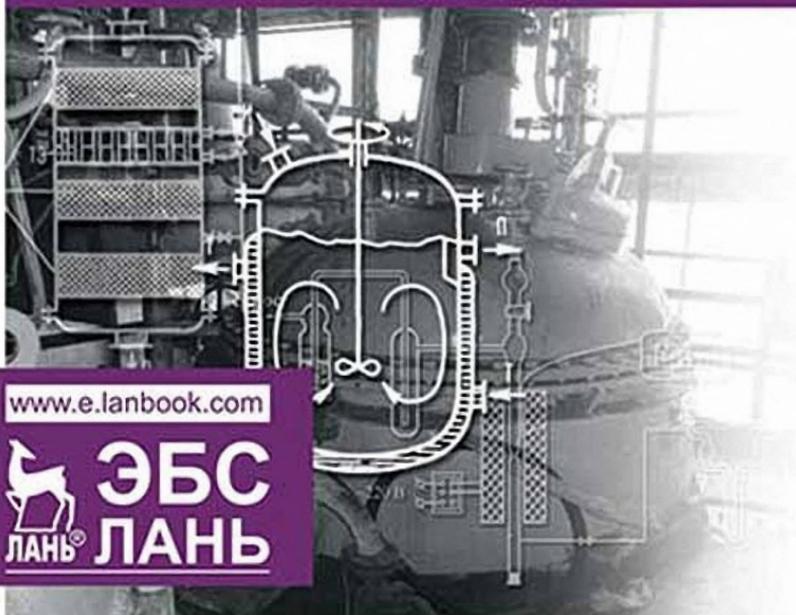


БАКАЛАВРИАТ И СПЕЦИАЛИТЕТ

# ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

ВВЕДЕНИЕ  
В ТЕОРИЮ И ПРАКТИКУ

А. К. Корытцева, В. И. Петьков



[www.e.lanbook.com](http://www.e.lanbook.com)



ЛАНЬ®

ЭБС  
ЛАНЬ

А. К. КОРЫТЦЕВА, В. И. ПЕТЬКОВ

# ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ И ПРАКТИКУ

*Учебное пособие*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •  
• МОСКВА • КРАСНОДАР •  
• 2019 •

ББК 35.115я73

К 70

**Корытцева А. К., Петьков В. И.**

**К 70** Химические реакторы. Введение в теорию и практику: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. — 112 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

**ISBN 978-5-8114-3501-2**

В учебном пособии — победителе конкурса учебно-методических разработок по программе развития ННГУ как национального исследовательского университета — рассматриваются основы теории химических реакторов, алгоритмы и примеры их расчета, анализируются вопросы интенсификации их работы. Дано описание 3-х лабораторных работ, порядок их выполнения, рекомендации по выполнению расчетных и аналитических заданий. Предложены интегрирующие упражнения для аудиторной и самостоятельной работы студентов.

Учебное пособие соответствует образовательным стандартам третьего поколения и предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки «Химия» и «Химическая технология», а также специальности «Фундаментальная и прикладная химия», предусматривающим изучение дисциплины «Химическая технология».

ББК 35.115я73

**Рецензенты:**

*А. В. МАРКИН* — доктор химических наук, профессор, председатель методической комиссии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского;  
*В. С. ШИРЯЕВ* — доктор химических наук, врио зам. директора по научной работе Института химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН.

**Обложка**

*Е. А. ВЛАСОВА*

© Издательство «Лань», 2019

© А. К. Корытцева,  
В. И. Петьков, 2019

© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2019

# ВВЕДЕНИЕ

Промышленный химический процесс — это экономически и экологически целесообразное производство требуемого продукта из исходного сырья. Химико-технологический процесс включает в себя ряд последовательных стадий: физические операции, подготавливающие исходные вещества для химической реакции (например, измельчение, нагревание и т. п.); собственно химическое превращение; далее продукты реакции и непрореагировавшие реагенты перерабатывают, применяя различные способы разделения, очистки и т. п. (рис. 1).

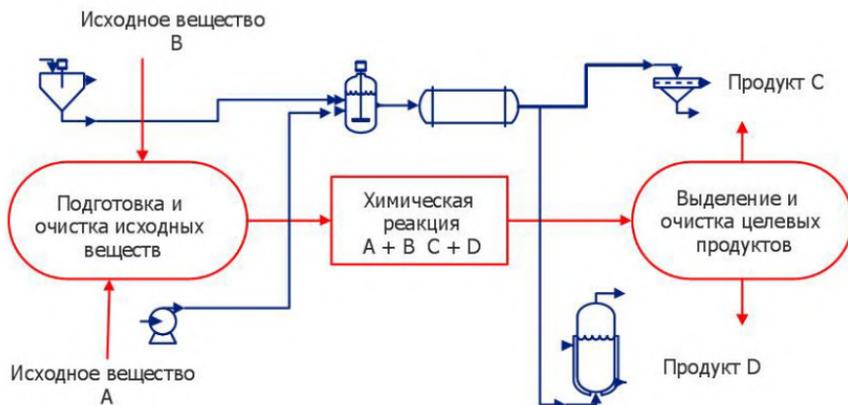


Рис. 1

*Основные стадии химико-технологического процесса*

Здесь показано совмещение технологической (синий цвет) и функциональной (красный цвет) схем для гипотетического химико-технологического процесса.

В большинстве случаев химическая стадия является самой важной частью процесса. Поэтому «сердцем» процесса является химический реактор.

Выбор типа и конструкции химического реактора, его расчет, создание системы управления его работой являются важными задачами химической технологии. **Конструирование реактора не поддается шаблону**, и для проведения процесса можно предложить много разных конструкций. В поисках оптимальной конструкции не обязательно останавливаться на наиболее дешевой. Реактор может иметь низкую стоимость, однако дополнительная переработка получаемых

в нем продуктов будет стоить довольно дорого. Поэтому при проектировании нужно учитывать экономичность всего процесса в целом.

Применяемые в промышленности реакторы по своему устройству могут быть самыми разнообразными: простой резервуар или емкость с мешалкой, полая или с насадкой колонна, доменная печь или сложный аппарат с катализатором, атомный реактор и многие другие. Разнообразие химических реакторов затрудняет проведение их полной классификации. В зависимости от критерия, положенного в основу классификации, один и тот же реактор может быть отнесен к разным классам.

Наиболее употребимы следующие признаки классификации химических реакторов: гидродинамический режим, условия теплообмена, фазовый состав реакционной смеси, способ организации процесса, конструктивные характеристики. Рассмотрим наиболее важные из них.

### **Гидродинамический режим**

По режиму движения реакционной среды все реакторы можно разделить на реакторы смешения и реакторы вытеснения.

Реакторы смешения — это емкостные аппараты с мешалкой или циркуляционным насосом. Реакторы вытеснения — трубчатые аппараты, имеющие вид удлиненного канала. В трубчатых реакторах перемешивание имеет локальный характер и вызывается неравномерностью распределения скорости потока и ее флуктуациями, а также завихрениями.

В теории химических реакторов сначала рассматривают два идеальных реактора: реактор идеального (полного) смешения и реактор идеального (полного) вытеснения. Для идеального смешения характерно абсолютно полное выравнивание всех параметров реакции по объему реактора. Идеальное вытеснение предполагает, что любое количество реагентов и продуктов через реактор перемещается как твердый поршень, и, в соответствии с особенностями реакции, устанавливается определенное распределение ее параметров по длине реактора (в пространстве).

Реальные реакторы в той или иной степени приближаются к моделям идеального смешения или идеального вытеснения. Введение поправок на неидеальность в математическое описание идеального реактора позволяет использовать его для реального аппарата.

Уравнение материального баланса, составленное по одному из компонентов реакционной смеси, является исходным при расчете реактора любого типа.

## **Условия теплообмена с окружающей средой**

В большинстве случаев температура оказывает существенное влияние на кинетику, статику, селективность химических реакций. Поэтому выбор оптимального теплового режима в реакторах и разработка методов его поддержания имеют большое практическое значение. В зависимости от теплового эффекта реакций, а также от оптимального температурного режима, который необходимо поддерживать в реакторе, от реакционной смеси либо отводят тепло, либо подводят, или же температурный режим в реакторе сохраняется таким, каким он самопроизвольно устанавливается в соответствии с тепловым эффектом реакции.

Для каждого типа реактора составляют уравнения, отражающие работу реактора с учетом влияния температуры, — уравнения теплового баланса. Затем в эти уравнения вводят необходимые данные из уравнений материального баланса, так как тепловой баланс зависит от количества прореагировавшего исходного реагента, от массы реакционной смеси и других показателей.

При адиабатическом режиме в реакторе отсутствует теплообмен с окружающей средой и тепло химической реакции полностью расходуется на изменение температуры реакционной смеси.

При изотермическом режиме в реакторе поддерживают постоянную температуру в ходе всего процесса путем отвода или подвода тепла.

При политропическом режиме температура в реакторе непостоянна, при этом часть тепла может отводиться от реакционной смеси или подводиться к ней.

Адиабатический и изотермический режимы представляют собой предельные идеальные случаи. Однако режимы многих реакторов в производственных условиях приближаются к этим моделям.

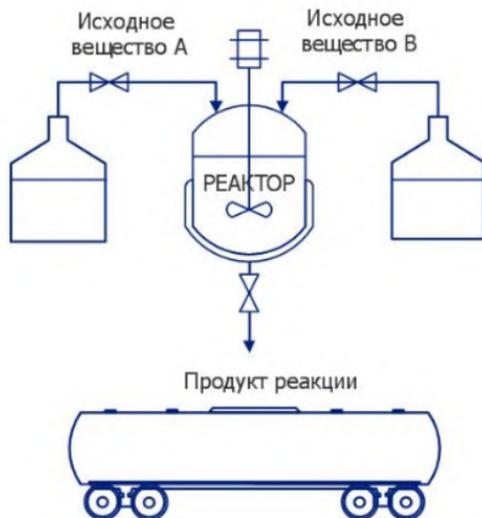
## **Фазовый состав реакционной смеси**

По фазовому составу реагирующей смеси реакторы подразделяют на гомогенные (служащие для проведения реакции в одной фазе) и гетерогенные (предназначенные для проведения химических превращений в многофазных системах). Среди аппаратов для проведения гомогенных процессов различают реакторы для проведения газозофазных и жидкофазных реакций. Аппараты для проведения гетерогенных процессов подразделяют на газожидкостные реакторы, реакторы для проведения процессов в системах «газ — твердое вещество», «жидкость — твердое вещество» и др. Важную подгруппу составляют реакторы для проведения гетерогенно-каталитических процессов.

## Способ организации процесса

По способу подвода реагентов и отвода продуктов реакторы подразделяют на периодические, непрерывные и полунепрерывные (полупериодические).

В реактор периодического действия все реагенты загружают до начала реакции, а смесь продуктов отводят по окончании процесса (рис. 2). Параметры технологического процесса в периодически действующем реакторе изменяются во времени. Между отдельными реакционными циклами выполняют вспомогательные операции — загрузку реагентов и выгрузку продуктов, чистку реактора.



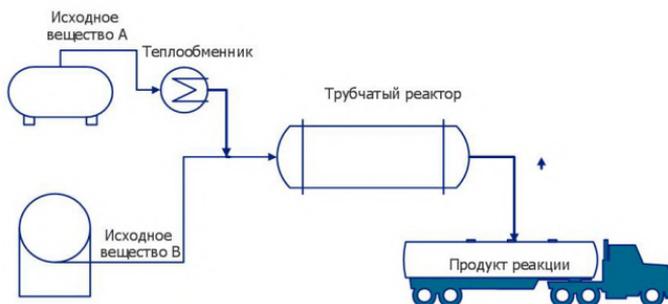
**Рис. 2**

*Реактор периодического действия*

Наличие этого вспомогательного времени обуславливает снижение производительности периодического реактора по сравнению с непрерывным.

В реакторе непрерывного действия (проточном) все стадии процесса — подача реагентов, химическая реакция, вывод готового продукта — осуществляются одновременно, т. е. как бы параллельно друг другу (рис. 3). В данном случае вспомогательные операции отсутствуют, поэтому такие реакторы характеризуются высокой производительностью. Современные крупнотоннажные производства реализуются в непрерывно действующих реакторах. Истинное время

пребывания отдельных частиц потока в непрерывном реакторе — это случайная величина. Она зависит от характера структуры потоков. А от вида функции распределения времени пребывания частиц зависит средняя степень превращения реагентов.



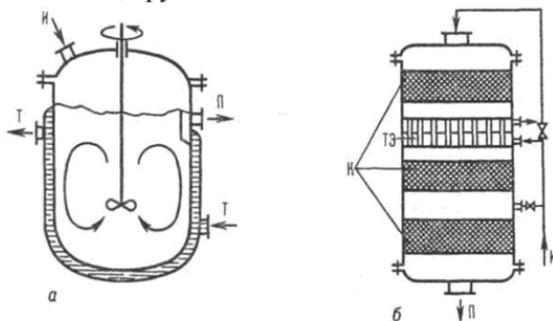
**Рис. 3**

*Непрерывно действующий трубчатый реактор*

В реактор полунепрерывного (полупериодического) действия один из реагентов поступает непрерывно, а другой — периодически. Возможны варианты, когда реагенты поступают в реактор периодически, а продукты реакции выводятся из него непрерывно, или наоборот.

### Конструктивные характеристики

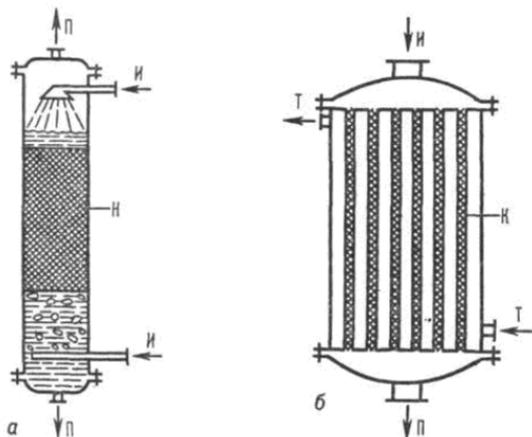
По типу конструкции химические реакторы подразделяют на емкостные, колонные, трубчатые.



**Рис. 4**

*Основные типы емкостных реакторов:*

*а* — проточный емкостный реактор с мешалкой и теплообменной рубашкой; *б* — многослойный каталитический реактор с промежуточными и теплообменными элементами.



**Рис. 5**

*Колонный реактор с насадкой для двухфазного процесса (а) и трубчатый реактор (б):*

*И* — исходные вещества; *П* — продукты реакции; *Т* — теплоноситель; *К* — катализатор; *Н* — насадка; *ТЭ* — теплообменные элементы.

Емкостные реакторы — это полые аппараты, часто снабженные перемешивающим устройством (рис. 4а). Перемешивание газожидкостных систем может производиться барботированием газообразного реагента. Теплообмен осуществляется через поверхность химических реакторов или путем частичного испарения жидкого компонента реакционной смеси. К реакторам этого типа относят также аппараты с неподвижным или псевдооживленным слоем (одним или несколькими) катализатора (рис. 4б). В многослойных реакторах теплообмен осуществляется смешением потоков реагентов или в теплообменных элементах аппарата. В емкостных реакторах проводят непрерывные, периодические и полупериодические процессы.

Колонные химические реакторы могут быть пустотелыми либо заполненными катализатором или насадкой (рис. 5). Для улучшения межфазного массообмена применяют диспергирование с помощью разбрызгивателей, барботеров, механические воздействия (вибрация тарельчатой насадки, пульсация потоков фаз) или насадки, обеспечивающей высокоскоростное пленочное движение фаз. Реакторы данного типа используют в основном для проведения непрерывных процессов в двух- или трехфазных системах. Трубчатые химические реакторы часто применяют для каталитических реакций с теплообменом в реакционной зоне через стенки трубок и для осуществления высоко-

температурных процессов газификации. При одновременном скоростном движении нескольких фаз в таких реакторах достигается наиболее интенсивный межфазный массообмен.

Специфическими особенностями отличаются реакторы для электрохимических, плазмохимических и радиационно-химических процессов.

# РАЗДЕЛ 1.

## ОСНОВЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Методы расчета и проектирования химических реакторов основаны на математическом моделировании химических реакторов и протекающих в них процессов.

### 1.1. Реакторы для гомогенных процессов

Наиболее важным показателем, отражающим совершенство химического реактора, является интенсивность протекающего в нем процесса. Но интенсивность тем выше, чем меньше время, затрачиваемое на получение единицы заданного продукта, поэтому главной задачей при изучении химических процессов, протекающих в реакторах любого типа, является установление функциональной зависимости времени пребывания реагентов в реакторе от различных факторов. Эту зависимость можно выразить в виде уравнения

$$\tau = f(C_0, x, r), \quad (1)$$

где  $\tau$  — время пребывания реагентов в реакторе;  $C_0$  — начальная концентрация исходного реагента;  $x$  — степень превращения исходного реагента;  $r$  — скорость химической реакции.

Уравнение (1), связывающее четыре указанных параметра, является математическим описанием модели реактора и называется характеристическим уравнением реактора.

Исходным уравнением для получения характеристического уравнения реактора любого типа является материальный баланс, составленный по одному из компонентов реакционной смеси. Уравнение материального баланса по компоненту А при проведении простой необратимой реакции  $A + B \rightarrow R + S$  будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A}{\partial \tau} = & -\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - \omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - \omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + \\ & + D \left( \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) - r_A, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $C_A$  — концентрация реагента А в реакционной смеси;  $\tau$  — время пребывания любого элемента объема в реакторе;  $\omega_x, \omega_y, \omega_z$  — скорости потоков вдоль осей  $x, y, z$  соответственно;  $D$  — коэффициент молекулярной и турбулентной диффузий;  $r_A$  — скорость химической реакции (скорость расходования вещества А);  $\frac{\partial C_A}{\partial \tau}$  — общее изменение кон-

центрации реагента А во времени;  $-\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - \omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - \omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z}$  — произведения составляющих скорости потока вдоль осей координат на градиенты концентраций — изменение концентрации реагента А в элементарном объеме вследствие переноса его реакционной средой (вместе с самой средой) в направлении, совпадающем с направлением общего потока (конвективный перенос);  $D \left( \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right)$  — изменение концентрации реагента А в элементарном объеме в результате переноса его путем диффузии (диффузионный перенос).

Используя уравнение материального баланса (2), нетрудно вывести расчетные математические модели (характеристические и расчетные уравнения) для реакторов идеального смешения периодического действия (**РИС-П**), идеального смешения непрерывного действия (**РИС-Н**) и идеального вытеснения непрерывного действия (**РИВ**).

### **Математическая модель реактора идеального смешения периодического действия**

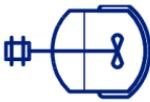
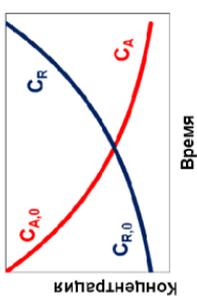
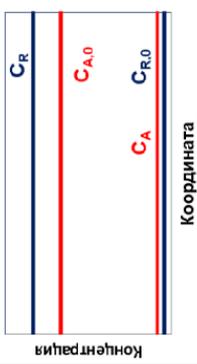
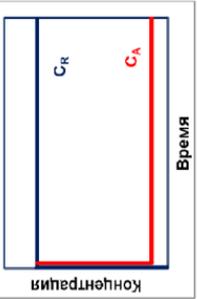
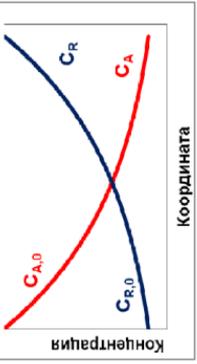
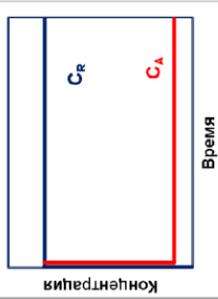
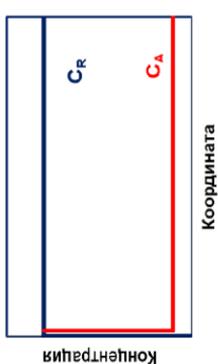
РИС-П — это аппарат с мешалкой или циркуляционным насосом (рис. 2), в который периодически загружают исходное сырье, перемешивают и выдерживают в течение времени, необходимого для достижения заданной степени превращения исходных реагентов. Затем исходную смесь выгружают и реактор подготавливают к следующей операции, после чего цикл повторяется. Состав реакционной массы меняется во времени, но в каждый определенный момент времени одинаков во всех точках объема (рис. 6). Скорость химической реакции является функцией времени и, как правило, для большинства реакций с увеличением времени уменьшается.

Математическая модель РИС-П получается на основе уравнения материального баланса (2):

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - \omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - \omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D \left( \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) - r_A.$$

Так как концентрация реакционной массы одинакова во всех точках объема в каждый определенный момент времени, то

$$\left( \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) = \left( \frac{\partial C_A}{\partial y} \right) = \left( \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = 0,$$

	Тип реактора	Изменение концентрации от времени	Изменение концентрации от координаты
Периодический			
Непрерывный			
			

**Рис. 6**  
*Основные характеристики идеальных реакторов*

тогда

$$-\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - \omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - \omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0$$

и

$$D \left( \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) = 0,$$

в итоге получаем

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = r_A, \quad (3)$$

то есть гидродинамика реактора не влияет на кинетику процесса.

Если объем реакционной смеси не изменяется в течение процесса, то

$$dC_A = -C_{A,0} dx_A.$$

Подставляя полученное выражение в уравнение (3), получаем

$$d\tau = C_{A,0} \frac{dx_A}{r_A}$$

или

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A}. \quad (4)$$

Полученное уравнение (4) — характеристическое уравнение реактора периодического действия — позволяет определить время, необходимое для достижения заданной степени превращения.

Время одного цикла работы РИС-П  $\tau_{\text{п}}$  складывается из времени реакции  $\tau$ , рассчитанного из уравнения (4), и времени вспомогательных операций  $\tau_{\text{всп}}$  (время, затраченное на загрузку реагентов, выгрузку продуктов реакции, чистку реактора и т. д.):

$$\tau_{\text{п}} = \tau + \tau_{\text{всп}}. \quad (5)$$

Объем реактора можно рассчитать по формуле

$$V_r = \frac{V_{\text{сут}} \tau_{\text{п}}}{24\alpha}, \quad (6)$$

где  $V_{\text{сут}}$  — суточный объем перерабатываемых материалов;  $\alpha$  — степень заполнения реактора смесью. Можно определить также число партий продукта (циклов) в сутки:

$$m = \frac{24}{\tau_{\text{п}}}. \quad (7)$$

## Пример 1

**Описание процесса:** в РИС-П проводят реакцию типа  $A + B \rightarrow P$ .

**Исходные данные:**

- объем реактора  $0,5 \text{ м}^3$ ;
- молярное соотношение начальных концентраций исходных реагентов 1:2;
- степень превращения реагента А 90%;
- константа скорости процесса  $k = 8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль} \cdot \text{с}}$ ,
- начальная концентрация реагента А:  $C_{A,0} = 32 \text{ кмоль/м}^3$ ;
- вспомогательное время составляет 30 мин;
- степень заполнения реактора 0.90.

**Определите:** производительность реактора в указанном процессе.

**Решение.** Составим алгоритм решения задачи.

1. Производительность зависит от полного времени цикла реактора, поэтому прежде всего надо рассчитать рабочее время по характеристическому уравнению (4).

2. Для составления характеристического уравнения надо определить зависимость скорости реакции от концентраций реагентов согласно кинетическим данным о порядке реакции.

Исходя из размерности константы скорости, определяем, что реакция проходит по второму порядку. Вероятно, что частные порядки по реагентам А и В равны 1. Тогда, по закону действующих масс:

$$r_A = kC_A C_B,$$

где  $C_A$  и  $C_B$  — **рабочие** концентрации А и В.

На основе стехиометрического уравнения и заданного в условии соотношения  $C_{A,0}$  и  $C_{B,0}$  получаем связь между начальной, рабочей концентрациями и степенями превращения.

Расчет ведем по реагенту А, так как реакция проводится при его недостатке по отношению к реагенту В:

$$C_A = C_{A,0} - C_{A,0}x_A = C_{A,0}(1-x_A).$$

$$C_B = C_{B,0} - C_{A,0}x_A = 2C_{A,0} - C_{A,0}x_A = C_{A,0}(2-x_A).$$

$$r_A = kC_{A,0}^2(1-x_A)(2-x_A).$$

3. Подставляем полученное кинетическое уравнение в характеристическое уравнение (4), рассчитываем рабочее время:

$$\begin{aligned}\tau &= C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A} = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{kC_{A,0}^2(1-x_A)(2-x_A)} = \\ &= \frac{1}{kC_{A,0}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)(2-x_A)}.\end{aligned}$$

Для решения интеграла воспользуемся математическим приемом разложения на простые дроби:

$$\begin{aligned}\frac{1}{(1-x_A)(2-x_A)} &= \frac{A}{(1-x_A)} + \frac{B}{(2-x_A)} = \frac{A(2-x_A) + B(1-x_A)}{(1-x_A)(2-x_A)} = \\ &= \frac{1}{(1-x_A)} - \frac{1}{(2-x_A)},\end{aligned}$$

$$1 = 2A - Ax_A + B - Bx_A = (2A + B) - (A + B)x_A,$$

$$\begin{cases} 1 = 2A + B & A=1 \\ 0 = A + B & B=-1 \end{cases}$$

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{1}{kC_{A,0}} \left[ \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{1-x_A} - \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{2-x_A} \right] = \\ &= \frac{1}{kC_{A,0}} \left[ -\ln(1-x_A) \Big|_0^{x_A} + \ln(2-x_A) \Big|_0^{x_A} \right] = \\ &= \frac{1}{kC_{A,0}} \ln \frac{2-x_A}{1-x_A} \Big|_0^{x_A} = \frac{1}{kC_{A,0}} \ln \frac{(2-x_A)}{2(1-x_A)}, \\ \tau &= \frac{1}{8 \cdot 10^{-5} \cdot 3.2} \ln \frac{(2-0.9)}{2(1-0.9)} = 6659 \text{ с} = 1.85 \text{ ч}.\end{aligned}$$

4. В условии не уточняется, какую производительность ( $\Pi$ ) надо найти. Следует различать производительность по продукту (количество продукта, получающегося в единицу времени) и производительность по исходному веществу (количество исходного вещества, перерабатываемого (расходуемого) в единицу времени).

