow{k} R + S$, (где R — продукт реакции). Константа скорости $k = 6,5 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$, $C_{A_0} = 0,095$ кмоль·м $^{-3}$. Имеются: 1) реактор идеального смешения объемом $V_1 = 0,52$ м 3 ; 2) реактор идеального смешения объемом $V_2 = 0,87$ м 3 ; 3) реактор идеального вытеснения $V_3 = 0,44$ м 3 . Производственные затраты на обслуживание, соответственно: 1) $3,8 \cdot 10^{-4}$ руб. $\cdot$ с $^{-1}$ ·м $^{-3}$; 2) $3,1 \cdot 10^{-4}$ руб. $\cdot$ с $^{-1}$ ·м $^{-3}$; 3) $7,4 \cdot 10^{-4}$ руб. $\cdot$ с $^{-1}$ ·м $^{-3}$. Цена вещества А в пересчете на 1 кмоль составляет 3,5 руб.(кмоль А) $^{-1}$.

Составить систему двух последовательно соединенных реакторов так, чтобы себестоимость продукта R была наименьшей. Определить эту себестоимость.

Решение. Для необратимой реакции первого порядка степень превращения x_A не зависит от того, какой из реакторов (вытеснения или смешения) ставить в цепочке первым. Поэтому от порядка соединения реакторов не будет зависеть и себестоимость продукта.

1. Рассмотрим цепочку, состоящую из реакторов смешения (V_1) и вытеснения (V_3). Себестоимость продукта определяется по формуле:

$$C_R = \frac{V_1 C_V}{G_R} + \frac{V_3 C_V}{G_R} + \frac{G_A C_A}{G_R} \quad (1)$$

где C_V — производственные затраты на обслуживание реактора смешения (V_1);

C_{V_3} — производственные затраты на обслуживание реактора вытеснения (V_3);

C_A — цена вещества А в пересчете на 1 кмоль.

Для необратимой реакции первого порядка характеристическое уравнение в случае реактора смешения будет иметь вид:

$$\tau_1 = \frac{x_{A_1}}{k(1-x_{A_1})} \quad (2)$$

где x_{A_1} — степень превращения, достигнутая в реакторе смешения.

Характеристическое уравнение реактора вытеснения:

$$x_{A_2} = 1 - (1-x_{A_1}) \exp(-k\tau_1) \quad (3)$$

Обозначим $\alpha = V_3/V_1$. Тогда $\tau_3 = \alpha\tau_1$, и с учетом уравнения (2) имеем:

$$x_{A_2} = 1 - \frac{\exp(-k\alpha\tau_1)}{1+k\tau_1} \quad (4)$$

где x_{A_2} — степень превращения на выходе из системы.

Так как $V_1 = v_0\tau_1$, $V_3 = v_0\alpha\tau_1$, $G_{A_0} = C_{A_0}v_0$, $G_R = C_{A_0}v_0x_{A_2}$, то уравнение (1) можно записать следующим образом:

$$C_R = \frac{\tau_1 C_V}{C_{A_0} x_{A_2}} + \frac{\alpha \tau_1 C_V}{C_{A_0} x_{A_2}} + \frac{C_A}{x_{A_2}}$$

С учетом уравнения (4) получаем:

$$C_R = \frac{C_V + \alpha C_V}{C_{A_0}} \left[\frac{\tau_1 + k\tau_1^2}{1 + k\tau_1 - \exp(-k\alpha\tau_1)} \right] + C_A \left[\frac{1 + k\tau_1}{1 + k\tau_1 - \exp(-k\alpha\tau_1)} \right] \quad (5)$$

Условием минимальной себестоимости продукта будет $dC_R/d\tau_1 = 0$. После дифференцирования и преобразования уравнения (5) получаем:

$$\frac{kC_{A_0} C_A}{C_V + \alpha C_V} = \frac{(1+k\tau_1)^2 - (1+2k\tau_1 + k\alpha\tau_1 + k^2\alpha\tau_1^2) \exp(-k\alpha\tau_1)}{(1+k\tau_1) \exp(-k\alpha\tau_1)} \quad (6)$$

При $C_A = 3,5$ руб.(кмоль А) $^{-1}$, $C_V = 3,8 \cdot 10^{-4}$ руб. $\cdot$ с $^{-1}$ ·м $^{-3}$, $C_{V_3} = 7,4 \cdot 10^{-4}$ руб. $\cdot$ с $^{-1}$ ·м $^{-3}$, $k = 6,5 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$, $C_{A_0} = 9,5 \times 10^{-2}$ кмоль·м $^{-3}$, $\alpha = V_3/V_1 = 0,44/0,52 = 0,846$ находим корень трансцендентного уравнения (6):

$$\tau_1 = 612 \text{ с}$$

Тогда по уравнению (5) определяем возможную минимальную себестоимость продукта для данной схемы:

$$C_R = 20,4 \text{ руб. (кмоль R)}^{-1}$$

2. Рассмотрим цепочку, состоящую из реакторов смешения (V_2) и вытеснения (V_3).

Аналогично получаем:

$$\frac{kC_{A0}U_A}{U_{V1} + U_{V2}} = \frac{(1 + k\tau_1)^2 - (1 + 2k\tau_1 + k\alpha\tau_1 + k^2\alpha\tau_1^2) \exp(-k\alpha\tau_1)}{(1 + k\alpha\tau_1) \exp(-k\alpha\tau_1)} \quad (7)$$

где $\alpha = V_3/V_2 = 0,44/0,87 = 0,506$; $\tau_1 = V_2/v_0$ — время пребывания в реакторе смешения (V_2).

Тогда при $U_A = 3,5$ руб/(кмоль А)⁻¹, $U_{V1} = 3,1 \cdot 10^{-4}$ руб·с⁻¹·м⁻³, $U_{V2} = 7,4 \cdot 10^{-4}$ руб·с⁻¹·м⁻³, $k = 6,5 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹, $C_{A0} = 9,5 \times 10^{-2}$ кмоль·м⁻³, $\alpha = 0,506$ находим корень трансцендентного уравнения (7):

$$\tau_1 = 759 \text{ с}$$

По уравнению (5), в котором U_{V1} в данном случае необходимо заменить на U_{V2} , определяем возможную минимальную себестоимость продукта для рассматриваемой схемы:

$$U_R = 18,8 \text{ руб (кмоль R)}^{-1}$$

3. Рассмотрим систему двух реакторов смешения (порядок реакторов не влияет на себестоимость продукта R, так как степень превращения не зависит от очередности реакторов для необратимой реакции первого порядка). Характеристическое уравнение:

$$x_{A2} = \frac{k\tau_1(1 + \alpha + k\alpha\tau_1)}{(1 + k\tau_1)(1 + k\alpha\tau_1)}$$

где $\alpha = V_2/V_1$.

Себестоимость продукта:

$$U_R = \frac{V_1 U_{V1}}{G_R} + \frac{V_2 U_{V2}}{G_R} + \frac{G_{A0} U_A}{G_R} \quad (8)$$

Так как $V_1 = v_0 \tau_1$ и $V_2 = v_0 \alpha \tau_1$, $G_{A0} = C_{A0} v_0$ и $G_R = C_{A0} v_0 x_{A2}$, то уравнение (8) можно записать в следующем виде:

$$U_R = \frac{(U_{V1} + \alpha U_{V2})(1 + k\tau_1)(1 + k\alpha\tau_1)}{kC_{A0}(1 + \alpha + k\alpha\tau_1)} + \frac{U_A(1 + k\tau_1)(1 + k\alpha\tau_1)}{k\tau_1(1 + \alpha + k\alpha\tau_1)} \quad (9)$$

Минимизация величины U_R достигается при условии $dU_R/d\tau_1 = 0$. После дифференцирования и преобразования уравнения (9) получаем:

$$\tau_1^2 \left[1 + \frac{\alpha^2(1 + k\tau_1)^2}{1 + \alpha + 2k\alpha\tau_1} \right] = \frac{U_A C_{A0}}{k(U_{V1} + \alpha U_{V2})} \quad (10)$$

При $U_A = 3,5$ руб/(кмоль А)⁻¹, $U_{V1} = 3,8 \cdot 10^{-4}$ руб·с⁻¹·м⁻³, $U_{V2} = 3,1 \cdot 10^{-4}$ руб·с⁻¹·м⁻³, $k = 6,5 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹, $C_{A0} = 9,5 \times 10^{-2}$ кмоль·м⁻³, $\alpha = V_2/V_1 = 0,87/0,52 = 1,673$ находим корень трансцендентного уравнения (10)

$$\tau_1 = 497 \text{ с}$$

Тогда по уравнению (9) определяем возможную минимальную себестоимость продукта:

$$U_R = 16,1 \text{ руб (кмоль R)}^{-1}$$

Таким образом, наименьшую себестоимость продукта может обеспечить система двух последовательно соединенных реакторов смешения при оптимальном времени пребывания.

Пример 6-10. Дана обратимая реакция $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$. Константа скорости $k_1 = 4,87 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹, константа равновесия $K_C = 5,4$, начальные концентрации веществ $C_{A0} = 0,25$ кмоль·м⁻³, $C_{R0} = 0$.

Имеются: 1) реактор идеального смешения объемом $V = 1,8$ м³; 2) реактор идеального вытеснения объемом $V = 1,8$ м³. Производственные затраты на обслуживание реактора смешения $8,0 \cdot 10^{-3}$ руб·с⁻¹·м⁻³. Производственные затраты на обслуживание реактора вытеснения $9,6 \cdot 10^{-3}$ руб·с⁻¹·м⁻³. Цена вещества А в пересчете на 1 кмоль 6,4 руб/(кмоль А)⁻¹. Оптовая цена продукта в пересчете на 1 кмоль 25,9 руб/(кмоль R)⁻¹.

После реактора проводится разделение продукта и непрореагировавшего вещества, причем потери продукта отсутствуют, а потери вещества А составляют 22% от непрореагировавшего количества А. Производственные затраты на разделение составляют 0,82 руб/(кмоль непрореагировавшего вещества А)⁻¹. Выделенное вещество можно снова использовать в производстве.

Определить максимальный доход при использовании реактора вытеснения и реактора смешения, а также определить при этом себестоимость продукта.

Решение. Выражение для определения дохода можно записать следующим образом:

$$U' = G_R U'_R + \alpha G_A U_A - (G_{A0} U_A + V U_V + G_A U_{\text{разд}}) \quad (1)$$

где U' — доход, руб·с⁻¹; U'_R — оптовая цена продукта R, руб/(кмоль R)⁻¹; U_A — цена вещества А, руб/(кмоль А)⁻¹; U_V — производственные затраты на обслуживание реактора, руб·с⁻¹·м⁻³; $U_{\text{разд}}$ — производственные затраты на разделение непрореагировавшего вещества А и продукта, руб/(кмоль А)⁻¹; G_R — производительность по продукту, αG_A — производительность по рециклу после стадии разделения (коэффициент α учитывает потери).

Рассмотрим реактор смешения. Характеристическое уравнение для обратимой реакции, протекающей в реакторе смешения:

$$x_A = \frac{x_A^* k_1 \tau}{x_A^* + k_1 \tau} \quad (2)$$

где $x_A = K_C/(K_C + 1)$. Тогда учитывая уравнение (2) и принимая во внимание, что $G_R = C_{A0} v_0 x_A$, $G_{A0} = C_{A0} v_0$, $G_A = C_{A0}(1 - x_A) v_0$,

$\Pi_V = \Pi_{V_{\text{см}}}$, $v_0 = V/\tau$, уравнение (1) можно записать следующим образом:

$$\Pi' = \frac{C_{A_0} V x_A^* k_1}{x_A^* + k_1 \tau} \Pi'_R + \frac{\alpha C_{A_0}}{\tau} \Pi_A - \frac{\alpha V x_A^* k_1}{x_A^* + k_1 \tau} \Pi_A - \frac{C_{A_0} V}{\tau} \Pi_A - V \Pi_{V_{\text{см}}} - \frac{C_{A_0} V}{\tau} \Pi_{\text{разд}} + \frac{C_{A_0} V x_A^* k_1}{x_A^* + k_1 \tau} \Pi_{\text{разд}} \quad (3)$$

где $\alpha = 1 - 0,22 = 0,78$.

Для того чтобы доход был максимальным, необходимо продифференцировать уравнение (3) по времени τ и полученный результат приравнять к нулю. После преобразований получаем:

$$0,22 \Pi_A + \Pi_{\text{разд}} = \frac{\tau^2 k_1^2 x_A^*}{(x_A^* + k_1 \tau)^2} [\Pi'_R - 0,78 \Pi_A + \Pi_{\text{разд}}] \quad (4)$$

Заменяем $\tau^2 k_1^2 x_A^* / (x_A^* + k_1 \tau)^2 = x_A^2 / x_A^*$. Тогда уравнение (4) будет иметь вид:

$$x_A = \sqrt{\frac{x_A^* (0,22 \Pi_A + \Pi_{\text{разд}})}{\Pi'_R - 0,78 \Pi_A + \Pi_{\text{разд}}}} \quad (5)$$

При $\Pi_A = 6,4$ руб (кмоль А)⁻¹, $\Pi'_R = 25,9$ руб (кмоль R)⁻¹, $\Pi_{\text{разд}} = 0,82$ руб (кмоль А)⁻¹, $x_A^* = 5,4 / (5,4 + 1) = 0,844$ по уравнению (5) определяем $x_A = 0,294$.

Рассчитываем оптимальное время пребывания:

$$\tau = \frac{x_A}{k_1 \left(1 - \frac{x_A}{x_A^*}\right)} = \frac{0,294}{4,87 \cdot 10^{-3} \left(1 - \frac{0,294}{0,844}\right)} = 92,7 \text{ с}$$

Определяем максимальный доход по уравнению (3) при $\tau = 92,7$ с:

$$\Pi' = 5,79 \cdot 10^{-3} \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1}$$

Находим при степени превращения $x_A = 0,294$ себестоимость продукта:

$$\Pi_R = \frac{G_{A_0} \Pi_A}{G_R} + \frac{V \Pi_{V_{\text{см}}}}{G_R} + \frac{G_A \Pi_{\text{разд}}}{G_R} - \frac{\alpha G_A \Pi_A}{G_R} \quad (6)$$

При $G_{A_0} = C_{A_0} v_0$, $G_R = C_{A_0} x_A v_0$, $G_A = C_{A_0} (1 - x_A) v_0$ и $V = v_0 \tau$ уравнение (6) будет иметь вид:

$$\Pi_R = \frac{\Pi_A}{x_A} + \frac{\tau \Pi_{V_{\text{см}}}}{C_{A_0} x_A} + \frac{(1 - x_A) \Pi_{\text{разд}}}{x_A} - \frac{\alpha (1 - x_A) \Pi_A}{x_A} \quad (7)$$

При $\Pi_A = 6,4$ руб (кмоль А)⁻¹, $\Pi_{V_{\text{см}}} = 8,0 \cdot 10^{-3}$ руб $\cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$, $\Pi_{\text{разд}} = 0,82$ руб (кмоль А)⁻¹, $C_{A_0} = 0,25$ кмоль $\cdot \text{м}^{-3}$, $\tau = 92,7$ с, $\alpha = 0,78$ по уравнению (7) определяем себестоимость продукта:

$$\Pi_R = 21,8 \text{ руб (кмоль R)}^{-1}$$

Рассмотрим реактор вытеснения. Характеристическое уравнение для обратимой реакции, протекающей в реакторе вытеснения:

$$x_A = x_A^* \left[1 - \exp\left(-\frac{k_1 \tau}{x_A^*}\right)\right]$$

Подставив в уравнение (1) $G_R = C_{A_0} v_0 x_A$, $G_{A_0} = C_{A_0} v_0$, $G_A = C_{A_0} (1 - x_A) v_0$, $\Pi_V = \Pi_{V_{\text{выт}}}$, $v_0 = V/\tau$ и выражение для x_A , получим следующую зависимость:

$$\begin{aligned} \Pi' = & \frac{C_{A_0} V x_A^* \Pi'_R}{\tau} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_1 \tau}{x_A^*}\right)\right] + \\ & + \frac{\alpha C_{A_0} V \left[1 - x_A^* + x_A^* \exp\left(-\frac{k_1 \tau}{x_A^*}\right)\right] \Pi_A}{\tau} - \\ & - \left[\frac{C_{A_0} V \Pi_A}{\tau} + V \Pi_{V_{\text{выт}}} + \frac{C_{A_0} V \left[1 - x_A^* + x_A^* \exp\left(-\frac{k_1 \tau}{x_A^*}\right)\right] \Pi_{\text{разд}}}{\tau} \right] \quad (8) \end{aligned}$$

Условием максимального дохода будет $d\Pi'/d\tau = 0$. После дифференцирования и преобразования уравнения (8) получаем следующее выражение:

$$(x_A^* + k_1 \tau) \exp\left(-\frac{k_1 \tau}{x_A^*}\right) = x_A^* - \frac{0,22 \Pi_A + \Pi_{\text{разд}}}{\Pi'_R - 0,78 \Pi_A + \Pi_{\text{разд}}} \quad (9)$$

Подбором определяем оптимальное время τ . При $\Pi_A = 6,4$ руб (кмоль А)⁻¹, $\Pi'_R = 25,9$ руб (кмоль R)⁻¹, $\Pi_{\text{разд}} = 0,82$ руб (кмоль А)⁻¹, $x_A = 0,844$, $k_1 = 4,87 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ находим $\tau = 103,7$ с.

Далее по уравнению (8) определяем максимальный доход в случае реактора вытеснения при $\tau = 103,7$ с:

$$\Pi' = 8,88 \cdot 10^{-3} \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1}$$

Затем вычисляем x_A по уравнению (7):

$$x_A = 0,844 \left[1 - \exp\left(-\frac{4,87 \cdot 10^{-3} \cdot 103,7}{0,844}\right)\right] = 0,380$$

Для расчета себестоимости продукта используем формулу (7), в которой $\Pi_{V_{\text{см}}}$ необходимо заменить на $\Pi_{V_{\text{выт}}}$. При $\Pi_A = 6,4$ руб (кмоль А)⁻¹, $\Pi_{V_{\text{выт}}} = 9,6 \cdot 10^{-3}$ руб $\cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$, $\Pi_{\text{разд}} = 0,82$ руб (кмоль А)⁻¹, $C_{A_0} = 0,25$ кмоль $\cdot \text{м}^{-3}$, $\tau = 103,7$ с, $x_A = 0,380$ определяем себестоимость продукта:

$$\Pi_R = 20,5 \text{ руб (кмоль R)}^{-1}$$

6-1. Реакция первого порядка $A \xrightarrow[k_2]{k_1} B$ проводится в реакторе идеаль-

ного вытеснения, работающем при оптимальном температурном профиле. Время пребывания в реакторе 75 с. Допустимая верхняя граница температуры 50 °C. Тепловой эффект реакции $\Delta H_{rxn} = -27\,400$ кДж/(кмоль А)⁻¹. Константа скорости $k_1 = 8,42 \cdot 10^8 \exp(-64\,200/RT)$. Константа равновесия $K_{eq} = 15,68$. Плотность реакционной смеси постоянна. Теплоемкости веществ А и В равны и не изменяются с температурой. В начальный момент времени концентрация $C_{B_0} = 0$.

Установить, во сколько раз изменится производительность системы, если вместо реактора идеального вытеснения поставить последовательно три одинаковых реактора идеального смешения, суммарный объем которых равен объему реактора вытеснения, причем каждый реактор идеального смешения будет работать в изотермических условиях при оптимальной температуре (допустимая верхняя граница температуры 50 °C, степень превращения такая же, как и в случае реактора вытеснения).

Определить также температуру, которую необходимо поддерживать в каждом реакторе идеального смешения.

6-2. Дана реакция $2A \xrightarrow{k_A} R + D$. Порядок реакции по веществу А — второй. Тепловой эффект $\Delta H_r^\circ = -40\,800$ кДж/(кмоль А)⁻¹. Константа скорости $k_A = 3,82 \cdot 10^4 \exp(-36\,700/RT)$. Средняя теплоемкость смеси $c_p = 82$ кДж/(кмоль·К)⁻¹. Плотность системы постоянна; $\Delta H_r \neq f(T)$; $c_p \neq f(T)$. Концентрация разбавителя 20 кмоль·м⁻³. Температура исходного раствора 20 °C. Концентрация вещества в начальный момент времени $C_{A_0} = 2$ кмоль·м⁻³.

Требуется достигнуть степени превращения $x_A = 0,8$.

Определить скорость подачи: 1) при последовательном соединении реактора идеального смешения объемом 0,75 м³ и реактора идеального вытеснения с таким же объемом; 2) при использовании одного реактора смешения объемом 0,75 м³; 3) при использовании одного реактора вытеснения объемом 0,75 м³. Предполагается, что все реакторы работают в адиабатических условиях.

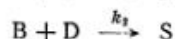
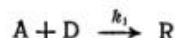
6-3. Дана эндотермическая реакция первого порядка $A \rightarrow R$. Константа скорости $k = 3,69 \cdot 10^7 \exp(-62\,300/RT)$. Тепловой эффект реакции $\Delta H_r = -18\,650$ кДж/(кмоль А)⁻¹; $\Delta H_r \neq f(T)$. Теплоемкость смеси $c_p = 1,21$ кДж/(кг·К)⁻¹; $\Delta c_p = 0$. Плотность вещества $\rho = 890$ кг·м⁻³. Начальная концентрация $C_{A_0} = 2,5$ кмоль·м⁻³. Температура исходной смеси 75 °C. Концентрация продукта в начальный момент времени $C_{R_0} = 0$.

Требуется достигнуть степени превращения $x_A = 0,640$ при скорости подачи $0,85 \cdot 10^{-3}$ м³·с⁻¹.

Определить: 1) объем реактора идеального вытеснения; 2) объем реактора идеального смешения; 3) минимальный объем двухсекционного реактора смешения (объемы секций одинаковы); 4) минимальный объем трехсекционного реактора смешения (объемы секций одинаковы).

Предполагается ведение процесса при адиабатических условиях.

6-4. Дана реакция:



где R — продукт.

Уравнения скорости реакции:

$$r_R = k_1 C_A C_D$$

$$r_S = k_2 C_B C_D$$

1. Показать, что для достижения максимальной избирательности по продукту в одном аппарате целесообразно:

а) применять проточный реактор идеального смешения и проводить процесс при высокой степени превращения, если $k_2/k_1 > 1$;

б) использовать реактор идеального вытеснения и осуществлять процесс при низкой степени превращения, если $k_2/k_1 < 1$.

2. Показать, что если $k_2/k_1 > 1$, то всегда избирательность в реакторе смешения больше избирательности в реакторе вытеснения.

3. Показать, что если $k_2/k_1 < 1$, то всегда избирательность в реакторе вытеснения будет больше избирательности в реакторе смешения.

4. Показать, что избирательность по продукту при $k_2 = k_1$ не зависит от типа аппарата и степени превращения.

6-5. Дана жидкофазная реакция первого порядка (необратимая, без изменения плотности).

Проанализировать, каким образом введение рецикла может повлиять на степень превращения, если общая нагрузка системы остается без изменений: 1) для случая реактора идеального смешения; 2) для случая реактора идеального вытеснения.

На основании полученных в пп. 1 и 2 зависимостей рассчитать степень превращения, если объемная скорость рецикла составляет 0,25 от исходной скорости подачи. Известно, что без рецикла степень превращения равна 0,85.

(Примечание. Рецикл предполагается организовать без какой-либо дополнительной обработки выходящего раствора.)

6-6. Дана последовательная реакция первого порядка $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$, где R — продукт. В начальный момент времени $C_{R_0} = C_{S_0} = 0$.

1. Вывести уравнение для расчета времени пребывания, при котором получается максимальный выход по продукту реакции для двух реакторов идеального смешения, одинаковых по объему и расположенных последовательно, для случая $k_1 \neq k_2$.

2. Найти отношение максимального выхода по продукту реакции для двух реакторов идеального смешения, одинаковых по объему и расположенных последовательно, к максимальному выходу по продукту для реактора идеального вытеснения (использовав уравнение, выведенное в п. 1 при $k_1 = k_2$).

3. Найти отношение максимального выхода по продукту для реактора идеального смешения к максимальному выходу по продукту для реактора идеального вытеснения (при $k_1 = k_2$). Сравнить этот результат с полученным в п. 2.

6-7. В двухсекционном реакторе идеального смешения проводится реакция второго порядка $A + B \rightarrow$ продукты при начальной концентрации веществ $C_{A_0} = C_{B_0}$. В исходной смеси продукты отсутствуют. Плотность реакционной смеси не изменяется. Отношение объема первой секции к объему второй равно 0,79. Достижимая степень превращения $x_A = 0,70$.

Определить: 1) степень превращения, которой можно достигнуть, не меняя производительность, если не секционировать реактор смешения; 2) степень превращения, которой можно достигнуть, если отношение объема первой секции к объему второй секции равно 1,26 : 1; 3) изменение нагрузки, если двухсекционный аппарат смешения заменить реактором идеального вытеснения при прежней степени превращения ($x_A = 0,70$) и равенстве объемов реакторов.

6-8. В реакторе вытеснения проводится необратимая реакция первого порядка $A \rightarrow R$. Плотность реакционной смеси постоянна. В исходной смеси продукт отсутствует. Степень превращения $x_A = 0,875$.

1. Во сколько раз объем реактора идеального смешения будет больше объема реактора вытеснения, если степень превращения и скорость подачи оставить прежними?

2. Сколько потребуется одинаковых по объему реакторов идеального смешения (объем каждого реактора смешения равен объему исходного реактора вытеснения), чтобы достигнуть указанной степени превращения ($x_A = 0,875$), если скорость подачи увеличить в два раза по отношению к прежней (реакторы смешения предполагается устанавливать последовательно)?

6-9. Необратимая реакция первого порядка проводится в шести одинаковых по объему последовательно соединенных реакторах идеального смешения. Степень превращения $x_A = 0,918$. Плотность реакционной смеси постоянна.

1. На сколько изменится производительность системы по исходному веществу, если четыре из шести реакторов смешения заменить на один реактор идеального вытеснения объемом в три раза больше, чем объем одного реактора смешения, сохранив при этом прежнюю степень превращения?

2. Повлияет ли последовательность реакторов в новой системе на производительность?

6-10. Дана реакция $A + B \xrightarrow{k} R + S$, где R — продукт. Константа скорости $k = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$. Начальная концентрация $C_{A_0} = 0,12 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. При $\tau = 0$ концентрация продукта $C_R = 0$. Расход вещества A равен $G_{A_0} = 25,4 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$. Производительность по продукту $G_R = 12,9 \times 10^{-6} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$. Цена вещества A в пересчете на 1 кмоль 14 руб (кмоль A) $^{-1}$.

Цена вещества B в пересчете на 1 кмоль 68 руб (кмоль B) $^{-1}$. Производственные затраты на обслуживание: для проточного реактора идеального смешения $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$; для проточного реактора идеального вытеснения $18,2 \cdot 10^{-3} \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$.

Для обоих реакторов рассчитать объемы и определить оптимальный состав исходной смеси с тем, чтобы полные затраты на производство продукта были минимальными. Определить минимальные полные затраты на производство продукта.

6-11. Жидкофазная реакция $A \xrightarrow{k} R$ проводится в периодически действующем реакторе постоянного объема. Уравнение скорости реакции $-r_A = kC_A^{1,5}$, $k = 4,9 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-0,5}$. Начальная концентрация $C_{A_0} = 0,05 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

При $\tau = 0$ $C_R = 0$. Плотность реакционной смеси постоянна. После окончания процесса проводится отделение продукта. Цена вещества A в пересчете на 1 кмоль 5,6 руб (кмоль A) $^{-1}$. Производственные затраты на обслуживание реактора равны $1,85 \cdot 10^{-3} \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ с учетом время загрузки и выгрузки, равного 70% от времени протекания реакции. Затраты на отделение продукта составляют 1,1 руб (кмоль непрореагировавшего A) $^{-1}$. При отделении продукта теряется 10%. Непрореагировавшее вещество A в дальнейшем не используется.