В данной задаче эти производительности равны, так как равны стехиометрические коэффициенты участников процесса:

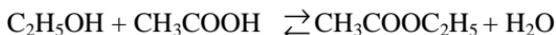
$$\Pi = \frac{B}{\tau_{\Pi}} = \frac{C_{A,0} \cdot x_A \cdot V_p \cdot \alpha}{\tau + \tau_{\text{всп}}}.$$

$$\Pi = \frac{3.2 \text{ кмоль/м}^3 \cdot 0.9 \cdot 0.5 \text{ м}^3 \cdot 0.9}{1.85 \text{ ч} + 0.5 \text{ ч}} = 0.55 \text{ кмоль/ч} = 13.24 \text{ кмоль/сут.}$$

**Ответ:** 13.24 кмоль/сут.

## Пример 2

**Описание процесса:** для производства этилацетата по реакции этерификации



был запроектирован реактор идеального смешения периодического действия.

### Исходные данные:

- реакция протекает в жидкой фазе при 100°C;
- кинетическое уравнение:

$$(r = k (C_{C_2H_5OH} C_{CH_3COOH} - \frac{C_{CH_3COOC_2H_5} C_{H_2O}}{K_p}));$$

- константа скорости  $k = 7.93 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$ ;
- константа равновесия  $K_p = 2.93$ ;
- плотность загруженного в реактор водного раствора 1020 кг/м<sup>3</sup>, она остается неизменной на протяжении всего процесса;
- исходный раствор содержит 23 мас.% кислоты и 46 мас.% этанола и не содержит эфира;
- заданная степень превращения кислоты 35%;
- время загрузки сырья, выгрузки продукта и очистки реактора составляет 1 ч;
- расчетная производительность РИС-П 50 т/сут этилацетата.

**Определите:** необходимый объем реактора.

**Решение.** Во-первых, необходимо рассчитать начальные, рабочие и конечные (в кмоль/м<sup>3</sup>) концентрации компонентов в смеси. Расчет будем проводить по уксусной кислоте, так как она имеется в недостатке по отношению к этанолу. Результаты расчета удобно представить в виде таблицы 1.

*Таблица 1*

**Концентрации компонентов в исходной, реагирующей и конечной смесях**

Компоненты	Мол. масса, М, кг/кмоль	Начальная концентрация		Рабочая концентрация	Конечная концентрация
		кг/кг	кмоль/м <sup>3</sup>	кмоль/м <sup>3</sup>	
Этанол	46	0.46	10.2	10.2 – 3.91 x CH <sub>3</sub> COOH	8.83
Уксусная кислота	60	0.23	3.91	3.91 1 – x	2.54

Компоненты	Мол. масса, М, кг/кмоль	Начальная концентрация		Рабочая концентрация	Конечная концентрация
		кг/кг	кмоль/м <sup>3</sup>	кмоль/м <sup>3</sup>	кмоль/м <sup>3</sup>
Этил-ацетат	88	0	0	3.91 x <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>	1.37
Вода	18	0.31	17.56	17.56+ +3.91 x <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>	18.93

Вследствие равенства стехиометрических коэффициентов спирта и кислоты молярные скорости по каждому из реагентов тоже будут равны. Выразим скорость реакции по известному (в условии) кинетическому уравнению, подставив рабочие концентрации реагентов из таблицы 1 (выделены серым цветом):

$$r = 7.93 \cdot 10^{-6} \left[ \frac{(10.2 - 3.91)(3.91 - 3.91x_{\text{CH}_3\text{COOH}}) - 3.91x_{\text{CH}_3\text{COOH}}(17.56 + 3.91x_{\text{CH}_3\text{COOH}})}{2.93} \right]. \quad (*)$$

Далее для расчета рабочего времени реакции надо подставить выражение (\*) в характеристическое уравнение РИС-П (4). При этом получается следующая зависимость:

$$\tau = C_{\text{CH}_3\text{COOH}, 0} \int_0^{0.35} \frac{dx_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{7.93 \cdot 10^{-6} (10.2 - 3.91x_{\text{CH}_3\text{COOH}}) \times$$

$$\times (3.91 - 3.91x_{\text{CH}_3\text{COOH}}) - \frac{3.91x_{\text{CH}_3\text{COOH}}(17.56 + 3.91x_{\text{CH}_3\text{COOH}})}{2.93}}.$$

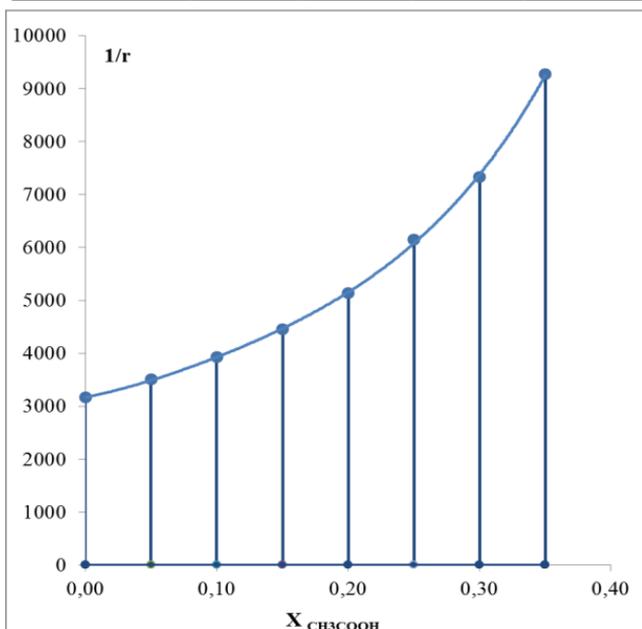
Интеграл в этом выражении можно приближенно решить с помощью метода трапеций.

$$S_{\text{тр}} = \int_0^{0.35} \frac{dx_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{7.93 \cdot 10^{-6} \left[ (10.2 - 3.91x_{\text{CH}_3\text{COOH}})(3.91 - 3.91x_{\text{CH}_3\text{COOH}}) - \frac{3.91x_{\text{CH}_3\text{COOH}}(17.56 + 3.91x_{\text{CH}_3\text{COOH}})}{2.93} \right]}.$$

Криволинейная трапеция (рис. 7), ограниченная кривой  $\frac{1}{f(x_{\text{CH}_3\text{COOH}})} = f(x_{\text{CH}_3\text{COOH}})$ , осью  $x_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  и линиями, параллельны-

ми оси  $\frac{1}{r_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$ , с  $x = 0$  и  $x = 0.35$ , разбивается на несколько трапеций. Чем больше трапеций, тем точнее будет расчет. Удобно разбиение произвести с равным шагом по оси  $x_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ , например с шагом по 0.05 получим 7 трапеций. Подставляя значения  $x_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  от 0 до 0.35 в уравнение (\*), получаем следующие данные:

$x_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	0	0.05	0.10	0.15
$r_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	$3.16 \cdot 10^{-4}$	$2.85 \cdot 10^{-4}$	$2.55 \cdot 10^{-4}$	$2.25 \cdot 10^{-4}$
$\frac{1}{r_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$	3162	3505	3926	4453
	(y <sub>1</sub> )	(y <sub>2</sub> )	(y <sub>3</sub> )	(y <sub>4</sub> )
$x_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	0.20	0.25	0.30	0.35
$r_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	$1.95 \cdot 10^{-4}$	$1.65 \cdot 10^{-4}$	$1.36 \cdot 10^{-4}$	$1.08 \cdot 10^{-4}$
$\frac{1}{r_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$	5134	6045	7328	9269
	(y <sub>5</sub> )	(y <sub>6</sub> )	(y <sub>7</sub> )	(y <sub>8</sub> )



**Рис. 7**

*Вычисление площади методом трапеций для определения времени пребывания реагентов в реакторе графическим способом по условию примера 2*

Расчет площади трапеции будет таким:

$$\begin{aligned}
 S_{\text{тр}} &= \frac{y_1 + y_2}{2} \cdot \Delta x_1 + \frac{y_2 + y_3}{2} \cdot \Delta x_2 + \dots + \frac{y_7 + y_8}{2} \cdot \Delta x_7 = \\
 &= \left( \frac{y_1 + y_8}{2} + y_2 + \dots + y_7 \right) \cdot \Delta x = \\
 &= \left( \frac{3162 + 9269}{2} + 3505 + 3926 + 4453 + 5134 + 6045 + 7328 \right) \cdot 0.05 = 1830.
 \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\tau = C_{\text{СН}_3\text{СООН}, 0} \int_0^{x_{\text{СН}_3\text{СООН}}} \frac{dx_{\text{СН}_3\text{СООН}}}{r_{\text{СН}_3\text{СООН}}} = C_{\text{СН}_3\text{СООН}, 0} \cdot S_{\text{тр}},$$

$$\tau = 3.91 \cdot 1830 = 7156 \text{ с} = 2 \text{ ч.}$$

Полное время цикла, согласно уравнению (2), равно

$$\tau_{\text{п}} = 2 + 1 = 3 \text{ ч.}$$

Число циклов в сутки, согласно уравнению (6):

$$m = \frac{24}{3} = 8.$$

Объем реактора  $V_{\text{р}}$  найдем, используя данную в условии суточную производительность:

$$V_{\text{р}} = \frac{\Pi_{\text{сут}}}{I_{\text{ц}} \cdot \beta},$$

где  $\Pi_{\text{сут}} = \frac{50\,000 \text{ кг/сут}}{88 \text{ кг/кмоль}} = 568.2 \frac{\text{кмоль}}{\text{сут}}$  — суточная производитель-

ность по этилацетату;  $I_{\text{ц}} = 1.37 \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3}$  — это интенсивность одного цикла работы реактора, то есть количество этилацетата, образующееся в  $1 \text{ м}^3$  раствора в течение цикла (см. последнюю колонку таблицы 1).

$$V_{\text{р}} = \frac{568.2}{1.37 \cdot 8} = 52 \text{ м}^3.$$

**Ответ:**  $52 \text{ м}^3$ .

## Математическая модель реактора идеального вытеснения

РИВ — это проточный аппарат (рис. 3), в котором каждое сечение потока движется строго параллельно самому себе. По форме такое движение потока можно рассматривать как движение поршня в трубе. В трубчатом реакторе концентрация, степень превращения и скорость

химической реакции непрерывно изменяются в направлении движения жидкости (рис. 6).

Для вывода характеристического уравнения воспользуемся уравнением материального баланса (2):

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - \omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - \omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D \left( \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) - r_A.$$

Так как реакционная смесь движется только по оси  $l$  (по оси потока), то, приняв направление оси  $x$  совпадающим с  $l$ , можно записать:

$$-\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} = -\omega \frac{\partial C_A}{\partial l},$$

где  $\omega$  — линейная скорость потока в направлении движения. Тогда

$$-\omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} = -\omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0.$$

Так как продольная и радиальная диффузии отсутствуют, а молекулярная диффузия мала, то

$$D \left( \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) = 0.$$

В итоге получаем

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -\omega \frac{\partial C_A}{\partial l} - r_A, \quad (8)$$

Уравнение (8) — математическая модель РИВ, работающего в нестационарных условиях. Нестационарный режим характерен для периодов пуска и остановки реактора.

В случае стационарного режима:

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = 0$$

и

$$-\omega \frac{\partial C_A}{\partial l} = r_A. \quad (9)$$

Решая уравнение (9) с учетом замен:  $C_A = C_{A,0}(1 - x_A)$  и  $l = \omega\tau$ , получаем характеристическое уравнение РИВ:

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A}. \quad (10)$$

Уравнение (10) для РИВ в общем виде аналогично уравнению (4), полученному для РИС периодического. В уравнении для РИС-П время  $\tau$  есть время проведения реакции от загрузки сырья до выгрузки продуктов, а в уравнении для РИВ  $\tau$  — время, в течение ко-

того реакция смесь проходит через РИВ от входа в реактор до выхода из него (при условии, что реакция идет без изменения объема).

Если в процессе реакции происходит изменение объема реакционной смеси, то в функциональную зависимость концентрации от степени превращения вводят величину  $\varepsilon_A$ , которая выражает относительное изменение объема системы:

$$\varepsilon_A = \frac{V_{x=1} - V_{x=0}}{V_{x=0}}, \quad (11)$$

где  $\varepsilon_A$  — относительное изменение объема системы,  $V_{x=1}$  и  $V_{x=0}$  — объем реакционной смеси при  $x = 1$  и  $x = 0$ .

При линейном изменении объема во времени:

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A x_A). \quad (12)$$

С учетом (11) и (12) рабочая (текущая) концентрация реагента выражается в виде

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A,0}(1 - x_A)}{V_0(1 + \varepsilon_A x_A)} = C_{A,0} \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon_A x_A}. \quad (13)$$

Тогда кинетическое уравнение для реакции  $n$ -го порядка имеет вид

$$r_A = k = k C_{A,0}^n \left( \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon_A x_A} \right)^n. \quad (14)$$

В случае дробного порядка реакции применяется метод графического интегрирования для определения  $\tau$ , который ранее был описан для РИС-П (пример 2).

### Пример 3

**Описание процесса:** в РИВ проводится обратимая реакция типа:  $A \rightleftharpoons R$ .

#### Исходные данные:

- начальная концентрация исходного вещества А составляет 20 кмоль/м<sup>3</sup>;
- реагент А подается через реактор с объемным расходом 2 м<sup>3</sup>/ч;
- константа скорости прямой реакции  $k_1 = 0.5 \text{ ч}^{-1}$ ;
- константа равновесия при температуре процесса  $K_p = 10$ ;
- на выходе из реактора достигается равновесная степень превращения, равная 80%;
- процесс протекает без изменения объема реакционной смеси.

**Определите:** объем реактора идеального вытеснения.

**Решение.** Рассчитаем время пребывания реагентов в реакторе по характеристическому уравнению (10) для РИВ:

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A}$$

Общая скорость обратимой химической реакции выражается как разность между скоростью прямой ( $r_{пр}$ ) и обратной ( $r_{обр}$ ) реакций:

$$r_A = r_{пр} - r_{обр} = k_1 C_A - k_2 C_R = k_1 C_A - \frac{k_1}{K_p} C_R$$

Выразим рабочие (текущие) концентрации веществ А и R через начальную концентрацию  $C_{A,0}$  и степень превращения  $x_A$ :

$$C_A = C_{A,0}(1 - x_A);$$

$$C_{R,0} = 0; C_R = C_{A,0}x_A$$

Тогда общее выражение скорости реакции будет иметь следующий вид (с учетом подстановки значений констант):

$$r_A = k_1 C_{A,0}(1 - x_A) - \frac{k_1}{K_p} C_{A,0}x_A =$$

$$= k_1 C_{A,0}(1 - x_A - 0.1x_A) = 0.5C_{A,0}(1 - 1.1x_A)$$

Определяем время пребывания реагента А в реакторе:

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A} = \frac{C_{A,0}}{0.5C_{A,0}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{1 - 1.1x_A} = -\frac{1}{0.5 \cdot 1.1} \ln(1 - 1.1x_A) \Big|_0^{0.8} =$$

$$= -\frac{1}{0.5 \cdot 1.1} [\ln(1 - 0.88) - \ln 1] = \frac{1}{0.5 \cdot 1.1} (-\ln 0.12) = 3.85 \text{ ч.}$$

Искомый объем РИВ:

$$V_p = v \cdot \tau = 2 \text{ м}^3/\text{ч} \cdot 3.85 \text{ ч} = 7.7 \text{ м}^3,$$

где  $v = 2 \text{ м}^3/\text{ч}$  — объемный расход реагента А.

**Ответ:**  $7.7 \text{ м}^3$ .

#### Пример 4

**Описание процесса:** в РИВ проводят гомогенную реакцию разложения фосфина:



**Исходные данные:**

- процесс проводится под давлением  $45.1 \cdot 10^4 \text{ Па}$  и при температуре  $648.9 \text{ К}$ ;
- мольная скорость подачи фосфина  $B_{A,0} = 4.53 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$ ;
- требуемая степень превращения фосфина  $85\%$ ;
- реакция протекает по первому порядку, константа скорости равна  $2.78 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

**Определите:** объем РИВ.

**Решение.** Объем реактора будем определять по уравнению

$$V_p = \tau v_0 = \tau \frac{B_{A,0}}{C_{A,0}}, \quad (15)$$

где  $v_0$  — объем реакционной смеси, поступающий в реактор в единицу времени (объемный расход реагентов) [ $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ];  $B_{A,0}$  — мольная скорость подачи (мольный расход) исходного реагента [ $\text{кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$ ].

Для рассматриваемой реакции 1-го порядка ( $n = 1$ ) характеристическое уравнение РИВ имеет вид

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A} = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{kC_A}. \quad (a)$$

В данном случае газофазная реакция идет с изменением объема смеси, поэтому выразим концентрацию реагента А по уравнению (13):

$$C_A = C_{A,0} \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon_A x_A}.$$

Подставив значение  $C_A$  в уравнение (a), находим выражение для определения объема реактора:

$$V_p = \frac{B_{A,0}}{kC_{A,0}} \int_0^{x_A} \frac{(1 + \varepsilon_A x_A)}{(1 - x_A)} dx_A, \quad (б)$$

в результате деления находим

$$(1 + \varepsilon_A x_A) : (1 - x_A) = -\varepsilon_A + \frac{1 + \varepsilon_A}{1 - x_A}.$$

Подставив это значение в уравнение (б) и интегрируя, получаем

$$V_p = \frac{B_{A,0}}{kC_{A,0}} \left[ (1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - x_A} - \varepsilon_A x_A \right]. \quad (в)$$

Значение  $\varepsilon_A$  определяем по уравнению (11). Относительный объем реакционной смеси рассчитываем на основе уравнения реакции, из которого следует:

$$V_{x_A=1} = 1 + 6 = 7;$$

$$V_{x_A=0} = 4,$$

поэтому  $\varepsilon_A = \frac{7-4}{4} = 0.75$ .

Начальную концентрацию исходного вещества определяем по уравнению

$$C_{A,0} = \frac{P}{RT} = \frac{4.53 \cdot 10^4}{8.042 \cdot 10^3 \cdot 648.9} = 0.086 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}.$$

Если давление измеряется в Па ( $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$ ), то

$$R = 8.314 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Подставив найденные величины в уравнение (в), получаем объем реактора  $V_p = 4.363 \text{ м}^3$ .

Ответ:  $4.363 \text{ м}^3$ .

### Математическая модель реактора идеального смешения непрерывного действия

Реактор представляет собой аппарат (рис. 4а), в который непрерывно подают реагенты и из которого непрерывно выводят продукты реакции. В реакторе наблюдается резкое изменение концентрации исходного вещества при входе в реактор в результате мгновенного смешения с реакционной массой. Изменение концентрации по времени и по длине реактора показано на рисунке 6. Так как концентрации реагентов в проточном реакторе идеального смешения (РИС-Н) одинаковы во всех точках реакционного объема, то постоянна по объему и скорость процесса  $r_A$ . Величина перепада между начальной  $C_{A,0}$  и конечной концентрацией  $C_A$  исходного реагента зависит от времени пребывания реагентов в реакторе  $\tau$ . Чем больше время  $\tau$ , тем полнее проходит реакция и тем ниже концентрация реагента  $C_A$  в реакционной смеси (рис. 6).

Учитывая, что текущая концентрация  $C_A$  и скорость превращения мгновенно принимают конечные значения на выходе из реактора, а реагенты достигают конечной степени превращения  $x_A$ , использовать уравнение (2) в дифференциальной форме нет смысла. Воспользуемся уравнением материального баланса в общем виде:

$$B_{A \text{ накл}} = B_{A \text{ конв}} - B_{A \text{ х.р.}}, \quad (16)$$

где  $B_{A \text{ накл}}$  — количество реагента А, накапливающееся в реакционном объеме в единицу времени;  $B_{A \text{ конв}}$  — количество вещества А, переносимое конвективным потоком;  $B_{A \text{ х.р.}}$  — количество вещества А, вступающего в реакцию в реакционном объеме в единицу времени.

При стационарном режиме

$$B_{A \text{ накл}} = 0 \text{ и } B_{A \text{ х.р.}} = B_{A \text{ конв.}}$$

Учитывая, что

$$B_{A \text{ х.р.}} = r_A V_r$$

и

$$B_{A \text{ конв}} = V(C_{A,0} - C_A) = VC_{A,0}x_A,$$

где  $V$  — объемный расход реакционной смеси, имеем:

$$C_{A,0}Vx_A = r_A V_r$$

и

$$\tau = \frac{V_r}{V} = \frac{C_{A,0}X_A}{r_A}. \quad (17)$$

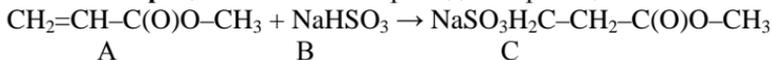
Это характеристическое уравнение реактора идеального смешения непрерывного действия.

Характеристическое уравнение РИС-Н может быть использовано не только для определения среднего времени пребывания  $\bar{\tau}$  и размеров реакционного пространства, но и для решения обратной задачи: при заданных объеме реактора и производительности по исходному реагенту можно определить концентрацию реагентов на выходе из реактора. Если скорость реакции описывается уравнениями первого или второго порядка, то эта задача математически легко решается.

Если имеет место сложная реакция с невыясненным до конца механизмом, то ее скорость выражается кинетическим уравнением дробного порядка. В таких случаях для определения концентрации реагентов на выходе из реактора РИС-Н используют графический метод (см. пример 6).

### Пример 5

**Описание процесса:** в РИС-Н проводится реакция:



#### Исходные данные:

- полезный объем реактора составляет  $0.5 \text{ м}^3$ ;
- реакция имеет первый порядок по каждому компоненту;  
 $k = 11.9 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{ч})$ ;
- $C_{\text{A},0} = 0.05 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ ,  $C_{\text{B},0} = 0.1 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ ;
- Объемная скорость подачи реагентов  $0.089 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

**Определите:** степень превращения реагента А.

**Решение.** Алгоритм решения этой задачи стандартный.

1. Записываем выражение для скорости реакции по закону действующих масс и выражаем рабочие концентрации реагентов через начальные концентрации и степени превращения:

$$r_{\text{A}} = kC_{\text{A}} \cdot C_{\text{B}};$$

где рабочая концентрация А:

$$C_{\text{A}} = C_{\text{A},0}(1 - x_{\text{A}});$$

рабочая концентрация В:

$$C_{\text{B}} = C_{\text{B},0} - C_{\text{A},0}x_{\text{A}}; \quad C_{\text{B},0} = 2C_{\text{A},0};$$

тогда

$$C_{\text{B}} = C_{\text{A},0}(2 - x_{\text{A}}),$$

тогда

$$r_{\text{A}} = kC_{\text{A},0}^2(1 - x_{\text{A}})(2 - x_{\text{A}}).$$

2. Далее, выражаем время по характеристическому уравнению

$$\tau = \frac{C_{A,0}x_A}{r_A} = \frac{C_{A,0}x_A}{kC_{A,0}^2(1-x_A)(2-x_A)} = \frac{x_A}{kC_{A,0}(1-x_A)(2-x_A)} = \frac{V_P}{v}$$

И решаем квадратное уравнение относительно  $x_A$ .

Для удобства обозначим

$$\tau k C_{A,0} = M,$$

$$M = K C_{A,0} \frac{V_P}{v} = 11.9 \cdot 0.05 \cdot \frac{0.5}{0.089} = 3.34.$$

Тогда

$$Mx_A^2 - (3M+1)x_A + 2M = 0;$$

$$3.34x_A^2 - 11.03x_A + 6.68 = 0;$$

$$x_A = \frac{11.03 \pm \sqrt{11.03^2 - 4 \cdot 3.34 \cdot 6.68}}{2 \cdot 3.34} = \frac{11.03 \pm \sqrt{121.62 - 89.25}}{6.68} = \frac{11.03 \pm 5.69}{6.68}.$$

$$x_{A,1} = 0.80 \quad (x_{A,2} = 2.5 > 1 \text{ не имеет смысла}).$$

**Ответ:** 80%.

### Пример 6

**Описание процесса:** в РИС-Н в жидкой фазе протекает реакция типа  $A + B \rightarrow R$ .

#### Исходные данные:

- кинетическое уравнение:  

$$r = 2 \cdot 10^{-2} C_A C_B^{0.5} \left[ \text{кмоль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}) \right];$$
- начальные концентрации реагентов А и В равны по 10 кмоль/м<sup>3</sup>;
- объемная скорость подачи реагентов 10 л/мин;
- объем реактора 12 л.

**Определите:** степень превращения А на выходе из реактора.

**Решение.** Целесообразно решить задачу графическим методом, так как порядок реакции дробный. Для этого сначала рассмотрим алгоритм решения в общем виде, а далее решим пример 6.

Запишем характеристическое уравнение РИС-Н (17) в измененном виде:

$$\bar{\tau} = \frac{C_{A,0}x_A}{r_A} = \frac{C_{A,0} - C_A}{r_A}.$$

Откуда определяем

$$r_A = \frac{C_{A,0}}{\bar{\tau}} - \frac{C_A}{\bar{\tau}}. \quad (18)$$

Это уравнение — равенство двух разных функций от  $C_A$  — основа графического метода решения.

Левая часть: функция  $r_A$  — кинетическое уравнение реакции. По закону действующих масс  $r_A = kC_A^n$ , то есть функция, возрастающая с увеличением  $C_A$ . Ее легко изобразить графически: по оси абсцисс она исходит из 0, если необратимая реакция, или пересекает ее в точке  $C_{A, \text{равн}}$  для обратимых реакций.

Правая часть: зависимость скорости реакции от  $C_A$ , соответствующая уравнению материального баланса РИС-Н. Это прямая с отрицательным тангенсом угла наклона  $\text{tg } \alpha = -\frac{1}{\tau}$ , пересекающая ось абсцисс в точке  $C_{A,0}$ .

Уравнению (18) отвечают такие значения концентраций  $C_A$ , при которых значения функций, стоящих в правой и левой частях этого уравнения, равны. Иначе говоря, это точки или одна точка, где графики функций пересекаются.

Теперь, руководствуясь этим алгоритмом, решим пример 6.

1. Построим кинетическую кривую в координатах  $r_A = f(C_A)$ . Для этого зададим произвольные значения степени превращения  $x_A$  и вычислим рабочие концентрации и скорости по уравнениям:

$$C_A = C_{A,0}(1 - x_A),$$

$$r_A = 2 \cdot 10^{-2} C_{A,0}^{1.5} (1 - x_{A,0})^{1.5}.$$

Результаты вычислений сведем в таблицу:

$x_A$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$C_A$	10	8	6	4	2	0
$r_A$	0.63	0.45	0.29	0.16	0.06	0

Кинетическая кривая, соответствующая данным таблицы, изображена на рисунке 8.

2. Построим прямую, соответствующую уравнению материального баланса стационарного РИС-Н. Для этого из точки  $C_{A,0} = 10$  кмоль/м<sup>3</sup> с тангенсом угла наклона:

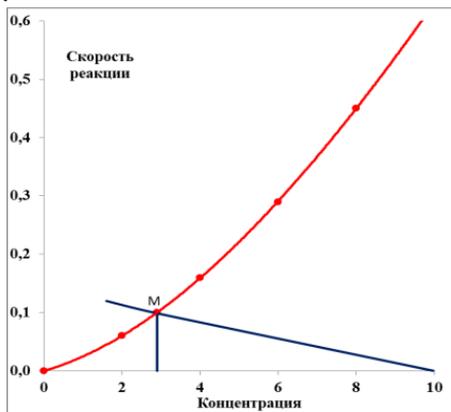
$$\text{tg } \alpha = -\frac{1}{\tau} = -\frac{v}{V_p} = -\frac{10 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}}{12 \text{ л}} = -0.014.$$

Строим прямую линию до пересечения с кинетической кривой (рис. 8).

3. Ордината точки М — точки пересечения кривой и прямой — будет конечной концентрацией  $C_A = 2.9$  кмоль/м<sup>3</sup>. Тогда искомая степень превращения:

$$x_A = \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0}} = \frac{10 - 2.9}{10} \cdot 100\% = 71\%.$$

**Ответ:** 71%.



**Рис. 8**

*Графический метод определения концентрации реагента на выходе из проточного реактора идеального смешения*

### Пример 7

**Описание процесса:** жидкофазную обратимую реакцию  $A + B \rightleftharpoons 2R$  проводят в проточном РИС.

#### Исходные данные:

- константы скоростей прямой и обратной реакций равны соответственно  $k_1 = 2.3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$ ;  $k_2 = 0.42 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$ ;
- объемная скорость подачи вещества А  $0.008 \text{ м}^3/\text{с}$ ;
- начальная концентрация вещества А в потоке  $0.12 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ ;
- скорость подачи вещества В составляет  $0.006 \text{ м}^3/\text{с}$ ;
- $C_{B,0(\text{пот})} = 0.15 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ ;
- продукт в исходном растворе отсутствует;
- плотность реакционной смеси постоянна.

**Определите:** объем реактора для достижения степени превращения по веществу В 30% при отдельной подаче исходных веществ.

#### Решение.

1. Определяем начальные концентрации реагентов в точке их смешения в реакторе с учетом их концентраций в исходных потоках и объемных расходов:

$$C_{A,0} = \frac{C_{A,0(\text{пот})} \cdot v_A}{v_A + v_B} = \frac{0.12 \cdot 0.008}{0.008 + 0.006} = 0.0686 \text{ кмоль}/\text{м}^3;$$

$$C_{B,0} = \frac{C_{B,0}(\text{пот}) \cdot v_B}{v_A + v_B} = \frac{0.15 \cdot 0.006}{0.008 + 0.006} = 0.0643 \text{ кмоль/м}^3.$$

2. Рассчитываем рабочие концентрации реагентов, которые в условиях РИС-Н равны их конечным концентрациям. При этом избыток/недостаток определяем на основе концентраций в точке смешения:

$$C_B = C_{B,0} - C_{B,0} \cdot x_B = 0.0643(1 - 0.3) = 0.0450 \text{ кмоль/м}^3;$$

$$C_A = C_{A,0} - C_{B,0} \cdot x_B = 0.0686 - 0.0643 \cdot 0.3 = 0.0493 \text{ кмоль/м}^3;$$

$$C_R = 2C_{B,0} \cdot x_B = 2 \cdot 0.0643 \cdot 0.3 = 0.0386 \text{ кмоль/м}^3.$$

3. Уравнение скорости обратимой реакции:

$$r_B = r_{\text{пр}} - r_{\text{обр}} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R^2.$$

$$r_B = 2.3 \cdot 10^{-2} \cdot 0.0493 \cdot 0.045 - 0.42 \cdot 10^{-2} \cdot 0.0386^2 = 5.1 \cdot 10^{-5} - 0.626 \cdot 10^{-5} = 4.474 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{с}.$$

4. По характеристическому уравнению РИС-Н рассчитываем время пребывания реагентов в реакторе:

$$\tau = \frac{C_{B,0} x_B}{r_B} = \frac{0.0643 \cdot 0.3}{4.474 \cdot 10^{-5}} = 431 \text{ с}.$$

5. Определяем объем реактора:

$$V_p = (v_A + v_B) \tau = 0.014 \cdot 431 = 6.1 \text{ м}^3.$$

Следует помнить, что при отдельной подаче веществ в формулу для расчета объема реактора подставляется суммарный расход реагентов А и В.

**Ответ:** 6.1 м<sup>3</sup>.

## Сравнение реакторов, работающих в разных режимах, при проведении простых реакций

Важнейшими показателями работы реактора, определяющими в конечном итоге экономичность всего процесса, являются:

- 1) размер реактора, от которого зависит его интенсивность ( $I = \Pi/V_p$ );
- 2) селективность протекающего процесса (для сложных реакций);
- 3) выход продукта.

Для простых реакций превращение идет в одном направлении (селективность равна 1), и с увеличением степени превращения растет выход продукта, поэтому из всех факторов имеет значение только размер реактора, необходимый для достижения заданной степени превращения.

РИС-П и РИВ имеют одинаковые характеристические уравнения (4) и (10):

$$\tau_{\text{РИС-П}}(x_A) = \tau_{\text{РИВ}}(x_A),$$

но для РИС-П  $\tau_{\Pi} = \tau + \tau_{\text{всп}}$ , а в РИВ нет вспомогательных операций ( $\tau_{\text{всп}} = 0$ ), поэтому производительность  $\Pi = \frac{B}{\tau_{\Pi}}$  и интенсивность

$I = \frac{\Pi}{V_{\text{P}}}$  выше для РИВ.

Вместе с этим следует иметь в виду, что окончательное решение о целесообразности применения периодического или непрерывного процесса можно вынести только на основании общей экономической оценки: сравнение расходов на эксплуатацию, амортизацию, электроэнергию, сырье и т. д.

Фактически существуют свои области применения для разных типов реакторов. Как правило, периодические процессы выгодны при относительно невысокой производственной мощности в тех случаях, когда получают дорогостоящие продукты, а крупнотоннажные химические процессы предпочитают проводить в непрерывно действующих реакторах

Реакторы периодического действия просты по конструкции, требуют мало вспомогательного оборудования, их можно приспособить к широкому диапазону условий реакций. В промышленности их обычно используют в малотоннажных производствах, где для достижения достаточной глубины превращения требуется сравнительно длительное время (производство реактивов, органических красителей, лекарственных препаратов).

Трубчатые реакторы широко применяются в химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности из-за простоты их конструкции и обслуживания, легкости регулирования и высокого выхода в расчете на единицу объема аппарата. Такие реакторы применяют для многих газовых, гетерогенных каталитических и некоторых жидкофазных реакций.

### Пример 8

**Описание процесса:** гомогенная жидкофазная реакция типа  $A+B \rightarrow R+S$  может протекать в условиях проточного реактора идеального смешения и в условиях реактора вытеснения.

#### Исходные данные:

- константа скорости реакции  $4.8 \cdot 10^{-2}$ ;
- начальные концентрации веществ  
 $C_{A,0} = C_{B,0} = 7 \cdot 10^{-2}$  кмоль/м<sup>3</sup>;
- концентрация вещества А на выходе из реактора равна  $1.4 \cdot 10^{-2}$  кмоль/м<sup>3</sup>;
- объем реактора  $V_{\text{P}} = 0.2$  м<sup>3</sup>.

**Определите:** производительность реактора РИС-Н и РИВ для указанных условий и проанализируйте полученные результаты.

**Решение. Часть 1. РИВ.**

1. Составим алгоритм решения задачи.

Рассчитаем степень превращения реагента А по данным из условия задачи:

$$x_A = \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0}} = \frac{0.07 - 0.014}{0.07} = 0.8.$$

Запишем кинетическое выражение для данной реакции второго порядка по закону действующих масс:  $r_A = kC_A C_B$ , где  $C_A$  и  $C_B$  — рабочие (текущие) концентрации А и В. Исходя из стехиометрического уравнения процесса и заданного в условии соотношения начальных концентраций реагентов, установим связь между начальной, конечной концентрациями и степенью превращения реагентов:

$$C_A = C_B = C_{A,0}(1 - x_A);$$

тогда итоговое кинетическое выражение будет иметь вид

$$r_A = kC_{A,0}^2(1 - x_A)^2.$$

2. По характеристическому уравнению рассчитаем время пребывания реагентов в РИВ:

$$\begin{aligned} \bar{\tau} &= C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A} = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{kC_{A,0}^2(1 - x_A)^2} = \frac{1}{kC_{A,0}} \cdot \frac{x_A}{1 - x_A} = \\ &= \frac{1}{0.48 \cdot 0.07} \cdot \frac{0.8}{0.2} \cdot \frac{1}{3600} = 0.33 \text{ ч.} \end{aligned}$$

3. Производительность по продукту для реакторов непрерывно-го действия выражается следующим образом:

$$\Pi = v C_R,$$

где  $v$  — объемный расход смеси ( $\frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$ );  $C_R$  — концентрация продукта ( $\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3}$ ).

Рассчитаем эти величины:

$$v = \frac{V_p}{\tau} = \frac{0.2 \text{ м}^3}{0.33 \text{ ч}} = 0.61 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}};$$

$$C_R = C_{A,0} \cdot x_A = 0.07 \cdot 0.8 = 0.056 \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3}$$

и найдем искомую производительность:

$$\Pi = v \cdot C_R = 0.61 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}} \cdot 0.056 \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3} = 33.9 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}.$$

## Часть 2. Решим пример 7 для РИС-Н.

1. Отличие в решении проявится в среднем времени пребывания реагентов в РИС-Н:

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{C_{A,0} \cdot x_A}{r_A} = \frac{C_{A,0} x_A}{k C_{A,0}^2 (1-x_A)^2} = \\ &= \frac{x_A}{k C_{A,0} (1-x_A)^2} = \frac{0.8}{0.048 \cdot 0.07 \cdot 0.2^2} \cdot \frac{1}{3600} = 1.65 \text{ ч.}\end{aligned}$$

2. Объемный расход смеси:

$$v = \frac{V_P}{\tau} = \frac{0.2}{1.65} = 0.12 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}.$$

3. Производительность РИС-Н по продукту:

$$\Pi = v C_R = 0.12 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}} \cdot 56 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} = 6.8 \frac{\text{моль}}{\text{ч}}.$$

**Ответ:**  $6.8 \frac{\text{моль}}{\text{ч}}$ .

**Вывод:** в случае проточных реакторов РИВ и РИС-Н, имеющих одинаковый объем, в которых протекает одна и та же реакция, производительность РИВ будет выше, чем РИС-Н.

Таким образом, при одинаковых условиях проведения одной и той же реакции для достижения равной глубины превращения среднее время пребывания реагентов в проточном РИС больше, чем в РИВ.

Данный факт можно объяснить характером распределения  $C_A$  по объему в указанных аппаратах (рис. 6). В РИС-Н концентрации во всех точках равны концентрации реагентов на выходе из реактора (резкое снижение  $C_A$  до конечной). В РИВ концентрации в двух соседних точках уже отличаются, так как  $C_A$  меняется постепенно от точки к точке и всегда выше, чем в РИС-Н. По закону действующих масс  $r_A = k C_A^a C_B^b C_C^c$ , поэтому в РИВ скорость реакции всегда выше, чем в РИС-Н (за исключением реакций нулевого порядка). При большей скорости реакции для достижения одинаковой глубины превращения требуется меньшее время пребывания реагентов в реакторе.

При сравнении эффективности работы реакторов нужно сравнить интенсивность их работы:  $I = \frac{\Pi}{V_P}$ , где  $\Pi$  — производительность работы реактора. Рассмотрим это при решении примера 9, в котором одинаковая реакция проводится до одной и той же степени превращения в реакторах разных типов.

## Пример 9

**Описание процесса:** жидкофазная обратимая реакция  $A + B \rightleftharpoons 2R$  может быть проведена как в проточном РИС, так и в реакторе РИВ.

**Исходные данные:** (см. пример 7).

**Определите:** объем реактора РИВ для достижения степени превращения по веществу В 30% при отдельной подаче исходных веществ. А также сравните полученные данные с данными примера 7 и проанализируйте их в отношении интенсивности работы реакторов.

**Решение.**

**Часть 1.** Расчет для РИС-Н приведен в примере 7.

**Часть 2.** Расчет для реактора идеального вытеснения (РИВ).

1. Поскольку в данном реакторе будет наблюдаться градиент всех параметров процесса по его длине; то скорость реакции будет меняться в соответствии с выражением:

$$r_B = k_1 \cdot C_A C_B - k_2 C_R^2 = k_1 C_{B,0}^2 (1 - x_B) \left( \frac{C_{A,0}}{C_{B,0}} - x_B \right) - k_2 C_{B,0}^2 x_B^2;$$

$$C_B = C_{B,0} (1 - x_B);$$

$$C_A = C_{A,0} - C_{B,0} x_B = C_{B,0} \left( \frac{C_{A,0}}{C_{B,0}} - x_B \right);$$

$$C_R = C_{B,0} x_B.$$

2. Характеристическое уравнение РИВ позволит рассчитать время

$$\bar{\tau} = \frac{V_p}{v} = C_{B,0} \int_0^{x_B} \frac{dx_B}{r_B} = \frac{1}{k_1 C_{B,0}} \int_0^{x_B} \frac{dx_B}{(1 - x_B) \left( \frac{C_{A,0}}{C_{B,0}} - x_B \right) - \frac{k_2}{k_1} x_B^2}.$$

3. После интегрирования последнего выражения получаем искомый объем:

$$V_p = 3.94 \text{ м}^3.$$

**Ответ:**  $V_p(\text{РИС-Н}) = 6.1 \text{ м}^3$ ;  $V_p(\text{РИВ}) = 3.94 \text{ м}^3$ .

**Вывод:** при проведении одной и той же реакции в проточных реакторах РИС и РИВ для достижения одинакового результата (одной и той же степени превращения) объем РИВ может быть значительно меньше, чем объем РИС-Н. В условиях примера 9 объем РИВ может быть в полтора раза меньше, чем объем РИС-Н.

Поэтому и интенсивности работы реакторов также будут разными, причем интенсивность выше в РИВ, что можно объяснить опять же большей скоростью протекающей в нем химической реакции.

## Каскад реакторов

В проточных аппаратах типа РИС-Н устанавливается низкая скорость реакции  $r_A$ , так как текущая концентрация  $C_A$  равна конечной (низкой) концентрации.

Чтобы использовать конструктивные преимущества РИС и в то же время поддерживать в системе более высокие концентрации реагентов, можно создать каскад РИС путем последовательного включения нескольких реакторов (рис. 9).

Каскад реакторов идеального смешения (далее К-РИС) представляет собой несколько последовательно соединенных проточных реакторов (секций) идеального смешения. Это может быть не только система из отдельных аппаратов, но и проточный реактор, разделенный внутри на секции, в каждой из которых осуществляется перемешивание.

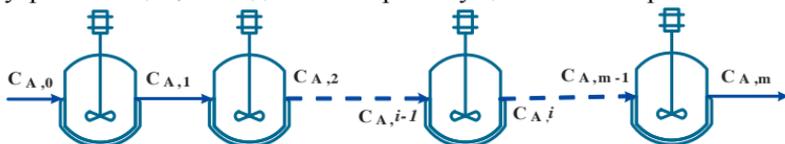


Рис. 9

### *Каскад реакторов идеального смешения*

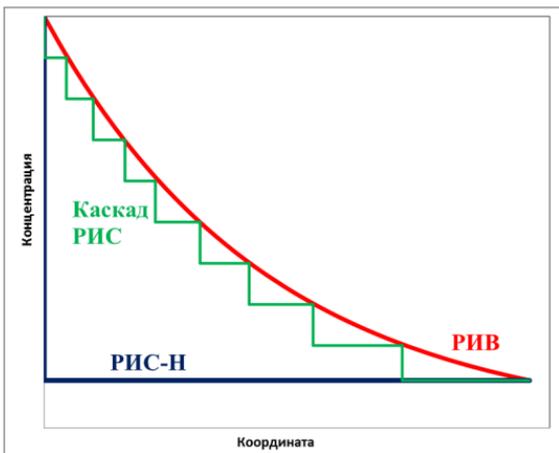
Здесь концентрация реагента  $C_A$  снижается до конечного значения  $C_{A,k}$  не сразу, а постепенно: от реактора к реактору (рис. 10). Видно, что рабочая концентрация  $C_A$  в каскаде в целом поддерживается выше, чем в единичном РИС, а при увеличении числа секций каскада  $m$  приближается к значению  $C_{A(РИВ)}$ .

Математическая модель К-РИС, работающего в изотермическом режиме, — это система уравнений материального баланса из  $m$  уравнений по числу секций каскада.

Расчет каскада состоит или в определении числа секций (ступеней) каскада  $m$  для достижения заданной  $x_A$ , или в определении состава смеси на выходе К-РИС.

Существуют аналитические и численные методы расчета К-РИС.

**Аналитический метод** применяют в тех случаях, когда уравнения материального баланса могут быть решены аналитически относительно  $C_A$ , например, когда кинетика реакции описывается уравнениями первого, реже — второго порядка.



**Рис. 10**

*Изменение концентрации реагента в единичном реакторе идеального смешения, реакторе идеального вытеснения и каскаде реакторов*

Рассмотрим расчет К-РИС, состоящего из  $m$  ступеней (секций) равного объема ( $V_1 = V_2 = \dots = V_m$ ) при проведении реакции первого порядка.

Уравнение материального баланса для первой секции:

$$\bar{\tau}_1 = C_{A,0} \frac{x_A}{r_A} = \frac{C_{A,0}}{r_A} \cdot \frac{C_{A,0} - C_{A,1}}{C_{A,0}} = \frac{C_{A,0} - C_{A,1}}{kC_{A,1}},$$

$C_{A,1} = \frac{C_{A,0}}{1 + k\bar{\tau}_1}$  — концентрация на выходе из первого реактора, она же

на входе во второй реактор.

$$\begin{aligned} \bar{\tau}_2 = C_{A,0} \frac{x_A}{r_A} &= C_{A,1} \cdot \frac{C_{A,1} - C_{A,2}}{r_A \cdot C_{A,1}} = \frac{C_{A,1} - C_{A,2}}{kC_{A,2}} \Rightarrow C_{A,2} = \\ &= \frac{C_{A,1}}{1 + k\bar{\tau}_2} = \frac{C_{A,0}}{(1 + k\bar{\tau}_1)(1 + k\bar{\tau}_2)} = \frac{C_{A,0}}{(1 + k\bar{\tau})^2}, \end{aligned}$$

так как при равенстве объемов секций:

$$\begin{aligned} \underline{V}_1 = \underline{V}_2 = \dots = \underline{V}_m; \\ \bar{\tau}_1 = \bar{\tau}_2 = \dots = \bar{\tau}_m. \end{aligned}$$

Продолжая аналогичные расчеты, для последней ступени:

$$C_{A,m} = \frac{C_{A,0}}{(1+k\bar{\tau})^m}, \quad (19)$$

где  $\bar{\tau}$  — время пребывания в одной секции каскада. Формула (17) позволяет рассчитывать концентрацию на выходе К-РИС, содержащего  $m$  ступеней, при проведении реакции первого порядка.

Для нахождения числа ступеней  $m$ :

$$x_A = \frac{C_{A,0} - C_{A,m}}{C_{A,0}};$$

$$\frac{C_{A,0}}{(1+k\bar{\tau})^m} = C_{A,0}(1-x_A); \quad (1+k\bar{\tau})^{-m} = (1-x_A);$$

$$-m \ln(1+k\bar{\tau}) = \ln(1-x_A);$$

$$m = -\frac{\ln(1-x_A)}{\ln(1+k\bar{\tau})}. \quad (20)$$

Формула (20) позволяет определять число ступеней каскада, необходимое для достижения заданной степени превращения при проведении в нем реакции первого порядка. Если в расчетах получается дробное число, то его округляют в большую сторону, чтобы

$$C_{A,m} \leq C_{A,K}.$$

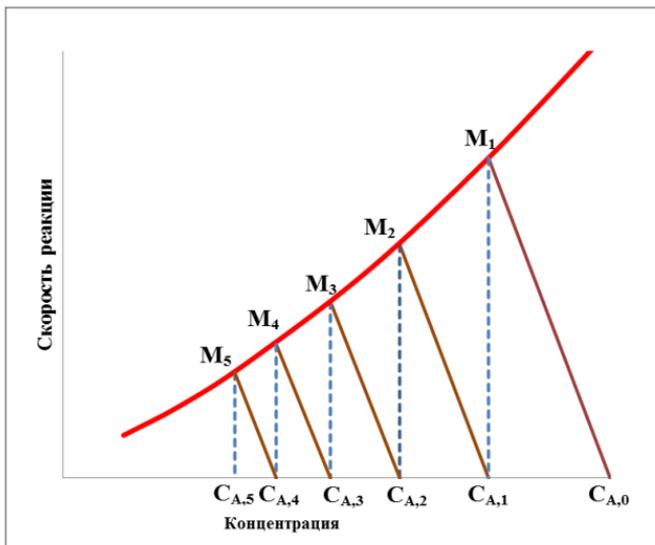
**Графический метод** расчета К-РИС принципиально такой же, как и графический метод определения концентрации  $C_A$  на выходе из РИС-Н.

Графически решаем уравнение для первой секции:

$r_{A,1} = \frac{C_{A,0}}{\tau} - \frac{C_{A,1}}{\tau}$ , построив кинетическую кривую  $r_A = kC_A^n$  и прямую с  $\text{tg}\alpha = -\frac{1}{\tau}$  из точки  $C_{A,0}$ . Точка М — точка их пересечения, абсцисса которой — точка  $C_{A,1}$  — это концентрация  $C_A$  на выходе из первой секции и на входе во вторую секцию. Далее графически решают

уравнение для второй секции  $r_{A,2} = \frac{C_{A,1}}{\tau} - \frac{C_{A,2}}{\tau}$ .

Построение повторяют  $m$  раз до тех пор пока абсцисса точки пересечения прямой  $y = \frac{C_{A,m-1}}{\tau} - \frac{1}{\tau}C_{A,m}$  и кривой  $r_A = f(C_A)$  не будет удовлетворять условию  $C_{A,m} \leq C_{A,0}(1-x_A)$ . На рисунке 11 показан пример для каскада из пяти ступеней.



**Рис. 11**

*Графический метод определения концентрации в каскаде реакторов идеального смешения*

### Пример 10

**Описание процесса:** гомогенный жидкофазный процесс, в основе которого лежит реакция первого порядка  $A \rightarrow B$ , проводится в трех видах реакторов: в одиночном реакторе идеального смешения, в каскаде, состоящем из двух ступеней, и в каскаде из четырех ступеней.

#### Исходные данные:

- начальная концентрация реагента А равна 0.25 моль/л;
- объемный расход составляет 10 л/ч;
- константа скорости реакции  $k = 0.5 \text{ ч}^{-1}$ ;
- объемы аппаратов равны:  $V_{\text{РИС-Н}} = V_{\text{К}(2)} = V_{\text{К}(4)} = 60 \text{ л}$ .

**Определите:** степень превращения  $x_A$  во всех указанных аппаратах.

**Решение.** Для всех трех случаев можно использовать уравнение каскада

$$\frac{C_{A,0}}{C_{A,m}} = (1 + k\bar{\tau})^m.$$

1. Для одиночного реактора идеального смешения:

$$m = 1: \frac{C_{A,0}}{C_{A,1}} = 1 + k\bar{\tau}.$$

Среднее время пребывания в аппарате составит:

$$\bar{\tau} = \frac{V_{\text{РИС-Н}}}{v} = \frac{60}{10} = 6 \text{ ч};$$

$$C_{A,1} = \frac{C_{A,0}}{1 + k\bar{\tau}} = \frac{0.25}{1 + 0.5 \cdot 6} = 0.0625 \text{ моль/л.}$$

Определяем степень превращения в РИС-Н:

$$x_A = \frac{C_{A,0} - C_{A,1}}{C_{A,0}} = \frac{0.2 - 0.0625}{0.2} = 0.75.$$

2. Для каскада из двух ступеней

$$\frac{C_{A,0}}{C_{A,2}} = (1 + k\bar{\tau}_{\text{ст}})^2.$$

В двухступенчатом каскаде объем каждой из ступеней равен 30 л, тогда среднее время пребывания в каждой ступени составит:

$$\bar{\tau}_{\text{ст}} = \frac{V_{\text{ст}}}{v} = \frac{30}{10} = 3 \text{ ч};$$

$$C_{A,2} = \frac{C_{A,0}}{(1 + k\bar{\tau}_{\text{ст}})^2} = \frac{0.25}{(1 + 0.5 \cdot 3)^2} = 0.04 \text{ моль/л.}$$

Степень превращения

$$x_A = \frac{C_{A,0} - C_{A,2}}{C_{A,0}} = \frac{0.2 - 0.04}{0.2} = 0.84.$$

3. В четырехступенчатом каскаде среднее время пребывания в каждой ступени:

$$\bar{\tau}_{\text{ст}} = \frac{V_{\text{ст}}}{v} = \frac{60}{4} / 10 = 1.5 \text{ ч};$$

$$C_{A,4} = \frac{C_{A,0}}{(1 + k\bar{\tau}_{\text{ст}})^4} = \frac{0.25}{(1 + 0.5 \cdot 1.5)^4} = 0.0267 \text{ моль/л.}$$

Степень превращения

$$x_A = \frac{C_{A,0} - C_{A,4}}{C_{A,0}} = \frac{0.25 - 0.0267}{0.25} = 0.89.$$

**Ответ:** степень превращения в одиночном реакторе идеального смешения равна 75%, в каскаде, состоящем из двух ступеней — 84% и в каскаде из четырех ступеней 89%.