Определить минимальную себестоимость продукта при проведении процесса в периодически действующем реакторе, в реакторе идеального смешения и в реакторе идеального вытеснения, учитывая, что для двух последних аппаратов затраты на обслуживание такие же, как и в случае периодически действующего реактора. Определить при этом степень превращения.

6-12. Дана обратимая реакция $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} R$, имеющая константу скорости

$k_1 = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Начальные концентрации исходного вещества $C_{A_0} = 0,45 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, продукта $C_{R_0} = 0$. Константа равновесия $K_C = 4,8$. Цена вещества A в пересчете на 1 кмоль 5,6 руб (кмоль A) $^{-1}$. Объем реактора смешения $V = 1,4 \text{ м}^3$, производственные затраты на его обслуживание $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$. Объем реактора вытеснения $1,4 \text{ м}^3$, производственные затраты на его обслуживание $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$.

После реактора проводится разделение продукта и непрореагировавшего вещества A , причем 10% непрореагировавшего вещества A теряются, а продукт выделяется полностью. Выделенное вещество A можно снова использовать в производстве. Производственные затраты на разделение составляют 1,2 руб (кмоль непрореагировавшего A) $^{-1}$. Оптовая цена продукта R в пересчете на 1 кмоль 28,4 руб (кмоль R) $^{-1}$.

1. Определить максимальный доход при использовании реактора вытеснения и реактора смешения. Найти себестоимость продукта.

2. Определить скорость подачи для реактора смешения и реактора вытеснения, необходимую для того, чтобы себестоимость продукта была минимальной. Рассчитать эту себестоимость.

6-13. Дана необратимая реакция $A \xrightarrow{k} R + S$ где R — продукт. Константа скорости реакции $k = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Начальная концентрация исходного вещества $C_{A_0} = 0,085 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. При $\tau = 0$ $C_R = C_S = 0$. Реакцию предполагается проводить в четырех реакторах идеального смешения, равных по объему ($V = 0,72 \text{ м}^3$). Цена вещества A в пересчете на 1 кмоль 3,50 руб (кмоль A) $^{-1}$. Производственные затраты на обслуживание одного реактора $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$, двух реакторов $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$, трех реакторов $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$, четырех реакторов $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$.

Определить оптимальные скорости подачи, необходимые для получения минимальной себестоимости продукта в случае одного, двух, трех и четырех реакторов. Для каждого из указанных случаев определить себестоимость продукта и степень превращения x_A .

6-14. Дана необратимая реакция $A \xrightarrow{k} R + S$, константа скорости которой $k = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Начальная концентрация исходного вещества $C_{A_0} = 0,085 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. При $\tau = 0$ $C_R = C_S = 0$. Производственные затраты на обслуживание двух реакторов идеального смешения, соединенных последовательно, составляют $5,8 \cdot 10^{-4} \text{ руб} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$. Цена вещества A в пересчете на 1 кмоль 3,50 руб (кмоль A) $^{-1}$.

Определить время пребывания в системе при минимальной себестоимости продукта R , если известно, что объем одного реактора в 1,68 раза больше другого.

РАСЧЕТ РЕАКТОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ

Одной из основных задач современного развития химической технологии является разработка и внедрение в инженерную практику расчетных методов с широким использованием вычислительной техники. Это особенно важно для расчета и проектирования химических реакторов, анализ процессов в которых требует совместного рассмотрения гидродинамики, тепло- и массообмена, а также собственно химической кинетики и экономических показателей. Ниже приведены некоторые типовые примеры таких расчетов.

Пример 7-1. Автокаталитическую реакцию $A + R \xrightarrow{k} R + R$ проводят в реакторе идеального вытеснения с рециркуляцией. Концентрация исходного раствора $C'_{A_0} = 1$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$, концентрация вещества A на выходе из реактора $C_A = 1 \cdot 10^{-2}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$. Константа скорости реакции $k = 4,2 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$ (кмоль $\cdot$ м $^{-3}$) $^{-1}$.

Определить долю рецикла, при которой объем реактора наименьший. Найти этот объем, если скорость подачи исходного вещества $v'_0 = 10$ м $^3 \cdot$ ч $^{-1}$.

Решение. Характеристическое уравнение для автокаталитической реакции:

$$\tau = \frac{1}{kC_0} \ln \frac{C_{A_0}(C_0 - C_A)}{C_A(C_0 - C_{A_0})} \quad (1)$$

где C_0 — суммарная концентрация вещества A и продукта на входе в реактор; C_{A_0} — концентрация вещества A на входе в реактор.

При рециркуляции:

$$C_{A_0} = \frac{C'_{A_0}v'_0 + C_A v''_0}{v'_0 + v''_0} = \frac{v'_0 + 0,01v''_0}{v'_0 + v''_0} \quad (2)$$

$$C_{R_0} = \frac{C_R v''_0}{v'_0 + v''_0} = \frac{0,99v''_0}{v'_0 + v''_0} \quad (3)$$

где v''_0 — объемная скорость рецикла, м $^3 \cdot$ ч $^{-1}$. Тогда $C_0 = C_{A_0} + C_{R_0} = C'_{A_0} = 1$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$.

С учетом уравнений (2) и (3) преобразуем выражение (1):

$$\tau = \frac{V}{v'_0 + v''_0} = \frac{1}{k} \ln \left[\frac{(v'_0)^3}{v''_0} + 1 \right]$$

Отсюда

$$V = \tau(v'_0 + v''_0) = \frac{v'_0 + v''_0}{k} \ln \left[\frac{(v'_0)^3}{v''_0} + 1 \right] \quad (4)$$

Условием минимального объема является $dV/dv''_0 = 0$. После дифференцирования и преобразования уравнения (4) получаем:

$$\ln \left[\frac{(v'_0)^3}{v''_0} + 1 \right] = \frac{(v'_0 + v''_0)(v'_0)^3}{[(v'_0)^3 + v''_0]v''_0} \quad (5)$$

Для нахождения корня трансцендентного уравнения (5) решаем его на ЭВМ БЭСМ-4 по следующей программе, составленной на языке «Алгол-60»:

```
begin real SUM, EPS, K, V, VR, R, R̄;
R := 3; K := .00042; V := 10; EPS := .05;
A: SUM := LN(V ↑ 3/R + 1) - (V + R) × V ↑ 3/R / (R + V ↑ 3);
if ABS(SUM) > EPS then begin R := R - 0.01;
go to A end else R̄ := R/V;
VR := (R + V) × LN(V ↑ 3/R + 1) / K / 3600;
P 1041 (R, R̄, VR); end
```

Реализация этой программы дает следующие результаты: объемная скорость рецикла $v''_0 = 1,91$ м $^3 \cdot$ ч $^{-1}$; доля рецикла $\alpha = v''_0/v'_0 = 0,191$; объем реактора $V = 4,933$ м 3 .

Пример 7-2. Необратимая реакция первого порядка, протекающая без изменения плотности реакционной смеси, проводится в реакторе идеального смешения. Константа скорости реакции $k = 3,45$ ч $^{-1}$. Объем реактора $V = 10$ м 3 .

Определить время, необходимое для достижения степени превращения $x_A = 0,95$ при нестационарном режиме, если скорость подачи исходного раствора v_0 равна 0,5; 1 и 1,5 м $^3 \cdot$ ч $^{-1}$ (время заполнения реактора не учитывать). Найти величину степени превращения, которая достигается в случае стационарного режима работы при тех же скоростях подачи.

Решение. Нестационарный режим работы реактора смешения можно описать следующим уравнением:

$$C_{A_0}v_0 = C_A v_0 + kC_A V + V \frac{dC_A}{d\tau}$$

Решение дифференциального уравнения при $\tau = 0$ $C_A = C_{A_0}$ будет иметь вид:

$$C_A = C_{A_0} \left[\frac{v_0}{v_0 + kV} + \left(1 - \frac{v_0}{v_0 + kV} \right) \exp \left(- \frac{v_0 + kV}{V} \tau \right) \right]$$

С учетом степени превращения $x_A = 0,95$ имеем:

$$0,05 = \frac{v_0}{v_0 + kV} + \left(1 - \frac{v_0}{v_0 + kV}\right) \exp\left(-\frac{v_0 + kV}{V} \tau\right) \quad (1)$$

Для стационарного режима работы реактора:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{x_A}{k(1 - x_A)}$$

откуда

$$x_A = \frac{kV}{v_0 + kV} \quad (2)$$

Для нахождения времени по уравнению (1) и степени превращения по уравнению (2) составляем программу для ЭВМ БЭСМ-4, используя язык «Алгол-60»:

```
begin real A, B, K, P, T, C, X;
B := 10; K := 3.45; P := .05;
for A := .5, 1, 1.5 do
begin C := A + B * X;
T := -B * (LN(P - A/C) - LN(1 - A/C))/C;
X := K * B / (K * B + A);
P1041(A, T, X); end end
```

Полученные расчетные данные представлены в табл. 7-1.

ТАБЛИЦА 7-1

$\frac{v_0}{\text{м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}}$	Нестационарный режим τ , ч	Стационарный режим x_A
0,5	0,948	0,9857
1,0	1,069	0,9718
1,5	1,318	0,9583

Пример 7-3. Газофазная реакция первого порядка $A \rightarrow R + S$ проходит в реакторе периодического действия ($V = \text{const}$) при адиабатических условиях. Начальная концентрация исходного вещества $C_{A_0} = 3,3 \cdot 10^{-2}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$. Продукты реакции в исходной смеси отсутствуют. Начальная температура газа $T_0 = 347$ К. При адиабатических условиях:

$$T = T_0 + \frac{5810C_R}{4,1 + 83,5C_R}$$

где C_R — концентрация продукта R, кмоль $\cdot$ м $^{-3}$.

Константа скорости распада (в с $^{-1}$) задана в виде аппроксимационных уравнений:

$$k(T) = \begin{cases} 0,158(T - 330) + 0,110 & \text{при } 344 \text{ К} \leq T < 350 \text{ К} \\ 0,306(T - 330) - 2,83 & \text{при } 350 \text{ К} \leq T < 362,5 \text{ К} \\ 0,55(T - 330) - 10,8 & \text{при } 362,5 \text{ К} \leq T \leq 366,7 \text{ К} \end{cases}$$

Построить зависимость концентрации от времени пребывания продукта R (до $C_R = 3 \cdot 10^{-2}$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$).

Решение. Расчетное уравнение для случая необратимой реакции первого порядка:

$$\tau = \int_0^{C_R} \frac{dC_R}{k(T)(C_{A_0} - C_R)}$$

Для нахождения времени пребывания по этому уравнению воспользуемся ЭВМ БЭСМ-4 и программой решения, составленной на языке «Алгол-60»:

```
begin real X, T, TA, K;
TA := 0; for X := 0 step 0.001
until 0.03 do begin
T := 347 + (5810 * X) / (4.1 + 83.5 * X);
if T <= 350 then K := 0.158 * (T - 330) + 0.11
else if T <= 362.5 then K := 0.306 * (T - 330) - 2.83
else if T <= 366.7 then K := 0.55 * (T - 330) - 10.8;
TA := TA + 1 / (K * (0.033 - X));
P1041(X, TA); end end
```

Результаты расчета сведены в табл. 7-2 и представлены на рис. 7-1.

ТАБЛИЦА 7-2

$C_R \cdot 10^2$	τ , с	$C_R \cdot 10^2$	τ , с	$C_R \cdot 10^2$	τ , с
0,2	31,20	1,2	109,62	2,1	178,12
0,3	40,46	1,3	116,85	2,2	186,87
0,4	49,14	1,4	124,26	2,3	196,17
0,5	57,37	1,5	131,66	2,4	206,16
0,6	65,26	1,6	139,06	2,5	217,07
0,7	72,91	1,7	146,51	2,6	229,18
0,8	80,38	1,8	154,07	2,7	242,92
0,9	87,73	1,9	161,81	2,8	258,99
1,0	95,01	2,0	169,80	2,9	278,58
1,1	102,26				

Пример 7-4. Дана реакция $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} S$, константы скорости которой равны $k_1 = 0,8 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, $k_2 = k_3 = k_4 = 0,3 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$. Реакция проводится в реакторе идеального вытеснения.

Определить время пребывания, при котором выход продукта R будет максимальным, для случаев: 1) при $\tau = 0$ $C_R = 0$, $C_{S_0} = 0$, $C_{A_0} = 100$ усл. ед.; 2) при $\tau = 0$ $C_R = 40$, $C_{S_0} = 50$, $C_{A_0} = 100$ усл. ед. Построить графики зависимостей C_A , C_R , C_S от τ

Решение. Запишем кинетические уравнения

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_A}{d\tau} &= -k_1 C_A + k_2 C_R \\ \frac{dC_R}{d\tau} &= -k_3 C_R + k_1 C_A + k_4 C_S - k_2 C_R \\ \frac{dC_S}{d\tau} &= -k_4 C_S + k_3 C_R \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

На основании системы уравнений (1) можно записать:

$$\begin{aligned} \frac{du_A}{d\tau_M} - M_\tau k_2 u_R + M_\tau k_1 u_A &= 0 \\ \frac{du_R}{d\tau_M} + M_\tau (k_2 + k_3) u_R - M_\tau k_1 u_A - M_\tau k_4 u_S &= 0 \\ \frac{du_S}{d\tau_M} - M_\tau k_3 u_R + M_\tau k_4 u_S &= 0 \end{aligned}$$

Введем обозначения: $k_1 M_\tau = N_1$; $k_2 M_\tau = N_2$; $k_3 M_\tau = N_3$; $(k_2 + k_3) M_\tau = N_4$; $k_4 M_\tau = N_5$; $k_3 M_\tau = N_6$; $k_4 M_\tau = N_7$.

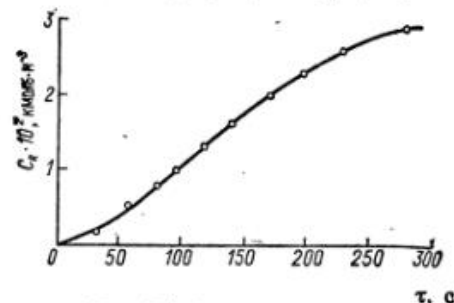


Рис. 7-1 (к примеру 7-3).

Таким образом, получаем систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{du_A}{d\tau_M} - N_2 u_R + N_1 u_A &= 0 \\ \frac{du_R}{d\tau_M} + N_4 u_R - N_3 u_A - N_5 u_S &= 0 \\ \frac{du_S}{d\tau_M} - N_6 u_R + N_7 u_S &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

При $\tau = \tau_M M_\tau$, $M_\tau = 100$, $C = u M_C$, $M_C = 1$ решаем систему уравнений (2) на аналоговой машине МН-7 по схеме, приведенной на рис. 7-2. Результаты расчета представляем в виде табл. 7-3, из которой следует, что максимальный выход по продукту достигается при времени пребывания $\tau = 300$ с (случай 1) и $\tau = 250$ с (случай 2). По полученным данным строим графики зависимостей $C_A = f(\tau)$; $C_R = f(\tau)$ и $C_S = f(\tau)$ для случаев 1 и 2 (рис. 7-3 и 7-4, соответственно).

ТАБЛИЦА 7-3

τ_M	τ , с	C_A	x_A	C_R	$C_R - C_{R0}$	η_R	C_S	$C_S - C_{S0}$
$C_{R0} = 0, C_{S0} = 0, C_{A0} = 100$								
0	0	100	0	0	—	0	0	—
1	100	51	0,49	43	—	0,43	8	—
2	200	33	0,67	49	—	0,49	18	—
3	300	25	0,75	50	—	0,50	26	—
4	400	22	0,80	48	—	0,48	32	—
5	500	20	0,80	45	—	0,45	35	—
6	600	18	0,82	43	—	0,43	38	—
7	700	17	0,83	43	—	0,43	39	—
8	800	17	0,83	43	—	0,43	40	—
9	900	17	0,83	43	—	0,43	40	—

$C_{R0} = 40, C_{S0} = 50, C_{A0} = 100$								
0	0	100	0	40	0	0	50	0
1	100	58	0,42	78	38	0,38	53	3
2	200	43	0,57	85	45	0,45	60	10
3	300	37	0,63	85	45	0,45	66	16
4	400	34	0,66	84	44	0,44	71	21
5	500	33	0,67	82	42	0,42	73	23
6	600	32	0,68	81	41	0,41	75	25
7	700	31	0,69	80	40	0,40	76	26
8	800	30	0,70	80	40	0,40	77	27
9	900	30	0,70	80	40	0,40	77	27

Примечание. Степень превращения $x_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}}$, выход $\eta_R = \frac{C_R - C_{R0}}{C_{A0}}$.

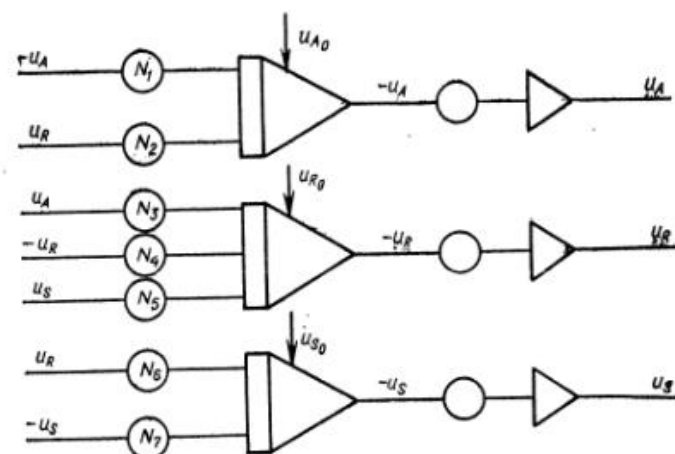
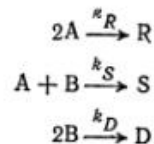


Рис. 7-2 (к примеру 7-4). Блок-схема для решения системы уравнений (2).

Пример 7-5. Реакция



проходит в реакторе идеального вытеснения. Исходные концентрации реагирующих веществ: $C_{A_0} = 0,8$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$; $C_{B_0} =$

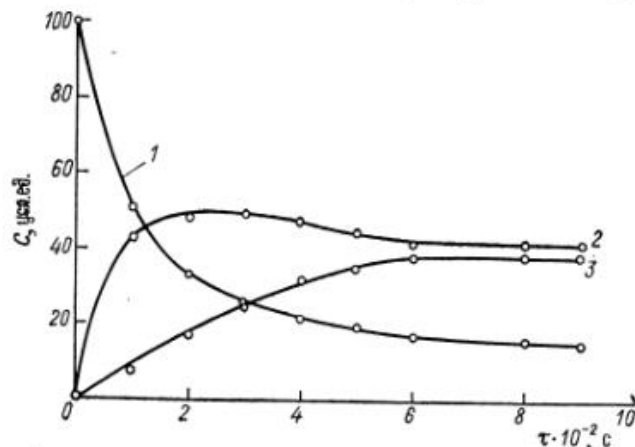


Рис. 7-3 (к примеру 7-4). Графики зависимостей для случая а):

1 — $C_A = f(\tau)$; 2 — $C_R = f(\tau)$; 3 — $C_S = f(\tau)$

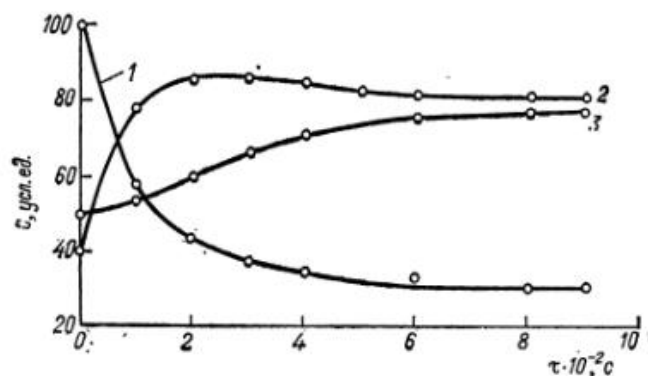


Рис. 7-4 (к примеру 7-4). Графики зависимостей для случая б):

1 — $C_A = f(\tau)$; 2 — $C_R = f(\tau)$; 3 — $C_S = f(\tau)$.

$= 1,0$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$. В начальный момент времени концентрация продуктов равна $C_{R_0} = C_{S_0} = C_{D_0} = 0$. Плотность реакционной смеси не меняется. Константы скорости реакции имеют следующие значения:

$$k_R = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}; \quad k_S = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}; \quad k_D = 6,9 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Проанализировать, как влияет время пребывания в реакторе на выходы по продуктам R, S и D.

Решение. Запишем кинетические уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{dC_R}{d\tau} &= k_R C_A; & \frac{dC_S}{d\tau} &= k_S C_A C_B; & \frac{dC_D}{d\tau} &= k_D C_B \\ -\frac{dC_A}{d\tau} &= 2k_R C_A + k_S C_A C_B; & -\frac{dC_B}{d\tau} &= 2k_D C_B + k_S C_A C_B \end{aligned}$$

На основании кинетических уравнений можно составить систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{M_R}{M_\tau} \frac{du_R}{d\tau_m} - k_R M_A u_A &= 0 \\ \frac{M_S}{M_\tau} \frac{du_S}{d\tau_m} - k_S M_z u_z &= 0 \\ \frac{M_D}{M_\tau} \frac{du_D}{d\tau_m} - k_D M_B u_B &= 0 \\ \frac{M_A}{M_\tau} \frac{du_A}{d\tau_m} + 2k_R M_A u_A + k_S M_z u_z &= 0 \\ \frac{M_B}{M_\tau} \frac{du_B}{d\tau_m} + 2k_D M_B u_B + k_S M_z u_z &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где $M_z u_z = M_A M_B u_A u_B$.

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} N_1 &= \frac{k_R M_A M_\tau}{M_R}; & N_2 &= \frac{k_S M_z M_\tau}{M_S}; & N_3 &= \frac{k_D M_B M_\tau}{M_D}; & N_4 &= \frac{2k_R M_A M_\tau}{M_A} \\ N_5 &= \frac{k_S M_z M_\tau}{M_A}; & N_6 &= \frac{2k_D M_B M_\tau}{M_B}; & N_7 &= \frac{k_S M_z M_\tau}{M_B} \end{aligned}$$

Таким образом, получаем систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{du_R}{d\tau} - N_1 u_A &= 0 \\ \frac{du_S}{d\tau} - N_2 u_z &= 0 \\ \frac{du_D}{d\tau} - N_3 u_B &= 0 \\ \frac{du_A}{d\tau} + N_4 u_A + N_5 u_z &= 0 \\ \frac{du_B}{d\tau} + N_6 u_B + N_7 u_z &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

При $\tau = \tau_m M_\tau$, $M_\tau = 50$ и $M_z = 0,01$ рассчитываем: $N_1 = 0,240$; $N_2 = 0,60$; $N_3 = 3,45$; $N_4 = 0,48$; $N_5 = 0,60$; $N_6 = 6,90$; $N_7 = 0,60$.

Решаем систему уравнений (2) на аналоговой машине МН-7 по блок-схеме, представленной на рис. 7-5.

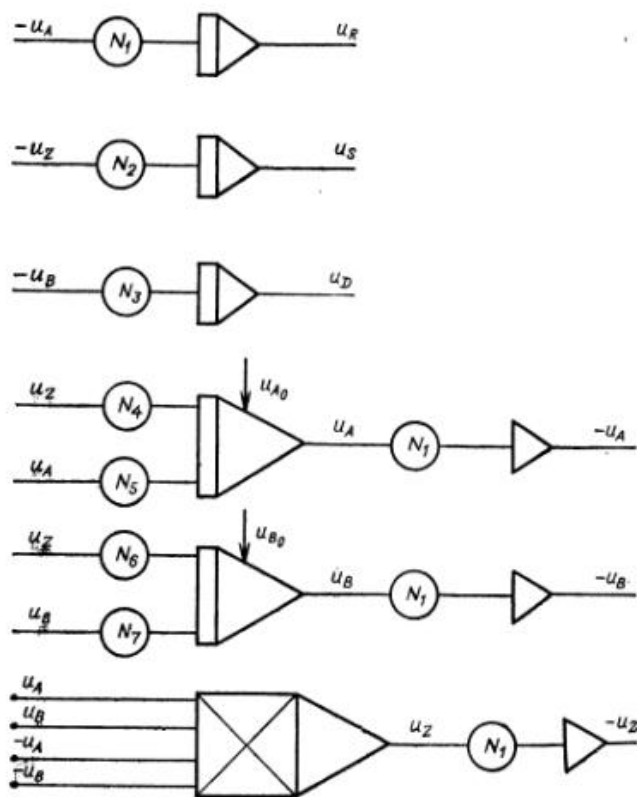


Рис. 7-5 (к примеру 7-5). Блок-схема для решения системы уравнений (2).

Результаты расчетов:

τ_m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
u_R	0	13	19	23	25	26	27	27,8	28,1	29	29
u_S	0	19,9	22,5	24	24	24	24	24	24	24	24
u_A	80	33	17	10	6	4	3	2	2	1	1
u_B	100	35	15	7	4	2	1	1	1	1	1
u_D	0	23,7	33,5	38	40	41	42	43	43	43	43

Пересчет на концентрации продуктов:

τ, c	0	10	20	30	40	50
$C_S \cdot 10^2, \text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$	0	4	7,5	10	13	15,5
$C_R \cdot 10^2, \text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$	0	2,5	4,5	6	8	9,5
$C_D \cdot 10^2, \text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$	0	3,5	6,5	8	12	15

Определяем выходы по продуктам $\eta_R = 2C_R/C_A$, $\eta_D = 2C_D/C_B$, $\eta'_S = C_S/C_{A_0}$ и $\eta''_S = C_S/C_{B_0}$:

τ, c	0	10	20	30	40	50
$\eta_R, \%$	0	6,2	11,2	15,0	20,0	23,8
$\eta_D, \%$	0	7,0	13,0	16,0	24,0	30,0
$\eta'_S, \%$	0	5,0	9,4	12,5	16,2	19,4
$\eta''_S, \%$	0	4,0	7,5	10,0	13,0	15,5

Пример 7-6. Опыты с трассером для реального реактора дали следующие результаты:

τ_H, c	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52	54
$C_H, \text{усл. ед.}$	2	10	30	38	38	36	32	24	25	28	37	52	76	84	86	83
τ_H, c	56	58	60	62	64	66	68	70	72	74	76	78	80	82	84	86
$C_H, \text{усл. ед.}$	78	66	56	48	41	34	28	23	18	14	10	7	4	2	1	0

В реакторе проводится обратимая реакция $A \xrightleftharpoons[k']{k} B$, константы скорости которой равны $k = 2,8 \cdot 10^{-2} c^{-1}$, $k' = 0,7 \cdot 10^{-2} c^{-1}$. Плотность реакционной смеси не меняется. Соотношение начальных

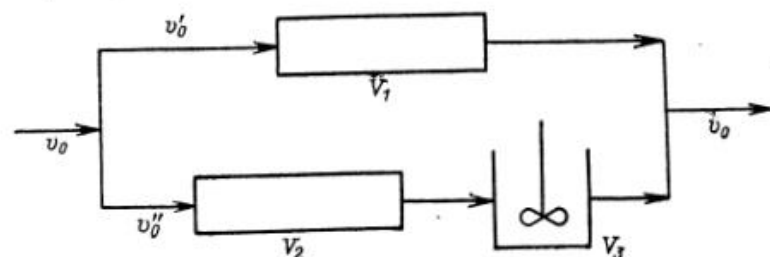


Рис. 7-6 (к примеру 7-6).

концентраций $C_{B_0}/C_{A_0} = 0,2$. Для описания реактора принята модель, представленная на рис. 7-6.

Определить степень превращения для реального реактора и для предлагаемой модели при следующих параметрах:

- $\frac{V_1}{V} = 0,675$; $\frac{V_3}{V} = 0,175$; $\theta_1 = 0,58$
- $\frac{V_1}{V} = 0,725$; $\frac{V_3}{V} = 0,175$; $\theta_1 = 0,58$
- $\frac{V_1}{V} = 0,655$; $\frac{V_3}{V} = 0,195$; $\theta_1 = 0,58$
- $\frac{V_1}{V} = 0,705$; $\frac{V_3}{V} = 0,195$; $\theta_1 = 0,58$
- $\frac{V_1}{V} = 0,805$; $\frac{V_3}{V} = 0,115$; $\theta_1 = 0,58$

Решение. Степень превращения с учетом функции распределения времени пребывания определяется по уравнению

$$x_A = 1 - \frac{\bar{C}_A}{C_{A_0}} = 1 - \int_0^\infty \frac{C_A}{C_{A_0}} E(\tau) d\tau$$

Характеристическое уравнение для обратимой реакции записывается следующим образом:

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = 1 - x_A^* + x_A^* \exp(-k\tau/x_A^*) \quad (1)$$

где

$$x_A^* = \frac{K_C - (C_{B_0}/C_{A_0})}{K_C + 1}; \quad K_C = \frac{k'}{k}$$

Тогда с учетом уравнения (1) степень превращения по экспериментальным данным находится с помощью уравнения:

$$x_A = -1 - \sum_0^N [1 - x_A^* + x_A^* \exp(-k\tau/x_A^*)] E(\tau) \Delta\tau \quad (2)$$

Рассмотрим схему модельного реактора.

Характеристическое уравнение для идеального реактора вытеснения (первого) можно записать на основании уравнения (1) следующим образом:

$$\frac{C_{A_1}}{C_{A_0}} = 1 - x_A^* + x_A^* \exp(-k\tau_1/x_A^*) \quad (3)$$

где $\tau_1 = V_1/v_0'$.

Аналогично для второго реактора идеального вытеснения:

$$\frac{C_{A_2}}{C_{A_0}} = 1 - x_A^* + x_A^* \exp(-k\tau_2/x_A^*)$$

где $\tau_2 = V_2/v_0''$.

Значения τ_1 и τ_2 можно найти, используя соотношения:

$$\tau_1 = \Theta_1 \bar{\tau}; \quad \tau_2 = \frac{V_2 \bar{\tau}}{V \left(1 - \frac{v_0'}{v_0}\right)} = \frac{V_2 \bar{\tau}}{V \left(1 - \frac{V_1}{V\Theta_1}\right)}$$

где $\bar{\tau}$ — среднее время пребывания в реакторе, рассчитанное по данным опытов с трассером; $V = V_1 + V_2 + V_3$.

Для реактора идеального смешения из характеристического уравнения можно вывести следующую зависимость:

$$\frac{C_{A_1}}{C_{A_0}} = \frac{1 + k'\tau_3 + k' \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} \tau_3}{1 + k\tau_3 + k'\tau_3} \quad (4)$$

где $C_{A_{01}} = C_{A_1}$; $C_{B_{01}} = C_{B_0} + C_{A_1} - C_{A_0}$;

$$\tau_3 = \frac{V_3 \bar{\tau}}{V \left(1 - \frac{v_0'}{v_0}\right)} = \frac{V_3 \bar{\tau}}{V \left(1 - \frac{V_1}{V\Theta_1}\right)}$$

Тогда с учетом уравнений (3) и (4) концентрация вещества А на выходе из модельной системы (индекс «1, 2, 3») будет равна

$$C_{A_{1,2,3}} = \frac{C_{A_1} v_0' + C_{A_2} v_0''}{v_0}$$

или

$$x_A = 1 - \frac{C_{A_1}}{C_{A_0}} \frac{v_0'}{v_0} - \frac{C_{A_2}}{C_{A_0}} \frac{v_0''}{v_0} \quad (5)$$

где $\frac{v_0'}{v_0} = \frac{V_1}{V\Theta_1}$; $\frac{v_0''}{v_0} = 1 - \frac{v_0'}{v_0}$.

Составляем программу на языке «Аналитик» для определения степени превращения по уравнениям (2) и (5) с использованием ЭВМ «Мир-2»:

«ПУСТЬ» L. «РАЗР» 6; «ФОРМАТ» 2;
«ВЫВ» «ЗАГО» «ТАБЛ» 1, i, T[i], C[i], E[i], Z[i], P[i], ZE[i];
S1 = $\sum (i=1,32, C[i])$; M = $\sum (i=1,32, C[i] \times T[i])$;
ZM = $2 \times S1 + 11 \times C[1] - C[32]$; TSP[1] = M/S1;
«ДЛЯ» i = 1 «ШАГ» 1 «ДО» 32 «ВЫП» (E[i] = C[i]/ZM;
Z[i] = $(0.24 + 0.76 \times \exp(-K1 \times T[i]/0.76)) \times E[i]$;
P[i] = T[i]/TSP1; ZE[i] = E[i] $\times$ TSP1);
ZB = $11 \times Z[1] + 2 \times \sum (i=1,32, Z[i] - Z[32])$; X1 = 1 - ZB;
«ДЛЯ» i = 1 «ШАГ» 1 «ДО» 32 «ВЫП»
«ВЫВ» «ТАБЛ» 1, i, T[i], C[i], E[i], Z[i], P[i], ZE[i];
«ВЫВ» S1, «СТРО», M, «СТРО», ZM, «СТРО», TSP1, «СТРО», ZB,
«СТРО», X1, «ВЫВ» «ЗАГО» «ТАБЛ» 2, H, T4, T2, T3, B1, B2, XZ;
«ДЛЯ» H = 1 «ШАГ» 1 «ДО» 5 «ВЫП»
(T4 = TSP1 $\times$ K[H]; T1 = $(1 - S[H]) \times TSP1 / (1 - S[H]/K[H])$;
T2 = T1 $\times$ A[H]; T3 = T1 $\times$ $(1 - S[H] - A[H])$;
B1 = $0.24 + 0.76 \times \exp(-K1 \times T4/0.76)$;
B2 = $0.24 + 0.76 \times \exp(-K1 \times T2/0.76)$; B3 = $(3.8 - (1 - B2)/(B2/5))$;
B4 = B2 $\times$ $(1 - (B3 \times K1 \times T3)/(B3 + K1 \times T3))$;
XZ = $1 - B1 \times S[H]/K[H] - B4 \times (1 - S[H]/K[H])$;
«ВЫВ» «ТАБЛ» 2, H, T4, T2, T3, B1, B2, XZ) «КОН» $\diamond$
«ПУСТЬ» K1 = 2.8×10^{-2} ; K2 = 7.0×10^{-3} ; E[32]; Z[32]; P[32];
ZE[32]; T4[5]; T2[5]; T3[5]; B1[5]; B2[5]; XZ[5];
T1[5]; B3[5]; B4[5]; C[32] = 2, 10, 30, 38, 38, 36, 32, 24, 25, 28,
37, 52, 76, 84, 86, 83, 78, 66, 56, 48, 41, 34, 28, 23, 18, 14, 10,
7, 4, 2, 1, 0; T[32] = 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46,
48, 50, 52, 54, 56, 58, 60, 62, 64, 66, 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80,
82, 84, 86; A[5] = 0.675, 0.725, 0.655, 0.705, 0.805; K[5] = 0.58,
0.58, 0.58, 0.58, 0.58; S[5] = 0.175, 0.175, 0.195, 0.195, 0.115
«КОН» $\diamond$
«ВЫП» «НА» L «КОН» $\diamond$

Обозначения: $M = \sum_0^N C_n \tau_n$; $S1 = \sum_0^N C_n$; $E[i] = E(\tau)$; $ZE[i] = E(\Theta)$; $ZM = \sum_0^N C_n \Delta \tau$; $P[i] = \Theta$; $Z[i] = [1 - x_A^* + x_A^* \exp(-k\tau/x_A^*)] \times E(\tau)$; $ZB = Z[i] \Delta \tau$; $TSP1 = \bar{\tau}$ — среднее время пребывания в реакторе; $T4 = \tau_1$ — время пребывания в реакторе идеального вытеснения (V_1); $T2 = \tau_2$ — время пребывания в реакторе идеального вытеснения (V_2); $T3 = \tau_3$ — время пребывания в реакторе идеального смешения (V_3); $B1 = 1 - x_A^* + x_A^* \exp(-k\tau_1/x_A^*)$; $B2 = 1 - x_A^* + x_A^* \exp(-k\tau_2/x_A^*)$; N — номер модели; $S[H] = V_1/V$; $A[H] = V_2/V$; $X1$ — степень превращения по экспериментальным данным с трассером; XZ — степень превращения по моделям.

Результаты реализации программы приведены в табл. 7-4 и 7-5.

ТАБЛИЦА 7-4

N	T [i]	C [i]	E [i]	Порядок	Z [i]	Порядок	P [i]	Порядок	ZE [i]	Порядок
1	24	2	.8912	-3	.4936	-3	.4685	0	.4565	-1
2	26	10	.4456	-2	.2369	-2	.5075	0	.2282	0
3	28	30	.1336	-1	.6830	-2	.5466	0	.6848	0
4	30	38	.1693	-1	.8325	-2	.5856	0	.8674	0
5	32	38	.1693	-1	.8022	-2	.6247	0	.8674	0
6	34	36	.1604	-1	.7334	-2	.6637	0	.8217	0
7	36	32	.1426	-1	.6299	-2	.7027	0	.7304	0
8	38	24	.1069	-1	.4571	-2	.7418	0	.5478	0
9	40	25	.1114	-1	.4613	-2	.7808	0	.5706	0
10	42	28	.1247	-1	.5012	-2	.8199	0	.6391	0
11	44	37	.1648	-1	.6434	-2	.8589	0	.8446	0
12	46	52	.2317	-1	.8795	-2	.8980	0	.1187	1
13	48	76	.3386	-1	.1251	-1	.9370	0	.1734	1
14	50	84	.3743	-1	.1349	-1	.9761	0	.1917	1
15	52	86	.3832	-1	.1348	-1	.1015	1	.1963	1
16	54	83	.3698	-1	.1272	-1	.1054	1	.1894	1
17	56	78	.3475	-1	.1169	-1	.1093	1	.1780	1
18	68	66	.2941	-1	.9697	-2	.1132	1	.1506	1
19	60	56	.2495	-1	.8068	-2	.1171	1	.1278	1
20	62	48	.2139	-1	.6789	-2	.1210	1	.1095	1
21	64	41	.1827	-1	.5698	-2	.1249	1	.9359	0
22	66	34	.1515	-1	.4648	-2	.1288	1	.7761	0
23	68	28	.1247	-1	.3768	-2	.1327	1	.6391	0
24	70	23	.1024	-1	.3050	-2	.1366	1	.5250	0
25	72	18	.8021	-2	.2354	-2	.1405	1	.4108	0
26	74	14	.6238	-2	.1807	-2	.1444	1	.3195	0
27	76	10	.4456	-2	.1275	-2	.1483	1	.2282	0
28	78	7	.3194	-2	.8825	-3	.1522	1	.1597	0
29	80	4	.1782	-2	.4989	-3	.1561	1	.9130	-1
30	82	2	.8912	-3	.2469	-3	.1600	1	.4565	-1
31	84	1	.4456	-3	.1222	-3	.1639	1	.2282	-1
32	86	0	0		0		.1678	1		

Примечание. $S1=1111$; $M=56\ 910$; $ZM=2244$; $TSP1=.5122102$; $ZB=.3692107$; $X1=.6307107$.

ТАБЛИЦА 7-5

N	T4	Порядок	T2	Порядок	T3	Порядок	B1	Порядок	B2	Порядок	XZ	Порядок
1	.2971	2	.4085	2	.9077	1	.4943	0	.4087	0	.6125	0
2	.2971	2	.4387	2	.6052	1	.4943	0	.3909	0	.6114	0
3	.2971	2	.4068	2	.9318	1	.4943	0	.4097	0	.6075	0
4	.2971	2	.4379	2	.6212	1	.4943	0	.3913	0	.6065	0
5	.2971	2	.4551	2	.4523	1	.4943	0	.3820	0	.6257	0

Из данных табл. 7-4 на основании результатов по опытам с трассером степень превращения для реального реактора составит $x_A = 0,6307$.

Реальный реактор удовлетворительно описывается моделью с параметрами $V_1/V = 0,805$; $V_2/V = 0,080$; $V_3/V = 0,115$ и $\Theta_1 = 0,58$, для которой степень превращения получается равной $x_A = 0,6257$.

Пример 7-7. Последовательная реакция $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ проводится в реальном реакторе. Константы скорости реакции имеют следующие численные значения: $k_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Реакция протекает без изменения плотности реакционной смеси. В начальный момент времени концентрации веществ равны $C_{R0} = C_{S0} = 0$. Опыты с трассером при объемной скорости, равной скорости подачи реакционной смеси, дали следующие результаты:

$\tau_n \cdot 10^{-1}, \text{ с}$	1	3	5	7	9	11	13	15
$C_n, \text{ усл. ед.}$	15,4	16,2	16,0	14,8	10,2	7,9	6,3	5,2
$\tau_n \cdot 10^{-1}, \text{ с}$	17	19	21	23	25	27	29	31
$C_n, \text{ усл. ед.}$	4,3	3,6	3,0	2,5	2,1	1,8	1,5	1,2
$\tau_n \cdot 10^{-1}, \text{ с}$	33	35	37	39	41	43	45	49
$C_n, \text{ усл. ед.}$	0,8	0,6	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	0

Рассчитать выход по продукту S на основании опытов с трассером, приняв при обработке экспериментальных данных граничную точку отсчета равной $\Theta \leq 3,5$. Выбрать модель реактора.

В качестве модели принять реактор идеального смешения с байпасом при следующих значениях α (объемной доли байпаса): $\alpha_1 = 0$; $\alpha_2 = 0,03$; $\alpha_3 = 0,05$; $\alpha_4 = 0,08$.

Решение. Для нахождения выхода по продукту S на основании данных опытов с трассером используем формулу

$$\bar{C}_S = \int_0^{\infty} C_S E(\tau) d\tau$$

Для последовательной реакции характеристическое уравнение имеет вид:

$$C_S = C_{A0} \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 \tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \tau} \right)$$

Тогда расчетное уравнение можно записать следующим образом:

$$\eta_S = \frac{\bar{C}_S}{C_{A_0}} = \sum_0^N \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 \tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \tau} \right) E(\tau) \Delta \tau \quad (1)$$

Для реактора смешения концентрация по продукту S может быть определена из уравнения:

$$C'_S = \frac{k_1 k_2 \tau^2 C_{A_0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \quad (2)$$

где $\tau = V/v'_0$.

Учитывая долю байпаса $\alpha = \frac{v''_0}{v_0} = \frac{v''_0}{v'_0 + v''_0}$, находим концентрацию продукта S для модели:

$$C_{S_M} = \frac{C'_S v'_0 + C_{S_0} v''_0}{v'_0 + v''_0} = \frac{C'_S v'_0}{v_0} = (1 - \alpha) C'_S$$

Выход по продукту с учетом уравнения (2):

$$\eta_{S_M} = \frac{k_1 k_2 \tau^2}{(1 - \alpha)(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \quad (3)$$

Для расчета выхода по уравнениям (1) и (3) составляем программу их решений на языке «Аналитик», которую реализуем на ЭВМ «Мир-2»:

«ПУСТЬ» L. «РАЗР» 6; «ФОРМАТ» 2; «ВЫВ» 34 «ЗАГО» «ТАБЛ» 1, i, T[i], C[i], E[i], Z[i], P[i];

$S1 = \sum (i=1, 19, C[i]); ZM = .770 \times 10^1 + 2 \times S1 - (C[1] + C[19]);$

$M = \sum (i=1, 19, C[i] \times T[i]); TSP = M/S1;$

«ДЛЯ» i=1 «ШАГ» 1 «ДО» 19 «ВЫП» E[i] = C[i]/ZM;

$ESP = 2 \times \sum (i=1, 19, E[i]) - (E[1]/2 + E[19]);$

«ДЛЯ» i=1 «ШАГ» 1 «ДО» 19 «ВЫП»

$(Z[i] = E[i] \times (K2/(K2 - K1)) \times \exp(-K1 \times T[i]));$

$P[i] = E[i] \times (K1/(K2 - K1)) \times \exp(-K2 \times T[i]);$

$ZA = 2 \times \sum (i=1, 19, Z[i]) - (Z[19] + Z[1]/2);$

$PA = 2 \times \sum (i=1, 19, P[i]) - (P[19] + P[1]/2);$

$X1 = ESP - ZA + PA;$

«ДЛЯ» H=1 «ШАГ» 1 «ДО» 4 «ВЫП» $(A[H] = TSP/(1 - S[H]));$

$X[H] = (K1 \times K2 \times (A[H])^2) \times (1 - S[H]) / ((1 + K1 \times A[H]) \times$

$(1 + K2 \times A[H]));$

«ДЛЯ» i=1 «ШАГ» 1 «ДО» 19 «ВЫП»

«ВЫВ» 34 «ТАБЛ» 1, i, T[i], C[i], E[i], Z[i], P[i];

«ВЫВ» 34 «ЗАГО» «ТАБЛ» 2, H, A[H], X[H];

«ДЛЯ» H=1 «ШАГ» 1 «ДО» 4 «ВЫП»

«ВЫВ» 34 «ТАБЛ» 2, H, A[H], X[H];

«ВЫВ» 34, S1, «СТРО», ZM, «СТРО», M, «СТРО», TSP, «СТРО», ZA, «СТРО», PA, «СТРО», X1 «ГДЕ»

C[19]=15.4, 16.2, 16.0, 14.8, 10.2, 7.9, 6.3, 5.2, 4.3, 3.6, 3.0, 2.5, 2.1, 1.8, 1.5, 1.2, 0.8, 0.6, 0.4;

T[19]=10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 190, 210, 230, 250, 270, 290, 310, 330, 350, 370;

K1=1×10⁻²; K2=7×10⁻³; E[19]; Z[19]; P[19]; A[4]; X[4];

S[4]=0, 0.03, 0.05, 0.08 «КОН» ◇

«ВЫП» «НА» L «КОН» ◇

Обозначения: $S1 = \sum_0^N C_{i1}$; $ZM = \sum_0^N C_{i1} \Delta \tau$; $M = \sum_0^N C_{i1} \tau_{i1}$;

$ESP = \sum_0^N E(\tau) \Delta \tau$; $E(i) = E(\tau)$; $Z[i] = E(\tau) \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 \tau)$; $P[i] =$

$= E(\tau) \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 \tau)$; $ZA = \sum_0^N Z[i] \Delta \tau$; $PA = \sum_0^N P[i] \Delta \tau$; $TSP =$

$= \bar{\tau}$ — среднее время пребывания в реакторе по данным опытов с трассером; $A[H] = \bar{\tau}/(1 - \alpha) = \tau$ — время пребывания в модельном реакторе; $S[H] = \alpha$ — доля байпаса; H — номер модели; X1 = $= \eta_S$ — выход продукта по экспериментальным данным; X[H] = $= \eta_{S_M}$ — выход продукта для модели.

Результаты расчетов представлены в табл. 7-6 и 7-7.

ТАБЛИЦА 7-6

N	T [i]	C [i]	E [i]	Порядок	Z [i]	Порядок	P [i]	Порядок
1	10	15,4	.7015	-1	.1481	0	.2180	0
2	30	16,2	.7380	-1	.1275	0	.1994	0
3	50	16,0	.7289	-1	.1031	0	.1712	0
4	70	14,8	.6742	-1	.7812	-1	.1376	0
5	90	10,2	.4646	-1	.4408	-1	.8249	-1
6	110	7,9	.3599	-1	.2795	-1	.5554	-1
7	130	6,3	.2870	-1	.1825	-1	.3850	-1
8	150	5,2	.2369	-1	.1233	-1	.2763	-1
9	170	4,3	.1958	-1	.8350	-2	.1986	-1
10	190	3,6	.1640	-1	.5723	-2	.1445	-1
11	210	3,0	.1366	-1	.3905	-2	.1047	-1
12	230	2,5	.1138	-1	.2664	-2	.7588	-2
13	250	2,1	.9567	-2	.1832	-2	.5541	-2
14	270	1,8	.8200	-2	.1285	-2	.4129	-2
15	290	1,5	.6833	-2	.8773	-3	.2991	-2
16	310	1,2	.5466	-2	.5746	-3	.2080	-2
17	330	0,8	.3644	-2	.3136	-3	.1205	-2
18	350	0,6	.2733	-2	.1926	-3	.7862	-3
19	370	0,4	.1822	-2	.1051	-3	.4556	-3

Примечание. S1=.1138₁₀₃; ZM=.2195₁₀₃; M=.1092₁₀₅; TSP=.9597₁₀₂; ZA=-.1096₁₀₁; PA=-.1890₁₀₁; X1=.2059₁₀₀.

Из табл. 7-6 следует, что выход по продукту S на основании данных опытов с трассером составляет $\eta_S = 0,2059$.

ТАБЛИЦА 7-7

Н	А [Н]	Порядок	Х [Н]	Порядок
1	.9597	2	.1967	0
2	.9894	2	.1974	0
3	.1010	3	.1977	0
4	.1043	3	.1982	0

Реальный реактор лучше всего описывается моделью с $\alpha_4 = 0,08$ (в табл. 7-7 $\eta_{SM} = 0,1982$).

Пример 7-8. Опыты с трассером для реального реактора дали следующие результаты:

$\tau_H \cdot 10^{-1}$, с . . .	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
$C_H \cdot 10^2$, усл. ед.	6	48	122	205	198	172	144	114	96	81	69	59

$\tau_H \cdot 10^{-1}$, с . . .	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
$C_H \cdot 10^2$, усл. ед.	50	42	35	29	24	20	16	13	10	8	6	5	4	3	2	1

В реакторе проводится необратимая реакция первого порядка с такой же скоростью подачи, что и в опыте с трассером. Плотность реакционной смеси не меняется. Константа скорости реакции

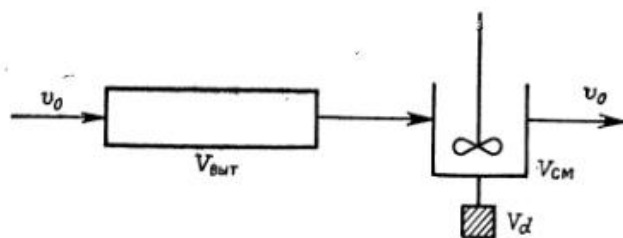


Рис. 7-7 (к примеру 7-8).

$k = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Для описания реактора выбрана модель, представленная на рис. 7-7; $V_{\text{выт}}/V = 0,73; 0,76; 0,79$ и $0,85$.

Для каждого соотношения $V_{\text{выт}}/V$ рассмотреть случаи $V_d/V = 0; 0,03; 0,05$ и $0,08$. Рассчитать степень превращения по экспериментальным данным и по предлагаемой модели.

Решение. Для определения степени превращения по экспериментальным данным используем следующую формулу:

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} C_A E(\tau) d\tau \quad (1)$$

Для необратимой реакции первого порядка:

$$C_A = C_{A_0} e^{-k\tau} \quad (2)$$

С учетом уравнений (1) и (2) расчетная формула будет иметь вид:

$$x_A = 1 - \sum_0^N e^{-k\tau} E(\tau) \Delta\tau \quad (3)$$

При определении степени превращения для модели (индекс «1, 2») воспользуемся соотношением:

$$\tau_{\text{см}} + \tau_{\text{выт}} = \tau_{1,2} \left(1 - \frac{V_d}{V}\right)$$

$$\text{где } \tau_{1,2} = \bar{\tau} = \frac{\sum_0^N C_H \tau_H}{\sum_0^N C_H}$$

Среднее время пребывания в реакторах идеального вытеснения и идеального смешения:

$$\tau_{\text{выт}} = \frac{\bar{\tau} V_{\text{выт}}}{V \left(1 - \frac{V_d}{V}\right)}$$

$$\tau_{\text{см}} = \bar{\tau} \left(1 - \frac{V_d}{V}\right) - \tau_{\text{выт}}$$

где $V = V_{\text{см}} + V_{\text{выт}} + V_d$.

Тогда, определив $\tau_{\text{см}}$ и $\tau_{\text{выт}}$, находим:

$$x_{A_{1,2}} = \frac{1 - \exp(-k\tau_{\text{выт}})}{1 + k\tau_{\text{см}}} \quad (4)$$

Для расчета степени превращения по уравнениям (3) и (4) составляем программу на языке «Аналитик», которую реализуем на ЭВМ «Мир-2»:

«ПУСТЬ» L. «РАЗР» 6; «ФОРМАТ» 2; «ВЫВ» «ЗАГО» «ТАБЛ» 1; i, T[i], C[i], E[i], ZE[i], P[i], ZK[i];
 $S1 = \sum (i=1,28, C[i]); M = \sum (i=1,28, C[i] \times T[i]);$
 $TSP = M/S1; ZA = 55 \times C[1] - 5 \times C[28] + 10 \times S1;$
«ДЛЯ» i=1 «ШАГ» 1 «ДО» 28 «ВЫП»
 $E[i] = C[i]/ZA; ZE[i] = TSP \times E[i]; P[i] = T[i]/TSP;$
 $ZK[i] = E[i] \times \exp(-K1 \times T[i]);$
 $ZM = 55 \times ZK[1] - 5 \times ZK[28] + 10 \times \sum (i=1,28, ZK[i]);$
 $X1 = 1 - ZM;$
«ДЛЯ» i=1 «ШАГ» 1 «ДО» 28 «ВЫП»
«ВЫВ» «ТАБЛ» 1, i, T[i], C[i], E[i], ZE[i], P[i], ZK[i];
«ВЫВ» S1, «СТРО», M, «СТРО» TSP, «СТРО», ZA, «СТРО», X1;
(«ВЫВ» «ЗАГО» «ТАБЛ» 2, D, H, TA[H], TAG[H], SZ[H], X[H];
«ДЛЯ» D=1 «ШАГ» 1 «ДО» 4 «ВЫП»
 $Y[D] = 1 - SM[D]; BTS[D] = TSP \times Y[D];$
«ДЛЯ» H=1 «ШАГ» 1 «ДО» 4 «ВЫП»
 $(TA[H] = BTS[D] \times SZ[H]/Y[D]; TAG[H] = BTS[D] - TA[H];$

$X[H] = 1 - \exp(-K_1 \times TA[H]) / (1 + K_1 \times TAG[H])$;
 «ВЫВ» «ТАБЛ» 2, D, H, TA[H], TAG[H], S[H], X[H]) «КОИ» $\diamond$
 «ПУСТЬ» $K_1 = 8.2 \times 10^{-3}$; E[28]; ZE[28]; P[28]; ZK[28];
 TA[4]; TAG[4]; Y[4]; BTS[4]; X[4]; T[28] = 120,
 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260,
 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390;
 $C[28] = 0.06, 0.48, 1.22, 2.05, 1.98, 1.72, 1.44, 1.14, 0.96, 0.81, 0.69,$
 $0.59, 0.5, 0.42, 0.35, 0.29, 0.24, 0.2, 0.16, 0.13, 0.1, 0.08, 0.06,$
 $0.05, 0.04, 0.03, 0.02, 0.01$; $SM[4] = 0, 0.03, 0.05, 0.08$; $SZ[4] =$
 $0.73, 0.76, 0.79, 0.85$ «КОН» $\diamond$
 «ВЫП» «НА» L «КОН» $\diamond$

Обозначения: $Sl = \sum_0^N C_n$; $M = \sum_0^N C_n \tau_n$; $ZA = \sum_0^N C_n \Delta \tau$; $E[i] =$
 $= E(\tau)$; $ZE[i] = E(\Theta)$; $P[i] = \Theta$; $ZM = \sum_0^N e^{-k\tau} E(\tau) \Delta \tau$; $TSP = \bar{\tau}$ —
 среднее время пребывания в реакторе; XI — степень превращения
 по экспериментальным данным; $SZ[H] = V_{\text{выт}}/V$; $SM[D] = V_d/V$;
 $Y[D] = (V_{\text{выт}} + V_{\text{см}})/V$; $ZK[i] = E(\tau) \exp(-k\tau)$; $TA[H] = \tau_{\text{выт}}$ — время
 пребывания в реакторе идеального вытеснения; $TAG[H] = \tau_{\text{см}}$ —
 время пребывания в реакторе идеального смешения; $[D]$ и $[H]$ —
 параметры модели; $X[H]$ — степень превращения по модели;
 $BTS[D]$ — время пребывания в реакторах идеального смешения и
 идеального вытеснения.