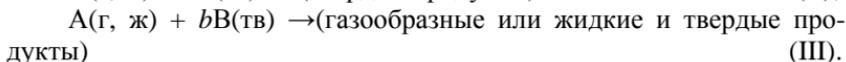
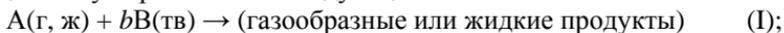
## Преимущества каскада РИС-Н

Меняя число реакторов в каскаде, можно влиять не только на степень превращения  $x_A$ , но и на селективность процесса и выход целевого продукта (для сложной реакции). При этом необходимо учитывать, что с уменьшением числа реакторов каскад будет давать эффект, близкий к эффекту в реакторе смешения, а с увеличением числа ступеней в системе характер связи между степенью превращения, селективностью и выходом целевого продукта становится таким, как и в реакторе вытеснения. В неизотермическом режиме важным преимуществом каскада реакторов идеального перемешивания по сравнению с одиночными реакторами идеального перемешивания и идеального вытеснения является возможность проведения в нем процесса, близкого к линии оптимальных температур.

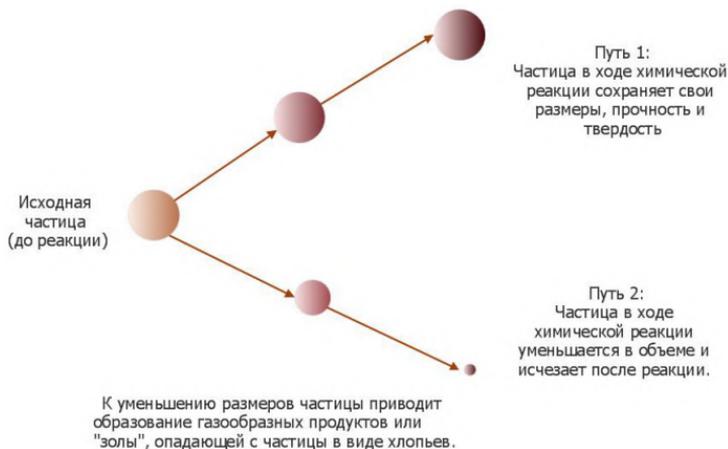
### 1.2. Гетерогенные процессы и реакторы

Гетерогенные химико-технологические процессы основаны на реакциях между реагентами, находящимися в разных фазах. Общее уравнение скорости гетерогенного процесса, кроме химической кинетики, должно отражать кинетику массопередачи, причем выражение скорости массопередачи зависит от фазового состава взаимодействующих веществ.

Гетерогенные процессы делят на процессы в системах «газ — жидкость», «газ (или жидкость) — твердое вещество» (без участия катализатора), «газ — твердый катализатор», «жидкость — жидкость» и т. д. В данном пособии рассмотрен класс гетерогенных процессов, в которых газ (**г**) или жидкость (**ж**) контактируют с твердым телом (**тв**) и взаимодействуют с ним, образуя целевой продукт (рис. 12). Такие реакции могут протекать по следующим схемам:



Твердые частицы практически не изменяют размеров в ходе реакции, если в них содержится большое количество примесей, остающихся в конце процесса в виде своеобразного зольного скелета или переходящих в твердые продукты (схемы II и III). Частицы уменьшают размеры при протекании реакций, в ходе которых они распадаются на мелкие твердые инертные остатки и целевые продукты, если чистый компонент В реагирует по схеме I.



**Рис. 12**

*Изменения частицы твердого вещества по мере ее взаимодействия с окружающим газом (жидкостью)*

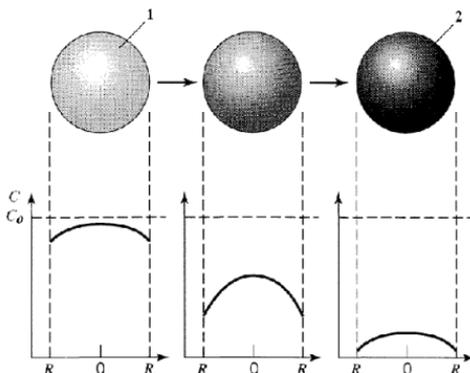
Процессы взаимодействия газов или жидкостей с твердыми телами весьма многочисленны и имеют большое промышленное значение, особенно процессы, при которых твердые частицы не изменяют размеров. Важнейшим из этих процессов является обжиг твердых материалов.

**Кинетические модели процессов взаимодействия газа с частицами сферической формы постоянных размеров**

Рассмотрим вывод уравнений для скорости химических реакций, протекающих в системе «газ (жидкость) — твердое тело», которыми в дальнейшем воспользуемся для расчета процессов. Каждое подобное уравнение является упрощенным математическим представлением предварительно выбранной мысленной модели явления.

Для некаталитических реакций твердых частиц, окруженных газом или жидкостью, ограничимся описанием двух простых идеализированных моделей — квазигомогенной и частицы с невзаимодействующим ядром.

Квазигомогенная модель основана на представлении о том, что внешний газ проникает внутрь частицы и взаимодействует с ее веществом во всем объеме и в течение всего времени пребывания частицы в зоне реакции. При этом скорость реакции одинакова на различных участках частицы. Таким образом, все вещество ее постепенно превращается в продукты реакции (рис. 13).



**Рис. 13**

*Согласно квазигомогенной модели, реакция протекает в течение всего времени взаимодействия во всем объеме твердой частицы:*

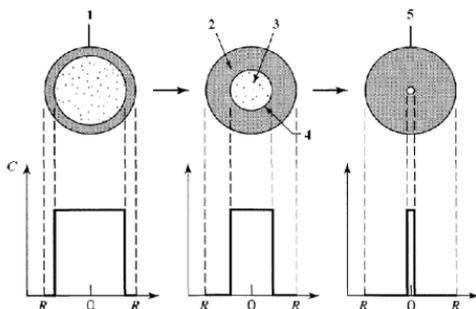
1 — низкая степень превращения твердого реагента; 2 — высокая степень превращения твердого реагента;  $C$  — концентрация твердого реагента в частице;  $R$  — радиус частицы.

Модель частицы с не взаимодействующим ядром (часто эту модель называют «моделью с фронтальным перемещением зоны реакции») предполагает, что химическая реакция в первую очередь протекает на внешней поверхности частицы. Зона реакции постепенно продвигается внутрь частицы с образованием твердых и газообразных продуктов реакции. В произвольный момент времени твердая частица представляет собой внутреннее ядро, окруженное внешней оболочкой. Ядро состоит из непрореагировавшего реагента. Окружающая его оболочка состоит из твердого продукта и инертных веществ, условно называемых «золой». Следовательно, в любой момент имеется не взаимодействующее ядро твердого материала, размер которого в ходе реакции постепенно уменьшается (рис. 14).

Рассматривая и анализируя поперечное сечение не полностью прореагировавшей твердой частицы, обычно можно видеть, что не вступивший в реакцию твердый материал окружен слоем «золы». Простое наблюдение за процессом горения угля, дров, брикетов, а также туго свернутого рулона бумаги дает представление о модели частицы с не взаимодействующим ядром.

Квазигомогенная модель иногда может лучше отражать конкретные явления, чем модель частицы с не взаимодействующим ядром,

например при очень медленных реакциях, в которых участвуют сильно пористые тела. Иллюстрацией такого процесса служит медленное отравление зерен катализатора.



**Рис. 14**

*Согласно модели частицы с не взаимодействующим ядром, реакция протекает на ее наружной поверхности и зона реакции фронтально продвигается внутрь частицы, оставляя за собой вещество частицы, полностью превращенное в продукты реакции:*

*1 — низкая степень превращения; 2 — зола; 3 — не взаимодействующее ядро частицы; 4 — зона реакции; 5 — высокая степень превращения;  $C$  — концентрация твердого реагента в частице;  $R$  — радиус частицы.*

Поскольку модель частицы с не взаимодействующим ядром в большинстве случаев достаточно хорошо описывает действительную картину явления, в дальнейшем при выводе кинетических уравнений будем исходить именно из этой модели.

### **Скорость процессов взаимодействия газа с частицами сферической формы и постоянных размеров**

Для количественной характеристики гетерогенного процесса в системе «газ — твердое вещество» допустимо расчленение его на отдельные последовательные стадии и анализ каждой из них.

**1.** Внешняя диффузия — диффузия газообразного реагента А из потока газа к поверхности твердой частицы.

**2.** Внутренняя диффузия — проникновение газообразного реагента через слой твердых продуктов реакции («золы») к ядру твердого реагента В.

**3.** Химическая реакция на поверхности непрореагировавшего ядра.

4. Внутренняя диффузия газообразных продуктов реакции через слой «золеы» обратно к поверхности частицы.

5. Внешняя диффузия газообразных продуктов через пограничный слой газа (газовую пленку) в основную массу газового потока.

В реальных условиях некоторые из указанных стадий обычно отсутствуют. Если, например, не образуется газообразных продуктов и если реакция необратима, то две последние стадии не сказываются непосредственно на протекании химического процесса.

Общее кинетическое уравнение процесса с участием газообразных и твердых реагентов для рассматриваемой модели частицы с взаимодействующим ядром можно получить, определяя среднюю скорость реакции  $r$  за время, необходимое для продвижения реакции до центра частицы:

$$r = KF\Delta C = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta'} + \frac{1}{k}} F\Delta C, \quad (21)$$

где  $K$  — коэффициент скорости гетерогенного процесса;  $\beta$  — коэффициент массоотдачи по газу из потока газа к поверхности твердой частицы ( $1/\beta$  — сопротивление пограничной газовой пленки);  $\beta'$  — коэффициент массоотдачи по газу через слой твердых продуктов реакции к поверхности ядра твердого реагента ( $1/\beta'$  — сопротивление слоя продуктов реакции);  $k$  — константа скорости поверхностной химической реакции;  $F$  — поверхность контакта фаз, через которую осуществляется массообмен;  $\Delta C$  — движущая сила процесса, в качестве которой используют разность между концентрациями газообразного реагента в газовом потоке и равновесной (если химическая реакция необратима, то концентрация газообразного реагента уменьшается до его полного расходования).

Математическое исследование структуры коэффициента скорости гетерогенного процесса (см. уравнение (20)) показывает, что  $K$  меньше самой малой из величин  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $k$ . Возможны случаи, когда две из этих величин велики, а третья мала, тогда коэффициент скорости гетерогенного процесса ею и ограничен, т. е.  $K < \min(\beta, \beta', k)$ . Эта малая величина характеризует скорость самой затрудненной медленной (лимитирующей) стадии и определяет скорость гетерогенного процесса в целом.

Исходя из модели частицы с непрореагировавшим ядром, рассмотрим три случая взаимодействия, когда процесс лимитируется внешней диффузией, внутренней диффузией либо скоростью химической реакции.

Задача состоит в том, чтобы установить влияние различных факторов на интенсивность процесса. В данном случае интенсивность процесса характеризуют временем  $\tau$ , в течение которого сферическая частица твердого реагента В первоначального радиуса  $R_0$  прореагирует настолько, что ее радиус станет равным  $R$ , или же прореагирует полностью, когда  $R = 0$ .

## Расчетные зависимости между временем протекания процесса и степенью превращения твердого реагента

Первый случай взаимодействия — процесс лимитируется внешней диффузией.

На рисунке 15а изображен профиль изменения концентрации газообразного реагента А, отвечающий протеканию процесса во внешнедиффузионной области. Так как в этом случае стадии, следующие за диффузией реагента А через пограничную газовую пленку, не оказывают сопротивления дальнейшему проникновению А через слой твердых продуктов реакции и взаимодействию с ядром реагента В, то можно принять, что концентрация реагента А на поверхности твердой частицы равна нулю и концентрационная движущая сила, равная  $C_A$ , неизменна в течение всего периода взаимодействия материала частицы с газом.

Скорость процесса  $r$ , равную в этом случае скорости конвективной диффузии, можно выразить уравнением

$$r = -\frac{1}{F} \frac{dn_A}{d\tau} = -\frac{1}{F} \frac{dn_B}{bd\tau} = \beta C_A,$$

где  $n_A$  и  $n_B$  — количества исходных реагентов А и В;  $b$  — количество молей твердого вещества, реагирующее с 1 молем газа.

Поскольку начальная межфазная поверхность  $F$  эквивалентна поверхности сферической частицы, то  $F = 4\pi R_0^2$  и

$$r = -\frac{1}{4\pi R_0^2} \frac{dn_B}{bd\tau} = \beta C_A, \quad (22)$$

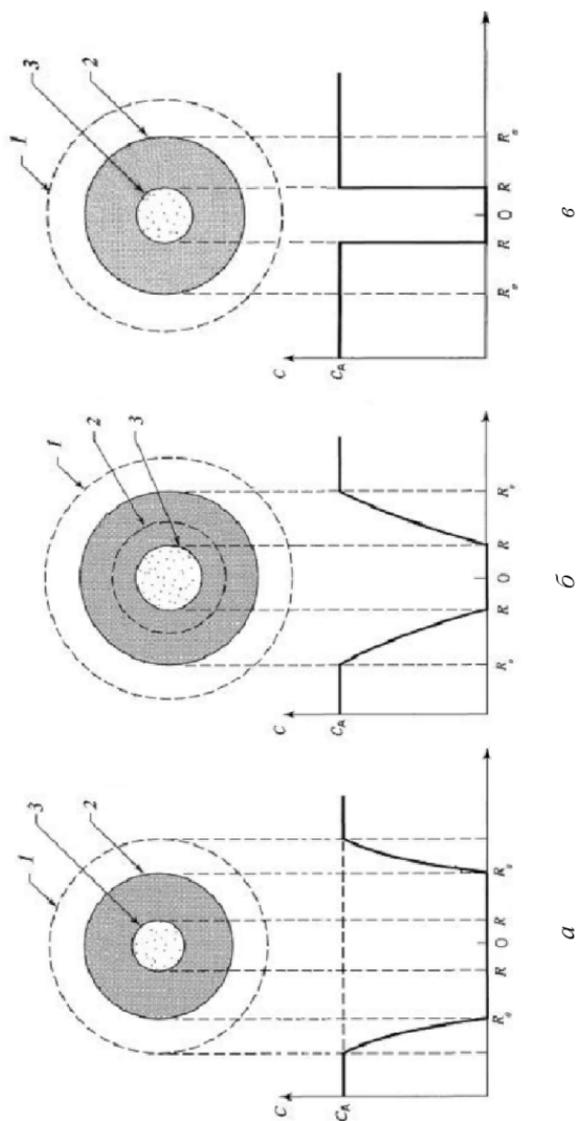
где  $n_B = \rho_B V$ ;  $\rho_B$  — плотность частицы;  $V$  — ее объем.

Количества прореагировавших реагентов А и В определяют из уравнений:

$$bdn_A = dn_B = \rho_B dV = \rho_B d(4/3\pi R^3) = 4\pi \rho_B R^2 dR. \quad (23)$$

Подставляя (23) в (22), имеем

$$d\tau = -\frac{\rho_B}{b\beta C_A R_0^2} R^2 dR.$$



**Рис. 15**

*Изменение концентрации газообразного реагента А в ходе реакции, лимитируемой:*

*а — внешней диффузией; б — внутренней диффузией; в — химической реакцией; 1 — пограничная газовая плёнка, окружающая частицу, с концентрацией реагента А ниже, чем в газовом потоке; 2 — слой твёрдых продуктов реакции (зола); 3 — уменьшающееся ядро непрореагировавшего реагента В;  $C_A$  — концентрация вещества А в окружающем газе;  $R$  — радиальная координата.*

Интегрируя это уравнение в пределах изменения  $\tau$  от 0 до  $\tau$  и  $R$  от  $R_0$  до  $R$ , получим

$$\tau = \frac{\rho_B R_0}{3b\beta C_A} \left[ 1 - \frac{R^3}{R_0^3} \right].$$

Отношение  $R^3/R_0^3$  можно заменить на отношение объема ядра к объему всей твердой частицы ( $\frac{V_{B,R}}{V_{B,R_0}} = \frac{R^3}{R_0^3}$ ) и, умножив числитель и знаменатель на  $\rho_B$ , получаем

$$\frac{R^3}{R_0^3} = \frac{V_{B,R}}{V_{B,R_0}} = \frac{V_{B,R} \cdot \rho_B}{V_{B,R_0} \cdot \rho_B} = \frac{n_B}{n_{B_0}} = 1 - x_B, \quad (24)$$

где  $x_B$  — степень превращения твердого реагента В.

С учетом (24)

$$\tau = \frac{\rho_B R_0}{3b\beta C_A} x_B. \quad (25)$$

При  $x_B = 1$  (весь реагент В прореагировал) уравнение (25) позволит определить время полного превращения твердой частицы  $\tau_n$ :

$$\tau_n = \frac{\rho_B R_0}{3b\beta C_A}. \quad (26)$$

Следовательно, для внешнедиффузионной области протекания гетерогенного процесса зависимость между  $\tau$  и  $x_B$  имеет линейный характер:

$$\tau = \tau_n x_B. \quad (27)$$

При проведении гетерогенной реакции в промышленном реакторе можно условно рассматривать каждую твердую частицу как самостоятельный микрореактор. Для увеличения производительности реактора нужно стремиться к уменьшению времени полного превращения твердой частицы  $\tau_n$ . При протекании процесса во внешнедиффузионной области это возможно за счет уменьшения размера твердых частиц (поскольку  $R_0$  входит в числитель правой части уравнения (26) и с уменьшением его значения снижается и  $\tau_n$ ) и увеличения концентрации газообразного реагента  $C_A$ , а также за счет увеличения коэффициента массоотдачи по газу  $\beta$ . Последнее возможно при увеличении скорости газового потока и его турбулизации (интенсивное перемешивание частиц твердой фазы достигается применением аппаратов с псевдооживленным слоем твердой фазы).

Второй случай взаимодействия — процесс лимитируется внутренней диффузией. В этом случае концентрация газообразного реа-

гента меняется от  $C_A$  до нуля на пространстве от внешней оболочки частицы до ядра (рис. 15б).

Скорость диффузии реагента А через слой продуктов реакции в соответствии с законом Фика выражается уравнением

$$r = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dn_A}{d\tau} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dn_B}{bd\tau} = D \frac{dC_A}{dR}, \quad (28)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии реагента А через слой твердых продуктов реакции.

Решение уравнения (28) приводит к выражению

$$\tau = \frac{\rho_B R_0^2}{6bDC_A} \left[ 1 - 3 \left( \frac{R}{R_0} \right)^2 + 2 \left( \frac{R}{R_0} \right)^3 \right]. \quad (29)$$

Уравнение (21) позволяет определить время, за которое радиус частицы изменится от  $R_0$  до  $R$ , в случае протекания процесса обжига во внутренидиффузионной области.

С учетом соотношения (24):

$$\tau = \frac{\rho_B R_0^2}{6bDC_A} \left[ 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B) \right]. \quad (30)$$

При  $x_B = 1$  уравнение (30) позволит рассчитать время полного превращения твердой частицы  $\tau_n$ :

$$\tau_n = \frac{\rho_B R_0^2}{6bDC_A}. \quad (31)$$

Итак, для внутренидиффузионной области процесса обжига

$$\tau = \tau_n \left[ 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B) \right]. \quad (32)$$

Из уравнений (29) и (31) следует, что интенсивность процесса, протекающего во внутренидиффузионной области, сильно зависит от степени измельчения, поскольку радиус частицы входит в числитель во второй степени. Для интенсификации процесса необходимо также создавать условия, ускоряющие диффузию газа через слой твердых продуктов реакции (в частности, повышать пористость этого слоя), и увеличить концентрацию реагента А в газовой фазе ( $C_A$ ).

Третий случай взаимодействия — процесс лимитируется химической реакцией (протекает в кинетической области). Так как скорости процессов внешней и внутренней диффузии велики и не лимитируют общий процесс, то концентрация реагента А по толщине пограничного слоя газа и по толщине слоя твердых продуктов реакции практически не изменяется и может быть принята постоянной, равной  $C_A$ . В зоне реакции (у поверхности ядра частицы) она скачкообразно

снижается до нуля (рис. 15в). Общая скорость процесса целиком определяется скоростью химической реакции.

Для поверхностной химической реакции первого порядка для кинетической области гетерогенного взаимодействия:

$$r = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dn_A}{d\tau} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dn_B}{bd\tau} = kC_A; \quad (33)$$

$$\tau = \frac{\rho_B R_0}{bkC_A} \left[ 1 - \frac{R}{R_0} \right] = \tau_n \left[ 1 - (1 - x_B)^{1/3} \right]; \quad (34)$$

$$\tau_n = \frac{\rho_B R_0}{bkC_A}. \quad (35)$$

Величина  $\tau_n$  в значительной степени определяет производительность и интенсивность реактора для проведения процесса. В этом случае она зависит как от величин  $R_0$  и  $C_A$ , входящих также в уравнения (26) и (31) для определения времени полного превращения твердых частиц при протекании процесса в диффузионных областях, так и от константы скорости поверхностной химической реакции  $k$ . Увеличение  $k$  приведет к резкому росту интенсивности процесса, протекающего в кинетической области. Так как  $k$  зависит в основном от температуры, то наиболее целесообразным способом управления процессом обжига, лимитируемым химической реакцией, является изменение температуры.

#### Замечание

Уравнения (25), (30) и (34), связывающие время и степень превращения твердого вещества в рамках модели частицы с невзаимодействующим ядром, были получены для сферических частиц. Подобные уравнения можно получить для частиц другой формы. Так, для частиц в форме цилиндра степень превращения:

$$x_B = 1 - \left( \frac{R}{R_0} \right)^2.$$

Тогда время превращения, например в случае протекания процесса в кинетической области:

$$\tau = \frac{\rho_B R_0}{bkC_A} \cdot \left( 1 - (1 - x_B)^{1/2} \right).$$

Для частиц в форме плоских таблеток степень превращения

$$x_B = 1 - \frac{l}{l'},$$

где  $l$  — половина толщины, а время превращения для кинетической области:  $\tau = \frac{\rho_B l}{bkC_A} x_B$ .

Аналогично можно получить соответствующие функциональные зависимости  $\tau = f(x_B)$  для диффузионных областей протекания процесса.

### **Скорость гетерогенных процессов при уменьшении размеров сферических частиц**

Гетерогенный процесс может протекать без образования слоя «зола», например в случае горения чистого углерода. При этом реагирующая частица постепенно уменьшается в объеме и, наконец, исчезает. В таком случае можно выделить три этапа взаимодействия:

- 1) диффузия реагента А из потока газа через газовую пленку к поверхности твердого реагента В;
- 2) химическая реакция между А и В;
- 3) диффузия продуктов реакции от поверхности частицы через пленку газа обратно в поток газа.

Следует обратить внимание, что слой «зола» отсутствует и никакого сопротивления протеканию процесса не оказывает. Как и в случае частиц постоянного размера, в данной ситуации надо исходить из того, что уравнение для общей скорости гетерогенного процесса определяется тем или иным лимитирующим фактором. Если процесс лимитируется необратимой химической реакцией, то уравнения (34)–(35) справедливы как для частицы постоянного, так и переменного размера.

Если процесс лимитируется внешней диффузией через газовую пленку, то описать его сложнее, так как сопротивление пленки газа на поверхности частицы зависит от скоростей газового потока и частицы, свойств газа и размера частицы, поэтому взаимосвязь этих величин определяется экспериментально и выражается в виде полуэмпирических уравнений.

#### **Пример 11**

**Описание процесса:** частицы графита сгорают в токе кислорода.

**Исходные данные:**

- концентрация кислорода в потоке 8%;
- радиус частиц 3 мм;
- плотность графита 2.2 г/см<sup>3</sup>;
- температура процесса 900°С;
- константа скорости реакции горения 20 см/с.

**Определите:** время, необходимое для полного сжигания графита.

**Решение.** Для высоких скоростей газа можно считать, что внешняя диффузия кислорода к поверхности графита не вносит вклад

в общем сопротивлении процесса. А поскольку частицы графита полностью сгорают, то скорость рассматриваемого гетерогенного процесса определяется скоростью химической реакции. Поэтому время полного превращения будем рассчитывать по уравнению (35):

$$\tau_n = \frac{\rho_B R_0}{bkC_A}$$

$$\rho_B = \frac{2,2 \text{ г / см}^3}{12 \text{ г / моль}} = 0,183 \text{ моль / см}^3 \text{ — плотность графита;}$$

$$C_A = \frac{0,08 \text{ моль}}{22400 \text{ см}^3} \cdot \frac{273}{1173} = 8,31 \cdot 10^{-7} \text{ моль / см}^3 \text{ — концентрация}$$

кислорода в газовом потоке;

$b = 1$  — стехиометрический коэффициент углерода в реакции  

$$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$$

Подстановка величин в формулу приводит к результату:

$$\tau_n = \frac{0,183 \text{ моль / см}^3 \cdot 0,003 \text{ м}}{1 \cdot 0,2 \text{ м / с} \cdot 8,31 \cdot 10^{-7} \text{ моль / см}^3} = 3300 \text{ с} = 55 \text{ мин.}$$

**Ответ:** 55 мин.

Уравнения (25), (30) и (34) соответствуют таким условиям проведения гетерогенных процессов в системах «газ — твердое тело», когда одно из выделенных сопротивлений лимитирует скорость превращения. Однако по мере возрастания степени превращения исходного вещества в зерне соотношение этих сопротивлений изменяется. Например, для частиц постоянного размера:

- сопротивление газовой пленки остается неизменным;
- сопротивление химической реакции увеличивается по мере уменьшения поверхности непрореагировавшего ядра;
- сопротивление внутренней диффузии в начальный момент времени отсутствует (так как нет «зола»), но по мере протекания процесса (и увеличения слоя «зола») становится все более значительным.

Поскольку в нашем случае все процессы протекают последовательно и линейно зависят от концентрации, то, объединяя уравнения (22), (28), (33) с движущими силами соответствующих процессов и исключая промежуточные концентрации, можно показать, что время, необходимое для достижения той или иной степени превращения, является суммой времен каждого из сопротивлений (внешнедиффузионного  $\tau_{\text{вн.д. отдельно}}$ , внутридиффузионного  $\tau_{\text{внутр.д. отдельно}}$ , реакции  $\tau_{\text{хим. реакции отдельно}}$ ):

$$\tau = \tau_{\text{вн.д. отдельно}} + \tau_{\text{внутр.д. отдельно}} + \tau_{\text{хим. реакции отдельно}}$$

или для полного времени превращения:

$$\tau_{\text{п}} = \tau_{\text{п вн.д. отдельно}} + \tau_{\text{п внутр.д. отдельно}} + \tau_{\text{п хим. реакции отдельно}}$$

Зависимость, описывающая ход превращения, когда все три сопротивления соизмеримы, имеет вид

$$\tau = \frac{\rho_B R_0}{b C_A} \left\{ \frac{x_B}{3\beta} + \frac{R_0}{6D} \left[ 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B) \right] + \frac{1}{k} \left[ 1 - (1 - x_B)^{1/3} \right] \right\}. \quad (36)$$

### Способы определения лимитирующей стадии

Лимитирующую стадию можно определить экспериментально разными способами.

**А. Способы, основанные на изучении влияния параметров гетерогенного процесса на его скорость.** Для этого находят и анализируют зависимость  $x_B$  (или  $u$ ) от времени контакта, размеров частиц, линейной скорости газового потока или температуры.

Для частиц различных размеров можно установить лимитирующую стадию процесса, используя уравнения (26), (31) и (35). Эти зависимости показывают, что для достижения одинаковой степени превращения при использовании двух видов зерен, отличающихся размерами ( $R_1$  и  $R_2$ ), необходимы различные отрезки времени ( $\tau_1$  и  $\tau_2$ ).

Полученные отношения  $\tau_2/\tau_1$  характеризуют соответствующие лимитирующие стадии:

внешнюю диффузию

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{\tau_{n2}}{\tau_{n1}} \approx \left( \frac{R_2}{R_1} \right)^{1.2+2}; \quad (37)$$

внутреннюю диффузию

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{\tau_{n2}}{\tau_{n1}} \approx \left( \frac{R_2}{R_1} \right)^2; \quad (38)$$

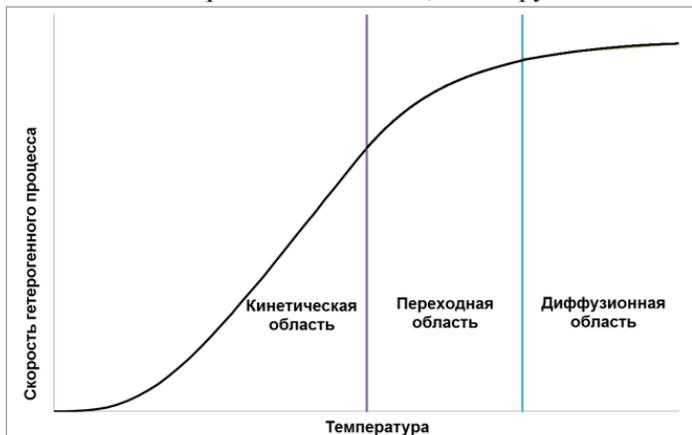
химическую реакцию первого порядка

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{\tau_{n2}}{\tau_{n1}} \approx \frac{R_2}{R_1}. \quad (39)$$

Химическая реакция значительно чувствительнее к изменению температуры, чем остальные чисто физические факторы. Таким образом, проводя процесс при разных температурах, можно быстро установить, что лимитирует его скорость: химическая реакция или сопротивление слоя «золы» и пленки газа.

На рисунке 16 графически представлена зависимость общей скорости процесса от температуры. На кривой можно выделить три характерных участка. Участок сильной зависимости от температуры, характер которой приближается к экспоненциальной. Очевидно, что в этом температурном интервале процесс лимитируется химической реакцией (кинетическая область). Переходный участок между кине-

тической и диффузионной областями характеризуется соизмеримым сопротивлением со стороны всех стадий (лимитирующей стадии нет).



**Рис. 16**

*Зависимость скорости гетерогенного процесса  $r$  от температуры  $T$*

**Б. Способы, основанные на сравнении экспериментальных и теоретических зависимостей  $x_B$  от времени контакта  $\tau$ .**

Сравнение кривых  $x_B = f\left(\frac{\tau}{\tau_n}\right)$ , построенных по опытным дан-

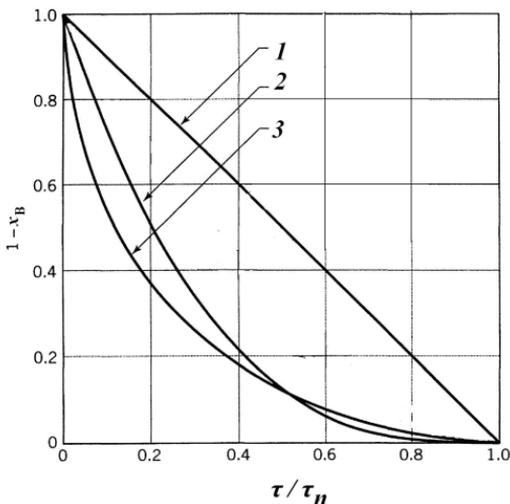
ным с теоретическими кривыми, представленными на рисунке 17 и отвечающими уравнениям (27), (32) и (34), позволяет определить лимитирующую область рассматриваемого процесса. К сожалению, разница в положениях линий, отвечающих внутреннедиффузионной области и кинетической области, мала и лежит в пределах ошибки эксперимента.

Еще один подход к обработке экспериментальных данных и сравнении их с теоретическими зависимостями состоит в том, что на основе опытно полученных степеней превращения  $x_B$  в разные моменты времени  $\tau$  рассчитывают время полного превращения твердой частицы по следующим уравнениям:

$$\tau_n = \tau / x_B \text{ (если лимитирует внешняя диффузия);}$$

$$\tau_n = \frac{\tau}{1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)} \text{ (если лимитирует внутренняя диффузия);}$$

$$\tau_n = \frac{\tau}{1 - (1 - x_B)^{1/3}} \text{ (если лимитирует химическая реакция).}$$



**Рис. 17**

*Зависимость степени превращения  $x_B$  от относительного времени пребывания твердой частицы в реакторе  $\tau/\tau_n$  при лимитировании процесса:*

1 — внешней диффузией; 2 — поверхностной химической реакцией; 3 — внутренней диффузией.

По своему физическому смыслу для данных условий проведения гетерогенного процесса  $\tau_n$  — это константа. Она не зависит от времени пребывания частиц в реакторе, и ее расчет при разных степенях превращения и временах приведет к постоянной величине. Применению последнего приема посвящен пример 12.

### Пример 12

**Описание процесса:** сферические частицы вещества В изотермически обжигаются в печи газом постоянного состава, при этом протекает химическая реакция типа:  $A(г) + B(тв) = P(г) + S(тв)$ .

#### Исходные данные:

- концентрация газа  $C_A = 0.01$  кмоль/м<sup>3</sup>;
- плотность твердого вещества  $\rho_B = 20$  кмоль/м<sup>3</sup>;
- диаметр частиц 1 мм;
- за 2 с частицы реагируют на 30%, а за 5 с — на 75%.

**Определите:** лимитирующую стадию гетерогенного процесса, если он подчиняется модели с фронтальным перемещением зоны реакции.

**Решение.** Как было сказано выше, по своему физическому смыслу полное время превращения  $\tau_n$  в модели с фронтальным перемещением зоны реакции является константой, не зависящей от времени пребывания частиц в реакторе. Поэтому если лимитирующая стадия существует, то подстановка экспериментальных данных в одно из уравнений (26), (31), (35) покажет, что  $\tau_n$  останется постоянным при любых  $x$ .

1. Подставляем  $x = 0.3$  и  $0.75$  в уравнение (35), делая предположение, что процесс обжига лимитирует химическая реакция:

$$\tau_n(x = 0.3) = \frac{2 \text{ с}}{1 - (1 - 0.3)^{1/3}} = 17.9 \text{ с};$$

$$\tau_n(x = 0.75) = \frac{5 \text{ с}}{1 - (1 - 0.75)^{1/3}} = 13.5 \text{ с}.$$

2. Подставляем  $x = 0.3$  и  $0.75$  в уравнение (31), предполагая, что процесс лимитирует внутренняя диффузия:

$$\tau_n(x = 0.3) = 56.9 \text{ с};$$

$$\tau_n(x = 0.75) = 16.1 \text{ с}.$$

3. Подставляем  $x = 0.3$  и  $0.75$  в уравнение (26), предполагая, что процесс лимитирует внешняя диффузия:

$$\tau_n(x = 0.3) = 6.7 \text{ с};$$

$$\tau_n(x = 0.75) = 6.7 \text{ с}.$$

4. По постоянству времени полного превращения делаем вывод, что гетерогенный процесс лимитируется внешней диффузией.

**Ответ:** внешняя диффузия.

**Расчеты аппаратов для проведения гетерогенных процессов в системах «газ (или жидкость) — твердое тело» без участия катализатора**

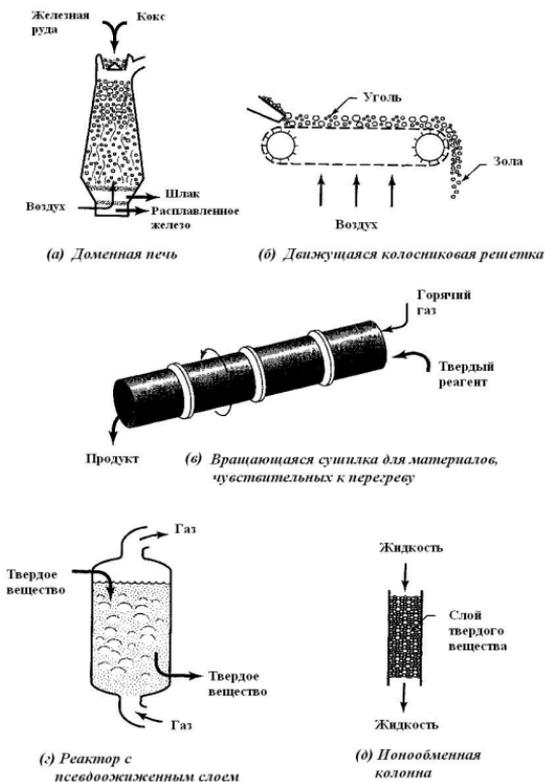
Виды контактирования реакционных систем «газ — твердое тело» представлены в таблице 2.

При расчете аппаратов для проведения таких гетерогенных процессов необходимо учитывать три фактора:

- кинетику химической реакции, протекающей на поверхности одиночной частицы;
- распределение частиц по размерам в исследуемом слое материала;
- гидродинамический режим движения фаз в реакторе.

В данном разделе мы рассмотрим ряд идеальных систем, для которых указанные факторы известны. На рисунке 18 показаны основные типы аппаратов для проведения гетерогенных процессов в системах

«газ (или жидкость) — твердое тело». Для упрощения расчетов прием также, что состав газа одинаков по всему объему реактора.



**Рис. 18**

*Различные типы аппаратов для проведения гетерогенных процессов в системах «газ (или жидкость) — твердое тело»:*

*а* — противоточный аппарат, работающий в режиме идеального вытеснения; *б* — аппарат с перекрестным током, работающий в режиме идеального вытеснения; *в* — аппарат с параллельным током, работающий в режиме идеального вытеснения; *г* — смешанный процесс (газ в режиме, промежуточном между идеальным смешением и идеальным вытеснением, твердая фаза в режиме идеального смешения); *д* — полупериодический процесс (жидкость в режиме, близком к идеальному вытеснению).

Таблица 2

Виды контактирования реакционных систем «газ — твердое тело»

	Область применения		Характеристики частиц	Теплоперенос	Конверсия
	каталитические реакции	некаталитические реакции			
Неподвижный слой	Только при малоактивных и недеактивирующихся катализаторах	Непригоден для непрерывных процессов. В реакторах периодического действия продукт однороден	Весьма крупные и одинаковые. При неудовлетворительном контроле температуры они могут спекаться и закупоривать реактор	Обмен неинтенсивен, поэтому требуются большие поверхности. Часто это является лимитирующим фактором при укрупнении агрегатов	При поршневом течении газа и надлежащем температурном контроле (что затруднительно) близка к 100% от теоретически возможной
Движущийся слой	При крупном гранулированном легко дезактивирующемся катализаторе на крупномасштабных установках	При совершенно одинаковом по размеру исходном материале с незначительным содержанием фракций применим на крупномасштабных установках	Весьма крупные и одинаковые; максимальный размер определяется скоростью газа или пневмотранспорта в циркуляционной системе, минимальный — наибольшей скоростью псевдоожижения в реакторе	Обмен неинтенсивен, но благодаря высокой теплоемкости твердых частиц перенос тепла циркулирующими частицами может быть велик	Управляема и близка к идеальному смешению; в протиточке и однонаправленном токе возможно достижение теоретической величины

	Область применения		Характеристики частиц	Теплоперенос	Конверсия
	каталитические реакции	некаталитические реакции			
<b>Псевдоожиженный слой</b>	При мелком гранулированном или пылевидном некрошаемся быстро дезактивирующемся катализаторе; надежное регулирование температуры позволяет вести процесс в крупном масштабе	На материале, представляющем собой широкую фракцию с большим содержанием мелочи. Осуществимы крупномасштабные процессы в изотермических условиях. Особенно хороши для периодических реакторов, поскольку обеспечивают однородный продукт	Широкое распределение по размерам и наличие мелких фракций. При большой высоте слоя гидравлическое сопротивление велико. Характерны эрозия сосудов и трубопроводов, истирание частиц и их унос	Характерен интенсивный теплообмен и большой перенос тепла циркулирующими частицами, вследствие чего вопросы теплообмена почти никогда не лимитируют масштаб установок	Для непрерывных процессов обратное перемешивание частиц и плохое контактирование с газом приводит к худшим характеристикам, чем у реакторов других типов. Секционирование позволяет обеспечить высокую конверсию
<b>Пневмотранспорт</b>	Только для быстро протекающих реакций	Только для быстро протекающих реакций	То же. Максимальный размер определяется минимальной скоростью пневмотранспорта	Промежуточный между двумя предыдущими случаями	Движение газа и частиц близко к одноплавленному поршневому режиму; достижимы высокие степени превращения

## **Твердая фаза движется в режиме идеального вытеснения**

Способы движения твердых и газообразных фаз могут быть следующими:

- протокоток (доменный процесс, обжиг в производстве цемента);
- протокоток (сушка полимерных материалов);
- перекрестный ток (топки с колосниковыми решетками);
- комбинация способов (реакторы с движущимся слоем катализатора).

При режиме идеального вытеснения степень превращения реагентов изменяется по мере их прохождения через реактор. Как правило, такие процессы неизотермичны.

***Частицы твердой фазы в реакторе идеального вытеснения имеют равные размеры***

В данном случае время процесса, необходимое для достижения заданной степени превращения твердого вещества, определяется непосредственно из уравнений (27), (32), (34), полученных для таких вариантов проведения процесса, когда он лимитируется или внешней диффузией, или внутренней диффузией, или химической реакцией.

***Частицы твердой фазы в РИВ имеют разные, но постоянные в ходе реакции размеры***

Распределение частиц по размерам считают дискретным, так как эта форма представления соответствует экспериментально найденному распределению по результатам ситового анализа.

Введем обозначения:

$F$  — массовая скорость загрузки твердой фазы;

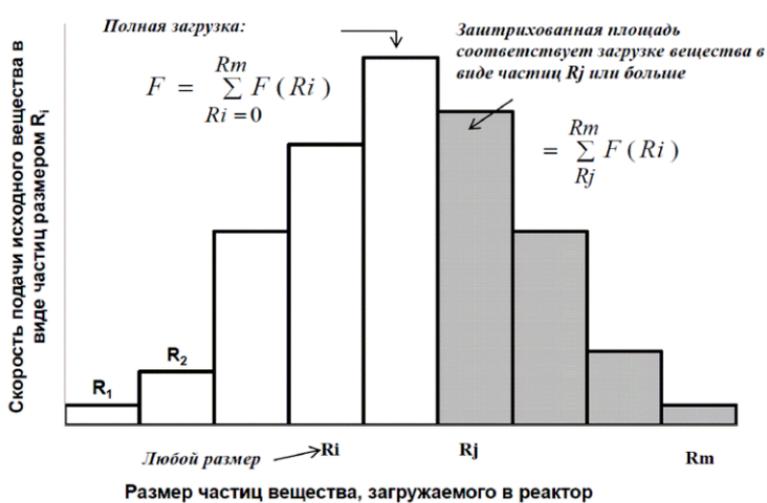
$F(R_i)$  — количество подаваемого в реактор в единицу времени твердого материала, содержащего частицы размером  $R_i$ ;

$R_m$  — максимальный размер частиц, поступающих в реактор.

Тогда для потока твердой фазы, состоящего из частиц, размеры которых не изменяются в ходе реакции, получаем следующий вид дискретного распределения:

$$F = \sum_{R_i=0}^{R_i=R_m} F(R_i). \quad (40)$$

Он показан на рисунке 19.



**Рис. 19**

*Распределение частиц по размерам в исходном твердом веществе.*

$F(R_i)$  — скорость подачи исходного вещества в виде частиц размером  $R_i$ ,  $R$  — размер частиц загружаемого вещества

В РИВ каждая частица твердого вещества находится в течение времени  $\tau$ . Степень превращения  $x(R_i)$  для частиц любого размера  $R_i$  определяют из этого времени  $\tau$  и кинетического выражения для лимитирующей стадии процесса. Поэтому средняя степень превращения  $\bar{x}$  для твердого вещества, выходящего из реактора, будет представлять собой сумму степеней превращения  $n$  частиц разных размеров:

$$\left( \begin{array}{l} \text{средняя доля} \\ \text{непревращенного} \\ \text{вещества В} \end{array} \right) = \sum_n \left( \begin{array}{l} \text{доля непревращенного} \\ \text{вещества В} \\ \text{в частицах размером } R_i \end{array} \right) \times$$

$$\left( \begin{array}{l} \text{доля загруженного} \\ \text{твердого вещества В,} \\ \text{состоящая из частиц размером } R_i \end{array} \right)$$

или

$$1 - \bar{x} = \sum_{R_i=0}^{R_i=R_m} (1 - x(R_i)) \cdot \frac{F(R_i)}{F}, 0 \leq x \leq 1. \quad (41)$$

По определению понятия «идеальное вытеснение» время пребывания  $\tau$  в РИВ одинаково для всех частиц. Однако очевидно, что час-

тицы меньших размеров реагируют с газом быстрее, чем крупные частицы. Поэтому некоторые частицы успевают полностью прореагировать за время меньшее, чем  $\tau$ , и степень превращения  $x$  составит величину, большую единицы, что не имеет физического смысла. Поэтому при подобной форме записи нельзя допускать значений  $x > 1$ . Если записать указанную формулу (41) в виде (42), то такого ограничения можно придерживаться не строго, так как частицы размером меньше, чем  $R(\tau = \tau_n)$ , прореагируют полностью и не внесут вклад в величину  $(1 - \bar{x})$ .

$$1 - \bar{x} = \sum_{R(\tau=\tau_n)}^{R_m} (1 - x(R_i)) \cdot \frac{F(R_i)}{F}, \quad (42)$$

где  $R(\tau = \tau_n)$  — радиус наибольшей частицы, полностью превращенной в реакторе за время  $\tau$ .

Величины  $(1 - \bar{x}(R_i))$  определяют из кинетических уравнений в зависимости от лимитирующей стадии гетерогенного процесса и рассчитывают среднюю степень превращения твердого вещества.

### Пример 13

**Описание процесса:** смесь твердых частиц реагирует с газом в реакторе с движущимся слоем по принципу перекрестного тока.

#### Исходные данные:

- состав исходной смеси: 30% частиц радиусом 50 мк, 40% частиц радиусом 100 мк, 30% частиц радиусом 200 мк;
- время полного превращения частиц составляет 300, 600 и 1200 с соответственно;
- время пребывания смеси твердых частиц в реакторе 480 с.

**Определите:** степень превращения твердого вещества.

#### Решение.

1. По условию задачи можно считать, что смесь твердых частиц движется в режиме идеального вытеснения.

2. Частицы размером 50 мк успевают полностью прореагировать ко времени  $\tau = 480$  с, поэтому не будут влиять на определяемую степень превращения твердого вещества. Тогда, согласно (42), выражение для степени превращения примет вид

$$1 - \bar{x} = (1 - x(100 \text{ мк})) \cdot \frac{F(100)}{F} + (1 - x(200 \text{ мк})) \cdot \frac{F(200)}{F},$$

где  $\frac{F(100)}{F} = 0.4$  и  $\frac{F(200)}{F} = 0.3$  по условию задачи.

1. Определим лимитирующую стадию гетерогенного процесса. Для этого установим, как влияет размер частиц на время полного превращения.

$$R_1 : R_2 : R_3 = 50 : 100 : 200 = 1 : 2 : 4,$$
$$(\tau_n)_1 : (\tau_n)_2 : (\tau_n)_3 = 300 : 600 : 1200 = 1 : 2 : 4.$$

Равенство полученных соотношений (см. формулу (31)) указывает, что лимитирующей стадией является химическая реакция.

2. Так как процесс лимитирует химическая реакция, степень превращения будет связана со временем процесса следующим образом:

$$(1 - x(R_i)) = \left(1 - \frac{\tau}{\tau_n(R_i)}\right)^3.$$

3. Подставляя эту формулу в (39), получим

$$(1 - \bar{x}) = \left(1 - \frac{480}{600}\right)^3 \cdot (0.4) + \left(1 - \frac{480}{1200}\right)^3 \cdot (0.3) = 0.068.$$

Поэтому искомая средняя степень превращения твердого материала 93.2%.

**Ответ:**  $\bar{x} = 93.2\%$ .

### **Твердая фаза движется в режиме идеального смешения**

Лучшим примером реакторов с идеальным смешением твердой фазы являются реакторы с псевдооживленным слоем. Характеристики газового потока в таких реакторах трудноопределимы. Считают, что в реальном реакторе режим движения газа находится в промежуточной области между режимами идеального смешения и идеального вытеснения. Вследствие большой эффективной теплопроводности псевдооживленного слоя процессы в этих реакторах считают изотермическими.

Рассмотрим модель идеального реактора, в котором:

- состав газа будет одинаков по всему объему реактора;
- твердая фаза и газ поступают в реактор постоянными потоками;
- твердая фаза движется в режиме идеального смешения.

Эту модель можно принять для описания реактора с псевдооживленным слоем при отсутствии уноса твердых частиц из него.

Степень превращения одиночной частицы твердого вещества  $x$  определяется временем ее пребывания в указанном слое и в зависимости от лимитирующей стадии гетерогенного процесса рассчитывается по уравнениям (27), (32) и (34). Однако, по определению понятия

«идеальное смешение», действительное время пребывания в псевдоожиженном слое неодинаково для частиц равного размера, поэтому их степени превращения тоже отличаются, и мы должны вычислить среднюю степень превращения твердого вещества  $\bar{x}$ .

Рассмотрим особенности расчета таких реакторов. Время пребывания частиц в них задается интегральной  $F(\tau)$  или дифференциальной  $f(\tau)$  функцией распределения.

**Частицы в реакторе идеального смешения имеют равные размеры.**

Доля частиц, находившихся в реакторе в течение промежутка времени от  $\tau_i$  до  $\tau_i + \Delta\tau_i$ , составляет  $f(\tau_i)\Delta\tau_i$ . Степень превращения за время  $\tau_i$  определяется кинетикой процесса.

Доля реагента, не вступившего в реакцию за это время:

$$1 - x(\tau_i) = \frac{C_A(\tau_i)}{C_{A,0}},$$

тогда средняя доля непревращенного вещества, выходящего из реактора, будет суммой долей непрореагировавшего реагента для каждой группы частиц с разным временем пребывания в реакторе с учетом их статистического веса:

$$\left( \begin{array}{l} \text{средняя доля} \\ \text{непревращенного} \\ \text{вещества} \end{array} \right) = \sum_N \left( \begin{array}{l} \text{доля непревращенного вещества} \\ \text{для частиц со временем} \\ \text{пребывания от } \tau_i \text{ до } \tau_i + \Delta\tau \end{array} \right) \times$$

$$\times \left( \begin{array}{l} \text{доля потока твердого вещества,} \\ \text{выходящая из реактора и состоящая} \\ \text{из частиц со временем пребывания от } \tau_i \text{ до } \tau_i + \Delta\tau \end{array} \right),$$

где  $N$  — частицы со всеми временами пребывания.

Переходя к математическому выражению, получаем

$$1 - \bar{x} = \frac{\bar{C}_A}{C_{A,0}} = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \sum_{\tau_i \rightarrow 0}^{\tau_i \rightarrow \infty} (1 - x(\tau_i)) \cdot f(\tau_i) \Delta\tau = \int_0^{\infty} (1 - x(\tau)) f(\tau) d\tau. \quad (43)$$

В данном случае, так же как и для РИВ, если частица присутствует в реакторе дольше, чем требуется для её полного превращения,

то  $\bar{x}$ , определенная по этому уравнению, будет больше единицы. Такая величина не имеет физического смысла, и необходимо считать, что частицы, находящиеся в реакторе в течение  $\tau_i > \tau_{п}$ , прореагировали на 100%. Чтобы такие частицы не оказывали влияние на долю непревращенного реагента, формулу (43) представим в виде

$$1 - \bar{x} = \int_0^{\tau_n} (1-x) f(\tau) d\tau. \quad (44)$$

Полученное выражение является общим. Далее в него необходимо подставить конкретный вид входящих величин: дифференциальную функцию распределения, определяющую гидродинамическую обстановку в реакторе (**a**), и степень превращения (**b**).