Результаты расчетов приведены в табл. 7-8 и 7-9.

Как следует из данных, представленных в табл. 7-8 и 7-9,
 адекватность с реальным реактором ($x_A = 0,774$) достигается в
 случае модели с параметрами $[D] = 1$ (соответствует $V_{\text{выт}}/V =$
 $= 0,73$) и $[H] = 4$ (соответствует $V_d/V = 0,08$), для которой $x_A =$
 $= 0,7756$.

Пример 7-9. Опыты с трассером для реального реактора дали
 следующие результаты:

$\tau_n \cdot 10^{-1}, c \dots 14 \ 16 \ 18 \ 20 \ 22 \ 24 \ 26 \ 28 \ 30 \ 32 \ 34 \ 36 \ 38 \ 40 \ 42 \ 44 \ 46 \ 48 \ 50 \ 52$
 $C_n, \text{ усл. ед.} \dots 4 \ 10 \ 26 \ 41 \ 63 \ 58 \ 53 \ 43 \ 35 \ 28 \ 22 \ 17 \ 13 \ 10 \ 8 \ 6 \ 5 \ 4 \ 2 \ 0$

В качестве модели была предложена система последовательно
 соединенных реакторов идеального смешения и идеального вытес-
 нения. В качестве параметра было взято соотношение $\alpha =$
 $= V_{\text{выт}}/V$, где $V = V_{\text{выт}} + V_{\text{см}}$. Значения α следующие: 1) 0,775;
 2) 0,800; 3) 0,825; 4) 0,750; 5) 0,725.

Определить степень превращения по данным опытов с трассе-
 ром и для модели в случае реакций:

а) $A \xrightarrow{k} R$, где $k = 0,82 \cdot 10^{-2} c^{-1}$ и при $\tau = 0 \ C_{R_0} = 0$

б) $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} R$ где $k_1 = 4,5 \cdot 10^{-3} c^{-1}$, $k_2 = 1,5 \cdot 10^{-3} c^{-1}$ и при $\tau = 0 \ C_{R_0} = 0$

ТАБЛИЦА 7-8

N	T [i]	C [i]	Поря- док	E [i]	Поря- док	ZE [i]	Поря- док	P [i]	Поря- док	ZK [i]	Поря- док
1	120	6000	-1	.3716	-3	.7102	-1	.6278	0	.1389	-3
2	130	.4800	0	.2973	-2	.5632	0	.6801	0	.1023	-2
3	140	.1220	1	.7556	-2	.1444	1	.7325	0	.2397	-2
4	150	.2050	1	.1269	-1	.2426	1	.7848	0	.3711	-2
5	160	.1980	1	.1226	-1	.2343	1	.8371	0	.3302	-2
6	170	.1720	1	.1065	-1	.2036	1	.8894	0	.2642	-2
7	180	.1440	1	.8919	-2	.1704	1	.9417	0	.2038	-2
8	190	.1140	1	.7061	-2	.1349	1	.9941	0	.1486	-2
9	200	.9600	0	.5946	-2	.1136	1	.1046	1	.1153	-2
10	210	.8100	0	.5017	-2	.9588	0	.1098	1	.8965	-3
11	220	.6900	0	.4273	-2	.8168	0	.1151	1	.7036	-3
12	230	.5900	0	.3654	-2	.6984	0	.1203	1	.5542	-3
13	240	.5000	0	.3096	-2	.5919	0	.1255	1	.4327	-3
14	250	.4200	0	.2601	-2	.4971	0	.1308	1	.3348	-3
15	260	.3500	0	.2167	-2	.4143	0	.1360	1	.2571	-3
16	270	.2900	0	.1796	-2	.3433	0	.1212	1	.1962	-3
17	280	.2400	0	.1486	-2	.2841	0	.1465	1	.1496	-3
18	290	.2000	0	.1238	-2	.2367	0	.1517	1	.1148	-3
19	300	.1600	0	.9910	-3	.1894	0	.1569	1	.8466	-4
20	310	.1300	0	.8052	-3	.1538	0	.1621	1	.6337	-4
21	320	.1000	0	.6193	-3	.1183	0	.1674	1	.4491	-4
22	330	.8000	-1	.4955	-3	.9470	-1	.1726	1	.3310	-4
23	340	.6000	-1	.3716	-3	.7102	-1	.1778	1	.2287	-4
24	350	.5000	-1	.3096	-3	.5919	-1	.1831	1	.1755	-4
25	360	.4000	-1	.2477	-3	.4735	-1	.1883	1	.1294	-4
26	370	.3000	-1	.1858	-3	.3551	-1	.1935	1	.8941	-5
27	380	.2000	-1	.1238	-3	.2367	-1	.1988	1	.5491	-5
28	390	.1000	-1	.6193	-4	.2283	-1	.2040	1	.2529	-5

Примечание. $Sl = .1582_{10^2}$; $ZM = .3023_{10^4}$; $TSP = .1911_{10^3}$; $ZA = .1614_{10^3}$; $XI = .7740_{10^0}$.

ТАБЛИЦА 7-9

[D]	[H]	TA [H]	Порядок	TAG [H]	Порядок	SZ [H]	Порядок	X [H]	Порядок
1	1	.1350	3	.4995	2	.7300	0	.7656	0
1	2	.1406	3	.4440	2	.7600	0	.7685	0
1	3	.1461	3	.3885	2	.7900	0	.7712	0
1	4	.1572	3	.2775	2	.8500	0	.7756	0
2	1	.1350	3	.4440	2	.7300	0	.7577	0
2	2	.1406	3	.3885	2	.7600	0	.7605	0
2	3	.1461	3	.3330	2	.7900	0	.7630	0
2	4	.1572	3	.2220	2	.8500	0	.7670	0
3	1	.1350	3	.4070	2	.7300	0	.7522	0
3	2	.1406	3	.3515	2	.7600	0	.7549	0
3	4	.1572	3	.2960	2	.7900	0	.7572	0
4	1	.1350	3	.3515	2	.7300	0	.7435	0
4	2	.1406	3	.2960	2	.7600	0	.7459	0
4	3	.1461	3	.2405	2	.7900	0	.7480	0
4	4	.1572	3	.1295	2	.8500	0	.7510	0

Считать, что плотность реакционной смеси при проведении обеих реакций не меняется и скорость подачи исходного вещества совпадает со скоростью в опытах с трассером.

Решение. Для определения степени превращения по экспериментальным данным используем формулу:

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} C_A E(\tau) d\tau$$

Тогда для случая а) расчетное уравнение примет вид:

$$x_A = 1 - \sum_0^N e^{-k\tau} E(\tau) \Delta\tau \quad (1)$$

Соответственно для случая б):

$$x_A = 1 - \sum_0^N E(\tau) \Delta\tau + x_A^* \sum_0^N [1 - e^{-(k_1+k_1')\tau}] E(\tau) \Delta\tau \quad (2)$$

Чтобы определить степень превращения для модели в случае необратимой реакции, используем уравнение:

$$x_A = 1 - \frac{\exp(-k\tau_2)}{1 + k\tau_1} \quad (3)$$

Соответственно для обратимой реакции:

$$x_A = 1 - \frac{\frac{C_{A_2}}{C_{A_1}} + k_1'\tau_1}{1 + (k_1 + k_1')\tau_1} \quad (4)$$

Здесь τ_1 — время пребывания в реакторе смешения; τ_2 — время пребывания в реакторе вытеснения;

$$\frac{C_{A_2}}{C_{A_1}} = 1 - x_A^* \{1 - \exp[-(k_1 + k_1')\tau_2]\}$$

Для нахождения τ_1 и τ_2 используем соотношения:

$$\tau_1 = (1 - \alpha)\bar{\tau}; \quad \tau_2 = \alpha\bar{\tau}$$

где $\bar{\tau}$ — среднее время пребывания в реальном реакторе.

Для нахождения степени превращения по уравнениям (1)–(4) составляем программу на языке «Аналитик» для ЭВМ «Мир-2»:

«ПУСТЬ» L. «РАЗР» 6; «ФОРМАТ» 2; «ВЫВ» «ЗАГО» «ТАБЛ» 1, 2, T[i], C[i], E[i], Z[i], P[i], ZE[i];
S1 = $\sum_{i=1,20} C[i]$; ZM = 280 + 20 $\times$ S1 – 10 $\times$ (C[1] + C[20]);
M = $\sum_{i=1,20} C[i] \times T[i]$; TSP = M/S1;
«ДЛЯ» i = 1 «ШАГ» 1 «ДО» 20 «ВЫП» (E[i] = C[i]/ZM; ZE[i] = E[i] $\times$ TSP; Z[i] = E[i] $\times$ exp(–K1 $\times$ T[i]); P[i] = T[i]/TSP);
ZB = 10 $\times$ $\sum_{i=1,19} (Z[i] + Z[i+1])$; ZC = ZB + Z[1] $\times$ 70;
X1 = 1 – ZC1

«ДЛЯ» H = 1 «ШАГ» 1 «ДО» 5 «ВЫП»
(A[H] = S[H] $\times$ TSP; D[H] = (1 – S[H]) $\times$ TSP;
X[H] = 1 – exp(–K1 $\times$ A[H])/(1 + K1 $\times$ D[H]));
«ДЛЯ» i = 1 «ШАГ» 1 «ДО» 20 «ВЫП»
«ВЫВ» «ТАБЛ» 1, i, T[i], C[i], E[i], Z[i], P[i], ZE[i];
«ВЫВ» «ЗАГО» «ТАБЛ» 2, H, A[H], D[H], X[H];
«ДЛЯ» H = 1 «ШАГ» 1 «ДО» 5 «ВЫП»
«ВЫВ» «ТАБЛ» 2, H, A[H], D[H], X[H];
«ВЫВ» S1, «СТРО», ZM, «СТРО», M, «СТРО», TSP, «СТРО», X1;
«ВЫВ» «ЗАГО» «ТАБЛ» 3, i, E[i], P[i], ZE[i], KB[i];
«ДЛЯ» i = 1 «ШАГ» 1 «ДО» 20 «ВЫП»
KB[i] = E[i] $\times$ (0.25 + 0.75 $\times$ exp(–0.006 $\times$ T[i]));
KBM = 20 $\times$ $\sum_{i=1,20} (i = 1, 20, KB[i])$;
KX = 1 – KBM – 70 $\times$ KB[1] + 10 $\times$ (KB[1] + KB[20]);
«ДЛЯ» H = 1 «ШАГ» 1 «ДО» 5 «ВЫП»
(CA[H] = 0.25 + 0.75 $\times$ exp(–0.006 $\times$ A[H]);
MCA[H] = 1 – (CA[H] + K2 $\times$ D[H])/(1 + K3 $\times$ D[H] + K2 $\times$ D[H]));
«ДЛЯ» i = 1 «ШАГ» 1 «ДО» 20 «ВЫП»
«ВЫВ» «ТАБЛ» 3, i, E[i], P[i], ZE[i], KB[i];
«ВЫВ» «ЗАГО» «ТАБЛ» 4, H, CA[H], MCA[H];
«ДЛЯ» H = 1 «ШАГ» 1 «ДО» 5 «ВЫП»
«ВЫВ» «ТАБЛ» 4, H, CA[H], MCA[H];
«ВЫВ» KX, «СТРО», KBM «КОН» $\diamond$
«ПУСТЬ» K1 = 0.0082; K2 = 0.0015; K3 = 0.0045; E[20];
Z[20]; P[20]; ZE[20]; A[5]; D[5]; X[5]; KB[20];
CA[5]; MCA[5] «КОН» $\diamond$
«ПУСТЬ» T[20] = 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300,
320, 340, 360, 380, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520;
C[20] = 4, 10, 26, 41, 63, 58, 53, 43, 35, 28, 22, 17, 13, 10,
8, 6, 5, 4, 2, 0; S[5] = 0.775, 0.8, 0.825, 0.75, 0.725 «КОН» $\diamond$
«ВЫП» «НА» L «КОН» $\diamond$

Обозначения: S1 = $\sum_0^N C_n$; ZM = $\sum_0^N C_n \Delta\tau$; M = $\sum_0^N C_n \tau_n$;

E[i] = E(τ); P[i] = θ ; ZE[i] = E(θ); KBM = $\sum_0^N \{1 - x_A^* + x_A^* \exp \times$
 $\times [-(k_1 + k_1')\tau]\} E(\tau) \Delta\tau$; ZC = $\sum_0^N \exp(-k\tau) E(\tau) \Delta\tau$; Z(i) =
= exp(–k τ) E(τ); KB[i] = $\{1 - x_A^* + x_A^* \exp [-(k_1 + k_1')\tau]\} \times$
 $\times E(\tau)$; CA[H] = 1 – $x_A^* + x_A^* \exp [-(k_1 + k_1')A[H]]$;

TSP = $\bar{\tau}$ — среднее время пребывания в реальном реакторе;
D[H] = τ_1 — время пребывания в реакторе идеального смешения;
A[H] = τ_2 — время пребывания в реакторе идеального вытеснения;
X1 = x_A — степень превращения, рассчитанная по экспериментальным данным, в случае необратимой реакции — уравнение (1); KX = x_A — степень превращения, рассчитанная по

экспериментальным данным, в случае обратимой реакции — уравнение (2); $X[H] = x_A$ — степень превращения, рассчитанная для модели, в случае необратимой реакции — уравнение (3); $MCA[H] = x_A$ — степень превращения, рассчитанная для модели, в случае обратимой реакции — уравнение (4); $[H]$ — номер модели.

Данные, полученные расчетом на ЭВМ, приведены в табл. 7-10—7-13.

ТАБЛИЦА 7-10

N	T [I]	C [I]	E [I]	Порядок	Z [I]	Порядок	P [I]	Порядок	ZE [I]	Порядок
1	140	4	.4347	-3	.1379	-3	.5146	0	.1182	0
2	160	10	.1086	-2	.2926	-3	.5882	0	.2956	0
3	180	26	.2826	-2	.6458	-3	.6627	0	.7687	0
4	200	41	.4456	-2	.6644	-3	.7352	0	.1212	0
5	220	63	.6847	-2	.1127	-2	.8087	0	.1862	1
6	240	58	.6304	-2	.8808	-3	.8823	0	.1714	1
7	260	53	.5760	-2	.6832	-3	.9558	0	.1567	1
8	280	43	.4673	-2	.4704	-3	.1029	1	.1271	1
9	300	35	.3804	-2	.3250	-3	.1102	1	.1034	1
10	320	28	.3043	-2	.2206	-3	.1176	1	.8278	0
11	340	22	.2391	-2	.1471	-3	.1249	1	.6504	0
12	360	17	.1847	-2	.9652	-4	.1323	1	.5026	0
13	380	13	.1413	-2	.6264	-4	.1397	1	.3843	0
14	400	10	.1086	-2	.4090	-4	.1470	1	.2956	0
15	420	8	.8659	-3	.2777	-4	.1544	1	.2365	0
16	440	6	.6521	-3	.1767	-4	.1617	1	.1773	0
17	460	5	.5434	-3	.1250	-4	.1791	1	.1478	0
18	480	4	.4347	-3	.8489	-5	.1764	1	.1182	0
19	500	2	.2173	-3	.3602	-5	.1838	1	.5913	-1
20	520	0	0		0		.1911	1	0	

Примечание. S1=448; ZM=9200; M=121 860; TSP=.372038₁₀₃; X1=.870410₁₀₀.

ТАБЛИЦА 7-11

H	A [H]	Порядок	D [H]	Порядок	X [H]	Порядок
1	.2108	3	.6120	2	.8818	0
2	.2176	3	.5440	2	.8839	0
3	.2244	3	.4760	2	.8857	0
4	.2040	3	.6800	2	.8794	0
5	.1972	3	.7480	2	.8769	0

Как следует из приведенных результатов, реальному реактору будет адекватна модель с параметром $\alpha = V_{\text{выт}}/V = 0,725$:

Реакция	x_A (по экспериментальным данным)	x_A (для модели)
а)	0,8704	0,8769
б)	0,5864	0,5914

ТАБЛИЦА 7-12

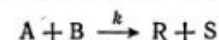
N	E [I]	Порядок	P [I]	Порядок	ZE [I]	Порядок	KB [I]	Порядок
1	.4347	-3	.5146	0	.1182	0	.2494	-3
2	.1086	-2	.5882	0	.2956	0	.5838	-3
3	.2826	-2	.6617	0	.7687	0	.1426	-2
4	.4456	-2	.7352	0	.1212	1	.2120	-2
5	.6847	-2	.8087	0	.1862	1	.3083	-2
6	.6304	-2	.8823	0	.1714	1	.2696	-2
7	.5760	-2	.9558	0	.1567	1	.2348	-2
8	.4673	-2	.1029	1	.1271	1	.1821	-2
9	.3804	-2	.1102	1	.1034	1	.1422	-2
10	.3043	-2	.1176	1	.8278	0	.1095	-2
11	.2391	-2	.1249	1	.6504	0	.8310	-3
12	.1847	-2	.1323	1	.5026	0	.6217	-3
13	.1413	-2	.1397	1	.3843	0	.4616	-3
14	.1086	-2	.1470	1	.2956	0	.3456	-3
15	.8695	-3	.1544	1	.2365	0	.2698	-3
16	.6521	-3	.1544	1	.2365	0	.1979	-3
17	.5434	-3	.1691	1	.1773	0	.1616	-3
18	.4347	-3	.1764	1	.1182	0	.1270	-3
19	.2173	-3	.1838	1	.5913	-1	.6246	-4
20	0		.1911	1	0		0	

Примечание. KBM=.3985₁₀₀; KX=.5864₁₀₀.

ТАБЛИЦА 7-13

H	CA [H]	Порядок	MCA [H]	Порядок
1	.4617	0	.5951	0
2	.4532	0	.5967	0
3	.4451	0	.5982	0
4	.4705	0	.5933	0
5	.4797	0	.5914	0

Пример 7-10. В результате необратимой реакции второго порядка, протекающей в водной среде, образуется продукт R:



Константа скорости реакции в зависимости от температуры имеет следующие значения:

$$\begin{aligned} k_1 &= 2 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1} && \text{при } T_1 \\ k_2 &= 0,9 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1} && \text{при } T_2 \\ k_3 &= 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1} && \text{при } T_3 \end{aligned}$$

Начальная концентрация исходного вещества A равна $C_{A0} = 0,16 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Концентрация продуктов реакции в исходном растворе $C_{R0} = C_{S0} = 0$. Производительность по исходному веществу A задана: $G_{A0} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль A} \cdot \text{с}^{-1}$. Производительность по продукту $G_R = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль R} \cdot \text{с}^{-1}$. Известно, что

цена вещества В в кристаллической форме в пересчете на 1 кмоль составляет 125 руб/(кмоль В)⁻¹, а цена вещества А — 15 руб/(кмоль А)⁻¹. Оба вещества хорошо растворимы в воде. Продукт экстрагируют из реакционной среды, а непрореагировавшую часть веществ А и В в дальнейшем не используют, так как их рециркуляция невозможна. Производственные затраты на обслуживание реактора смешения $\Pi_{V_{см}} = 4 \cdot 10^{-3}$ руб · с⁻¹ · м⁻³ и реактора вытеснения $\Pi_{V_{выт}} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ руб · с⁻¹ · м⁻³.

Определить минимальные производственные затраты на проведение процесса в изотермических условиях при температурах T_1 , T_2 и T_3 в реакторе смешения и реакторе вытеснения без учета затрат на дополнительный подогрев и экстрагирование продукта.

Решение. Производственные затраты, связанные с получением продукта R, составляют:

$$\Pi = V\Pi_V + G_A\Pi_A + G_B\Pi_B \quad (1)$$

где Π_V — производственные затраты на обслуживание реактора; Π_A — цена вещества А; Π_B — цена вещества В.

Рассмотрим реактор смешения. Из характеристического уравнения имеем:

$$V = \frac{G_A x_A}{k C_A^2 (1 - x_A) (M - x_A)} \quad (2)$$

где $M = C_B/C_A$. Так как $v_0 = G_A/C_A$ и $C_R = G_R/v_0$, то $C_R = G_R C_A / G_A$. Следовательно

$$x_A = 1 - \frac{C_A - C_R}{C_A} = \frac{G_R}{G_A} \quad (3)$$

Производительность по веществу В можно представить следующим образом:

$$G_B = M G_A \quad (4)$$

Условие минимальных производственных затрат: $d\Pi/dM = 0$. Тогда с учетом уравнений (2) — (4) после дифференцирования и преобразования уравнения (1) получаем:

$$(M - x_A)^2 = \frac{x_A \Pi_{V_{см}}}{k C_A^2 (1 - x_A) \Pi_B} \quad (5)$$

где $\Pi_{V_{см}}$ — производственные затраты на обслуживание реактора смешения.

Из уравнения (5) можно определить оптимальное значение $M_{опт} = C_B/C_A$, а затем по уравнению (1) с учетом выражений (2) — (4) — минимальные производственные затраты на проведение процесса при T_1 , T_2 и T_3 .

Рассмотрим реактор вытеснения. Из характеристического уравнения имеем:

$$V = \frac{G_A}{k C_A^2 (M - 1)} \ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} \quad (6)$$

При условии $d\Pi/dM = 0$ с учетом выражений (3), (4) и (6) из уравнения (1) получаем:

$$-\frac{x_A}{M(M-1)(M-x_A)} + \frac{1}{(M-1)^2} \ln \frac{M-x_A}{M(1-x_A)} = \frac{\Pi_B k C_A^2}{\Pi_{V_{выт}}} \quad (7)$$

где $\Pi_{V_{выт}}$ — производственные затраты на обслуживание реактора вытеснения.

Из уравнения (7) можно определить оптимальное значение $M_{опт} = C_B/C_A$, а затем по уравнению (1) с учетом выражений (3), (4) и (6) — минимальные производственные затраты на проведение процесса при T_1 , T_2 и T_3 . Для решения этой задачи воспользуемся программой, составленной на языке «Алгол-60», которую реализуем на ЭВМ БЭСМ-4:

```
begin real FA0, CA0, FR, K, STB, KZP, KZM, STA, XA,
CB, CA, V, CR, A54, MI, VMI, STPMI, AI, YI, CB0I, VPI, STRPI;
integer I, J;
array АЛЬФА [1:4], S [1:2], ТАУ [1:1];
P0042 (J);
P0042 (FA0, CA0, FR, STB, KZP, KZM);
V := FA0/CA0; CR := FR/V; CA := CA0 - CR;
XA := 1 - CA/CA0;
АЛЬФА [1] := 0.5; АЛЬФА [2] := .99999; АЛЬФА [3] := 10-4;
АЛЬФА [4] := 10-5;
begin array KI [1:J]; P0042 (KI);
for I := 1 step 1 until J do
begin K := KI [I]; MI := SQRT (XA/K/CA02/(1 - XA) ×
KZM/STB) + XA; VMI := FA0 × XA/CA02/(1 - XA)/(MI - XA);
VMI := VMI/K;
STRMI := VMI × KZM + STB × MI × FA0 + STA × FA0;
AI := STB × K × CA02/KZP;
P1053 (АЛЬФА, S, ТАУ, P, Q, true); go to L; P:
S [2] := LN ((S [1] - XA)/S [1]/(1 - XA))/(S [1] - 1)/
(S [1] - 1) - XA/S [1]/(S [1] - 1)/(S [1] - XA) - AI;
Q := L; MI := ТАУ [1]; CB0I := MI × CA0;
VPI := FA0/K/CA02/(MI - 1) × LN ((MI - XA)/MI/(1 - XA));
STRPI := VPI × KZP + STB × MI × FA0 + STA × FA0;
P1041 (K, STRPI, STRMI);
end end end
```

Напечатаны значения, соответствующие следующим идентификаторам: FA0 = .2800₁₀₋₄; CA0 = .1600₁₀₋₀; FR = .1200₁₀₋₄; K = .5000₁₀₋₂; STB = .1250₁₀₋₃; KZP = .4000₁₀₋₂; KZM = .1500₁₀₋₁; STA = .1500₁₀₋₂; XA = .4286₁₀₋₀; CB = -.9223₁₀₋₁₉; CA = 9143₁₀₋₁; V = .1750₁₀₋₃; CR = .6857₁₀₋₁; A54 = -.9223₁₀₋₁₉; MI = .6611₁₀₋₀; VMI = .1957₁₀₋₀; STRMI = .7790₁₀₋₂; AI = .4000₁₀₋₁; YI = -.9223₁₀₋₁₉;

СВО1 = .1058₁₀0; VPI = .3132₁₀0; STRPI = .3987₁₀-2; I = .4000₁₀1;
J = .3000₁₀1; АЛЬФА = .5000₁₀0, .99999₁₀0, .1000₁₀-3, .100₁₀-4;
S = .6611₁₀0, -.8149₁₀-9; ТАУ = .6611₁₀0; KI = .2000₁₀-1, .9000₁₀-2,
.5000₁₀-2.

В результате получены данные, представленные в табл. 7-14.

ТАБЛИЦА 7-14

Температура	Минимальные производственные затраты, руб.с ⁻¹	
	реактор смешения	реактор вытеснения
T ₁	2,774 · 10 ⁻³	4,855 · 10 ⁻³
T ₂	3,357 · 10 ⁻³	6,295 · 10 ⁻³
T ₃	3,987 · 10 ⁻³	7,790 · 10 ⁻³

Пример 7-11. Обратимая реакция второго порядка $A + B \xrightleftharpoons[k_A]{k_A} 2R$

протекает в реакторе идеального вытеснения. Кинетические данные реакции: константа скорости $k_A = 7,50 \cdot 10^5 \exp(-5,29 \times 10^4/RT)$ с⁻¹(кмоль · м⁻³)⁻¹; константа равновесия при T₀ = 288 К K_C = 14,52. Тепловой эффект реакции $\Delta H_r = -5,28 \cdot 10^4$ кДж(кмоль А)⁻¹, теплоемкости веществ одинаковы и не изменяются с температурой. Концентрации исходных веществ А и В равны C_{A0} = C_{B0} = 1 кмоль · м⁻³. Продукт реакции в начальный момент времени отсутствует. Плотность реакционной смеси постоянна.

Составить оптимальный температурный профиль по длине реактора и определить необходимое время пребывания при степени превращения x_A = 0,50.

За максимально допустимую температуру принять 55 °С.