В условиях нашей модели:

**a)** дифференциальная функция распределения  $f(\tau)$  для режима идеального смешения твердых частиц со средним временем пребывания  $\bar{\tau}$  имеет вид

$$f(\tau) = \frac{1}{\bar{\tau}} \exp\left(-\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right) = \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}}, \quad (45)$$

и для потока идеального смешения твердого вещества, состоящего из частиц одинакового размера, получаем

$$F = \sum_{R_i=0}^{R_i=R_m} F(R_i); \quad (46)$$

**(b)** в зависимости от лимитирующей стадии величина  $x$  может быть выражена по формулам (27), (32), (34).

• Если гетерогенный процесс лимитируется *внешней диффузией*, то подставляя (27) в уравнение (46), получаем

$$1 - \bar{x} = \int_0^{\tau_n} \left(1 - \frac{\tau}{\tau_n}\right) \cdot \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}} d\tau, \quad (47)$$

интегрирование которого по частям дает

$$\bar{x} = \frac{\bar{\tau}}{\tau_n} - \left(1 - e^{-\tau_n/\bar{\tau}}\right) \quad (48)$$

или эквивалентное ему уравнение в виде ряда:

$$1 - \bar{x} = \frac{1}{2} \frac{\tau_n}{\bar{\tau}} - \frac{1}{3!} \left(\frac{\tau_n}{\bar{\tau}}\right)^2 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\tau_n}{\bar{\tau}}\right)^3 - \dots \quad (49)$$

• Если гетерогенный процесс лимитируется *химической реакцией*, то подставляя (34) в уравнение (46), получаем

$$1 - \bar{x} = \int_0^{\tau_{\text{п}}} \left(1 - \frac{\tau}{\tau_{\text{п}}}\right)^3 \cdot \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}} d\tau. \quad (50)$$

Интегрируя это уравнение по частям с использованием рекуррентных формул и таблиц интегралов, получаем

$$\bar{x} = 3 \left(\frac{\bar{\tau}}{\tau_{\text{п}}}\right) - 6 \left(\frac{\bar{\tau}}{\tau_{\text{п}}}\right)^2 + 6 \left(\frac{\bar{\tau}}{\tau_{\text{п}}}\right)^3 \left(1 - e^{-\tau_{\text{п}}/\bar{\tau}}\right). \quad (51)$$

В эквивалентной форме, удобной для больших величин  $\left(\frac{\bar{\tau}}{\tau_{\text{п}}}\right)$  или для высоких степеней конверсии:

$$1 - \bar{x} = \frac{1}{4} \frac{\tau_{\text{п}}}{\bar{\tau}} - \frac{1}{20} \left(\frac{\tau_{\text{п}}}{\bar{\tau}}\right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{\tau_{\text{п}}}{\bar{\tau}}\right)^3 - \dots \quad (52)$$

Если процесс лимитируется *внутренней диффузией*, то, подставляя (32) в уравнение (46), получаем довольно сложное выражение, которое для практических расчетов было преобразовано к виду:

$$1 - \bar{x} = \frac{1}{5} \frac{\tau_{\text{п}}}{\bar{\tau}} - \frac{19}{420} \left(\frac{\tau_{\text{п}}}{\bar{\tau}}\right)^2 + \frac{41}{4620} \left(\frac{\tau_{\text{п}}}{\bar{\tau}}\right)^3 - 0.00149 \left(\frac{\tau_{\text{п}}}{\bar{\tau}}\right)^4 + \dots \quad (53)$$

Сравнение времени пребывания, необходимого для достижения заданной степени превращения твердого вещества в РИС и РИВ, показывает, что в РИС оно больше, причем с увеличением  $x$  это различие возрастает.

### Пример 14

**Описание процесса:** обжиг железного колчедана в реакторе с псевдооживленным слоем твердой фазы.

**Исходные данные:**

- исходный продукт однороден по размеру частиц;
- полное время превращения каждой частицы составляет 20 мин;
- среднее время пребывания частиц в аппарате составляет 60 мин;
- время полного превращения частицы связано с ее размером соотношением  $\tau_{\text{п}} \sim R^{1.5}$ .

**Определите:** какая доля исходного  $\text{FeS}_2$  останется непревращенной после выхода продукта из реактора.

**Решение.** Если во время реакции на поверхности частицы образуется твердая пленка продукта, то внешней диффузией при анализе гетерогенного процесса можно пренебречь. Если процесс лимитирует химическая реакция, то  $\tau_{п} \sim R$ , если внутренняя диффузия, то  $\tau_{п} \sim R^2$ . Данные, приведенные в условии задачи, показывают, что необходимо принимать во внимание оба фактора. Учитывая сказанное, определим ожидаемую нижнюю и верхнюю границы степени превращения.

В псевдооживленном слое вещество ведет себя аналогично потоку в РИС.

Если лимитирует химическая реакция, то

$$1 - \bar{x} = \frac{1}{4} \frac{\tau_{п}}{\tau} - \frac{1}{20} \left( \frac{\tau_{п}}{\tau} \right)^2 + \frac{1}{120} \left( \frac{\tau_{п}}{\tau} \right)^3 - \dots = \frac{1}{4} \left( \frac{20}{60} \right) - \frac{1}{20} \left( \frac{20}{60} \right)^2 + \frac{1}{120} \left( \frac{20}{60} \right)^3 - \dots = 0.078.$$

Если лимитирует внутренняя диффузия, то

$$1 - \bar{x} = \frac{1}{5} \left( \frac{20}{60} \right) - \frac{19}{420} \left( \frac{20}{60} \right)^2 + \frac{41}{4620} \left( \frac{20}{60} \right)^3 - \dots = 0.062.$$

Таким образом, фактическая доля непревращенного вещества находится между 7.8 и 6.2% или,  $\bar{x} = 0.07$ , т. е. 7%.

**Ответ:** 7%.

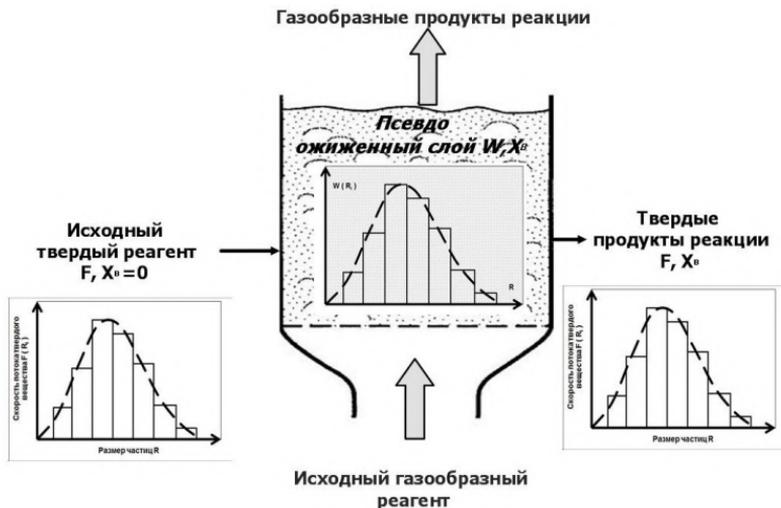
### ***Частицы в РИС имеют различные, но постоянные размеры***

При поступлении в реактор смеси частиц разного размера и при отсутствии их уноса из реактора степень превращения рассчитывают методом, основанном на комбинации уравнений (41), (42) и (46).

Рассмотрим реактор на рисунке 20. Так как в ходе реакции размеры частиц не изменяются и условия в выходящем потоке аналогичны условиям в псевдооживленном слое, то распределения частиц по размерам одинаковы как в исходном веществе, так и в псевдооживленном слое и в выходящем потоке:

$$\frac{F(R_i)}{F} = \frac{W(R_i)}{W}, \quad (54)$$

где  $W$  — количество твердого материала в реакторе;  $W(R_i)$  — количество твердого материала, присутствующего в реакторе в виде частиц размером  $R_i$ .



**Рис. 20**

*Реактор с псевдооживленным слоем с одним выходящим потоком. Исходный твердый реагент подается в виде смеси частиц разного размера, распределение частиц по размерам в потоках и в псевдооживленном слое одинаково*

В данном случае среднее время пребывания частиц размером  $R_i$  в реакторе равно среднему времени пребывания твердого вещества в псевдооживленном слое:

$$\bar{\tau} = \bar{\tau}(R_i) = \frac{W}{F} = \frac{\text{Весовое количество твердого вещества в реакторе}}{\text{Скорость подачи твердого вещества в реактор}}. \quad (55)$$

Обозначим среднюю степень превращения частиц размером  $R_i$  в псевдооживленном слое  $\bar{x}(R_i)$ . Тогда из уравнения (44) находим

$$1 - \bar{x}(R_i) = \int_0^{\tau_n(R_i)} (1 - x(R_i)) \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}} d\tau. \quad (56)$$

Поскольку исходный материал содержит частицы различных размеров, то общая доля непрореагировавшего вещества составит

$$\left( \begin{array}{l} \text{Средняя доля} \\ \text{непревращенного} \\ \text{вещества} \end{array} \right) = \sum_n \left( \begin{array}{l} \text{Доля} \\ \text{непревращенных} \\ \text{частиц размером } R_i \end{array} \right) \times$$

$$\times \left( \begin{array}{l} \text{Доля выходящего из реактора} \\ \text{потока твердого вещества,} \\ \text{содержащего частицы} \\ \text{размером } R_i \end{array} \right),$$

где  $n$  — частицы всех размеров.

Математическое выражение имеет вид

$$1-x = \sum_{R=0}^{R_m} \left( 1-\bar{x}(R_i) \right) \cdot \left( \frac{F(R_i)}{F} \right) \quad (57)$$

Объединяя уравнения (56) и (57) с учетом уравнений (47), (52) и (53) для степени превращения, получаем:

— для гетерогенного процесса, лимитируемого *внешней диффузией*

$$1-x = \sum_{R=0}^{R_m} \left( \frac{1}{2} \frac{\tau_{\text{п}}(R_i)}{\bar{\tau}} - \frac{1}{3!} \left( \frac{\tau_{\text{п}}(R_i)}{\bar{\tau}} \right)^2 + \dots \right) \cdot \left( \frac{F(R_i)}{F} \right); \quad (58)$$

— для гетерогенного процесса, лимитируемого *химической реакцией*

$$1-x = \sum_{R=0}^{R_m} \left( \frac{1}{4} \frac{\tau_{\text{п}}(R_i)}{\bar{\tau}} - \frac{1}{20} \left( \frac{\tau_{\text{п}}(R_i)}{\bar{\tau}} \right)^2 + \dots \right) \cdot \left( \frac{F(R_i)}{F} \right); \quad (59)$$

— для гетерогенного процесса, лимитируемого *внутренней диффузией*

$$1-x = \sum_{R=0}^{R_m} \left( \frac{1}{5} \frac{\tau_{\text{п}}(R_i)}{\bar{\tau}} - \frac{19}{420} \left( \frac{\tau_{\text{п}}(R_i)}{\bar{\tau}} \right)^2 + \dots \right) \cdot \left( \frac{F(R_i)}{F} \right), \quad (60)$$

где  $\tau_{\text{п}}(R_i)$  — время полного превращения частицы размером  $R_i$ .

### Пример 15

**Описание процесса:** в реакторе с псевдооживленным слоем твердое вещество реагирует с газом, который одновременно создает режим псевдооживления и является реагентом.

**Исходные данные:**

- исходный реагент представляет собой смесь частиц разного размера (по условию примера 13): 30% радиусом 50 мк, 40% радиусом 100 мк, 30% радиусом 200 мк;
- время полного превращения частиц составляет (по условию примера 13) 300, 600 и 1200 с соответственно;
- скорость подачи исходного вещества 1 кг/мин;
- количество продукта, находящегося в псевдооживленном слое, 10 кг;
- частицы продукта остаются в ходе реакции твердыми, не изменяют размеров и массы;
- частицы, которые могут быть вынесены из аппарата потоком газа, улавливаются в циклоне и возвращаются в реактор;
- состав газа по мере его прохождения через псевдооживленный слой изменяется незначительно.

**Определите:** степень превращения твердого вещества.

**Решение.**

1. По условиям задачи псевдооживленный слой можно считать РИС.
2. Ранее (см. пример 13) было определено, что лимитирующей стадией является химическая реакция.
3. Определим среднее время пребывания твердого вещества в псевдооживленном слое:

$$\bar{\tau} = \frac{W}{F} = \frac{10 \text{ кг}}{1 \text{ кг/мин}} = 10 \text{ мин} = 600 \text{ с.}$$

4. Определим скорости подачи в реактор частиц разного размера

$$F(R = 50 \text{ мк}) = 0.3F = 0.3 \text{ кг/мин} = 0.005 \text{ кг/с};$$

$$F(R = 100 \text{ мк}) = 0.4F = 0.4 \text{ кг/мин} = 0.0067 \text{ кг/с};$$

$$F(R = 200 \text{ мк}) = 0.3F = 0.3 \text{ кг/мин} = 0.005 \text{ кг/с.}$$

5. Далее воспользуемся уравнением (59):

$$1 - x = \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{300}{600} \right) - \frac{1}{20} \left( \frac{300}{600} \right)^2 + \dots \right]_{R=50\text{мк}} \times \\ \times \left( \frac{0.3}{1} \right) + \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{600}{600} \right) - \frac{1}{20} \left( \frac{600}{600} \right)^2 + \dots \right]_{R=100\text{мк}} \times \left( \frac{0.4}{1} \right) + \\ + \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{1200}{600} \right) - \frac{1}{20} \left( \frac{1200}{600} \right)^2 + \dots \right]_{R=200\text{мк}} \times \left( \frac{0.3}{1} \right) = 0.222.$$

Таким образом, степень превращения твердого вещества 77.8%.

**Ответ:** 77.8%.

### Пример 16

**Описание процесса:** в потоке газа частицы вещества В превращаются в твердый продукт по реакции:  $A(\text{г}) + B(\text{тв}) = R(\text{г}) + S(\text{тв})$ . Гетерогенный процесс подчиняется модели с фронтальным перемещением зоны реакции и протекает в кинетической области.

**Исходные данные:**

- скорость подачи исходного вещества В 1 т/ч;
- вещество А подается в стехиометрическом количестве относительно вещества В с начальной концентрацией  $C_{A,0}$ ;
- время полного превращения частиц для концентрации  $C_{A,0}$  равно 1 ч;
- заданная степень превращения вещества В 90%.

**Определите** размер псевдооживленного слоя, т. е. рассчитайте массу твердых частиц в нем.

**Решение.**

1. Определим время полного превращения частиц в псевдооживленном слое. Если процесс лимитируется химической реакцией, то для концентрации газообразного реагента  $C_{A,0}$  полное время превращения твердых частиц вещества В будет выражаться следующим образом:

$$\tau_{\text{п}} = \frac{\rho_{\text{В}} R}{k C_{A,0}} = 1 \text{ ч},$$

и для любой другой концентрации газообразного реагента  $\tau_{\text{п}} \sim \frac{1}{C_A}$ .

Для равных стехиометрических количеств исходных реагентов их степени превращения также будут равны  $x_A = \bar{x}_B$ .

Тогда концентрации газа А в псевдооживленном слое  $C_{A,раб}$  и в выходящем потоке  $C_{A,кон}$  будут

$$C_{A,раб} = C_{A,кон} = (1 - x_A)C_{A,0} = 0.1C_{A,0}.$$

Так как псевдооживленный слой описывается моделью идеального смешения, то твердое вещество реагирует с газом, имеющим эту концентрацию ( $0.1C_{A,0}$ ), тогда

$$\tau_{п} \sim \frac{1}{0.1C_A} = 10 \text{ ч.}$$

2. Определим среднее время пребывания частиц В в псевдооживленном слое по уравнению (51):

$$1 - 0.9 = \frac{1}{4} \left( \frac{10}{\tau} \right) - \frac{1}{20} \left( \frac{10}{\tau} \right)^2 + \dots,$$

тогда  $\bar{\tau} = 23 \text{ ч.}$

3. Определим массу частиц в псевдооживленном слое:

$$W = \bar{\tau} F_0 = 23 \text{ ч} \cdot 1 \text{ т/ч} = 23 \text{ т.}$$

**Ответ:**  $W = 23 \text{ т.}$

## РАЗДЕЛ 2. ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

### Работа 1.

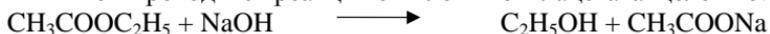
#### Реактор периодического действия

##### Цель работы:

1. Исследование работы реактора периодического действия при проведении в нем реакции омыления этилацетата щелочью, включающее контроль изменения состава реакционной смеси в зависимости от времени, определение текущих концентраций исходных веществ и образующихся продуктов реакции, скорости химической реакции, объема реактора при заданной производительности, количества переработанных партий в течение суток.

2. Расчет объема реакторов: РИС-П, РИВ, РИС-Н для требуемой степени превращения при заданной производительности и константе скорости реакции; сравнение реакторов и выбор типа реактора для омыления этилацетата щелочью.

Для исследования работы реактора смешения периодического действия в нем проводится реакция омыления этилацетата щелочью:



или в общем виде:



Учитывая, что реакция омыления — реакция второго порядка и молярные концентрации исходных веществ взяты в равных количествах ( $C_A = C_B$ ), скорость реакции можно определить по формуле

$$r = k C_A C_B = k C_B^2, \quad (61)$$

где  $C_B$  — текущая концентрация щелочи;  $k$  — константа скорости реакции, которая определяется по уравнению

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (62)$$

где предэкспоненциальный множитель  $k_0 = 2 \cdot 10^7 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$ ; энергия активации  $E = 46,9 \text{ кДж/моль}$ ;  $T$  — температура эксперимента в К.

Подставляя полученные значения  $k$ ,  $r$  и  $C_{B,0}$  в характеристическое уравнение (4), определяют продолжительность процесса  $\tau$ , необходимую для достижения требуемой степени превращения.

Зная время пребывания жидкости в реакторе, определяют количество партий, которые можно переработать в течение суток:

$$24/(\tau + \tau_{\text{вс}}) = m \text{ партий}. \quad (63)$$

Для определения объема реактора необходимо знать среднюю производительность реактора  $V_{\text{ср}}$ , т. е. количество этилового спирта,

которое можно получить при переработке  $1 \text{ м}^3$  реакционной смеси. Среднюю производительность можно найти по уравнению

$$V_{\text{cp}} = C_{\text{Rк}} \cdot M_{\text{R}} \cdot m, \text{ кг/м}^3, \quad (64)$$

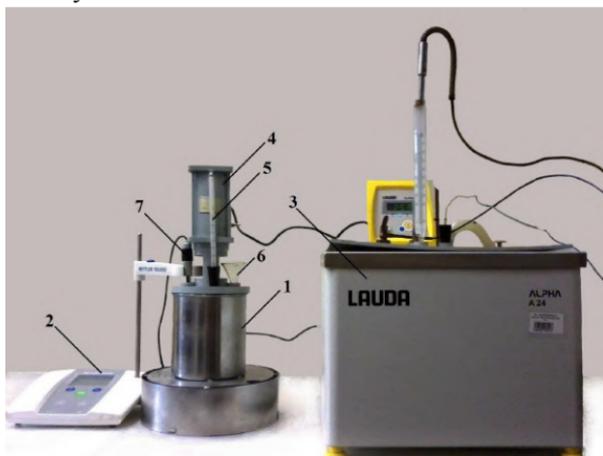
где  $C_{\text{Rк}}$  — количество этилового спирта в конце процесса, кмоль/ $\text{м}^3$ ;  $M_{\text{R}}$  — молекулярный вес этилового спирта, кг/кмоль;  $m$  — количество переработанных партий в течение суток. Тогда общий объем реактора при производительности  $\Pi$  кг/сут этилового спирта составит:

$$V_{\text{p}} = \Pi / V_{\text{cp}}, \text{ м}^3. \quad (65)$$

Химические реактивы, посуда, приборы:

- реактор периодического действия;
- термостат жидкостный (модель Alpha A-24);
- стационарный pH-метр FiveEasy™ FE20;
- стеклянный электрод Kit LE409;
- контрольные термометры;
- воронка для залива реагентов;
- этилацетат, 0.1 н. раствор;
- гидроксид натрия, 0.1 н. раствор.

Описание установки.



**Рис. 21**

*Экспериментальная установка по омылению этилацетата щёлочью:*  
1 — химический реактор; 2 — стационарный pH-метр FiveEasy™ FE20; 3 — термостат жидкостный Alpha A-24; 4 — мотор реактора; 5 — контрольный термометр; 6 — воронка; 7 — стеклянный электрод Kit LE409.

На рисунке 21 представлена экспериментальная установка, состоящая из реактора 1, в котором проводится процесс омыления этилацетата щёлочью, стационарного рН-метра 2 для контроля за ходом процесса и жидкостного термостата 3 для поддержания заданного температурного режима реакционной смеси.

Реактор 1 представляет собой аппарат периодического действия с перемешиванием механической мешалкой 4, которая приводится в действие с помощью электронного регулятора числа оборотов. В реактор 1 помещены контрольный термометр 5 и воронка 6 для залива реагентов, он имеет отверстие для стеклянного электрода 7 рН-метра. Электрод 7 установлен в держателе. Теплоноситель из термостата 3 в рубашку термостатирования химического реактора 1 подается с помощью шланга.

Для измерения рН реакционной смеси в процессе протекания химической реакции омыления эфира щёлочью используется рН-метр FiveEasy™ FE20 со стеклянным электродом Kit LE409. Термостат Alpha A-24 предназначен для нагревания, охлаждения, поддержания заданного температурного режима и перекачивания жидкостей.

### **Методика проведения работы**

Получают задание у преподавателя. Обычно задаются температура в реакторе ( $T = 20 - 25^{\circ}\text{C}$ ), объемы исходных реагентов (200–250 мл), концентрация водного раствора щелочи (0.10–0.15 Н), продолжительность измерений (30–40 мин).

Необходимо включить термостат и задать требуемую температуру теплоносителя. Далее включают рН-метр и калибруют его по буферным растворам.

**ОСТОРОЖНО** вынимают электрод 7 из стаканчика и устанавливают его в гнездо держателя, а также опускают в химический реактор контрольный термометр 5.

По достижении заданной температуры (свериться по контрольному термометру) заливают полученные реагенты с помощью воронки 6 в реактор 1 сначала этилацетат, а затем щёлочь. Включают мотор реактора 4, устанавливают тумблер электронного регулятора числа оборотов на максимальное перемешивание (биение мешалки недопустимо!) и производят замер рН через 30 с, а в дальнейшем снимают показания рН с интервалами времени, указанными в таблице 3.

Полученные значения рН пересчитывают в кмоль/м<sup>3</sup> по уравнению (66), а затем рассчитывают в соответствии с этими значениями степень превращения по уравнению (67). Результаты расчёта сводят в таблицу 3 и представляют ее инженеру для проверки.

После окончания работы необходимо выключить все приборы. Электрод вынуть из реактора и установить в стаканчик, предварительно сполоснув их в дистиллированной воде. Сдать рабочее место инженеру.

### Обработка результатов эксперимента

Первичные опытные данные и результаты расчетов рекомендуется занести в таблицы 3 и 4.

Для каждого приведенного в таблице 3 показания рН-метра, концентрация щелочи определяется по формуле

$$C_B = K_W \cdot 10^{\text{pH}}, \quad (66)$$

где  $K_W$  — ионное произведение воды,  $K_W = 10^{-14}$  кмоль/м<sup>3</sup>.

Степень превращения (в массовых долях), выраженная через концентрацию щелочи, определяется по уравнению

$$X_B = (C_{B,0} - C_B) / C_{B,0}. \quad (67)$$

Таблица 3

#### Опытные данные по омылению этилацетата щёлочью

Время замера рН, с	0	30	60	120	300	600	1200	1800
Значение рН								
Концентрация щёлочи, $C_B$ , кмоль/м <sup>3</sup>								
Степень превращения								

Расчет текущих концентраций исходных веществ и образующихся продуктов реакции в кмоль/м<sup>3</sup> производят по уравнениям:

$$C_B = C_{B,0} (1 - X_B) \dots\dots\dots \text{щелочь}$$

$$C_A = C_{A,0} - C_{B,0} X_B \dots\dots\dots \text{этилацетат}$$

$$C_R = C_{R,0} + C_{B,0} X_B \dots\dots\dots \text{этиловый спирт}$$

$$C_S = C_{S,0} + C_{B,0} X_B \dots\dots\dots \text{ацетат натрия,}$$

где  $C_B$ ,  $C_A$ ,  $C_R$ ,  $C_S$  — значения текущих мольных концентраций (кмоль/м<sup>3</sup>), соответствующие интервалам времени, приведенным в таблице 2;  $C_{B,0}$ ,  $C_{A,0}$ ,  $C_{R,0}$ ,  $C_{S,0}$  — значения начальных концентраций реагентов.

Учитывая, что реакция омыления — реакция второго порядка и мольные концентрации исходных веществ взяты в равных количествах, скорость реакции можно определить по уравнению (53):

$$r = k C_B C_A = k C_B^2, \text{ где } C_B \text{ — текущая}$$

концентрация щелочи, соответствующая интервалам времени в таблице 5; константу скорости  $k$  рассчитывают по уравнению (62).

Используя полученные данные (см. табл. 3 и 4), рассчитать объем

этилового спирта и число партий продукта, которое может быть выпущено за сутки (см. формулы (63)–(65)). Плотность реакционной смеси и ее температура остаются постоянными. Время на загрузку, чистку реактора и другие операции принять равным 1 ч.