Решение. Необходимым условием составления оптимального температурного профиля является поддержание максимально возможной скорости реакции по длине реактора идеального вытеснения. Кинетическое уравнение для данной обратимой реакции будет иметь следующий вид:

$$-r_A = k_A C_A^2 \left[(1 - x_A)^2 - \frac{4}{K_C} x_A^2 \right] \quad (1)$$

где

$$\ln \frac{K_{CT}}{K_{CT_0}} = -\frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$k = 7,50 \cdot 10^5 \exp(-5,29 \cdot 10^4/RT)$$

Время пребывания в реакторе можно рассчитать по уравнению:

$$\tau = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} \quad (2)$$

Для нахождения максимально возможной скорости по уравнению (1) и времени пребывания при x_A = 0,50 по уравнению (2) воспользуемся ЭВМ «Мир-2» и программой решения, составленной на языке «Аналитик»:

«ПУСТЬ» L. «РАЗР» 6; «ФОРМАТ» 2; I = 1;
«ДЛЯ» I = 1 «ШАГ» 1 «ДО» 100
«ВЫП» (D = .01 × I; R1 = K(T[I]) × ((1 - D) ↑ 2 - 4/KT(T[I]) × D ↑ 2);
R2 = K(T[I + 1]) × ((1 - D) ↑ 2 - 4/KT(T[I + 1]) × D ↑ 2);
«ЕСЛИ» R1 > R2 «ТО» XZ[I] = R1 «ИНАЧЕ» (XZ[I] = R2;
I = I + 1); «ЕСЛИ» I = 25 «ТО» (M = I; I = 100));
«ДЛЯ» I = 1 «ШАГ» 1 «ДО» M «ВЫП» «ВЫВ»
«ТАБЛ» 1, I, XZ[I]; TSP = .01 × ∑ (I = 1, M, 1/XZ[I])
«ГДЕ» K(Z) = 7.5 × 10⁵ × exp(-.529 × 10⁵/(RA × Z));
KT(Z) = K1/exp(-H × (1/Z - 1/288)/RA);
RA = 8.314; H = 5.28 × 10⁴; K1 = 14.52; T[25] = 328, 327, 326, 325,
324, 323, 322, 321, 320, 319, 318, 317, 316, 315, 314, 313, 312, 311,
310, 309, 308, 307, 306, 305, 304; XZ[100] "КОН" ◇

Результаты расчета приведены в табл. 7-15.

ТАБЛИЦА 7-15

x _A	T, К	-r _A	Порядок	x _A	T, К	-r _A	Порядок
0,01	328	.2763	-2	0,26	328	.7711	-3
0,02	328	.2704	-2	0,27	327	.6760	-3
0,03	328	.2643	-2	0,28	326	.5909	-3
0,04	328	.2581	-2	0,29	325	.5162	-3
0,05	328	.2517	-2	0,30	324	.4498	-3
0,06	328	.2451	-2	0,31	323	.3912	-3
0,07	328	.2383	-2	0,32	322	.3230	-3
0,08	328	.2314	-2	0,33	321	.2944	-3
0,09	328	.2243	-2	0,34	320	.2548	-3
0,10	328	.2170	-2	0,35	319	.2198	-3
0,11	328	.2095	-2	0,36	318	.1895	-3
0,12	328	.2019	-2	0,37	317	.1630	-3
0,13	328	.1941	-2	0,38	316	.1399	-3
0,14	328	.1861	-2	0,39	315	.1200	-3
0,15	328	.1780	-2	0,40	314	.1025	-3
0,16	328	.1697	-2	0,41	313	.8737	-4
0,17	328	.1612	-2	0,42	312	.7444	-4
0,18	328	.1525	-2	0,43	311	.6320	-4
0,19	328	.1437	-2	0,44	310	.5356	-4
0,20	328	.1347	-2	0,45	309	.4518	-4
0,21	328	.1255	-2	0,46	308	.3802	-4
0,22	328	.1162	-2	0,47	307	.3193	-4
0,23	328	.1067	-2	0,48	306	.2664	-4
0,24	328	.9702	-3	0,49	305	.2215	-4
0,25	328	.8715	-3	0,50	304	.1836	-4

Расчет показал, что для поддержания оптимального профиля температур при степени превращения x_A = 0,50 время пребывания

веществ в реакторе идеального вытеснения должно быть равно $\tau = 3537$ с, т. е. около 1 ч.

Пример 7-12. Реакция $A \xrightleftharpoons[k']{k} B$ проводится в реакторе идеального смешения. Константа скорости прямой реакции $k = 8,42 \cdot 10^8 \exp(-64\,200/RT) \text{ с}^{-1}$, константа равновесия при $T_0 = 273 \text{ К}$ $K_C = 15,68$. Тепловой эффект реакции $-\Delta H_{r,m} = 27\,400 \text{ кДж (кмоль} \cdot \text{А)}^{-1}$. Удельные теплоемкости веществ равны и не изменяются от температуры. Плотность реакционной смеси постоянна. В начальной смеси продукт реакции отсутствует.

Реакция проходит в изотермических условиях, достигая степени превращения $x_A = 0,6734$. Эта степень превращения максимальна для данной скорости подачи исходного вещества.

На сколько изменится производительность реактора по продукту, если увеличить скорость подачи исходного вещества А по сравнению с предыдущей в 1,5 раза и проводить процесс для нового режима при оптимальной температуре? Определить эту температуру и степень превращения. Построить графики зависимостей $x_A^* = f(T)$ и $x_A = \varphi(T)$ для обоих режимов работы реактора.

Максимально возможной температурой считать $T = 323 \text{ К}$.

Решение. Материальный баланс для реактора идеального смешения, работающего в изотермических условиях:

$$x_A = \frac{x_A^* k \tau}{x_A^* + k \tau} \quad (1)$$

где $x_A^* = \frac{K_C}{K_C + 1}$, причем константа равновесия определяется следующим образом:

$$\ln \frac{K_{CT}}{K_{CT_0}} = -\frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

Тогда, зная величину $x_A = 0,6734$, проводим итерацию по температуре, определяем k , K_{CT} , x_A^* и находим время пребывания по уравнению (1). Производительность по продукту для первого режима работы:

$$G_{B_1} = v_0 C_{B_1} = \frac{V C_{A_0} x_{A_1}}{\tau_1} \quad (2)$$

Так как для второго режима работы известно, что при $C_{A_0_1} = C_{A_0_2}$ скорость подачи увеличивается в 1,5 раза, то $\tau_2 = \tau_1/1,5$.

Проводим итерацию по температуре и определяем по уравнению (1) $x_{A_{\max}} = x_{A_2}$. Производительность по продукту для второго режима работы реактора:

$$G_{B_2} = v_0 C_{B_2} = \frac{V C_{A_0} x_{A_2}}{\tau_2} \quad (3)$$

По уравнениям (2) и (3) определяем

$$\frac{G_{B_2} - G_{B_1}}{G_{B_1}} = 1,5 \frac{x_{A_2}}{x_{A_1}} - 1$$

для чего составляем программу на языке «Аналитик», которую можно реализовать на ЭВМ «Мир-2»:

```
«ПУСТЬ» L. «РАЗР» 6; «ФОРМАТ» 2; ZM=324; DT=1;
«ДЛЯ» i=1 «ШАГ» 1 «ДО» 20 «ВЫП»
(T[i]=ZM-DT×i; K[i]=.842×109×exp(-64200/(R×T[i]));
MA[i]=.1568×102/exp(-27400×(1/T[i]-1/273)/R);
XA[i]=MA[i]/(MA[i]+1); N1.
«ДЛЯ» i=1 «ШАГ» 1 «ДО» 20 «ВЫП»
(X[i]=XA[i]×K[i]×TSP/(XA[i]+K[i]×TSP)); XM=X[i];
«ДЛЯ» N=2 «ШАГ» 1 «ДО» 20 «ВЫП» «ЕСЛИ» X[N]>XM
«ТО» (XM=X[N]) «ИНАЧЕ» N=20; «ЕСЛИ» ABS(XS-XM)>
.10×10-2
«ТО» (TSP=TSP×XS/XM; «НА» N1) «ИНАЧЕ»
(«ВЫВ» 34, TSP; «ДЛЯ» i=1 «ШАГ» 1 «ДО» 20 «ВЫП» «ВЫВ» 34
«ТАБЛ» 1, i, T[i], K[i], XA[i], X[i]);
TSP1=TSP/.15×101; «ДЛЯ» i=1 «ШАГ» 1 «ДО» 20
«ВЫП» (X[i]=XA[i]×K[i]×TSP1/(XA[i]+K[i]×TSP1);
«ВЫВ» 34 «ТАБЛ» 2, i, T[i], K[i], XA[i], X[i]);
«ВЫВ» 34, «СТРО», TSP, «СТРО», TSP1 «ГДЕ» T[20];
K[20]; R=.8314×101; MA[20]; XA[20]; X[20];
TSP=240; XS=.6743×100 «КОН» ◇
```

Обозначения: $XA[i] = x_A^*$; $MA[i] = K_C$; $K[i] = k$; TSP — оптимальное время пребывания в реакторе для первого режима работы; $TSP1$ — оптимальное время пребывания в реакторе для второго режима работы; $X[i]$ — степень превращения x_A ; $T[i]$ — температура в реакторе T .

Результаты представлены в табл. 7-16.

На основании данных, приведенных в табл. 7-16, строим графики зависимостей $x_A^* = f(T)$; $x_{A_1} = \varphi(T)$; $x_{A_2} = \varphi(T)$ — рис. 7-8 — и определяем соотношение

$$\frac{G_{B_2} - G_{B_1}}{G_{B_1}} = 1,5 \frac{0,6462}{0,6734} - 1 = 0,437$$

Таким образом, производительность реактора по продукту увеличилась по сравнению с первым случаем на 43,7%. Оптимальной температурой для второго режима работы реактора будет $T_2 = 321 \text{ К}$, при которой степень превращения достигнет значения $x_{A_2} = 0,6462$.

Пример 7-13. Необратимая реакция первого порядка $A \xrightarrow{k}$ продукты (плотность реакционной смеси постоянна) проходит в реакторе идеального вытеснения с тепловым эффектом $(-\Delta H_r) = 44\,800 \text{ кДж (кмоль} \cdot \text{А)}^{-1}$. Константа скорости реакции

ТАБЛИЦА 7-16

N	T [°C]	K [Вт/(м²·К)]	Порядок	X _A [моль]	Порядок	X [моль]	Порядок	N	T [°C]	X [моль]	Порядок
1	323	.3489	-1	.7071	0	.6644	0	1	323	.6447	0
2	322	.3239	-1	.7137	0	.6669	0	2	322	.6456	0
3	321	.3006	-1	.7201	0	.6691	0	3	321	.6462	0
4	320	.2788	-1	.7265	0	.6709	0	4	320	.6461	0
5	319	.2585	-1	.7329	0	.6722	0	5	319	.6453	0
6	318	.2396	-1	.7392	0	.6731	0	6	318	.6441	0
7	317	.2219	-1	.7456	0	.6734	0	7	317	.6422	0
8	316	.2054	-1	.7516	0	.6731	0	8	316	.6396	0
9	315	.1901	-1	.7577	0	.6723	0	9	315	.6363	0
10	314	.1758	-1	.7638	0	.6709	0	10	314	.6322	0
11	313	.1625	-1	.7699	0	.6687	0	11	313	.6274	0
12	312	.1501	-1	.7758	0	.6659	0	12	312	.6218	0
13	311	.1387	-1	.7817	0	.6624	0	13	311	.6153	0
14	310	.1280	-1	.7874	0	.6581	0	14	310	.6081	0
15	309	.1181	-1	.7931	0	.6530	0	15	309	.5999	0
16	308	.1089	-1	.7988	0	.6471	0	16	308	.5909	0
17	307	.1003	-1	.8044	0	.6403	0	17	307	.5809	0
18	306	.9245	-2	.8098	0	.6326	0	18	306	.5701	0
19	305	.8510	-2	.8151	0	.6240	0	19	305	.5584	0
20	304	.7830	-2	.8202	0	.6145	0	20	304	.5459	0

Примечание. TSPI=208,3; TSP=312,4.

$k = 1,84 \cdot 10^5 \exp(-44\,900/RT) \text{ с}^{-1}$, начальная концентрация $C_{A_0} = 1,8 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. В реакционной смеси содержится инертное вещество, концентрация которого равна $C_{R_0} = 10,8 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

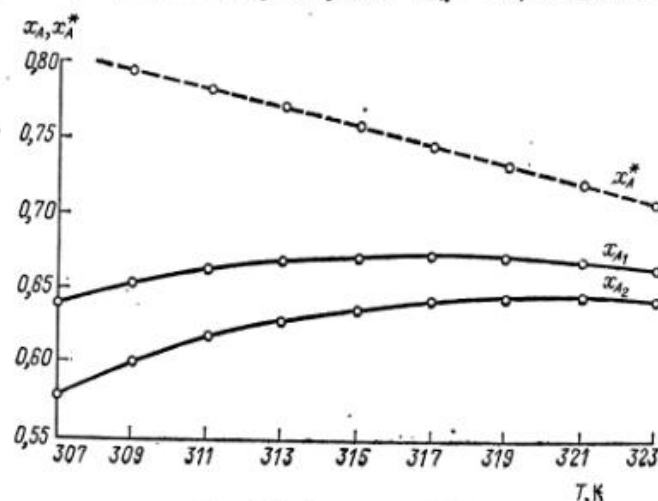


Рис. 7-8 (к примеру 7-12).

При $\tau = 0$ продукты отсутствуют. Удельные теплоемкости исходного вещества и продуктов одинаковы $c_{pA} = c_{pR} = 62 \text{ кДж} \cdot (\text{кмоль} \cdot \text{К})^{-1}$. Удельная теплоемкость инертного вещества

$c_{pR} = 53 \text{ кДж} \cdot (\text{кмоль} \cdot \text{К})^{-1}$. Принять, что теплоемкости не зависят от температуры.

Чтобы избежать образования побочных продуктов, в рубашку кожухотрубного реактора подают противотоком воду. Начальная температура воды 11°C , конечная 20°C . Расход воды $G_B = 1,2 \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1}$. Коэффициент теплопередачи $K = 320 \text{ Вт} \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{К})^{-1}$. Температура смеси на входе в реактор равна 28°C .

Данные по реактору: на участке реактора с объемом $9,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$, длиной $0,02 \text{ м}$ и площадью теплообмена $0,048 \text{ м}^2$ время пребывания равно $1,22 \text{ с}$.

Определить длину реактора и степень превращения. Дать концентрационный и температурный профили для воды и реакционной смеси по длине реактора.

Решение. Для решения задачи реактор идеального вытеснения разбиваем на n секций (длина $l = 0,02 \text{ м}$, объем $V = 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$, площадь поверхности теплообмена $F = 0,048 \text{ м}^2$). Для каждой секции составляем уравнение теплового и материального балансов (см. рис. 5-8):

$$Q_{\text{вх}} + Q_p = Q_{\text{в}} + Q_{\text{вых}} \quad (1)$$

где $Q_{\text{вх}}$, $Q_{\text{вых}}$ — количество теплоты, которым обладает реакционная смесь на входе и выходе из секции, соответственно, кВт; Q_p — количество теплоты, которое выделяется за счет реакции, кВт; $Q_{\text{в}}$ — количество теплоты, переданное реакционной смесью охлаждающей воде, кВт.

На основании уравнения (1) имеем:

$$\begin{aligned} Q_{\text{вых}} - Q_{\text{вх}} &= G_{A_0} (1 - x_A) (T_{n-1} - T_n) c_{pA} + \\ &+ G_{A_0} x_A (T_{n-1} - T_n) c_{pA} + G_{R_0} (T_{n-1} - T_n) c_{pR} = \\ &= \frac{V}{\tau} (C_{A_0} c_{pA} + C_{R_0} c_{pR}) (T_{n-1} - T_n) = B (T_{n-1} - T_n) \\ Q_p &= -\Delta H_r C_{A_0} \Delta x_n \frac{V}{\tau} = A \Delta x_n \\ Q_{\text{в}} &= B (T_{n-1} - T_n) + A \Delta x_n \end{aligned}$$

Следовательно

$$T_n = T_{n-1} - \frac{Q_{\text{в}} - A \Delta x_n}{B} \quad (2)$$

Кроме того, $Q_{\text{в}}$ можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned} Q_{\text{в}} &= G_B c_B (T'_n - T'_{n+1}) \\ \text{Откуда} \quad T'_{n+1} &= T'_n - \frac{Q_{\text{в}}}{G_B c_B} \quad (3) \end{aligned}$$

Используя уравнение конвективной теплопередачи, имеем:

$$Q_{\text{в}} = KF \Delta T_{\text{ср}}$$

где

$$\Delta T_{cp} = \frac{1}{2} (T_n + T_{n-1}) - \frac{1}{2} (T'_n + T'_{n-1}) \quad (4)$$

Подставив уравнения (2) и (3) в выражение (4), получим:

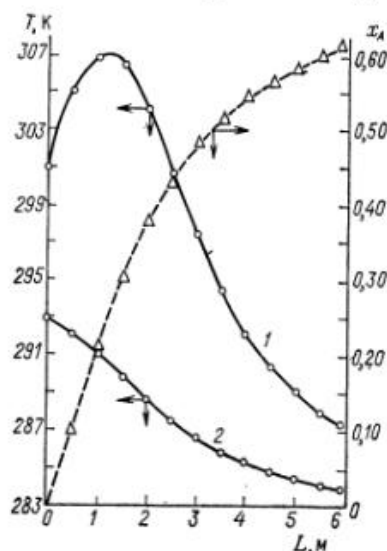


Рис. 7-9 (к примеру 7-13). Графики изменения степени превращения и температур реакционной смеси (1) и воды (2) по длине реактора.

составляем программу на языке «Аналитик», которую реализуем на ЭВМ «Мир-2»:

«ВЫП» «ФОРМАТ» 2; A = H × CA × V/M; B = V/M × (NR × CR + CA × NA); J = 0; M1. K = 1.84 × 10⁵ × exp(-44900/(8.3143 × T)); DE = (1 - X) × (1 - exp(-K × M)); X = 1 - (1 - X) × exp(-K × M); Q = (T - D + A × DE/(2 × B))/(1/(E × F) + 1/(2 × B) - 1/(2 × G × CB)); T = (A × DE - Q)/B + T; D = D - Q/(G × CB); «ЕСЛИ» §(J/5) = 0 «ТО» «ВЫВ» «ТАБЛ» 1, J, T, D, X, K; «ЕСЛИ» D ≥ 284 «ТО» (J = J + 1; «НА» M1); «ВЫВ» «ТАБЛ» 1, J, T, D, X, K «ГДЕ» T = 301; D = 293; H = 44800; CA = 1.8; V = 0.00096; M = 1.22; NR = 53; NA = 62; E = 0.32; F = 0.048; G = 1.2; CB = 4.1868; CR = 10.8; X = 0 «КОН» ◇

Обозначения: H = -ΔH_r; C = C_{A0}; V = V; M = τ; K = k; CR = C_{R0}; NR = c_{pR}; NA = c_{pA}; CB = c_{pB}; DE = Δx_n; G = G_B; X = x_A; T — температура реакционной смеси, K; D — температура охлаждающей воды, K; E — коэффициент теплопередачи, кВт·(м²·K)⁻¹.

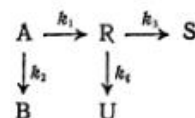
Результаты приведены на рис. 7-9 и в табл. 7-17.

ТАБЛИЦА 7-17

J	T	Порядок	D	Порядок	X	Порядок	K	Порядок
25	.30511	3	.29217	3	.1018	0	.3760	-2
50	.30695	3	.29106	3	.2059	0	.4201	-2
75	.30648	3	.28982	3	.3015	0	.4110	-2
100	.30409	3	.28860	3	.3794	0	.3592	-2
125	.30075	3	.28751	3	.4382	0	.2952	-2
150	.29736	3	.28660	3	.4820	0	.2404	-2
175	.29444	3	.28588	3	.5155	0	.2006	-2
200	.29213	3	.28531	3	.5423	0	.1733	-2
225	.29038	3	.28485	3	.5646	0	.1547	-2
250	.28906	3	.28448	3	.5838	0	.1420	-2
275	.28807	3	.28417	3	.6009	0	.1331	-2
295	.28744	3	.28395	3	.6134	0	.1277	-2

Из табл. 7-17 следует, что степень превращения при заданных условиях проведения реакции равняется $x_A = 0,613$ для длины реактора $295 \cdot 0,02 = 5,9$ м.

Пример 7-14. Реакция



протекает в реакторе идеального смешения и характеризуется следующими значениями констант скорости: $k_1 = 10^9 \exp(-6000/T) \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 10^7 \exp(-4000/T) \text{ с}^{-1}$; $k_3 = 10^8 \exp(-9000/T) \text{ с}^{-1}$; $k_4 = 10^{12} \exp(-12000/T) \text{ с}^{-1}$. Начальная концентрация вещества A равна $C_{A0} = 1,0 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. При $\tau = 0$ продукты реакции отсутствуют.

Построить и проанализировать зависимость концентрации продукта S от температуры $C_S = f(T)$, допуская, что реакция может проходить в пределах 10–90 °C. Найти минимальную температуру, при которой $C_S = 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, если максимально допустимое время пребывания в реакторе смешения $\tau \leq 2250 \text{ с}$.

Решение. Составляем уравнения материального баланса по веществам A, R и S:

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k_0 \tau} \quad (1)$$

$$C_R = \frac{k_1 C_A \tau}{1 + k'_0 \tau} = \frac{k_1 C_{A0} \tau}{(1 + k'_0 \tau)(1 + k_0 \tau)} \quad (2)$$

$$C_S = k_3 C_R \tau \quad (3)$$

Здесь $k_0 = k_1 + k_2$; $k'_0 = k_3 + k_4$.

Составляем программу на языке «Алгол-60» для решения уравнений (2) и (3) на ЭВМ БЭСМ-4:

```
begin real R1, K1, K2, K3, K4, P, T2, T, F1;
P: 1.0; for T2:=150 step 150 until 2250 do begin
for T:=283 step 5 until 363 do begin
K1:=1×109×exp(-6×103/T); K2:=1×107×exp(-4×103/T);
K3:=1×108×exp(-9×103/T); K4:=1×1012×exp(-12×103/T);
R1:=K1×P×T2/((1+(K3+K4)×T2)×(1+(K1+K2)×T2));
F1:=K3×T2×R1;
P 1041 (T, F1); end end end
```

Данные, полученные в результате реализации этой программы, представлены на рис. 7-10.

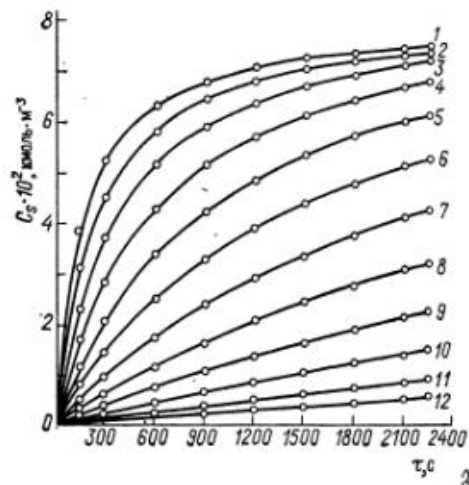


Рис. 7-10 (к примеру 7-14).

Значения температуры (в К): 1—363; 2—358; 3—353; 4—348; 5—343; 6—338; 7—333; 8—328; 9—323; 10—318; 11—313; 12—308.

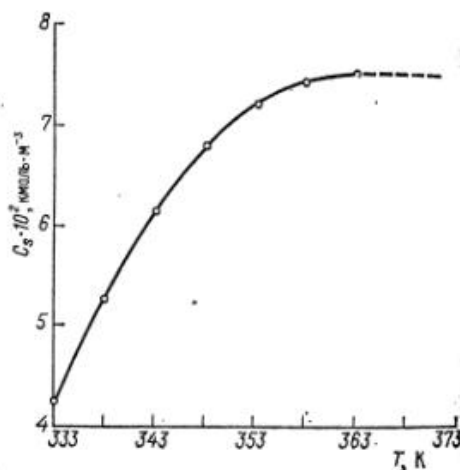


Рис. 7-11 (к примеру 7-14).

Из рис. 7-10 следует, что предельной температурой, при которой можно достигнуть концентрации $C_S = 10^{-2}$ моль·м⁻³ при $\tau \leq 2250$ с, будет $T \geq 313$ К. Увеличение температуры $T > 363$ К при $\tau = 2250$ с практически не влияет на изменение концентрации продукта S (рис. 7-11). Таким образом, предельная концентрация продукта S, которая может быть достигнута при $\tau = 2250$ с, равна $C_S = 7,6 \cdot 10^{-2}$ моль·м⁻³.

Пример 7-15. Обратимая газофазная реакция $A \xrightleftharpoons[k']{k} B$ проводится в реакторе периодического действия ($V = \text{const}$) при изотермических условиях. Известно, что константа скорости реакции равна $k = 10^9 \exp(-10^4/T)$ с⁻¹, константа равновесия при $T_0 = 300$ К $K_C = 10^2$, среднее количество теплоты, которое выделяется в результате реакции $(-\Delta H_r) = 2,508 \cdot 10^4$ кДж(моль A)⁻¹,

начальная концентрация исходного вещества A $C_{A_0} = 0,02$ кмоль·м⁻³, продукт реакции в исходной смеси отсутствует.

Определить, при какой температуре скорость образования продукта будет максимальной, если требуется достигнуть степени превращения $x_A = 0,5$. При какой температуре проведения процесса нельзя получить указанную степень превращения?

Решение. Для обратимой реакции выражение скорости будет иметь вид:

$$-r_A = kC_{A_0}(1-x_A) - k'C_{A_0}x_A \quad (1)$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\ln \frac{K_{CT}}{K_{CT_0}} = -\frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2)$$

Так как $K_C = k/k'$, то на основании уравнения (2) можно записать:

$$k' = \frac{k}{K_{CT_0}} \exp \left[\frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

Тогда из уравнения (1) при $C_{A_0} = 0,02$, $x_A = 0,5$ и $K_{CT_0} = 10^2$ получаем окончательное выражение для скорости реакции:

$$-r_A = 10^7 \exp(-10^4/T) - 10^6 \exp \left[(-10^4/T) + \frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (3)$$

По уравнению (3) рассчитываем скорость реакции на ЭВМ БЭСМ-4 с помощью следующей программы, составленной на языке «Алгол-60»:

```
begin real T, HR, T0, R, SP;
T:=290; T0:=300; HR:=2.508×104; R:=8.314;
for T:=T+10 while T<640 do
begin SP:=1×107×exp(-1×104/T)-1×106×exp
(-1×104/T-(2.508×104×(1/T-1/300))/8.314);
P 1041 (T, SP); end end
```

Результаты выполненных расчетов представлены в табл. 7-18.

Как следует из приведенных данных, максимальное значение скорости ($-r_A$) соответствует температуре $T \approx 528$ К. При $T \geq 555$ К степень превращения становится $x_A \leq 0,50$, т. е. будет меньше заданной величины.

Пример 7-16. Необратимая реакция первого порядка протекает в реакторе идеального вытеснения. Плотность реакционной системы постоянна. В начальной смеси продукты отсутствуют.

Показать, что в случае проведения процесса в секционированном реакторе смешения, равного по объему реактору вытеснения, при увеличении количества секций n производительность по продукту будет приближаться к производительности по продукту в реакторе вытеснения.