Таблица 4

**Зависимость скорости  $r$  от концентрации щелочи  $C_B$**

Время замера pH, с	0	30	60	120	300	600	1200	1800
Концентрация щёлочи, $C_B$ , кмоль/м <sup>3</sup>								
Скорость $r$ по текущему компоненту $C_B$ , кмоль/(м <sup>3</sup> ·с)								

*Расчет объема РИВ и РИС-Н для омыления этилацетата щелочью для требуемой степени превращения при заданной производительности и константе скорости.*

Известно, что расчетные уравнения для определения времени пребывания жидкости в реакторе РИС-П и реакторе РИВ одинаковы, но РИВ работает непрерывно в течение суток, и, следовательно, средняя производительность в нем будет больше на величину вспомогательного времени. С учетом сказанного средняя производительность в РИВ:

$$V_{cp} = C_{Rk} M_R m',$$

где  $C_{Rk}$  — концентрация этилового спирта в конце процесса, кмоль/м<sup>3</sup>;  $M_R$  — молекулярный вес этилового спирта в кг/кмоль;  $m'$  — количество переработанных партий, равное количеству объемов, переработанных в течение суток:

$$m' = 24 / \tau_{РИС-П}.$$

Объем реактора при производительности 100 кг/сут этилового спирта составит

$$V_p = 100 / V_{cp}, \text{ м}^3.$$

Учитывая, что концентрация реагента и скорость реакции в реакторе РИС-Н принимают мгновенно конечные значения и остаются в течение всего процесса постоянными, а мольная скорость образования этилового спирта равна скорости превращения щелочи (значение ее в конце процесса приведено в табл. 4)  $r_{Bk} = r_{Rk}$ , найдем мольную скорость образования этилового спирта при переработке 1 м<sup>3</sup> реакционной смеси по уравнению

$$r_R = M_R r_{Rk}, \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}).$$

Полную производительность реактора РИС-Н можно найти по уравнению

$$П_{РИС-Н} = r_R V_p (\text{РИС-Н}), \text{ кг}/\text{с},$$

где  $M_R$  — молекулярный вес этилового спирта;  $r_R$  — скорость образования этилового спирта,  $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ ;  $V_p$  — объем реактора. При этом примем, что объем реактора РИС-Н равен объему реактора РИС-П. Переходя от производительности в  $\text{кг}/\text{с}$  к производительности в  $\text{т}/\text{сут}$ , получим

$$P_{\text{РИС-Н}} (\text{Т/СУТ}) = P_{\text{РИС-Н}} (\text{КГ/С}) \cdot 3600 \cdot 24 / 1000, \text{ т/сут.}$$

Зная производительность и объем реактора РИС-П и производительность РИС-Н, найдем из пропорции объем реактора РИС-Н:

$$V_{p(\text{РИС-Н})} = V_{p(\text{РИС-П})} \cdot 0.1 / P_{(\text{РИС-Н})}, \text{ м}^3.$$

Полученный объем реактора рассчитан на производительность  $P_{\text{РИС-Н}}$   $\text{т}/\text{сут}$ , и необходимо пересчитать все на заданную производительность  $0.1 \text{ т}/\text{сут}$ .

*Выбор реактора для производительности  $0.1 \text{ т}/\text{сут}$ .*

На основании выполненных расчетов (пересчитав объемы на заданную производительность  $0.1 \text{ т}/\text{сут}$ ) выбрать необходимый реактор для производства этилового спирта. Результаты расчета свести в таблицу 5.

Таблица 5

### Сравнение реакционных объемов и производительности реакторов

Реактор	Производительность	Реакционный объем, $\text{м}^3$
РИВ	100 $\text{кг}/\text{сут}$	
РИС-Н	100 $\text{кг}/\text{сут}$	
РИС-П	100 $\text{кг}/\text{сут}$	

Итогом выполнения лабораторной работы является или устное выступление в сопровождении презентации в формате Microsoft PowerPoint (если работа проводится группой из 2–3 студентов), или письменный отчет. Рекомендации для создания презентаций в формате Microsoft PowerPoint приведены в Приложении 1.

### Вопросы для самоконтроля и собеседования

1. Каковы основные типы химических реакторов, предъявляемые к ним требования, приведите примеры их использования в технологии важнейших химических продуктов?
2. Приведите уравнения материального баланса реактора в интегральной и дифференциальной формах.
3. Сопоставьте изменение основных параметров (концентрации, степени превращения и скорости химической реакции) в пространстве и времени в реакторах идеального смешения периодического действия (РИС-П), идеального смешения непрерывного действия (РИС-

Н), каскаде реакторов (К-РИС) и реакторе идеального вытеснения (РИВ).

4. Составьте математические модели (характеристические и расчетные уравнения) для реакторов РИС-П, РИС-Н, РИВ, каскада реакторов К-РИС.

5. Проанализируйте достоинства и недостатки реакторов РИС-П, РИС-Н, РИВ, К-РИС.

6. Сравните эффективность реакторов идеального вытеснения и идеального смешения для различных типов реакций. Как влияет структура потока на селективность и выход целевого продукта?

7. Как подобрать тип реактора, обеспечивающего максимальную селективность для параллельной реакции по продукту R (целевому)?

8. Чем вызвано отклонение от идеальных моделей в реальных реакторах?

9. С какой целью вводят индикаторы в реакторы? Способы их ввода. Требования к индикаторам.

## **Работы 2 и 3.**

### **Обжиг сульфидного сырья**

#### **Цель работы**

Исследование основных закономерностей гетерогенного некаталитического процесса в системе «газ — твердое тело» и определение лимитирующей стадии на примере обжига пирита (дисульфид железа, серного колчедана, железного колчедана).

Обжиг пирита (рис. 22) в потоке воздуха проводится с целью получения диоксида серы, последний служит исходным веществом для производства сульфатной (серной) кислоты.



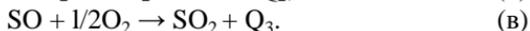
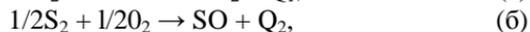
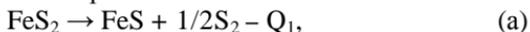
**Рис. 22**

*Пирит — один из самых распространенных в земной коре сульфидов*

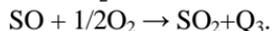
Обжиг колчедана — типичный гетерогенный процесс в системе «газ — твердое тело», который можно описать моделью с фронтальным перемещением зоны реакции. В соответствии с этой моделью процесс включает ряд диффузионных стадий и саму химическую реакцию, также многостадийную.

В промышленных условиях сжигание колчедана с целью повышения интенсивности обжига проводят при температуре выше 600°C, в связи с чем механизм этого процесса можно представить рядом следующих уравнений.

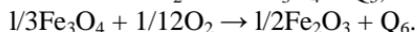
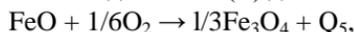
1-я фаза — термическая диссоциация пирита с отщеплением одного атома серы и горением ее паров



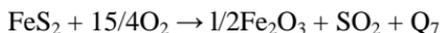
2-я фаза — горение сульфида железа с образованием оксида железа (II) и оксида серы



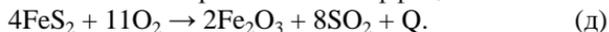
3-я фаза — окисление оксида железа (II) до магнетита и гематита



Суммарно:



или с обычно принятыми стехиометрическими коэффициентами:



При образовании на конечной стадии оксида железа (II, III) реакция горения пирита описывается следующим суммарным уравнением:



При горении серного колчедана лишь первая фаза (диссоциация пирита) идет с поглощением тепла. Все последующие фазы сопровождаются выделением тепла, чем и определяется суммарный экзотермический эффект процесса горения.

Скорость процесса обжига пирита  $\text{FeS}_2$  определяется скоростью окисления сульфида железа (II) по реакции (г), так как разложение пирита по реакциям (б, в) протекает со значительно большей скоростью, чем окисление  $\text{FeS}$ . Зерна сульфида железа в процессе окисления покрываются пленкой окислов железа, затрудняющей диффузию кислорода к неокисленному ядру  $\text{FeS}$  и обратную диффузию двуокиси серы в газовую фазу. Поэтому влияние различных факторов на

скорость горения пирита исследуют на реакции окисления FeS. Результаты исследований, проведенных в условиях, близких к производственным, показывают, что при низкой температуре (<500°C) процесс обжига пирита в псевдоожигенном слое протекает в кинетической области, а при высокой температуре (>700°C) — в диффузионной области.

Температура обжига FeS<sub>2</sub> устанавливается равной 750–850°C из следующих соображений: выше нижнего предела воспламенения (т. е. интенсивного самопроизвольного процесса горения по всей массе материала), что обеспечивает высокую скорость реакции, и ниже температуры спекания частиц колчедана в комья, что увеличивает время полного превращения твердых частиц вследствие увеличения их размеров и понижает производительность печи (FeS и FeO при 940°C образуют легкоплавкую эвтектику. В зависимости от примесей колчедана температура спекания его частиц в комья может наступить уже при 850°C).

Закономерности, лежащие в основе обжига пирита, справедливы для обжига любого сульфидного сырья: пирротина Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, халькопирита CuFeS<sub>2</sub>, медного блеска Cu<sub>2</sub>S, цинковой обманки ZnS, а также PbS, CoS, NiS и др.

Общая скорость обжига сульфидных руд цветных металлов при температурах выше 600°C лимитируется, как и в случае железного колчедана, диффузионными стадиями подвода реагентов (кислорода воздуха) и отвода продукта (диоксида серы) из зоны реакции. Для увеличения скорости процесса стремятся прежде всего уменьшить сопротивление диффузионных стадий. Это может быть достигнуто измельчением твердой фазы и увеличением интенсивности перемешивания твердого материала с газом. Поэтому наиболее рациональным является обжиг сульфидного сырья в псевдоожигенном слое, при котором резко снижается сопротивление всех диффузионных процессов.

Химические реактивы, посуда, приборы:

- печь муфельная ПМ-12М-1 или лабораторная трубчатая печь;
- автотрансформатор (ЛАТР);
- кварцевый реактор;
- лодочки керамические;
- термопара;
- регистрирующий прибор типа М-64;
- нагнетатель воздуха;
- реометр;
- поглотительные склянки (Дрекслея);
- стеклянные краны;

- бюретка объемом 25 мл;
- пипетки;
- колбы плоскодонные;
- цилиндры мерные;
- крахмал, раствор;
- иод, 0.1 н. раствор;
- тиосульфат натрия, 0.1 н. раствор;
- измельченный колчедан с известным содержанием серы.

## Работа 4.

### Обжиг колчедана в псевдооживленном слое

#### Описание установки

Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 23. Реактор для обжига колчедана в псевдооживленном слое представляет собой кварцевую трубку 1 с перетяжкой. Реактор помещен в вертикальную электрическую печь 2. Температура псевдооживленного слоя измеряется термопарой 3, соединенной с регистрирующим прибором 12, и поддерживается постоянной в течение опыта с помощью лабораторного автотрансформатора 13.

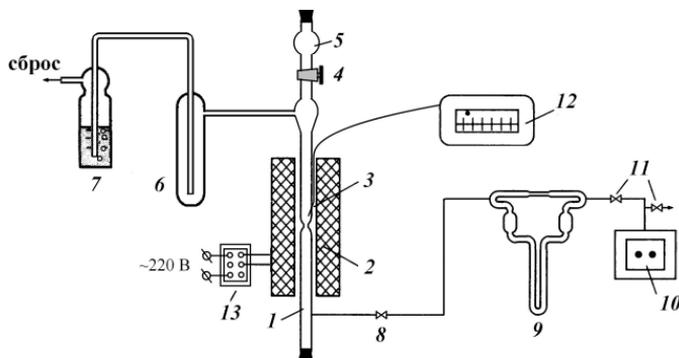


Рис. 23

*Схема установки периодического действия для обжига серного колчедана в псевдооживленном слое:*

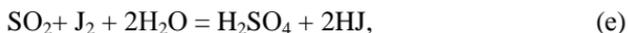
1 — кварцевый реактор; 2 — электрическая печь; 3 — термопара; 4, 8, 11 — краны; 5 — загрузочное устройство; 6 — циклон; 7 — поглотительный сосуд; 9 — реометр; 10 — нагнетатель воздуха; 12 — регистрирующий прибор термопары; 13 — лабораторный автотрансформатор.

Необходимый для создания псевдооживленного слоя воздух подается через стеклянный патрубок, расположенный в нижней части реактора 1. Скорость подачи воздуха регулируется кранами 8 и 11 и измеряется реометром 9. Соотношение между расходом воздуха и перепадом давления по реометру приводится на графике (около установки). Трубчатый реактор 1 в верхней своей части имеет больший диаметр, что ведет к снижению скорости потока газа и прекращению псевдооживления в этой части реактора.

Шихта вводится в реактор 1 через загрузочное устройство 5. Двухходовой кран 4 обеспечивает ее быстрое высыпание в реакционную зону. Воронка при загрузке закрывается пробкой.

Через газоотвод обжиговый газ поступает в циклон 6, где освобождается от пыли и, пройдя его, направляется в поглотительную склянку 7 с раствором йода и на сброс в тягу.

При поглощении оксида серы (II) раствором йода протекает реакция



во время поглощения работает одна склянка. Огарок выгружается через отверстие внизу реактора.

### **Методика проведения работы**

Получают задание у преподавателя. Обычно задаются навеска колчедана в пределах 0,4–0,6 г и температура в печи 500–900°C. Во всех опытах навеска колчедана должна быть неизменной с точностью до 0,002 г.

Первый этап работы состоит в проведении холостого опыта. Для этого навеску колчедана вводят в загрузочное устройство 5, которое закрывают пробкой. В поглотительную склянку 7 наливают 0,2 мл 0,5 н. раствора йода и дистиллированной водой доводят объем раствора в склянке до 100 мл.

Включают печь 2 в электросеть при повернутой до отказа влево ручке лабораторного автотрансформатора (ЛАТР) 13. Поворотом ручки ЛАТРа вправо поднимают напряжение и следят за повышением температуры печи по показанию регистрирующего прибора 12, шкала которого отградуирована в градусах Цельсия.

По достижении требуемой температуры, которую затем поддерживают постоянной в течение опыта, осторожно (во избежании переброса в реактор жидкости, находящейся в реометре) открывают кран 8. Если установка герметична, то наблюдается барботирование газа через раствор склянки 7.

Открывают двухходовый кран 4 загрузочного устройства. Высыпание навески в реакционную зону считается началом холостого опыта. В это время включают секундомер.

Выделяющийся при обжиге колчедана сернистый газ подхватывается потоком воздуха и подается в поглотительную склянку 7. В момент начала обесцвечивания поглощающей жидкости секундомер выключают. Измеренное время есть поправка на холостой объем прибора, включающий объем верхней расширенной части реактора 1, циклона 6 и коммуникаций.

Не выключая установки (в присутствии твердых частиц в реакторе), корректируют температуру в печи и скорость потока воздуха. Краном 8 регулируют расход воздуха с таким расчетом, чтобы псевдооживленный слой был устойчивым и унос шихты потоком воздуха не наблюдался. В дальнейшем положение крана 8 не изменяют.

Прекращают подачу воздуха. Выгружают огарок через отверстие в нижней части реактора.

Холостой опыт повторяют несколько раз, добиваясь воспроизводимости времени срабатывания установки (поправки на холостой объем прибора) и следя за постоянством температуры в печи и расходом воздуха.

Перед проведением каждого холостого и рабочего опытов установку продувают воздухом. Если в течение 2-х мин раствор йода в поглотительной склянке не обесцвечивается, прибор готов к работе. В противном случае поглощающий раствор меняют и продувку проводят снова.

Рабочие опыты проводят при последовательном увеличении количества 0.5 н. раствора йода в поглотительной склянке (2, 4, 6 мл и т. д.) и сохранении массы навески колчедана неизменной. Время начала опыта и время обесцвечивания раствора йода в поглотительной склянке фиксируют с помощью секундомера. Рабочие опыты прекращают, когда поглощающий раствор перестает обесцвечиваться. При этом считают, что полное превращение пирита наступило в предыдущем опыте.

По окончании работы выключают печь, снижая напряжение на ЛАТРе до нуля, и отсоединяют его от электросети. Выключают нагнетатель воздуха. Выгружают огарок. Сливают раствор из поглотительной склянки.

### **Обработка результатов эксперимента**

Первичные опытные данные и результаты расчетов рекомендуются занести в таблицу 6.

**Данные опытов по определению лимитирующей  
стадии обжига серного колчедана**

Масса навески колчедана, г	Температура в печи, °С	Расход воздуха по реометру, мм вод. ст.	Объем залитого 0.5 н. раствора йода, мл	Объем добавленной воды, мл	Время обесцвечивания, мин	Относительное время пребывания твердой частицы в реакторе, $\tau/\tau_n$	Степень превращения колчедана, $x_B$

В графу «время обесцвечивания» вносят значения времени с учетом поправки на время, соответствующее холостому объему прибора.

Значение  $\tau/\tau_n$  для каждого рабочего опыта вычисляют по данным графы «время обесцвечивания».

Степень превращения колчедана  $x_B$  рассчитывают как отношение объема 0.5 н. раствора йода, заливаемого в поглотительную склянку, к объему 0.5 н. раствора йода, соответствующему полному превращению пирита.

В координатах  $x_B - \tau/\tau_n$  или  $(1-x_B) - \tau/\tau_n$  строят теоретические кривые по таблице 7 и на этот график наносят опытные точки. По степени приближения опытных точек к теоретическим кривым определяют лимитирующую стадию процесса (лимитирует та стадия, к теоретической кривой которой ближе всего располагаются опытные точки).

**Значения относительного времени процесса  $\tau/\tau_n$ ,  
вычисленные по уравнениям (27), (32), (34)**

$\tau/\tau_n$	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
По уравнению (27)	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
По уравнению (32)	1	0.55	0.37	0.26	0.17	0.11	0.07	0.04	0.015	0.004
По уравнению (34)	1	0.536	0.415	0.331	0.263	0.206	0.157	0.112	0.072	0.035

## Работа 5. Обжиг колчедана в неподвижном (стационарном) слое

### Описание установки

Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 24. Воздух в печь подается при помощи нагнетателя 1 с определенной скоростью, регулируемой кранами 2, 3 и 5 и измеряемой реометром 4. Соотношение между расходом воздуха и перепадом давления по реометру приводится на графике (около установки).

Печь для обжига колчедана представляет собой муфельную печь ПМ-12М-1 или горизонтальную трубчатую печь 7, обогреваемую электротокком, внутри которой находится кварцевая трубка 8.

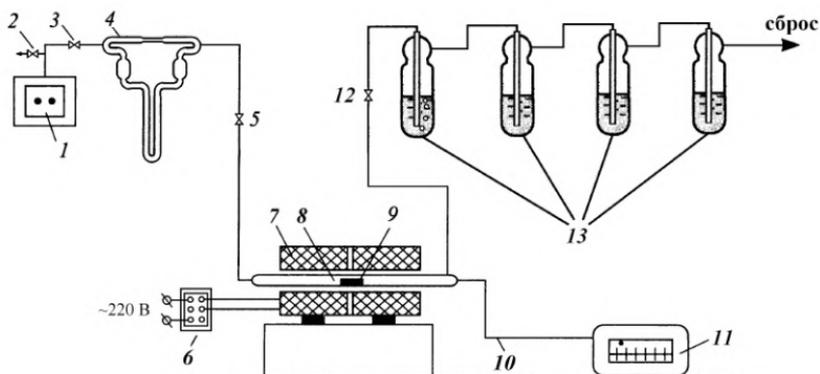


Рис. 24

Схема установки обжига колчедана в неподвижном слое:

1 — нагнетатель воздуха; 2, 3, 5, 12 — краны; 4 — реометр; 6 — лабораторный автотрансформатор; 7 — электрическая печь; 8 — кварцевый реактор; 9 — керамическая лодочка; 10 — термопара; 11 — регистрирующий прибор термопары; 13 — поглотительные сосуды.

Обжигаемый колчедан помещают внутри печи в лодочке 9. Температура в печи (кварцевой трубке 8) измеряется термопарой 10, соединенной с регистрирующим прибором 11, шкала которого отградуирована в градусах Цельсия, и поддерживается постоянной в течение опыта с помощью лабораторного автотрансформатора 6.

Отходящие из печи газы поступают на анализ в поглотительные склянки 13, содержащие отмеренное количество титрованного рас-

твора йода, и на сброс в тягу. При поглощении оксида серы (II) раствором йода протекает реакция (е).

### Методика проведения работы

Получают задание у преподавателя. Обычно задаются навеска колчедана в пределах 0.25–0.5 г, температура в печи 400–800°C и расход воздуха 2–6 л/ч.

Рассчитывают количество 0.1 н. раствора йода, необходимого для полного поглощения SO<sub>2</sub>, получаемого из данной навески колчедана по реакции (е).

Содержание серы в колчедане принимается равным 42%.

Необходимый объем раствора йода поровну разливают во все поглотительные склянки 13 и дистиллированной водой доводят объем в каждой склянке до 100 мл.

Включают в сеть обогреваемую обмотку печи 7 при повернутой до отказа влево ручки ЛАТРа 6. Поворотом ручки ЛАТРа вправо поднимают напряжение и следят за повышением температуры по показанию регистрирующего прибора 11, шкала которого отградуирована в градусах Цельсия.

После достижения заданной температуры в кварцевую трубку 8 помещают лодочку 9 с навеской колчедана (по возможности ближе к спаю термопары 10). Затем отверстие трубки необходимо быстро и плотно закрыть резиновой пробкой, с которой соединен реометр 4.

Как можно быстрее устанавливают заданную скорость воздуха по реометру 4, включив нагнетатель воздуха 1 и регулируя кран 3 (при этом кран 2 установлен в положение «открыто», кран 12 — в положение «закрыто», трехходовый кран 5 сообщается с атмосферой). Если перепад давления недостаточен, частично прикрывают кран 2.

Трехходовый кран 5 ставят в положение, при котором воздух подается в печь, и одновременно открывают кран 12. Начало пропускания газа через поглотительные склянки фиксируют секундомером как начало опыта.

В процессе обжига FeS<sub>2</sub> происходит последовательное обесцвечивание раствора йода в поглотительных склянках 13. Время обесцвечивания раствора в каждой склянке фиксируется. Опыт заканчивают, когда раствор йода либо обесцветится во всех склянках 13, либо в последней склянке не обесцвечивается в течение 10 мин.

Выключают печь, снижая напряжение на ЛАТРе до нуля и отсоединяя от электросети. Выключают нагнетатель воздуха. Открывают резиновую пробку и осторожно пинцетом вынимают лодочку 9.

После охлаждения лодочку с огарком взвешивают на аналитических весах.

Из склянки, через которую пропускали газ и в которой не обесцвятился раствор йода, отбирают пипеткой 15–25 мл раствора и переносят в плоскодонную колбу. Добавляют примерно 100 мл дистиллированной воды и 3 капли крахмала. Титруют 0.1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания.

При титровании протекает реакция



Записывают количество отобранной пробы и пошедшего на титрование тиосульфата натрия.

Первичные опытные данные рекомендуется занести в таблицу 8.

Таблица 8

### Первичные опытные данные процесса обжига колчедана

Масса навески колчедана, г	Температура в печи, °С	Расход воздуха, л/мин	Номер поглотительной склянки	Объем залитого 0.1 н. раствора йода, мл	Объем добавленной воды, мл	Время обесцвечивания, мин

Объем пробы раствора йода на титрование тиосульфатом, мл —.

Объем 0.1 н. раствора тиосульфата на титрование, мл —.

Обработка результатов эксперимента.

1. Расчет степени превращения для различных промежутков времени, коэффициента избытка воздуха и составление материального баланса.

Степень выгорания серы (степень превращения) определяется по формуле

$$x_S = \frac{G_S}{G_{SH}}, \quad (3)$$

где  $G_S$  — количество выгоревшей серы ко времени  $\tau$ , г;  $G_{SH}$  — количество серы в исходной навеске колчедана, г.

Количество выгоревшей серы рассчитывают по формуле

$$G_S = 0.016N_{\text{J}_2}V_{\text{J}_2}, \quad (\text{и})$$

где 0.016 — количество серы в граммах, соответствующее 1 мл 1 н. раствора йода по реакции (е);  $V_{J_2}$  — объем раствора йода, залитого в поглотительную склянку, мл;  $N_{J_2}$  — его нормальность.

Последняя формула справедлива для расчета количества серы, поглощенной в склянке, когда опыт ведут до обесцвечивания раствора йода (для первых склянок).

Расчет количества серы, поглощенной в склянке, в которой раствор йода не обесцветился, производят по формуле

$$G_S = 0.016 \left( N_{J_2} V_{J_2} - \frac{N_{Na_2S_2O_3} V_{Na_2S_2O_3} V_{J_2}''}{V_{J_2}'} \right), \quad (\kappa)$$

где  $V_{Na_2S_2O_3}$  — объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование раствора йода, взятого из необесцвеченной склянки, мл;  $N_{Na_2S_2O_3}$  — нормальность раствора тиосульфата;  $V_{J_2}'$  — объем раствора йода, взятого из необесцвеченной склянки для титрования тиосульфатом, мл;  $V_{J_2}''$  — полный объем раствора йода в необесцвеченной склянке, мл. Остальные обозначения те же, что и в формуле (и).

Количество серы  $G_S$  в исходном колчедане рассчитывают по формуле

$$G_S = \frac{G_0 C_{SH}}{100}, \quad (\lambda)$$

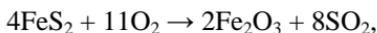
где  $G_0$  — масса навески колчедана, г;  $C_{SH}$  — начальная концентрация серы в колчедане, мас. %.

В начале определяют степень превращения для времени от начала опыта до момента обесцвечивания раствора йода в первой склянке. Затем определяют степень превращения для времени от начала опыта до момента обесцвечивания раствора йода во второй склянке. Во втором случае суммируется время обесцвечивания в первой и второй склянках, а также количество серы, соответствующее обесцвечиванию раствора в первой и второй склянках. Далее поступают аналогично. И наконец, определяют степень превращения для времени от начала опыта до его окончания. Здесь суммируется время работы всех склянок, а также количество серы, поглощенное во всех склянках.

Коэффициент избытка воздуха, усредненный за весь опыт, определяют по уравнению

$$\gamma = \frac{G_{\text{пр.возд}}}{G_{\text{т.возд}}},$$

где  $G_{т.возд}$  — теоретическое количество воздуха, требуемое для полного выгорания серы из навески колчедана данного состава и определяемое по реакции



содержание кислорода в воздухе принять равным 23.1 мас.%;  $G_{пр. возд.}$  — практическое количество воздуха, прошедшего через поглотительные склянки, определяемое по уравнению

$$G_{пр.возд} = V\tau,$$

где  $V$  — расход воздуха по реометру, л/мин;  $\rho$  — плотность воздуха при температуре на входе в реометр, г/л (принять равной 1.2 г/л);  $\tau$  — время обжига, мин.