ТАБЛИЦА 7-18

Т, К	$-r_A$	Порядок	Т, К	$-r_A$	Порядок
300	.3305	-7	460	.2441	-2
310	.9650	-7	470	.3597	-2
320	.2631	-6	480	.5123	-2
330	.6741	-6	490	.7035	-2
340	.1631	-5	500	.9268	-2
350	.3743	-5	510	.1161	-1
360	.8180	-5	520	.1361	-1
370	.1708	-4	530	.1443	-1
380	.3420	-4	540	.1266	-1
390	.6581	-4	550	.6049	-2
400	.1220	-3	560	-.8844	-2
410	.2183	-3	570	-.3711	-1
420	.3770	-3	580	-.8608	-1
430	.6308	-3	590	-.1660	0
440	.1022	-2	600	-.2912	0
450	.1605	-2			

В качестве примера рассмотреть случаи, когда $n = 1; 3; 5; 7; 10; 15; 20$, а константа скорости реакции и степень превращения равны соответственно $k = 5 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $x = 0,75$.

Решение. Для секционированного реактора смешения имеем:

$$\tau_{\text{см}} = n\tau_n = \frac{n}{k} \left[\left(\frac{C_0}{C_n} \right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right] \quad (1)$$

Производительность по продукту:

$$G = \alpha (C_0 - C_n) v_0 = \alpha (C_0 - C_n) \frac{V}{\tau_{\text{см}}} \quad (2)$$

где α — стехиометрический коэффициент;

Для реактора вытеснения

$$\tau_{\text{выт}} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} \quad (3)$$

Соответственно производительность по продукту:

$$G' = \alpha (C_0 - C) v'_0 = \alpha (C_0 - C) \frac{V}{\tau_{\text{выт}}} \quad (4)$$

Тогда на основании уравнений (1) — (4) можно записать:

$$\Delta G = \frac{G' - G}{G'} = \frac{\tau_{\text{выт}} - \tau_{\text{см}}}{\tau_{\text{выт}}} \quad (5)$$

Для расчета относительного изменения производительности реактора ΔG по уравнению (5) используем ЭВМ БЭСМ-4. Составим программу решения на языке «Алгол-60»:

begin integer N; real TS, TW, K, CO, CN, DELTA;

CO := 1; CN := 0.25; K := 5×10^{-5} ;

for N := 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 do begin

TS := $(N/K) \times ((CO/CN) \uparrow (1/N) - 1)$;

TW := $(1/K) \times \ln (CO/CN)$;

DELTA := $ABS (TW - TS) / TW$; P 1041 (TS, TW, DELTA);

end end

Результаты расчета сведены в табл. 7-19.

ТАБЛИЦА 7-19

n	$\tau_{\text{см}} \cdot 10^{-5}, \text{ c}$	$\tau_{\text{выт}} \cdot 10^{-5}, \text{ c}$	$\Delta G, \%$
1	0,60000	0,27726	116,33
3	0,35244	0,27726	27,11
5	0,31931	0,27726	15,16
7	0,30662	0,27726	10,59
10	0,29740	0,27726	7,26
15	0,29047	0,27726	4,77
20	0,28710	0,27726	3,55

Пример 7-17. Дана последовательная реакция первого порядка $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$, где R — продукт реакции. Исходные концентрации продуктов $C_R = C_S = 0$. Соотношение констант скоростей реакции $k_1 = 2k_2$.

Найти соотношение максимального выхода по продукту для реактора идеального смешения к максимальному выходу по продукту для реактора идеального вытеснения:

1) для случая, когда реактор идеального смешения является двухсекционным, причем первая секция по объему в два раза меньше второй;

2) для случая трехсекционного реактора идеального смешения с одинаковым объемом секций.

Решение. Рассмотрим реактор идеального вытеснения. Запишем кинетические уравнения:

$$\frac{dC_R}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_R \quad (1)$$

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A \quad (2)$$

Разделив уравнение (1) на уравнение (2), получим:

$$-\frac{dC_R}{dC_A} = 1 - \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A}$$

или с учетом $k_1 = 2k_2$

$$\frac{dC_R}{dC_A} - \frac{1}{2} \frac{C_R}{C_A} = -1 \quad (3)$$

Решение дифференциального уравнения (3) при начальных условиях $\tau = 0$ $C_A = C_{A_0}$ и $C_R = 0$ имеет следующий вид:

$$C_R = 2C_{A_0} \left[\left(\frac{C_A}{C_{A_0}} \right)^{0.5} - \frac{C_A}{C_{A_0}} \right]$$

Тогда выход по продукту:

$$\eta_R = 2 \left[\left(\frac{C_A}{C_{A_0}} \right)^{0.5} - \frac{C_A}{C_{A_0}} \right] \quad (4)$$

Введя степень превращения x_A , уравнение (4) можно записать в следующей форме:

$$\eta_R = 2 \left[(1 - x_A)^{0.5} - (1 - x_A) \right] \quad (5)$$

Условие максимального выхода $d\eta_R/dx_A = 0$. После дифференцирования уравнения (5) получаем $x_A = 0,750$.

Рассчитываем максимальный выход по продукту для реактора идеального вытеснения:

$$\eta_{R_{\max}} = 2 \left[(1 - 0,75)^{0.5} - (1 - 0,75) \right] = 0,50$$

Рассмотрим реактор идеального смешения (трехсекционный):

$$V = V_1 + V_2 + V_3 = V_1 (1 + \alpha_2 + \alpha_3) \quad (6)$$

где $\alpha_2 = V_2/V_1$; $\alpha_3 = V_3/V_1$. Тогда $V = \tau_1 v_0 (1 + \alpha_2 + \alpha_3)$.

Составляем уравнения материального баланса по веществу А:

$$v_0 C_{A_0} = v_0 C_{A_1} + (-r_A)_1 V_1 \quad (7)$$

$$v_0 C_{A_1} = v_0 C_{A_2} + (-r_A)_2 V_2 \quad (8)$$

$$v_0 C_{A_2} = v_0 C_{A_3} + (-r_A)_3 V_3 \quad (9)$$

или с учетом уравнения (6)

$$C_{A_0} = C_{A_1} + k_1 C_{A_1} \tau_1 \quad (10)$$

$$C_{A_1} = C_{A_2} + k_1 C_{A_1} \alpha_2 \tau_1 \quad (11)$$

$$C_{A_2} = C_{A_3} + k_1 C_{A_1} \alpha_3 \tau_1 \quad (12)$$

Уравнения материального баланса по продукту R:

$$v_0 C_{R_1} = v_0 C_{R_0} + (-r_R)_1 V_1 \quad (13)$$

$$v_0 C_{R_1} = v_0 C_{R_2} + (-r_R)_2 V_2 \quad (14)$$

$$v_0 C_{R_2} = v_0 C_{R_3} + (-r_R)_3 V_3 \quad (15)$$

или с учетом уравнения (6) и $C_{R_0} = 0$

$$0 = C_{R_1} - (k_2 C_{R_1} - k_1 C_{A_1}) \tau_1 \quad (16)$$

$$C_{R_1} = C_{R_2} + (k_2 C_{R_1} - k_1 C_{A_1}) \alpha_2 \tau_1 \quad (17)$$

$$C_{R_2} = C_{R_3} + (k_2 C_{R_2} - k_1 C_{A_2}) \alpha_3 \tau_1 \quad (18)$$

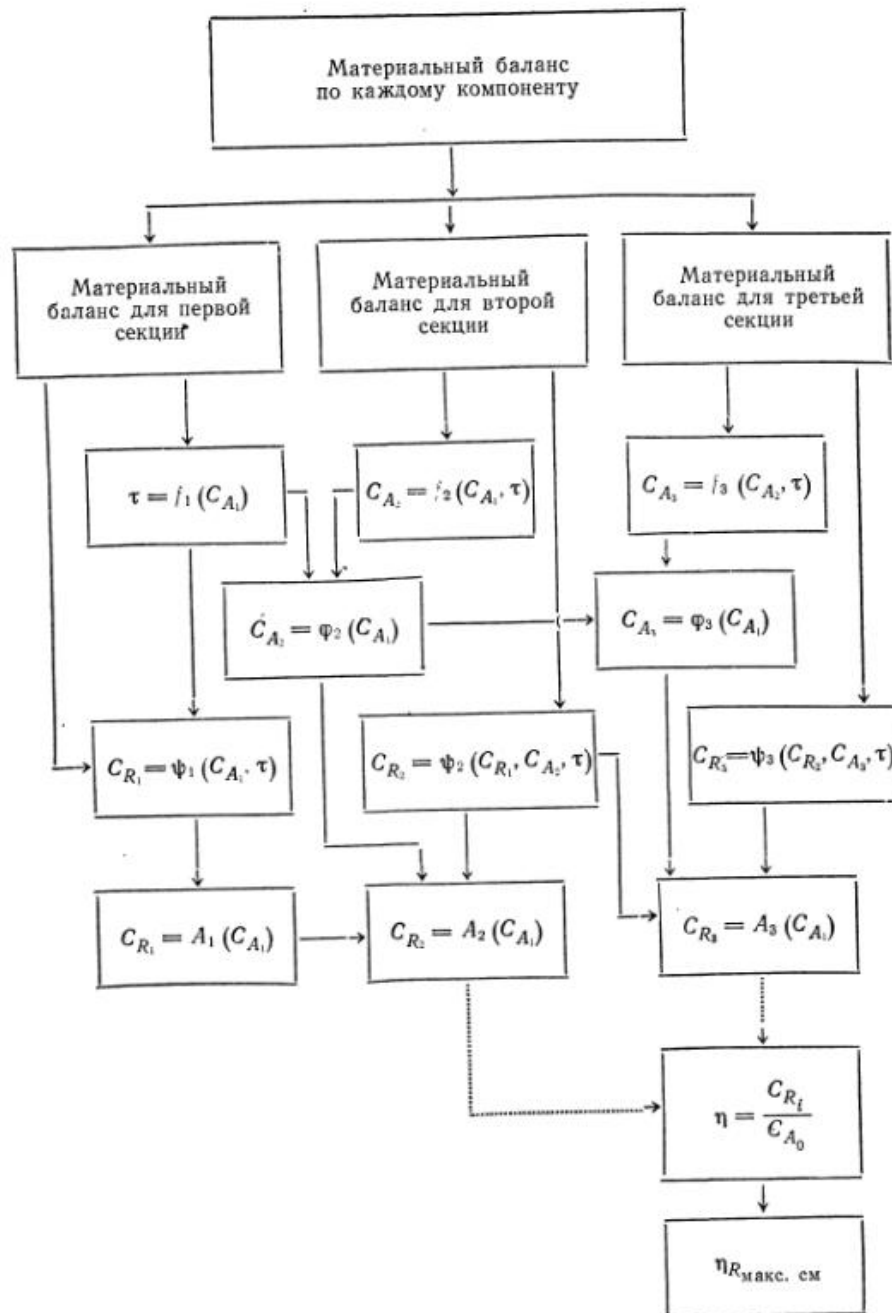


Рис. 7-12 (к примеру 7-17). Принципиальная схема решения системы уравнений (9)–(27).

На основании уравнений (10)–(12) и (16)–(18) можно записать

$$\tau_1 = \frac{C_{A_0} - C_{A_1}}{k_1 C_{A_1}} \quad (19)$$

$$C_{A_1} = \frac{C_{A_0}}{1 + k_1 \alpha_2 \tau_1} \quad (20)$$

$$C_{A_2} = \frac{C_{A_1}}{1 + k_1 \alpha_3 \tau_1} \quad (21)$$

$$C_{R_1} = \frac{k_1 C_{A_1} \tau_1}{1 + k_2 \tau_1} \quad (22)$$

$$C_{R_2} = \frac{C_{R_1} + k_1 C_{A_2} \alpha_2 \tau_1}{1 + k_2 \alpha_2 \tau_1} \quad (23)$$

$$C_{R_3} = \frac{C_{R_2} + k_1 C_{A_3} \alpha_3 \tau_1}{1 + k_2 \alpha_3 \tau_1} \quad (24)$$

Решая систему уравнений (19)–(24), можно найти выражение для выхода по продукту в случае трехсекционного реактора смешения как функцию одной переменной величины:

$$\eta_R = \frac{C_{R_3}}{C_{A_0}} = f(C_{A_1}) \quad (25)$$

Далее

$$\frac{d\eta_R}{dC_{A_1}} = f'(C_{A_1}) = 0 \quad (26)$$

Из уравнения (26) определяем величину C_{A_1} , при которой достигается максимальный выход по продукту R. Подставляем $C_{A_1, R_{\max}}$ в уравнение (25) и находим $\eta_{R_{\max}}$ (рис. 7-12)

$$\eta_{R_{\max}} = f(C_{A_1, R_{\max}}) \quad (27)$$

Затем рассчитываем соотношение

$$y = \frac{\eta_{R_{\max, \text{см}}}}{\eta_{R_{\max, \text{выт}}}} \quad (28)$$

В случае двухсекционного аппарата смешения $V = V_1 + V_2$, так как $V_3 = 0$ и $\alpha_3 = 0$, при расчете не будут реализованы следующие уравнения (9), (12), (15), (18), (21) и (24). Остальное — по аналогии с трехсекционным реактором смешения.

Составляем программу для расчета соотношения (28) на ЭВМ «Мир-2», используя язык «Аналитик»:

„ПУСТЬ“ М. „РАЗР“ 4; Н = CA10/N;
„ДЛЯ“ К = 1 „ШАГ“ 1 „ДО“ N „ВЫП“
(CA1 = Z + K × Н; Т = (CA10 - CA1)/(K1 × CA1);
CA2 = CA1(1 + K1 × A2 × Т); CA3 = CA2/(1 + K1 × A3 × Т);
CR1 = K1 × CA1 × Т/(1 + K2 × Т);

CR2 = (CR1 + K1 × CA2 × A2 × Т)/(1 + K2 × A2 × Т);
CR3 = (CR2 + K1 × CA3 × A3 × Т)/(1 + K2 × A3 × Т);
F = CR3/CA10; „ЕСЛИ“ F > 1 „ТО“ (I = F; KM = K));
Y = I/FMAX1; „ВЫБ“ Y „КОН“ ◇

Для первого случая:

«ВЫП» CA10 = 10; E = 10↑(-4); N = 100; K1 = 2; K2 = 1;
A2 = 2; A3 = 0; FMAX1 = 5 × 10↑(-1); I = 0; Z = 0; «НА» M
«КОН» ◇

Для второго случая:

«ВЫП» CA10 = 10; E = 10↑(-4); N = 100; K1 = 2; K2 = 1;
A2 = 1; A3 = 1; FMAX1 = 5 × 10↑(-1); I = 0; Z = 0; «НА» M
«КОН» ◇

Результаты расчета дают следующие ответы: в случае двухсекционного реактора смешения $y = 0,8008$; в случае трехсекционного реактора смешения $y = 0,8642$.

РАСЧЕТ РЕАКТОРОВ ДЛЯ ОТДЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В настоящей главе приведены примеры инженерно-проектных расчетов отдельных типов реакторов для различных химико-технологических процессов. В расчетах используются данные различных производственных и проектных организаций.

Пример 8-1 (расчет реактора кожухотрубного типа непрерывного действия для проведения процесса полимеризации в растворе).

Рассчитать непрерывнодействующий реактор вытеснения для проведения процесса полимеризации в растворе по следующим данным. Производительность полимеризатора по сухому веществу $G = 864 \text{ кг} \cdot \text{сутки}^{-1}$ (т. е. $0,01 \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1}$). Концентрация мономера в исходной смеси $C_0 = 25\%$ (масс.). Степень превращения мономера на входе $x_0 = 0,1$, на выходе из реактора $x = 0,96$. Тепловой эффект реакции полимеризации $(-\Delta H_r) = 1,21 \cdot 10^6 \text{ Дж}(\text{кг} \text{ продукта})^{-1}$. Температура реакции $T_p = 308 \text{ К}$. Исходная смесь подается в полимеризатор при температуре реакции. Плотность реакционной смеси $\rho_p = 647 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Удельная теплоемкость реакционной смеси $c_p = 2,5 \cdot 10^3 \text{ Дж}(\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$. Коэффициент теплопроводности реакционной смеси $\lambda_p = 0,13 \text{ Вт}(\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$. В качестве теплоносителя (хладагента) используется вода с температурой не ниже $T_x = 288 \text{ К}$. Плотность теплоносителя $\rho_x = 1000 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, динамический коэффициент вязкости $\mu_x = 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Теплоноситель имеет удельную теплоемкость $c_x = 4,19 \cdot 10^3 \text{ Дж}(\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$ и коэффициент теплопроводности $\lambda_x = 0,58 \text{ Вт}(\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$. На стенках полимеризатора образуется незначительный слой загрязнений, имеющий тепловое сопротивление, равное $r_z = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{Вт}^{-1}$. По технологическим условиям время полимеризации должно быть равно $\tau_p = 70 \text{ мин}$ (4200 с).

Приведем обоснование выбора типа аппарата.

Согласно исходным данным, необходимо иметь аппарат с развитой поверхностью теплообмена, которая не требует постоянной очистки от загрязнения полимерной пленкой, так как реакция протекает без выделения полимера из раствора. Реактор должен иметь сравнительно небольшую производительность, но обеспечивать при этом достаточно большое время пребывания веществ; в нем не должно быть перемешивания реагирующих веществ с продуктами реакции.

Таким образом, наиболее подходящим типом аппарата, который будет удовлетворять всем этим требованиям, является реактор вытеснения с развитой внутренней поверхностью теплообмена и ламинарным гидродинамическим режимом. Для обеспечения постоянного температурного режима (температура не выше 308 К) по длине реактора, а следовательно, и качества продукции целесообразно секционировать аппарат, осуществляя индивидуальный подвод хладагента в каждую секцию.

В соответствии с изложенным выбираем реактор вытеснения кожухотрубного типа, состоящий из трех секций, перед которым должен быть установлен вспомогательный реактор смешения для иницирования процесса полимеризации до степени превращения $x_0 = 0,10$.

Определение рабочего объема полимеризатора (реактора):

$$V_p = \frac{G \tau_p}{\rho_p C_0 x} = \frac{0,01 \cdot 4200}{647 \cdot 0,25 \cdot 0,96} = 0,272 \text{ м}^3$$

Количество теплоты, выделяющееся в результате реакции полимеризации:

$$Q_p = G (-\Delta H_r) (x - x_0) = 0,01 \cdot 1,21 \cdot 10^6 (0,96 - 0,10) = 1,04 \cdot 10^4 \text{ Вт}$$

Так как реакционная смесь поступает в реактор нагретой до температуры реакции, то теплота подогрева равна нулю и, следовательно, общее количество теплоты $Q_{\text{общ}}$, которое необходимо отводить через поверхность теплообмена в реакторе, будет равно Q_p .

Рассчитываем условный коэффициент скорости отвода теплоты:

$$K_{\text{усл}} = \frac{Q_p}{V_p (T_p - T_x)} = \frac{1,04 \cdot 10^4}{0,272 (308 - 288)} = 1,92 \cdot 10^3 \text{ Вт}(\text{м}^3 \cdot \text{К})^{-1}$$

Поскольку $K_{\text{усл}} > 900 \text{ Вт}(\text{м}^3 \cdot \text{К})^{-1}$, то требуется иметь полимеризатор с развитой поверхностью теплообмена.

Ввиду того, что аппарат имеет несколько секций охлаждения, расчет следует проводить для каждой секции отдельно. Цель расчета состоит в нахождении такой температуры хладагента, при которой температурный напор будет достаточным для поддержания требуемой температуры в реакционном объеме.

Выбираем число секций, равное $z = 3$. Каждая секция имеет одинаковую длину ($L_c = \text{const}$), и, следовательно, время пребывания в каждой секции не меняется:

$$\tau_c = \tau/z = 4200/3 = 1400 \text{ с}$$

Определяем внутренний диаметр трубок полимеризатора:

$$3 \sqrt{\frac{\lambda_p (T_p - T_x) V_p}{Q_{\text{общ}}}} = 3 \sqrt{\frac{0,13 (308 - 288) 0,272}{1,04 \cdot 10^4}} = 0,27 \cdot 10^{-2} \text{ м}$$

Принимаем внутренний диаметр $d_{\text{вн}} = 21 \text{ мм}$. Общая длина трубок в аппарате:

$$L = \frac{4V_p}{\pi d_{\text{вн}}^2} = \frac{4 \cdot 0,272}{3,14 \cdot 0,021^2} = 702 \text{ м}$$

Длина трубок в одной секции:

$$l = L/z = 702/3 = 234 \text{ м}$$

Выбираем конструктивно высоту трубок $H = 2 \text{ м}$. Общее число трубок в аппарате:

$$N = L/H = 702/2 = 351$$

Число трубок в одной секции:

$$n = l/H = 234/2 = 177$$

Площадь поверхности теплообмена в аппарате:

$$F = \pi d H N = 3,14 \cdot 0,027 \cdot 2 \cdot 351 = 60 \text{ м}^2$$

Коэффициент теплоотдачи от реакционной среды по экспериментальным данным равен $\alpha_p = 22,7 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$.

По опытным данным принимаем следующее распределение степени превращения по секциям аппарата: $x_1 = 0,57$; $x_2 = 0,84$; $x_3 = 0,96$.

Распределение тепловой нагрузки

$$Q_{pi} = G(-\Delta H_r)(x_{i+1} - x_i)$$

по секциям в зависимости от степени превращения будет следующим:

$$\text{Первая секция } Q_{p1} = 0,01 \cdot 1,21 \cdot 10^6 (0,57 - 0,1) = 0,57 \cdot 10^4 \text{ Вт}$$

$$\text{Вторая секция } Q_{p2} = 0,01 \cdot 1,21 \cdot 10^6 (0,84 - 0,57) = 0,33 \cdot 10^4 \text{ Вт}$$

$$\text{Третья секция } Q_{p3} = 0,01 \cdot 1,21 \cdot 10^6 (0,96 - 0,84) = 0,14 \cdot 10^4 \text{ Вт}$$

По экспериментальным данным распределение коэффициентов теплоотдачи хладагента по секциям: $\alpha_{x1} = 900 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$; $\alpha_{x2} = 780 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$; $\alpha_{x3} = 490 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$.

Расчет коэффициента теплопередачи по секциям

$$K_i = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_i} + \frac{\delta}{\lambda} + r_s + \frac{1}{\alpha_p}}$$

дает: $K_1 = 22,4 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$; $K_2 = 22,3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$; $K_3 = 22,0 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$.

Тогда тепловой поток, отводимый из каждой секции, будет равен:

$$Q_i = K_i F_i \Delta T_{cp_i}$$

Распределение ΔT_{cp_i} по секциям определяем по формуле:

$$\Delta T_{cp_i} = \frac{Q_{pi} z d_{вн}^2}{12,8 \lambda_p V_p}$$

После подстановки численных значений известных величин имеем: $\Delta T_{cp1} = 15,5 \text{ К}$; $\Delta T_{cp2} = 8,8 \text{ К}$; $\Delta T_{cp3} = 3,9 \text{ К}$.

Следовательно, $Q_1 = 0,66 \cdot 10^4 \text{ Вт}$; $Q_2 = 0,48 \cdot 10^4 \text{ Вт}$; $Q_3 = 0,15 \cdot 10^4 \text{ Вт}$.

Определяем расход хладагента по секциям:

$$G_{xi} = \frac{Q_{pi} + Q_{пот_i}}{c_x \Delta T_x}$$

где $\Delta T_x = 2 \text{ К}$ — разность температур хладагента в секции (принимается) $c_x = 4190 \text{ Дж}(\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$ — удельная теплоемкость хладагента.

Принимаем $Q_{пот_i} = 500 \text{ Вт}$. После соответствующих подстановок получаем: $G_{x1} = 0,7 \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1}$; $G_{x2} = 0,4 \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1}$; $G_{x3} = 0,19 \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1}$.

Определим режим движения хладагента в каждой секции:

$$Re_{xi} = \frac{g_{xi} d}{\mu_{xi}}$$

Массовая скорость хладагента в каждой секции $g_{xi} = G_{xi}/F_x$, где F_x — площадь сечения секции (определяется конструктивным расчетом и равна $0,0075 \text{ м}^2$). Тогда $g_{x1} = 94 \text{ кг}(\text{м}^2 \cdot \text{с})^{-1}$; $g_{x2} = 64 \text{ кг}(\text{м}^2 \cdot \text{с})^{-1}$; $g_{x3} = 27,5 \text{ кг}(\text{м}^2 \cdot \text{с})^{-1}$.

По справочным данным при соответствующих температурах в секциях находим: $\mu_{x1} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\mu_{x2} = 0,94 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\mu_{x3} = 0,82 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\lambda_{x1} = 0,58 \text{ Вт}(\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$; $\lambda_{x2} = 0,60 \text{ Вт}(\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$; $\lambda_{x3} = 0,62 \text{ Вт}(\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$.

Расчет дает: $Re_{x1} = 1,96 \cdot 10^3$; $Re_{x2} = 1,7 \cdot 10^3$; $Re_{x3} = 0,84 \cdot 10^3$. Соответственно, значения $Pr_{x1} = 8,7$; $Pr_{x2} = 6,6$; $Pr_{x3} = 5,5$.

По формуле $Nu_{xi} = 0,2 Re_{xi}^{0,6} Pr_{xi}^{0,33}$ находим значения коэффициентов теплоотдачи в каждой секции. Расчет дает:

$$Nu_{x1} = 0,2 (1,96 \cdot 10^3)^{0,6} 8,7^{0,33} = 38,7$$

Следовательно, имеем: $\alpha_{x1} = 900 \text{ Вт}(\text{м}^2 \cdot \text{К})^{-1}$; $\alpha_{x2} = 780 \text{ Вт}(\text{м}^2 \cdot \text{К})^{-1}$; $\alpha_{x3} = 490 \text{ Вт}(\text{м}^2 \cdot \text{К})^{-1}$.

Таким образом, требуемый тепловой режим в реакторе обеспечивается.

Пример 8-2 (расчет непрерывнодействующего реактора с мешалкой для проведения процесса эмульсионной полимеризации).

Расчитать полимеризатор с механическим перемешиванием реагирующих веществ для проведения непрерывного процесса эмульсионной полимеризации по следующим данным. Производительность аппарата по сухому веществу $G = 14,3 \text{ т} \cdot \text{сутки}^{-1}$. Концентрация мономера в исходной смеси $C_0 = 40\%$ (масс.). Степень превращения мономера в полимер $x = 0,80$. Удельная теплота реакции $(-\Delta H_r) = 8,9 \cdot 10^5 \text{ Дж}(\text{кг} \cdot \text{продукта})^{-1}$. Температура реакции $T_p = 307 \text{ К}$. Исходная смесь поступает в реактор при температуре $T_0 = 313 \text{ К}$. Плотность реакционной смеси

$\rho_p = 1056 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Удельная теплоемкость реакционной смеси $c_p = 3,14 \cdot 10^3 \text{ Дж}(\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$. Коэффициент теплопроводности реакционной среды $\lambda_p = 0,407 \text{ Вт}(\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$. Динамический коэффициент вязкости среды $\mu_p = 4 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

В качестве теплоносителя (хладагента) используется рассол с температурой на входе $T_{вх} = 260 \text{ К}$, который нагревается не более чем на 4 К . Теплоноситель имеет плотность $\rho_x = 1240 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, динамический коэффициент вязкости $\mu_x = 8,56 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, удельную теплоемкость $c_x = 2,84 \cdot 10^3 \text{ Дж}(\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}$ и коэффициент теплопроводности $\lambda_x = 0,456 \text{ Вт}(\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$. На внутренней поверхности реакционного объема образуется слой отложений с тепловым сопротивлением, равным $r_a = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{Вт}^{-1}$. По технологическим условиям процесс полимеризации должен продолжаться в аппарате в течение пяти часов ($\tau_p = 5 \text{ ч}$).

Приведем обоснование выбора типа аппарата.

Выбор конструктивного типа полимеризатора будет зависеть от производительности, времени полимеризации, теплового эффекта реакции, реологических и теплофизических свойств среды, допустимой разности температур в реакторе, требования к качеству продукта. Кроме того, известно, что при условном коэффициенте скорости отвода теплоты $K_{ус} > 900 \text{ Вт}(\text{м}^3 \cdot \text{К})^{-1}$ для нормального проведения процесса необходимо иметь реактор с развитой поверхностью теплообмена.

В процессе необходимо обеспечить гидродинамический режим идеального перемешивания, что обуславливает мгновенное выравнивание концентрации и температуры во всем реакционном объеме. По условиям кинетики проведения процесса время перемешивания должно быть равно $\tau_{см} = 90 \text{ с}$. Следовательно, при непрерывном ведении полимеризации необходима раздельная подача реагентов в аппарат. С этой целью лучше всего выбрать каскад аппаратов с интенсивным перемешиванием взаимодействующих фаз. Для обеспечения нормального теплового режима работы аппарата температура стенки полимеризатора не должна быть ниже $T_{ст} = 283 \text{ К}$. Во избежание увеличения зарастания поверхности теплообмена пленкой полимера, толщина которой равна $\delta_n = 0,0005 \text{ м}$, аппарат должен иметь минимальное число внутренних устройств. Ввиду того, что среда является неньютоновской (высоковязкой) выбираем для перемешивания мешалку якорного типа.

Таким образом, в качестве варианта аппаратного оформления процесса принимаем каскад полимеризаторов непрерывного действия.

Определяем общий рабочий объем каскада:

$$V_p = \frac{G\tau}{\rho_p c_p} = \frac{0,167 \cdot 18 \cdot 10^3}{1056 \cdot 0,4 \cdot 0,8} = 8,9 \text{ м}^3$$

Количество теплоты, выделяющееся в результате реакции полимеризации:

$$Q_p = G(-\Delta H_r) x = 0,167 \cdot 8,9 \cdot 10^5 \cdot 0,8 = 1,19 \cdot 10^5 \text{ Вт}$$

Количество теплоты, которое необходимо отвести из реакционного объема, чтобы охладить его до температуры реакции:

$$Q_{охл} = \frac{G}{C_0} c_p (T_0 - T_p) = \frac{0,167}{0,4} 3,14 \cdot 10^3 (313 - 307) = 0,8 \cdot 10^4 \text{ Вт}$$

Количество теплоты, вносимое в аппарат в результате работы перемешивающего устройства:

$$Q_m = 0,2 Q_p = 0,2 \cdot 1,19 \cdot 10^5 = 0,24 \cdot 10^5 \text{ Вт}$$

Общее количество теплоты, которое необходимо отводить из аппарата:

$$Q_{общ} = Q_p + Q_{охл} + Q_m = 1,19 \cdot 10^5 + 0,8 \cdot 10^4 + 0,24 \cdot 10^5 = 1,51 \cdot 10^5 \text{ Вт}$$

Определяем условный коэффициент скорости отвода теплоты:

$$K_{ус} = \frac{Q_{общ}}{V_p (T_p - T_x)} = \frac{1,51 \cdot 10^5}{8,9 (307 - 260)} = 360 \text{ Вт}(\text{м}^3 \cdot \text{К})^{-1}$$

Так как $K_{ус} < 900 \text{ Вт}(\text{м}^3 \cdot \text{К})^{-1}$, то в аппарате не требуется устанавливать внутреннего теплообменного устройства, т. е. иметь развитую поверхность теплообмена.

Принимаем число аппаратов в каскаде, равное $z = 9$. Объем каждого полимеризатора будет равен

$$V_a = V_p / z = 8,9 / 9 \approx 1 \text{ м}^3$$

Диаметр аппарата определяем по формуле (при условии $H \approx D_a$):

$$D_a = (0,8 + 1,1) \sqrt{V_a} = 0,95 \sqrt{1} \approx 0,95 \text{ м}$$

Далее находим необходимый диаметр мешалки (принимаем геометрический симплекс $\Gamma_D = 1,2$):

$$d_m = D_a / \Gamma_D = 0,95 / 1,2 = 0,8 \text{ м}$$

Принимаем конструктивно поверхность теплообмена для аппарата $F = 3 \text{ м}^2$.

Количество теплоты, отводимое из каждого аппарата каскада полимеризаторов:

$$Q_a = Q_{общ} / z = 1,51 \cdot 10^5 / 9 = 0,17 \cdot 10^5 \text{ Вт}$$

Значение коэффициента теплопередачи, необходимое для обеспечения отвода теплоты реакции из аппарата:

$$K = \frac{Q_a}{F (T_p - T_x)} = \frac{0,17 \cdot 10^5}{3 (307 - 260)} = 120 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$$

Максимальная скорость перемешивания определяется по условию $\tau_{см} n = 30$, откуда частота вращения мешалки должна быть равна

$$n = 30 / \tau_{см} = 30 / 90 = 0,33 \text{ с}^{-1}$$

Гидродинамический режим перемешивания определяется значением критерия Re_m :

$$Re_m = \frac{\rho_p n d_m^2}{\mu_p} = \frac{1056 \cdot 0,33 \cdot 0,8^2}{4 \cdot 10^{-3}} = 5,54 \cdot 10^4$$

Критерий Прандтля (тепловой):

$$Pr_p = \frac{c_p \mu_p}{\lambda_p} = \frac{3,14 \cdot 10^3 \cdot 4,0 \cdot 10^{-3}}{0,407} = 31$$

Коэффициент теплоотдачи для теплоносителя по справочным данным равен $\alpha_x = 920 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$.

Температура стенки полимеризатора:

$$T_{ст} = T_x + \frac{Q_a}{F} \left(\frac{1}{\alpha_x} + r_3 + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} + \frac{\delta_n}{\lambda_n} \right) =$$

$$= 260 + \frac{0,17 \cdot 10^5}{3} \left(\frac{1}{920} + 5 \cdot 10^{-4} + \frac{0,01}{15} + \frac{0,0005}{0,162} \right) = 290 \text{ К}$$

где $\lambda_n = 0,162 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; $\lambda_{ст} = 15 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; $\delta_{ст}$ — толщина стенки теплопередающей поверхности (0,01 м).

Коэффициент теплоотдачи для реакционной среды:

$$\alpha_p = (0,0335 Re_m^{0,8} + 1,14 Re_m^{0,5}) \frac{Pr_p^{0,33} \lambda_p}{d_m \left(\frac{\mu_{ст}}{\mu_p} \right)^{0,14}} =$$

$$= [0,0335 (55,4 \cdot 10^3)^{0,8} + 1,14 (55,5 \cdot 10^3)^{0,5}] \frac{31^{0,33} \cdot 0,407}{0,8 \left(\frac{5,5 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-3}} \right)^{0,14}} =$$

$$= 1120 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$$

где $\mu_{ст} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ (по справочным данным).

Коэффициент теплопередачи в полимеризаторе:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_p} + \frac{\delta_n}{\lambda_n} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} + r_3 + \frac{1}{\alpha_x}} =$$

$$= \frac{1}{\frac{1}{1120} + \frac{0,0005}{0,162} + \frac{0,01}{15} + 5 \cdot 10^{-4} + \frac{1}{920}} = 185 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$$

Расход охлаждающего агента

$$G_x = \frac{Q_x}{c_x \Delta T_x}$$

где $Q_x = Q_a + Q_{пот}$. Принимаем $Q_{пот} = 1490 \text{ Вт}$. Тогда

$$Q_x = 0,17 \cdot 10^5 + 1490 = 0,185 \cdot 10^5 \text{ Вт}$$

Откуда

$$G_x = \frac{0,185 \cdot 10^5}{2,84 \cdot 10^3 \cdot 4} = 1,5 \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1}$$

Скорость течения рассола по каналу поверхности теплообмена

$$w_x = \frac{G_x}{\rho_x F_x} = \frac{1,5}{1240 \cdot 0,0014} = 0,85 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$$

где $F_x = 0,0014 \text{ м}^2$ — площадь сечения канала (принимается конструктивно).

Эквивалентный диаметр канала:

$$d_3 = \frac{4F_x}{\Pi_x} = \frac{4 \cdot 0,0014}{0,16} = 0,035 \text{ м}$$

где $\Pi_x = 0,16 \text{ м}$ — величина смоченного периметра сечения (принимается конструктивно).

Определим коэффициент теплоотдачи для рассола.

Значение Re_x :

$$Re_x = \frac{w_x d_3 \rho_x}{\mu_x} = \frac{0,87 \cdot 0,035 \cdot 1240}{8,56 \cdot 10^{-3}} = 4430$$

Значение критерия Прандтля (теплого):

$$Pr_x = \frac{c_x \mu_x}{\lambda_x} = \frac{2,84 \cdot 10^3 \cdot 8,56 \cdot 10^{-3}}{0,456} = 53,3$$

Далее

$$Nu_x = K_0 Pr_x^{0,43} = 12,8 \cdot 53,3^{0,43} = 70,5$$

где $K_0 = 12,8$ — коэффициент, который находится по справочным данным в зависимости от Re_x .

Таким образом

$$\alpha_x = \frac{Nu_x \lambda_x}{d_3} = \frac{70,5 \cdot 0,456}{0,035} = 920 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$$

Рассчитанный коэффициент теплопередачи обеспечивает заданный тепловой режим в полимеризаторе.

Пример 8-3 (расчет реактора непрерывного действия с перемешиванием и аэрированием для проведения процесса ферментации).

Рассчитать ферментер, предназначенный для непрерывного проведения процесса ферментации по следующим данным. Производительность по биомассе $G_0 = 1 \text{ т} \cdot \text{сутки}^{-1}$. Исходная концентрация питательных веществ $C_0 = 39 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Конечная концентрация питательных веществ $C = 7 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Остаточная влажность биомассы 10%. Количество питательной среды, затрачиваемой на образование 1 кг биомассы, $\alpha = 1,2 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$. Концентрация питательных веществ при условии скорости роста $r < 0,5 r_{\text{макс}}$ и отсутствии продуктов обмена $C_{\text{ус}} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Концентрация продуктов метаболизма, понижающая скорость роста биомассы в два раза, равна $C_{\text{п.м}} = 12 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Коэффициент фазового равновесия для суспензии биомассы данной концентрации $K_p = 35$. Удельная теплота образования 1 кг биомассы составляет $(-\Delta H_r) = 16,8 \cdot 10^3 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$. Температура выращивания биомассы $T_p = 307 \text{ К}$. Давление в реакторе — атмосферное. Удельный расход кислорода на образование 1 кг абсолютно сухой биомассы равен $g_k = 2,0 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$. Удельный расход воздуха на 1 м³ перемешиваемого объема жидкости в 1 ч составляет 150 м³. Питательная среда охлаждается в теплообменнике на 4 К. Коэффициент теплопередачи по экспериментальным данным равен $K = 930 \text{ Вт} \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{К})^{-1}$. Охлаждающая вода нагревается в теплообменнике на 7 К.

Для проведения процесса требуется интенсивное перемешивание взаимодействующих фаз, которое осуществляется механической мешалкой. Расход мощности по расчетным данным: на перемешивание $N_m = 60$ кВт; на пеногашение $N_{п.г} = 5,0$ кВт; на подачу и аэрирование воздуха $N_a = 14,5$ кВт. Коэффициент газосодержания в аппарате по опытным данным $K_a = 0,7$.

Рассчитываем скорость роста биомассы:

$$r = r_{\max} \frac{C}{C_{yc} + C} \frac{C_{п.м}}{C_{п.м} + C_0 - C} = 0,6 \frac{7}{1+7} \frac{12}{12+39-7} = 0,145 \text{ ч}^{-1} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$$

Далее определяем концентрацию абсолютно сухой биомассы:

$$C' = \frac{C_0 - C}{a} = \frac{39 - 7}{1,2} = 26,7 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$$

Удельная производительность аппарата по абсолютно сухой биомассе составит

$$g' = r \cdot C' = 4 \cdot 10^{-5} \cdot 26,7 = 10,7 \cdot 10^{-4} \text{ кг} (\text{м}^3 \cdot \text{с})^{-1}$$

или с учетом 10% остаточной влажности продукта будет равна

$$g_0 = \frac{g'}{0,9} = \frac{10,7 \cdot 10^{-4}}{0,9} = 12 \cdot 10^{-4} \text{ кг} (\text{м}^3 \cdot \text{с})^{-1}$$

Рабочий объем реактора, необходимый для обеспечения заданной удельной производительности должен быть равен

$$V_p = \frac{G_0}{g_0 \tau} = \frac{1000}{12 \cdot 10^{-4} \cdot 24 \cdot 3600} = 9,7 \text{ м}^3$$

Тогда полный рабочий объем ферментера с учетом аэрации жидкости в аппарате:

$$V'_p = \frac{V_p}{K_a} = \frac{9,7}{0,7} = 14 \text{ м}^3$$

Количество питания, которое необходимо подавать в аппарат:

$$v_n = r V_p = 4 \cdot 10^{-5} \cdot 9,7 = 38,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

Удельный расход кислорода на выращивание биомассы:

$$v_k = g' g_k = 10,7 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 21,4 \cdot 10^{-4} \text{ кг } O_2 (\text{м}^3 \cdot \text{с})^{-1}$$

Концентрация кислорода в воздухе, отходящем из ферментера:

$$y_k = \frac{v_n y_n - \frac{v_k}{\rho_v}}{v_n - \frac{v_k}{\rho_v}} = \frac{0,04 \cdot 0,21 - \frac{21,4 \cdot 10^{-4}}{1,43}}{0,04 - \frac{21,4 \cdot 10^{-4}}{1,43}} = 0,18 \text{ объемн. доля}$$

где $\rho_v = 1,43 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ — плотность воздуха, соответствующая условиям его подачи в ферментер; $y_n = 0,21$ объемн. доля — концентрация кислорода в воздухе, поступающем на аэрацию.

Парциальное давление кислорода в отработанном воздухе:

$$p_k = P y_k = 9,81 \cdot 10^4 \cdot 0,18 = 1,86 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

где $P = 9,81 \cdot 10^4 \text{ Па}$ — давление воздуха на выходе из аппарата.

Движущая сила по кислороду при условии идеального перемешивания воздуха с жидкостью будет равна

$$\Delta y = \frac{y_k}{K_p} = \frac{0,18}{35} = 5,14 \cdot 10^{-3} \text{ кг } O_2 \cdot \text{м}^{-3}$$

Коэффициент массопереноса при этих условиях определим следующим образом:

$$\beta_y = \frac{v_k}{\Delta y} = \frac{21,4 \cdot 10^{-4}}{5,14 \cdot 10^{-3}} = 0,4 \text{ с}^{-1}$$

Расход воздуха, подаваемого в ферментер:

$$V_a = v_n V_p = 0,04 \cdot 9,7 = 0,39 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

Удельный расход воздуха, затрачиваемого на образование 1 кг биомассы:

$$v'_a = \frac{150 V_p \tau}{G_0} = \frac{150 \cdot 9,7 \cdot 24}{1000} = 36 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$$

Общее количество энергии, вводимое в рабочий объем аппарата:

$$N_{\text{общ}} = N_m + N_{п.г} + N_a = 60 + 5 + 14,5 = 79,5 \text{ кВт}$$

Удельная вводимая мощность:

$$N_{уд} = \frac{N_{\text{общ}}}{V_p} = \frac{79,5}{9,7} = 8,2 \text{ кВт} \cdot \text{м}^{-3}$$

Расход мощности в аппарате на получение 1 кг биомассы:

$$N'_{уд} = \frac{N_{\text{общ}} \tau}{G_0} = \frac{79,5 \cdot 24}{1000} = 1,9 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$$

Тепловой баланс для ферментера записывается в следующем виде:

$$Q_p + Q_{в_1} + Q_m = Q_{в_2} + Q_t + Q_{\text{пот}}$$

Количество теплоты, выделяемое при росте биомассы:

$$Q_p = (-\Delta H_r) \frac{G_0}{\tau} = 16,8 \cdot 10^3 \frac{1000}{24 \cdot 3600} = 194 \text{ кВт}$$

Количество теплоты, вносимое в аппарат воздухом:

$$Q_{в_1} = V_a \rho_a I_{в_1} = 0,39 \cdot 1,43 \cdot 83,8 = 47 \text{ кВт}$$

где $I_{в_1} = 83,8 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ — энтальпия воздуха по условиям входа.

Количество теплоты, уносимое отработанным воздухом из аппарата:

$$Q_{в_2} = V_a \rho_a I_{в_2} = 0,39 \cdot 1,43 \cdot 130 = 72,5 \text{ кВт}$$

Количество теплоты, выделяющееся при работе механического перемешивающего устройства:

$$Q_M = 0,86 N_M = 0,86 \cdot 60 = 51 \text{ кВт}$$

Тепловые потери в окружающую среду:

$$Q_{\text{пот}} = 0,1 (Q_p + Q_M) = 0,1 (194 + 51) = 24,5 \text{ кВт}$$

Количество теплоты, которое необходимо отводить в теплообменнике:

$$Q_T = Q_p + Q_{\text{вн}} - Q_{\text{вн}} + Q_M - Q_{\text{пот}} = 194 + 47 - 72,5 + 51 - 24,5 = 195 \text{ кВт}$$

Количество питательной среды, циркулирующей в теплообменнике, определяется выражением:

$$G_n = \frac{Q_T}{\rho_n C_n \Delta T_n} = \frac{195000}{900 \cdot 4150 \cdot 4} = 0,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

Количество охлаждающей воды, которое необходимо подавать в теплообменник:

$$G_x = \frac{Q_T}{\rho_x c_x \Delta T_x} = \frac{195000}{4190 \cdot 1000 \cdot 7} = 0,66 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

Средняя разность температур в теплообменнике согласно температурной схемы

$$\frac{\text{питательная среда } 307 - 303}{\text{охлаждающая вода } 300 - 293} \\ \Delta T_1 = 7 \Delta T_2 = 10$$

будет равна

$$\Delta T_{\text{ср}} = \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{2} = \frac{7 + 10}{2} = 8,5 \text{ К}$$

Площадь поверхности теплообмена, которую необходимо иметь для обеспечения нормального теплового режима работы ферментера:

$$F = \frac{Q_T}{K \Delta T_{\text{ср}}} = \frac{195000}{930 \cdot 8,5} = 12 \text{ м}^2$$

Пример 8-4. В реакторе с мешалкой процесс образования олигомера проводится полунепрерывно. Мономер А загружается в аппарат до начала процесса, раствор реагента В с концентрацией C_{B_0} подается непрерывно в течение времени τ_n . Реагент А всегда содержится в избытке. Кинетическое уравнение имеет вид:

$$-\frac{dC_B}{d\tau} = kC_B \quad (1)$$

где $k = 0,001 \text{ с}^{-1}$.

Объем аппарата составляет $6,3 \text{ м}^3$, коэффициент заполнения в момент времени $\tau = \tau_n$ равен $\varphi = 0,8$. Расход раствора реагента В $v_{B_0} = 0,5 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ ($1,39 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$), начальная концентрация $C_{B_0} = 8,4 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $\tau_n = 3600 \text{ с}$. Реакция сопровождается тепловыделением, тепловой эффект равен $(-\Delta H_r) = 2 \cdot 10^4 \text{ кДж} (\text{кмоль В})^{-1}$,

Определить: 1) общую продолжительность реакции при степени превращения $x_B = 0,98$; 2) величину максимального теплового потока, который необходимо отводить для поддержания постоянной температуры.

Решение. 1. Материальный баланс реактора* при условии, что $\tau \leq \tau_n$, можно выразить следующим образом:

$$\frac{dC_B}{d\tau} = \frac{v_{B_0} C_{B_0}}{V_{\text{аф}}} - kC_B \quad (2)$$

Решение уравнения (2) при начальном условии $\tau = 0$:

$$C_B = \frac{v_{B_0} C_{B_0}}{kV_{\text{аф}}} (1 - e^{-k\tau}) \quad (3)$$

В момент времени $\tau = \tau_n$ концентрация реагента В по уравнению (3) равна

$$C_{B_n} = \frac{1,39 \cdot 10^{-4} \cdot 8,4}{10^{-3} \cdot 6,3 \cdot 0,8} [1 - \exp(-10^{-3} \cdot 3,6 \cdot 10^3)] = 0,23 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Характеристическое уравнение реактора для момента времени $\tau > \tau_n$ аналогично уравнению (1). Решение его при условии $\tau = \tau_n$ дает значение концентрации реагента В, равное

$$C_B = C_{B_n} \exp[-k(\tau - \tau_n)] \quad (4)$$

Общее количество реагента В, израсходованное на одну операцию:

$$G_B = v_{B_0} C_{B_0} \tau_n = 1,39 \cdot 10^{-4} \cdot 8,4 \cdot 3,6 \cdot 10^3 = 4,2 \text{ кмоль}$$

Степень превращения 98% соответствует остаточному количеству реагента В, равному

$$\Delta G_B = 0,02 G_B = 0,084 \text{ кмоль}$$

и конечной концентрации реагента В, равной

$$C_{B_k} = \frac{\Delta C_B}{V_{\text{аф}}} = \frac{0,084}{6,3 \cdot 0,8} = 0,021 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

В соответствии с уравнением (4) время, необходимое для достижения степени превращения 0,98, составит:

$$\tau_{0,98} = \tau_n - \frac{1}{k} \ln \frac{C_{B_k}}{C_{B_0}} = 3600 - \frac{1}{10^{-3}} \ln \frac{0,021}{8,4} = 9600 \text{ с}$$

2. При условии равенства температур среды в реакторе и вводимого раствора для поддержания постоянной температуры необходимо отводить теплоту в количестве

$$Q = (-\Delta H_r) V_{\text{аф}} k C_B$$

* Некоторым увеличением объема в ходе процесса пренебрегаем.

Очевидно, что максимальное значение величины теплового потока соответствует значению $C_B = C_{B_0}$ и будет равно:

$$Q_{\max} = (-\Delta H_r) V_a \varphi k C_{B_0} = 2 \cdot 10^4 \cdot 6,3 \cdot 0,8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,23 = 23,2 \text{ кВт}$$

Пример 8-5. В реакторе идеального смешения объемом 10 м^3 проводится непрерывный процесс растворения кислорода в жидкости, сопровождающийся реакцией с растворенным реагентом А по уравнению



Кинетика реакции, протекающей в реакторе, описывается уравнением:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -0,5 C_A C_{O_2} \quad (1)$$

Начальная концентрация $C_{A_0} = 4 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Скорость подачи $v_{0A} = 0,0011 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Количество воздуха — избыточное. Расход воздуха регулируется таким образом, чтобы остаточное содержание кислорода соответствовало его растворимости в жидкой фазе $C_{O_2}^* = 110 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$. Удельное объемное газосодержание среды в условиях установившегося процесса составляет около 10% ($\psi = 0,1$), коэффициент заполнения аппарата средой равен $\varphi = 0,6$.

Определить: 1) предельную степень превращения реагента А при рассматриваемых условиях проведения процесса; 2) величину коэффициента массопередачи, при которой может быть достигнута степень превращения $x = 0,8$.

Решение. 1. Равновесная молярная концентрация кислорода в растворе:

$$C_{O_2}^* = \frac{0,11}{32} = 0,00345 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Объем жидкости в реакторе определяется по формуле:

$$V_{\text{ж}} = V_a \varphi (1 - \psi) = 10 \cdot 0,6 (1 - 0,1) = 5,4 \text{ м}^3$$

Материальный баланс реактора:

$$v_{0A} (C_{A_0} - C_A) = V_{\text{ж}} k C_A C_{O_2} \quad (2)$$

Предельному значению концентрации $C_{O_2} = C_{O_2}^*$ соответствует минимальная величина остаточной концентрации реагента А, которую можно рассчитать из уравнения (2):

$$C_{A_{\min}} = \frac{v_{0A} C_{A_0}}{V_{\text{ж}} k C_{O_2}^* + v_{0A}} = \frac{0,0011 \cdot 4}{5,4 \cdot 0,5 \cdot 0,00345 + 0,0011} = 0,42 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Предельная степень превращения будет равна

$$x_{\max} = 1 - \frac{C_{A_{\min}}}{C_{A_0}} = 1 - \frac{0,42}{4} = 0,895$$

2. Степень превращения 0,8 соответствует концентрации реагента А в реакторе, равной

$$C_A = C_{A_0} (1 - x) = 4 (1 - 0,8) = 0,8 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Величина концентрации кислорода в растворе в соответствии с уравнением (2) составит

$$C_{O_2} = \frac{v_{0A} (C_{A_0} - C_A)}{V_{\text{ж}} k C_A} = \frac{0,0011 (4 - 0,8)}{5,4 \cdot 0,5 \cdot 0,8} = 0,0016 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$$

Уравнение материального баланса аппарата по кислороду имеет вид:

$$k_V (C_{O_2}^* - C_{O_2}) = k C_A C_{O_2}$$

где k_V — объемный коэффициент массопередачи, с^{-1} .

Отсюда значение k_V , необходимое для достижения степени превращения $x = 0,8$, будет равно

$$k_V = \frac{k C_A C_{O_2}}{C_{O_2}^* - C_{O_2}} = \frac{0,5 \cdot 0,8 \cdot 0,0016}{0,00345 - 0,0016} = 0,37 \text{ с}^{-1}$$

Пример 8-6. В аппарате с мешалкой ($V_a = 2 \text{ м}^3$) проводится непрерывное растворение монодисперсных частиц реагента А, сопровождающееся быстрой химической реакцией с реагентом В, находящимся в растворе. Скорость процесса определяется скоростью массопередачи и описывается уравнением

$$\frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} = (1 - 0,0095\tau)^{1/2}$$

Коэффициент заполнения аппарата средой равен $\varphi = 0,8$, расход суспензии через аппарат составляет $v_0 = 0,72 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ ($0,0002 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$).

Рассчитать относительную долю частиц реагента А, не растворившихся полностью (проскок частиц).

Решение. Из уравнения скорости процесса при условии

$$\frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} = 0$$

времени растворения соответствует величина

$$\tau = \frac{1}{0,0095} = 1050 \text{ с}$$

Среднее время пребывания частиц в аппарате в условиях идеального смешения равно среднему времени пребывания суспензии и определяется как

$$\bar{\tau} = \frac{V_a \varphi}{v_0} = \frac{2,0 \cdot 0,8}{0,0002} = 8000 \text{ с}$$

Доля частиц, время пребывания которых в реакторе составляет менее 1050 с, будет равна

$$1 - E_{(\tau=1050)} = 1 - e^{-\tau/\bar{\tau}} = 0,12$$

Таким образом, доля частиц на выходе из аппарата составляет 12% от их исходного количества.

Пример 8-7. Необходимо проверить пригодность непрерывно действующего реактора с перемешивающим устройством (ввод сверху, вывод снизу) без отражательных перегородок объемом $V_a = 5 \text{ м}^3$, в котором перемешивается система твердое тело (катализатор) — жидкость. Объемный расход среды через аппарат $v_0 = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Для наиболее полного протекания химической реакции необходимо, чтобы средняя относительная концентрация катализатора в объеме реактора была не менее 0,8 и чтобы перепад концентрации в осевом направлении не превышал 10%.

Известно, что плотность твердой фазы $\rho_t = 4000 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, плотность жидкой фазы $\rho_{ж} = 1000 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, а средний диаметр частиц катализатора $d_t = 0,0003 \text{ м}$. В комплексе с аппаратом имеется лопастная мешалка диаметром $d_m = 1,25 \text{ м}$ и электродвигатель — редуктор, обеспечивающий вращение перемешивающего устройства с частотой $n = 1 \text{ с}^{-1}$. Диаметр аппарата $D = 1,8 \text{ м}$, высота заполнения $H = 1,97 \text{ м}$.

Необходимо проверить, обеспечит ли объемный расход суспензии через аппарат заданную концентрацию твердой фазы и равномерность распределения твердой фазы по высоте аппарата.

Решение. Предположим, что реактор является идеальным смесителем по твердой фазе. В этом случае поставленные технологические условия будут выполненными, поскольку перепад концентрации твердой фазы в таком аппарате отсутствует, а средняя относительная концентрация катализатора оказывается равной единице.

Для определения реальных условий распределения твердой фазы в объеме аппарата необходимо учитывать ее движение под действием силы тяжести, приводящей к осаждению твердых частиц, и сил турбулентного переноса, стремящихся выравнять градиент концентрации по высоте аппарата.

Коэффициент турбулентного переноса может быть определен следующим образом:

$$D'_t = 0,41 B \pi d_m n$$

Учитывая, что для лопастной мешалки $B = 0,59$, можно определить величину D'_t

$$D'_t = 0,41 \cdot 0,59 \cdot 3,14 \cdot 1,25 \cdot 1 = 0,95 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

Величина Pe' для рассматриваемой схемы потока через аппарат определяется как

$$Pe' = \frac{w_{oc} + \frac{4v_0}{\pi D^2}}{D'_t} H$$

Зная характеристики жидкой ($\rho_{ж}$) и твердой (ρ_t и d_t) фаз, можно определить скорость осаждения следующим образом:

$$w_{oc} = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{d_t (\rho_t - \rho_{ж})}{\rho_{ж}}} g = \\ = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{3 \cdot 10^{-4} (4000 - 1000)}{1000}} 9,81 \approx 0,108 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$$

Тогда

$$Pe' = \frac{0,108 + \frac{4 \cdot 2,78 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 1,8^2}}{0,95} 1,97 = 0,225$$

Среднее значение относительной концентрации по высоте аппарата при данной схеме потока определяется как

$$\bar{C}_t = \frac{Pe'}{\exp(Pe') - 1} = \frac{0,225}{1,25 - 1} = 0,9$$

Следовательно, в рассматриваемом аппарате средняя относительная концентрация катализатора удовлетворяет поставленному условию.

Относительный перепад концентрации твердой фазы по высоте аппарата с учетом неидеальности перемешивания определяется следующим образом:

$$\Delta C_t = 1 - \exp(-Pe') = 1 - 0,8 = 0,2, \text{ т. е. } 20\%$$

Таким образом, условие равномерности распределения твердой фазы по высоте аппарата оказывается невыполненным, поскольку приводит к необходимости повышения интенсивности перемешивания в объеме реактора.

Пример 8-8. Рассматривается химический реактор с механическим перемешивающим устройством и отражательными перегородками (объем аппарата $V_a = 2 \text{ м}^3$, высота $H = 1,475 \text{ м}$, диаметр $D = 1,4 \text{ м}$). Используется открытая турбинная мешалка $d_m = 0,4 \text{ м}$, $n = 200 \text{ мин}^{-1}$ ($3,33 \text{ с}^{-1}$). Реактор непрерывного действия (ввод сверху, отвод снизу). Объемный расход среды через аппарат $v_0 = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Рабочей средой является система твердое тело (катализатор) — жидкость. Характеристики рабочей среды: плотность жидкой фазы $\rho_{ж} = 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, скорость осаждения твердой фазы $w_{oc} = 0,1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Динамический коэффициент вязкости среды $\mu = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Для наиболее полного протекания реакции необходимо, чтобы среднее время пребывания твердой фазы в объеме раствора было не меньше 0,4 ч.

Проверить, удовлетворяет ли выбранный аппарат заданному технологическому требованию.

Решение. Для оценки среднего времени пребывания твердой фазы в объеме аппарата необходимо располагать значениями мощности, затрачиваемой на перемешивание, и коэффициента турбулентного переноса,

Расход мощности определяется по формуле:

$$N = E_{\text{м}} \rho_{\text{ж}} n^3 d_{\text{м}}^5 = 4,5 \cdot 10^3 \cdot 37,2 \cdot 0,01 = 1674 \text{ Вт}$$

где для открытой турбинной мешалки $E_{\text{м}} = 4,5$.

Коэффициент турбулентного переноса находится из зависимости:

$$D'_r = 0,102 \left[\frac{1,61 N}{\rho_{\text{ж}} \left(\frac{\mu}{\rho_{\text{ж}}} \right)^{0,25} D^{1,75}} \right]^{\frac{1}{2,75}} D =$$

$$= 0,102 \left[\frac{1,61 \cdot 1674}{10^3 \left(\frac{10^{-3}}{10^3} \right)^{0,25} \cdot 1,4^{1,75}} \right]^{\frac{1}{2,75}} 1,4 = 0,775 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

Значение критерия Pe' для данного случая:

$$Pe' = \frac{w_{\text{ос}} + \frac{4v_0}{\pi D^2}}{D'_r} H = \frac{0,1 + \frac{4 \cdot 1,11 \cdot 10^{-3}}{3,14 \cdot 1,4^2}}{0,775} 1,475 = 0,191$$

Средняя относительная концентрация катализатора для данной схемы протока аппарата определяется следующим образом:

$$\bar{C}_r = \frac{Pe'}{\exp(Pe') - 1} = \frac{0,191}{\exp 0,191 - 1} = 0,91$$

Среднее время пребывания твердой фазы в объеме аппарата $\bar{t}_r$ определяется через среднее время пребывания жидкой фазы $\bar{t}_j$:

$$\bar{t}_r = \bar{C}_r \bar{t}_j = \bar{C}_r \frac{V_a}{v_0} = 0,91 \frac{2}{1,11 \cdot 10^{-3}} = 1635 \text{ с, т. е. } 0,455 \text{ ч}$$

Таким образом, рассматриваемый аппарат может быть использован для проведения требуемого технологического процесса.

Пример 8-9. Вещество А, являющееся основным полупродуктом в производстве продукта R, может быть получено в условиях непрерывного производства двумя путями: 1) в каскаде реакторов барботажного типа со встроенными внутри теплообменными элементами; 2) в батарее, состоящей из кожухотрубных реакторов.

Производительность реактора по веществу А зависит от количества загружаемого в аппарат исходного сырья и величины расхода воздуха, подаваемого в аппарат в качестве окислителя.

В реакторе барботажного типа расход воздуха составляет $1,03 \text{ дм}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ на 1 дм^3 реакционной смеси. При этом вещество с кислотным числом 280 может быть получено через 16 ч.

В кожухотрубном реакторе расход воздуха равен $18,2 \text{ дм}^3 \times \times \text{мин}^{-1}$ на 1 дм^3 реакционной смеси, что обеспечивает снижение времени окисления до 2 ч.

В процессе эксплуатации реакторы должен обслуживать аппаратчик V разряда. Норма обслуживания — два аппарата на одного рабочего. Среднегодовая заработная плата одного аппаратчика V разряда 1400 руб. Отчисления на социальное страхование 8,4%.

Эффективный фонд времени работы оборудования в год 345 дней. На установке трехсменная работа. Стоимость реактора барботажного типа объемом 65 м^3 равна 153 100 руб.

Стоимость кожухотрубного реактора того же объема составит 152 800 руб. Норма амортизационных отчислений 14% от сметной стоимости реакторного оборудования. Затраты на доставку и монтаж оборудования составляют 20% от его стоимости. Затраты на текущий ремонт оборудования в год 45% от суммы амортизации. Затраты по содержанию оборудования составляют 55% от суммы амортизационных отчислений.

На основе имеющихся технико-экономических характеристик реакторов выбрать реакторную схему, наиболее экономичную для эксплуатации в производственном комплексе мощностью 54 т товарного продукта в год. Удельная норма расхода сырья на 1 т продукта составляет 0,68 т. Определить эффективность использования того или другого типа реактора.

Решение. Суточная производительность цеха:

$$G_{\text{сут}} = \frac{54 \cdot 10^3}{345} = 156 500 \text{ кг} \cdot \text{сутки}^{-1}$$

Часовая потребность сырья:

$$G_{\text{час}} = \frac{156 500}{24} 0,68 = 4444 \text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1}$$

1. Капитальные затраты на приобретение, доставку и монтаж реакторного оборудования К.

Затраты на приобретение барботажных реакторов:

$$K_{\text{пр}_1} = 153 800 \cdot 8 = 1 224 800 \text{ руб.}$$

Затраты на доставку и монтаж

$$K_{\text{м}_1} = 1 224 800 \cdot 0,20 = 244 960 \text{ руб.}$$

Итого сметная стоимость реакторного оборудования:

$$K_1 = 1 224 800 + 244 960 = 1 469 760 \text{ руб.}$$

При использовании кожухотрубных реакторов:

$$K_{\text{пр}_2} = 152 800 \cdot 2 = 305 600 \text{ руб.}$$

$$K_{\text{м}_2} = 305 600 \cdot 0,20 = 61 120 \text{ руб.}$$

Итого

$$K_2 = K_{\text{пр}_2} + K_{\text{м}_2} = 305 600 + 61 120 = 366 720 \text{ руб.}$$

2. Расчет величины эксплуатационных расходов по переработке сырья в реакторах (выполняется только по тем статьям себестоимости, которые изменяются при использовании реакторов разного типа).

Заработная плата основных производственных рабочих, обслуживающих реакторы с отчислением на социальное страхование.

При использовании барботажных реакторов:

$$Z_1 = \left[n_c \frac{n_a}{H_{об}} + 1 \right] (Z_{ср/2}) (1 + 0,084) = \left[3 \frac{8}{2} + 1 \right] 1400 \cdot 1,084 = 19728,8 \text{ руб.}$$

где Z_1 — заработная плата аппаратчиков V разряда с учетом отчислений на социальное страхование, руб.; n_c — число смен работы; n_a — количество реакторов; $H_{об}$ — норма обслуживания одного аппаратчика; $Z_{ср/2}$ — среднегодовая заработная плата аппаратчика V разряда.

При использовании кожухотрубных реакторов:

$$Z_2 = \left[3 \frac{2}{2} + 1 \right] 1400 \cdot 1,084 = 6070,4 \text{ руб.}$$

Находим величину затрат на содержание и эксплуатацию оборудования $Z_{экс_1}$ при использовании барботажных реакторов.

Величина амортизационных отчислений A_1 :

$$A_1 = K_1 H_a = 1\,469\,760 \cdot 0,14 = 205\,600 \text{ руб.}$$

где H_a — норма амортизации.

Затраты на текущий ремонт $Z_{т.р_1}$:

$$Z_{т.р_1} = 0,45 \cdot A_1 = 0,45 \cdot 205\,600 = 92\,250 \text{ руб.}$$

Затраты по содержанию реакторного оборудования $Z_{сод_1}$:

$$Z_{сод_1} = 0,55 \cdot A_1 = 0,55 \cdot 205\,600 = 112\,800 \text{ руб.}$$

Итого затрат по содержанию и эксплуатации реакторного оборудования:

$$Z_{экс_1} = A_1 + Z_{т.р_1} + Z_{сод_1} = 205\,600 + 92\,250 + 112\,800 = 410\,650 \text{ руб.}$$

При использовании кожухотрубных реакторов:

$$A_2 = 366\,720 \cdot 0,14 = 43\,639 \text{ руб.}$$

$$Z_{т.р_2} = 0,45 \cdot 43\,639 = 19\,637 \text{ руб.}$$

$$Z_{сод_2} = 0,55 \cdot 43\,639 = 24\,001 \text{ руб.}$$

Итого затрат:

$$Z_{экс_2} = 43\,639 + 19\,637 + 24\,001 = 87\,277 \text{ руб.}$$

3. Расчет величины приведенных затрат на производство вещества А, необходимого для получения продукта.

Расчет выполняется только по имеющимся статьям себестоимости передела:

$$\Pi = (Z + Z_{экс}) + EK$$

где Π — величина приведенных затрат; $E = 0,12$ — нормативный коэффициент окупаемости капитальных вложений.

При использовании кожухотрубных реакторов:

$$\Pi_1 = (Z_1 + Z_{экс_1}) + EK_1 = (19728,8 + 410\,650) + 0,12 \cdot 1\,469\,760 = 610378,8 \text{ руб.}$$

При использовании барботажных реакторов:

$$\Pi_2 = (Z_2 + Z_{экс_2}) + EK_2 = (6070,4 + 87\,277) + 0,12 \cdot 311\,712 = 130\,752 \text{ руб.}$$

По величине приведенных затрат, исходя из условия эффективности мероприятия

$$C + EK \rightarrow \min$$

выбираем тип реактора для получения вещества А.

Экономически наиболее эффективным является вариант эксплуатации кожухотрубного реактора $\Pi_2 < \Pi_1$.

4. Годовой экономический эффект от использования кожухотрубных реакторов вместо барботажных составит:

$$\begin{aligned} & (Z_1 - Z_2) + (Z_{экс_1} - Z_{экс_2}) + 0,12 (K_1 - K_2) = \\ & = (19728,8 - 6070,4) + (410\,650 - 87\,277) + 0,12 (1\,469\,760 - 311\,712) = \\ & = 475\,500 \text{ руб.} \end{aligned}$$

ОТВЕТЫ К КОНТРОЛЬНЫМ ЗАДАЧАМ

Глава 1. Термодинамические и кинетические основы химического процесса

- 1-1. $1,698 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$.
 1-2. $1,402 \cdot 10^5 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$.
 1-3. $1,15 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $0,433 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; 2,65.
 1-4. $2,12 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$; $0,424 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1} (\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$; 5,0.
 1-5. $3,47 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.
 1-6. $1,26 \cdot 10^5 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$; $1,84 \cdot 10^5 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$.
 1-7. $3,47 \cdot 10^4 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$.
 1-8. $3,26 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$.

Глава 2. Материальный и тепловой балансы химического процесса

- 2-1. $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$; $0,177 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.
 2-2. $1,05 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{Р} \cdot \text{с}^{-1}$; $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{С} \cdot \text{с}^{-1}$.
 2-3. 0,976.
 2-4. $1,114 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $8,91 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$.
 2-5. 1) 0,161; 2) $4,13 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$; 3) 0,452 кмоль $\cdot \text{м}^{-3}$.
 2-6. $1,561 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; $6,15 \cdot 10^{-6} (\text{кмоль} \cdot \text{А}) \cdot \text{с}^{-1}$; $2,515 \cdot 10^{-4} (\text{кмоль} \cdot \text{В}) \cdot \text{с}^{-1}$.
 2-7. $6,76 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$; $5,72 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$.
 2-8. $1,70 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$.
 2-9. Параллельная схема: $0,93 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль} (A + B) \cdot \text{с}^{-1}$; последовательная схема: $1,195 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль} (A + B) \cdot \text{с}^{-1}$; $1,935 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль} (A + B) \cdot \text{с}^{-1}$.
 2-10. 1) $6,371 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{А} \cdot \text{м}^{-3}$; $2,356 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{Р} \cdot \text{м}^{-3}$; $7,122 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{А} \cdot \text{м}^{-3}$; $2,960 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{Р} \cdot \text{м}^{-3}$.
 2-11. 1) $3,44 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{Р} \cdot \text{м}^{-3}$; $1,988 \cdot 10^{-1} \text{ кмоль} \cdot \text{С} \cdot \text{м}^{-3}$; 2) $4,32 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{Р} \cdot \text{м}^{-3}$; $2,19 \cdot 10^{-1} \text{ кмоль} \cdot \text{С} \cdot \text{м}^{-3}$.
 2-12. $0,424 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.
 2-13. $3,43 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.
 2-14. 1) $7,32 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; 160 с; 2) 249 с.
 2-15. 1) 92 с; 2) 92 с.
 2-16. $1,115 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$.
 2-17. $2,98 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$.
 2-18. $4,19 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$.
 2-19. $1,38 \cdot 10^4 \text{ Вт}$; $1,64 \cdot 10^4 \text{ Вт}$; $2,98 \cdot 10^4 \text{ Вт}$.
 2-20. $0,7 \text{ м}^3$.
 2-21. $4,99 \cdot 10^{-2} (\text{кмоль} \cdot \text{А}) \cdot \text{с}^{-1}$; $2,43 \cdot 10^{-2} (\text{кмоль} \cdot \text{В}) \cdot \text{с}^{-1}$.

Глава 3. Степень превращения, выход и избирательность в химическом процессе

- 3-1. $2,25 \text{ м}^3$; $1,09 \text{ м}^3$.
 3-2. 1) $0,073 \text{ м}^3$; 2) $0,228 \text{ м}^3$.

- 3-3. $6,80 \text{ м}^3$.
 3-4. 0,573; 0,420.
 3-5. а. 1) 0,223; 2) 0,465; 3) 0,242; б. 1) 0,154; 2) 0,392; 3) 0,454.
 3-6. $C_{B_0} : C_{A_0} = 1,562$.
 3-7. 0,816; 0,186; $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.
 3-8. 0,589; $8,44 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$.
 3-9. 0,504; 0,40.
 3-10. 1) 0,50; 2) 0,667; 3) 0,333.
 3-11. $4,50 \text{ м}^3$; 0,667; $C_R : C_{A_0} = 0,104$; $C_S : C_{A_0} = 0,148$; $C_M : C_{A_0} = 0,138$; $C_D : C_{A_0} = 0,276$.
 3-12. 0,284.
 3-13. $C_{B_0} : C_{A_0} = 2,8$.
 3-14. 0,543; 0,493.
 3-15. 0,649; 0,689.
 3-16. 1) 0,208; $0,427 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $7,7 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $1,53 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; 2) 0,229; $1,952 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $5,45 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $8,46 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; $9,02 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.
 3-17. 0,547; $5,54 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.
 3-18. 0,387.
 3-19. 0,1875; 0,1406; 0,4219.
 3-20. $1,27 \text{ м}^3$.
 3-21. 0,368; 0,250.
 3-22. а) $7,50 \text{ м}^3$; б) $0,268 \text{ м}^3$; 22,2%.
 3-23. 0,192; 0,920; 0,809.
 3-24. Реактор вытеснения: 0,688; 0,394; реактор смешения: 0,838; 0,542.
 3-25. 0,889; 0,809; $4,524 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$.

Глава 4. Время пребывания, распределение времени пребывания, перемешивание в химических реакторах

- 4-1. 1) 0,910; 2) 0,912; 3) 0,911; 13 реакторов смешения.
 4-2. 1) 0,904; 2) 0,908; 3) 0,907; 4) 0,819.
 4-3. 0,672; 0,887.
 4-4. 0,381; 1) 0,349; 2) 0,357.
 4-5. 1) 0,613; 2) 0,622; 3) 0,619; 4) 0,628; по третьей модели: 0,602.
 4-6. 1) 0,735; 2) 0,736; 3) 0,735; 4) 0,738; 5) 0,730; 6) 0,735; по пятой модели: 0,641.
 4-7. 0,769.
 4-8. 0,847; 1) 0,032; 2) 0,006.
 4-11. 0,670; 0,035.
 4-12. 0,400; 0,414.
 4-13. 0,838; 0,882.
 4-14. 0,824.
 4-15. 0,725; 0,638; 0,778.

Глава 5. Теплообмен в химических реакторах

- 5-1. 1) 327 К; 2) 0,565.
 5-2. 0,241; 0,190.
 5-3. 1) 0,371; 318 К; 2) 0,400; 3) на 35,7%.
 5-4. а) 0,437; 328 К; б) 0,535; 314 К.
 5-5. 1) 0,496; 332 К; 2) на 13,0%.
 5-6. 1) 0,868; 2) 340 с; 3) 160 с.
 5-7. 1а) уменьшится на 15,2%; б) 317 К; в) 318 с; 2а) увеличится на 17,8%; б) 321 К; в) 221 с.
 5-8. 0,843; 0,767; 0,646.
 5-9. 290 К; 298 К; 305 К.
 5-10. 0,640; 0,509; 0,555.
 5-11. 1) 0,765; 2) 0,748.
 5-12. 0,882; 0,898.

5-13. 16,21 кВт.

5-14. 1) $1,825 \cdot 10^{-3}$ кмоль $\cdot$ с $^{-1}$; 0,456; 2) 0,443.

5-15. 0,368 м 3 .

5-16. 0,435; 309,5 К.

5-17. 0,957; 363 К.

5-18. 0,427.

5-19. 0,540; 301,9 К.

5-20. 0,412; 4,57 м.

Глава 6. Сравнение и выбор химического реактора

6-1. Уменьшится в 1,73-раза; 323 К; 321 К; 313 К.

6-2. 1) $2,366 \cdot 10^{-2}$ м $^3 \cdot$ с $^{-1}$; 2) $4,30 \cdot 10^{-3}$ м $^3 \cdot$ с $^{-1}$; 3) $1,32 \cdot 10^{-2}$ м $^3 \cdot$ с $^{-1}$.

6-3. 1) 0,175 м 3 ; 2) 0,592 м 3 ; 3) 0,330 м 3 ; 4) 0,270 м 3 .

6-5. 1) 0,850; 2) 0,817.

6-6. 2) 0,805; 3) 0,680.

6-7. 1) 0,617; 2) 0,698; 3) увеличится в 1,81 раза.

6-8. 1) в 3,37 раза; 2) 4 реактора.

6-9. 1) Уменьшится на 5%; 2) не повлияет.

6-10. Для реактора смешения: 0,325 м 3 ; $C_{B_0} : C_{A_0} = 1,22$; $3,70 \cdot 10^{-3}$ руб $\cdot$ с $^{-1}$;

для реактора вытеснения: 0,123 м 3 ; $C_{B_0} : C_{A_0} = 1,60$; $5,36 \cdot 10^{-3}$ руб $\cdot$ с $^{-1}$.

6-11. Для периодически действующего реактора: 23,54 руб(кмоль R) $^{-1}$; 0,595;

для реактора смешения: 24,27 руб(кмоль R) $^{-1}$; 0,493; для реактора вытеснения: 18,19 руб(кмоль R) $^{-1}$; 0,666.

6-12. 1) для реактора смешения: $4,81 \cdot 10^{-3}$ руб $\cdot$ с $^{-1}$; 22,23 руб(кмоль R) $^{-1}$;

для реактора вытеснения: $5,42 \cdot 10^{-3}$ руб $\cdot$ с $^{-1}$; 22,20 руб(кмоль R) $^{-1}$; 2) для

реактора смешения: $5,70 \cdot 10^{-3}$ м $^3 \cdot$ с $^{-1}$; 22,02 руб(кмоль R) $^{-1}$; для реактора

вытеснения: $5,08 \cdot 10^{-3}$ м $^3 \cdot$ с $^{-1}$; 22,04 руб(кмоль R) $^{-1}$.

6-13. Для одного реактора: $0,767 \cdot 10^{-3}$ м $^3 \cdot$ с $^{-1}$; 24,39 руб(кмоль R) $^{-1}$; 0,379;

для двух реакторов: $1,27 \cdot 10^{-3}$ м $^3 \cdot$ с $^{-1}$; 19,53 руб(кмоль R) $^{-1}$; 0,467; для трех

реакторов: $1,73 \cdot 10^{-3}$ м $^3 \cdot$ с $^{-1}$; 17,43 руб(кмоль R) $^{-1}$; 0,512; для четырех реак-

торов: $2,22 \cdot 10^{-3}$ м $^3 \cdot$ с $^{-1}$; 16,52 руб(кмоль R) $^{-1}$; 0,535.

6-14. 975 с.

ЛИТЕРАТУРА

- Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Л., «Химия», 1967. 328 с.
- Арис Р. Оптимальное проектирование химических реакторов. М., ИЛ, 1963. 238 с.
- Аиба Ш., Хемфри А., Миллис Н. Биохимическая технология и аппаратура. М., «Пищевая промышленность», 1975. 288 с.
- Астарита Дж. Массопередачи с химической реакцией. Л., «Химия», 1971. 224 с.
- Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике. Л., «Химия», 1971. 824 с.
- Бенедек П., Ласло А. Научные основы химической технологии. Л., «Химия», 1970. 372 с.
- Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. М., «Химия», 1974. 688 с.
- Безденежных А. А. Математические модели химических реакторов. Киев, «Техніка», 1970. 176 с.
- Брайнес С. Введение в теорию и расчеты химических и нефтехимических реакторов. М., «Химия», 1976. 232 с.
- Бретшнайдер С., Кавецкий В., Лейко Я. и др. Общие основы химической технологии. Л., «Химия», 1977. 512 с.
- Вейлас С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. М., «Химия», 1967. 416 с.
- Данквертс П. В. Газо-жидкостные реакции. М., «Химия», 1973. 296 с.
- Денбиг К. Д. Теория химических реакторов. М., «Наука», 1968. 191 с.
- Дидушинский Я. Основы проектирования каталитических реакторов. М., «Химия», 1972. 376 с.
- Жоров Ю. М. Расчеты и исследования химических процессов нефтепереработки. М., «Химия», 1973. 216 с.
- Катализ в кипящем слое. Под ред. проф. И. П. Мухленова. Л., «Химия», 1971. 312 с.
- Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М., «Химия», 1976. 464 с.
- Корсаков-Богатков С. М. Химические реакторы как объекты математического моделирования. М., «Химия», 1967. 223 с.

- Крамерс Х., Вестертерп К. Химические реакторы. Расчет и управление ими. М., «Химия», 1967. 264 с.
- Кунии Д., Левеншпиль О. Промышленное псевдооживление. М., «Химия», 1976. 448 с.
- Лебедев Н. Н., Манаков М. Н., Швец В. Ф. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М., «Химия», 1975. 478 с.
- Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. М., «Химия», 1969. 624 с.
- Михаил Р., Кырлогану К. Реакторы в химической промышленности. Л., «Химия», 1968. 388 с.
- Нагиев М. Ф. Основы химической кинетики промышленных систем. Баку. Изд. АН АзССР, 1950. 280 с.
- Нагиев М. Ф. Учение о рециркуляционных процессах в химической технологии. М., Изд. АН СССР, 1958. 243 с.
- Пинаев Г. Ф., Печковский В. В. Основы теории химико-технологических процессов. Минск, «Вышэйшая школа», 1973. 336 с.
- Расчеты химико-технологических процессов. Под общей ред. проф. И. П. Мухленова. Л., «Химия», 1976. 302 с.
- Саттерфильд Ч. В. Массопередача в гетерогенном катализе. М., «Химия», 1976. 240 с.
- Фрэнкс Р. Математическое моделирование в химической технологии. М., «Химия», 1971. 272 с.
- Холланд Ф., Чапман Ф. Химические реакторы и смесители для жидкофазных процессов. М., «Химия», 1974. 208 с.
- Чернобыльский И. И., Хайтин Б. Ш. Полимеризационные аппараты. Киев, Техніка, 1963. 164 с.

Copyright © San'ky incorporation
derevyaha + Q

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Основные условные обозначения	4
Глава 1. Термодинамические и кинетические основы химического процесса	5
Расчетные формулы	5
Примеры	6
Контрольные задачи	17
Глава 2. Материальный и тепловой балансы химического процесса	21
Расчетные формулы	21
Примеры	23
Контрольные задачи	28
Глава 3. Степень превращения, выход и избирательность в химическом процессе	54
Расчетные формулы	54
Примеры	58
Контрольные задачи	80
Глава 4. Время пребывания, распределение времени пребывания, перемешивание в химических реакторах	86
Расчетные формулы	86
Примеры	89
Контрольные задачи	121
Глава 5. Теплообмен в химических реакторах	126
Расчетные формулы	126
Примеры	129
Контрольные задачи	154
Глава 6. Сравнение и выбор химического реактора	160
Расчетные формулы	160
Примеры	161
Контрольные задачи	183
Глава 7. Расчет реакторов с применением вычислительной техники	192
Глава 8. Расчет реакторов для отдельных химических процессов	234
Ответы к контрольным задачам	254
Литература	257