Все расчетные данные оформляют в виде таблиц 9 и 10.

Таблица 9

### Результаты кинетических измерений выгорания серы из колчедана

Масса серы в колчедане, г	Номер поглотительной склянки	Время от начала опыта, мин	Количество выгоревшей серы с начала опыта, г	% выгоревшей серы с начала опыта, $\alpha_s$	Коэффициент избытка воздуха, $\gamma$

Таблица 10

### Материальный баланс процесса обжига серного колчедана

Приход	Количество, г	Расход	Количество, г
1. Серный колчедан, в том числе примеси 2. Воздух, в том числе O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>		Обжиговый газ, в том числе SO <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> 2. Огарок	
Всего		Всего	

#### 2. Определение лимитирующей стадии процесса.

Как было сказано выше, по своему физическому смыслу полное время превращения  $\tau_n$  в модели с фронтальным перемещением зоны

реакции является константой, не зависящей от времени пребывания частиц в реакторе. Поэтому если лимитирующая стадия существует, то подстановка экспериментальных данных в одно из уравнений (26), (31), (35) покажет, что  $\tau_n$  останется постоянным при любых  $\tau$  (подробнее см. пример 12).

Итогом выполнения лабораторных работ 2 и 3 является или устное выступление в сопровождении презентации в формате Microsoft PowerPoint (если работа проводится группой из 2–3 студентов), или письменный отчет. Рекомендации для создания презентаций в формате Microsoft PowerPoint приведены в Приложении.

### **Вопросы для самоконтроля и собеседования**

1. Какие процессы относятся к гетерогенным? Перечислите стадии гетерогенного процесса. Назовите области протекания гетерогенного процесса.

2. Какие кинетические модели обычно используют для описания гетерогенных процессов, в которых газ или жидкость контактируют с твердым телом и взаимодействуют с ним, образуя целевой продукт? Дайте понятие «модель частицы с невзаимодействующим ядром».

3. Какое общее кинетическое уравнение описывает процесс взаимодействия частиц твердого вещества с окружающим газом в модели «частицы с невзаимодействующим ядром»?

4. Что понимается под лимитирующей стадией процесса? Какие стадии могут быть лимитирующими при протекании процесса в системе «газ — твердое тело»?

5. Приведите характеристические уравнения гетерогенного процесса в системе «газ — твердое тело» при различных лимитирующих стадиях. Предложите пути интенсификации процесса.

6. Укажите практические способы определения лимитирующей стадии протекания процесса в системе «газ — твердое тело». Какой из методов использован вами?

7. В чем заключаются различия в расчете реакторов для проведения гетерогенных процессов в системе «газ — твердое тело» в случаях, когда твердая фаза состоит из частиц одного размера и когда она характеризуется каким-то распределением частиц по размерам?

## РАЗДЕЛ 3.

### Задачи для самостоятельного решения

1. В реакторе идеального смешения периодического действия объемом  $5 \text{ м}^3$  проводится изотермическая реакция, описываемая уравнением  $2A \rightarrow P$ . Скорость реакции выражается кинетическим уравнением:  $r_A = kC_A^2$ . Константа скорости реакции  $k = 0.8 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{ч}$ . Начальная концентрация реагента  $C_{A,0} = 11 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ . Вспомогательное время (загрузка и выгрузка продукта) составляет 30 мин, степень заполнения реактора  $\alpha = 0.8$ . Определить время, необходимое для достижения степени превращения  $x_A = 0.9$ . Рассчитать производительность и интенсивность работы реактора по реагенту А. Считать, что процесс протекает без изменения объема смеси.

2. Определить, какое количество вещества можно переработать в реакторе идеального смешения периодического действия объемом  $5 \text{ м}^3$  за сутки, если в нем проводить реакцию типа  $A \rightarrow C$  до степени превращения, равной 0.9. Константа скорости реакции  $k = 0.04 \text{ мин}^{-1}$ . Начальная концентрация реагента  $C_{A,0} = 2 \text{ моль}/\text{л}$ . Время загрузки и выгрузки продукта составляет 30 мин (за одну операцию). Коэффициент заполнения реактора равен 0.8.

3. Изотермическая жидкофазная реакция  $A + B \xrightarrow{k} 2R + S$  протекает в реакторе смешения периодического действия при начальной концентрации исходных веществ, равной  $C_{A,0} = C_{B,0} = 1.2 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ . За время  $\tau = 240 \text{ с}$  достигается степень превращения  $x_A = 0.2$ . Порядок реакции второй. Определить константу скорости реакции.

4. Сравнить объемы единичного реактора идеального смешения, каскада, состоящего из  $n$  реакторов идеального смешения объемом  $0.1V_{\text{РИС-Н}}$  каждый, и реактора идеального вытеснения при проведении жидкофазного процесса, описываемого реакцией  $2A \rightarrow R$ , с константой скорости реакции, равной  $0.6 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{мин}$ . Степень превращения вещества А составляет 80%, объемный расход вещества А с концентрацией  $24 \text{ кмоль}/\text{м}^3$  —  $2.8 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

5. Процесс  $2A \rightarrow R$  с константой скорости  $0.24 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$  проводится в реакторе вытеснения. Исходная концентрация вещества А составляет  $1.8 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ . Объем РИВ  $0.8 \text{ м}^3$ . Объемный расход вещества А равен  $1.8 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Определить производительность реактора по продукту R.

6. В РИВ протекает реакция  $A \rightarrow 2R$  до достижения глубины превращения 85% по реагенту А. Начальная концентрация А состав-

ляет 1.8 моль/л, производительность — 5.8 кмоль R в час. Определить объем реактора, если константа скорости 0.6 мин<sup>-1</sup>.

7. Реакция  $A + B \leftrightarrow R + S$  протекает в жидкой фазе и проводится в проточном реакторе идеального смешения объемом 0.12 м<sup>3</sup>;  $k_1 = 0.118 \text{ м}^3/\text{кмоль}\cdot\text{с}$ ;  $k_2 = 0.05 \text{ м}^3/\text{кмоль}\cdot\text{с}$ . В реактор поступают непрерывно с одинаковыми объемными скоростями два потока жидкости, в одном из которых содержится 2.8 кмоль/м<sup>3</sup> вещества А, а в другом 1.6 кмоль/м<sup>3</sup> вещества В. Требуется определить, с какой скоростью необходимо подавать каждый раствор, чтобы за время пребывания в аппарате прореагировало 75% вещества В. Принять, что плотность жидкости в процессе реакции не изменяется.

8. В реакторе идеального смешения периодического действия получают фенолят натрия по реакции  $C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$ . В исходной смеси концентрация фенола равна 35 мас.%, едкого натра — 55 мас.%, остальное — вода. Плотность смеси в течение реакции не меняется и составляет 1030 кг/м<sup>3</sup>. Константа скорости реакции при температуре процесса равна  $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ , порядок реакции по реагентам первый. Объем смеси в реакторе составляет 2.8 м<sup>3</sup>. Заданная степень превращения по фенолу равна 90%. Вспомогательное время на загрузку и выгрузку составляет 1.5 ч. Определить время, за которое достигается указанная степень превращения. Какое количество фенолята натрия получают в сутки?

9. Реакция типа  $2A \rightarrow R$  проводится в РИВ, на выходе из которого концентрация продукта 0.8 моль/л. Константа скорости реакции 0.24 л/(моль·мин). Начальная концентрация реагента А 1.8 кмоль/м<sup>3</sup>. Определите объем реактора и конечную степень превращения вещества А, если производительность составляет 3.8 кмоль R в час.

10. Скорость реакции  $A \rightarrow 2P$  описывается кинетическим уравнением первого порядка  $r_A = 2.3C_A$  [кмоль/(м<sup>3</sup>·ч)]. Вычислить среднее время пребывания реагирующей смеси, необходимое для достижения степени превращения  $x_A = 0.9$  в каскаде, состоящем из четырех одинаковых реакторов идеального смешения.

11. Определите степени превращения реагентов А и В на выходе из проточного реактора идеального смешения объемом 0.5 м<sup>3</sup> при проведении реакции  $A + B \rightarrow R + S$ , если начальные концентрации реагентов  $C_{A,0} = 1.2 \text{ кмоль/м}^3$ ,  $C_{B,0} = 1.6 \text{ кмоль/м}^3$ , объемный расход 5 м<sup>3</sup>/ч, константа скорости реакции 12 м<sup>3</sup>/кмоль·ч. Решение выполнить аналитически и графически.

12. В реакторе протекает реакция первого порядка. Требуемая степень превращения 90%, и она достигается за 7 мин в реакторе

периодического действия. Определить необходимое время пребывания для двух- и трехступенчатого реактора смешения.

**13.** Реакцию типа  $A \rightleftharpoons C + D$  проводят в реакторе идеального смешения. Объемный расход реагента составляет  $2.8 \text{ м}^3/\text{ч}$ , его начальная концентрация  $12 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ . Константа скорости прямой реакции  $k_1 = 0.625 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{ч})$ , а константа равновесия  $K_c = 16$ . Необходимая степень превращения должна составлять 80% от равновесной степени. Скорость реакции выражается уравнением  $r_A = k_1 \left( C_A^2 - \frac{C_C C_D}{K_C} \right)$ . Определить необходимый объем реактора.

**14.** В РИС-П протекает жидкофазная реакция второго порядка  $A + B \rightarrow R + S$  при постоянном объеме и соотношении  $(C_{A,0}/C_{B,0}) = 0.55/0.45$ . Известно, что за 80 с в РИС-П достигается степень превращения по веществу В 30%. Определите  $x_A$  и  $x_B$  при проведении реакции в РИВ и РИС-Н, если  $(C_{A,0}/C_{B,0})$  остается прежним, а подача исходных веществ осуществляется отдельно: объемная скорость подачи вещества А  $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ , а вещества В  $2.7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ . Объемы РИВ и РИС-Н равны по  $5.2 \text{ м}^3$  каждый.

**15.** Реакция типа  $2A \rightleftharpoons M + N$  проводится в проточном реакторе идеального смешения. Начальная концентрация исходного вещества  $C_{A,0} = 24 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ . Объемный расход составляет  $2.83 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Константа скорости прямой реакции  $k_1 = 0.625 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{ч})$ . Константа равновесия  $K_c = 16$ . Необходимая степень превращения вещества А составляет 80% от равновесной степени. Определить объем указанного аппарата.

**16.** В проточном реакторе идеального смешения в жидкой фазе проводится реакция типа:  $A + B \rightleftharpoons R + S$ . Потоки реагентов А и В подаются в реактор с одинаковой скоростью. Концентрации реагентов в потоках:  $C_{A,\text{пот}} = 4.2 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ ,  $C_{B,\text{пот}} = 2.4 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ . Объем реактора составляет  $1.2 \text{ м}^3$ . Константы скоростей  $k_1 = 13.2 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{ч})$ ,  $k_2 = 5.5 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{ч})$ . Какова скорость реакции в аппарате? Каков должен быть объемный расход каждого из реагентов, чтобы обеспечить степень превращения  $x_B = 0.75$ ?

**17.** Реакция гидролиза уксусного ангидрида  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}$  проводится в большом избытке воды, поэтому скорость ее можно представить уравнением первого порядка. Объемный расход реагентов равен  $20 \text{ л}/\text{мин}$ . Константа скорости реакции  $k = 0.38 \text{ мин}^{-1}$ . Степень превращения ангидрида составляет 0.9. Определить необходимые объемы проточных реакторов идеального смешения и идеального вытеснения.

**18.** Определить, какое количество вещества А можно переработать в РИС-П за сутки при проведении реакции  $2A \rightarrow R + S$ . Известно, что объем аппарата равен  $10 \text{ м}^3$ , константа скорости реакции составляет  $0.03 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{мин})$ . Начальная концентрация реагента  $C_{A,0} = 2 \text{ моль}/\text{л}$ . Коэффициент заполнения реактора  $\alpha = 0.8$ . Достижимая степень превращения  $x_A = 0.9$ . На загрузку и выгрузку продуктов отводится 20 мин.

**19.** Реакция типа  $A + B \rightarrow$  Продукты проводится в РИВ, объемом  $0.1 \text{ л}$ . Константа скорости  $8.33 \text{ м}^3/\text{кмоль}\cdot\text{с}$ . Объемная скорость подачи исходных веществ  $8.33 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ . Концентрации реагентов в исходной смеси  $C_{A,0} = C_{B,0} = 0.01 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ . Какую степень превращения можно ожидать для каждого из реагирующих веществ? Каков должен быть объем проточного РИС для достижения той же степени превращения, что и в РИВ? Какую степень превращения можно ожидать в проточном РИС, имеющем объем, равный по объему РИВ?

**20.** Изменим в примере 19 условие на входе в РИВ, увеличив концентрацию вещества В на 50% ( $C_{B,0} = 0.015 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ ) при неизменном содержании вещества А ( $C_{A,0} = 0.010 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ ). Какую степень превращения по веществу А можно ожидать в рассмотренном выше РИВ при подаче исходных веществ с объемной скоростью  $8.33 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ ? На сколько надо увеличить объемную скорость подачи исходных веществ, чтобы при новых начальных концентрациях сохранить прежнюю степень превращения по веществу А? Какова должна быть объемная скорость подачи смеси нового состава в промышленный проточный реактор идеального смешения объемом  $0.1 \text{ м}^3$ , при которой степень превращения по веществу А будет 99%?

**21.** Жидкофазная обратимая реакция второго порядка  $A + B \rightleftharpoons R + S$  проводится в РИС-Н объемом  $40 \text{ л}$ . Константа скорости прямой реакции  $1.8 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{мин})$ , обратной  $0.8 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{мин})$ . Вещества А и В подаются отдельно непрерывно с одинаковыми объемными скоростями. Концентрации веществ в индивидуальных потоках равны  $0.5 \text{ моль}/\text{л}$ . Определить, какое количество веществ А и В перерабатывается за 1 ч, если степень превращения вещества А составляет 85% от равновесной степени.

**22.** В каскаде РИС, состоящем из 4 ступеней, объемом по  $0.18 \text{ м}^3$  каждая, проводится реакция первого порядка  $A \rightarrow B$ .  $C_{A,0} = 0.2 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ , объемный расход  $0.5 \text{ м}^3/\text{ч}$ ; константа скорости  $0.8 \text{ ч}^{-1}$ . Определить степень превращения.

**23.** Газофазная реакция  $A \rightarrow R + S + T$  описывается кинетическим уравнением второго порядка ( $k = 1.2 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ ). Определить объем реактора идеального вытеснения для разложения вещества А, если оно поступает в аппарат со скоростью  $0.047 \text{ м}^3/\text{с}$  при температуре  $650^\circ\text{C}$  и давлении 1.2 атм. Требуемая степень превращения вещества А — 95%.

**24.** В каскаде из двух РИС проводят реакцию первого порядка  $A \rightarrow R$ . Какой объем должны иметь каждая из секций каскада для достижения степени превращения 75%, если  $k = 2 \text{ ч}^{-1}$ , объемный расход  $2.5 \text{ м}^3/\text{ч}$ ?

**25.** Рассчитать концентрацию этилацетата на выходе из реактора идеального смешения и степень его превращения. 0.0121 н. раствор этилацетата и 0.0462 н. раствор едкого натра подают со скоростью соответственно 3.12 и 3.14 л/с. Реакция гидролиза является реакцией второго порядка. Константа скорости  $k = 0.11 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . Считать реакцию в данных условиях необратимой. Объем реактора  $1 \text{ м}^3$ .

**26.** Реакция  $A + B \rightarrow P$  имеет первый порядок по отношению к каждому исходному веществу. Ее проводят в жидкой фазе в РИВ емкостью  $0.14 \text{ м}^3$  при мольном соотношении исходных реагентов  $(C_{B,0}/C_{A,0}) = 2$  и степени превращения  $x_A = 90\%$ . Предположим, что необходимо заменить действующий аппарат на проточный РИС емкостью  $0.7 \text{ м}^3$ . Каково должно быть мольное соотношение реагентов для поддержания той же степени превращения и производительности при неизменной начальной концентрации вещества А.

**27.** Жидкофазная необратимая реакция первого порядка протекает без изменения плотности реагирующих веществ в реакторе периодического действия. Продукты реакции в исходном растворе отсутствуют. За время  $\tau_1 = 120 \text{ с}$  в целевой продукт превращается 20% исходного вещества. Определить, какую степень превращения можно получить за 360 с в непрерывно действующем реакторе идеального смешения.

**28.** Процесс описывается реакцией второго порядка с константой скорости  $2.3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ . Исходная концентрация вещества А составляет 0.6 моль/л, объемный расход вещества А —  $3.6 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Определить производительность по продукту R для реактора вытеснения объемом 200 л.

**29.** Процесс описывается реакцией второго порядка типа  $2A \rightarrow R$  с константой скорости  $2.8 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ . Исходная концентрация вещества А в потоке равна  $0.8 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ . Требуемая степень превращения по веществу А составляет 0.85. Определите часовую

производительность по продукту R в реакторе вытеснения объемом  $0.6 \text{ м}^3$  и в реакторе смешения объемом  $2 \text{ м}^3$ .

**30.** Процесс описывается реакцией типа  $A + B \rightarrow R$  с константой скорости, равной  $0.54 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ . Объемные потоки вещества A с концентрацией  $1.8 \text{ моль/л}$  и вещества B с концентрацией  $2.7 \text{ моль/л}$  соответственно равны  $100$  и  $80 \text{ л/мин}$ . Производительность реактора по продукту R составляет  $8.64 \text{ кмоль/ч}$ . Определите требуемый объем реактора смешения.

**31.** В наклонном вращающемся трубчатом реакторе типа цементной печи твердое вещество B взаимодействует с газом A постоянного состава по уравнению:  $A(\text{г}) + B(\text{тв}) = P(\text{тв})$ . Исходная смесь состоит из частиц разного размера:  $1.58 \text{ мм}$  и меньше ( $50 \text{ мас.}\%$ );  $3.175 \text{ мм}$  ( $25 \text{ мас.}\%$ );  $6.35 \text{ мм}$  ( $25 \text{ мас.}\%$ ). Для определения таких конструктивных параметров реактора, как длина, диаметр, угол наклона, скорость вращения, необходимо знать время пребывания твердого вещества в аппарате. С целью расчета указанной величины провели следующий опыт: две порции твердого материала ввели в смесь, аналогичную той, которая, как предполагалось, будет в реакторе, и выдержав в течение  $1 \text{ ч}$  подвергли пробы анализу. Было обнаружено, что частицы размером  $3.175 \text{ мм}$  прореагировали на  $87.5\%$ , а частицы размером  $6.35 \text{ мм}$  — на  $58\%$ .

Найдите время пребывания частиц в указанном реакторе (считая, что поток в нем подчиняется законам идеального вытеснения), необходимое для превращения вещества B: а) на  $98\%$ ; б) на  $95\%$ .

**32.** Твердые частицы размером  $6.35 \text{ мм}$  реагируют с газом постоянного состава и за  $300 \text{ с}$  превращаются в целевой продукт на  $87.5\%$ . В процессе реакции размер частиц остается неизменным. Гетерогенный процесс лимитируется химической реакцией.

Рассчитайте время пребывания твердого вещества в реакторе с псевдооживленным слоем для достижения той же степени превращения, если при тех же условиях исходный твердый реагент представляет собой смесь частиц размером  $3.175$  и  $1.588 \text{ мм}$  в равных массовых долях.

**33.** Для проведения гетерогенного процесса с участием твердого вещества B проектируется проточный реактор с псевдооживленным слоем. С целью определения времени пребывания твердых частиц в указанном аппарате провели соответствующие опыты в периодическом реакторе с псевдооживленным слоем. Экспериментальные данные представлены в таблице:

Размеры частиц в периодическом реакторе, мм	3.175	9.525
Температура процесса, °С	549	587.5
Время, за которое твердое вещество реагирует на 50%, мин	15	20

Рассчитайте время пребывания частиц в проточном реакторе с псевдооживленным слоем, необходимое для достижения степени превращения по веществу В, равной 98%, если температура процесса 549°С, а исходный материал состоит из частиц размером 1.588 мм. Сопротивлением пленки газа в расчетах можно пренебречь, так как частицы вещества В сохраняют свой размер неизменным в течение всего процесса.

**34.** Решить пример 33, если лимитирующей стадией гетерогенного процесса является внутренняя диффузия при  $\tau_{ii}(R = 100 \text{ мк}) = 600 \text{ с}$ .

**35.** На опытной установке проводили опыты по обжигу сульфида цинка в псевдооживленном слое без уноса частиц. Исходный ZnS состоял на 40% из частиц диаметром 20 мк и на 60% из частиц диаметром 80 мк и поступал в реактор с массовой скоростью 0.591 г/с. С учетом порозности псевдооживленного слоя количество твердого материала в нем составляло 1100 кг. Полное время превращения частиц при выбранной температуре процесса:  $\tau_{ii}(10 \text{ мк}) = 150 \text{ с}$  и  $\tau_{ii}(40 \text{ мк}) = 600 \text{ с}$ .

Определите, какая в данных условиях достигается степень превращения ZnS.

**36.** Сферические частицы цинковой обманки радиусом  $R = 1 \text{ мм}$  обжигают в 8%-ном потоке кислорода при 900°С и 1 атм. Считая, что данный гетерогенный процесс подчиняется модели с невзаимодействующим ядром, рассчитайте время, необходимое для полного превращения частиц.

Оцените относительный вклад внутридиффузионного сопротивления в общее сопротивление гетерогенного процесса.

**37.** Частицы сульфида цинка диаметром 0.11 мм непрерывно подаются в печь обжига при температуре 900°С. Масса псевдооживленного слоя в печи поддерживается постоянной. Экспериментальные данные по определению степени превращения приведены в таблице:

$\tau$ , мин	3	10	30	50
$x$	0.84	0.94	0.985	0.999

Определите, какой кинетической модели «квазигомогенной» или с фронтальным перемещением зоны реакции соответствует гетерогенный процесс.

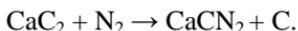
**38.** Процесс восстановления железной руды водородом можно приближенно описать моделью с фронтальным перемещением зоны реакции. Если пары воды отсутствуют, то стехиометрическое уравнение реакции можно представить так:



Скорость реакции примерно пропорциональна концентрации водорода в газовой фазе. Константа скорости, см/с, определяется так:  $K_c = 1.93 \cdot 10^5 e^{-2400/(RT)}$ . Плотность частиц  $\rho = 4.6 \text{ г/см}^3$ , их диаметр  $d = 0.1 \text{ см}$ , среднее значение коэффициента диффузии водорода через слой продукта  $0.03 \text{ см}^2/\text{с}$ .

Рассчитайте время, необходимое для полного извлечения металла из оксида при  $600^\circ\text{C}$ .

**39.** Небольшие частицы карбида кальция подаются в слой диаметром 5.7 см, где они реагируют с чистым азотом согласно уравнению:



Частицы не изменяются в размерах; время их полного превращения 200 мин.

#### Задание:

а) выберите модель, подходящую для описания кинетики этого процесса, и определите константы скорости;

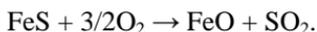
б) рассчитайте промышленный реактор с псевдоожиженным слоем, работающий при  $T = 1120^\circ\text{C}$ . Средний диаметр частиц 0.3 мм;

выход продукта  $F_1 = 3.6 \text{ т/ч}$  98% цианамид кальция, т. е.  $\bar{x}_B = 0.98$ ;

в) произведите вычисления, указанные в пункте б), для двух слоев одинакового размера;

г) рассчитайте реакторную систему, первой ступенью которой является псевдоожиженный слой, второй — движущийся слой, приняв среднюю степень превращения в псевдоожиженном слое 0.8, высоту псевдоожиженного слоя  $L = 0.5d$ ,  $\rho = 2.29 \text{ г/см}^3$ , порозность  $\varepsilon = 0.45$ .

**40.** Предполагается осуществить процесс удаления свободной серы из серосодержащих пиритных руд в две стадии. На первой стадии нагретая смесь двуокиси серы и азота контактирует со свежими частицами, при этом из частиц испаряется свободная сера. На второй — оставшийся сульфид серы подвергается обжигу воздухом, а образующиеся при этом горячие газы используются на первой стадии. Уравнение реакции обжига:



Разработать испаритель первой стадии.

Исследования опытного испарителя показали, что время полного испарения свободной серы  $\tau_n = 15$  с при  $T = 400^\circ\text{C}$  и диаметр частиц 0.22 мм. Габариты испарителя определить для производительности 36 т/ч и 99.5% очистке от свободной серы. Принять, что плотность твердого вещества 2.5 г/см<sup>3</sup>; порозность псевдооживленного слоя 0.45 и его высота 0.3 м.

**41.** Твердое вещество В реагирует с газом постоянного состава по модели с фронтальным перемещением зоны реакции. За 1 ч частицы реагируют на 7/8, а за 2 ч — полностью.

Какой механизм лимитирует общую скорость гетерогенного процесса, если размер частиц остается постоянным?

**42.** При удвоении размера частиц от  $R$  до  $2R$  время их полного превращения увеличивается в три раза.

Каков вклад внутренней диффузии в общее сопротивление гетерогенного процесса, если размер частиц: а)  $R$ ; б)  $2R$ ?

**43.** Сферические твердые частицы вещества В изотермически обжигаются газом постоянного состава. Протекающий гетерогенный процесс  $A(g) + B(тв) = P(g) + S(тв)$  можно описать моделью с фронтальным перемещением зоны реакции. Определите лимитирующую стадию этого процесса, если в ходе эксперимента были получены следующие данные:

а) частицы диаметром 1 мм полностью реагируют за 4 мин, а диаметром 1.5 мм — за 6 мин;

б) частицы диаметром 1 мм полностью реагируют за 200 с, а диаметром 1.5 мм — за 450 с;

в) частицы диаметром 1 мм за 1 с реагируют на 87.5%, а диаметром 1 мм за 1 с реагируют полностью.

**44.** Кинетические данные по восстановлению  $UO_3$  до  $UO_2$  представлены в виде таблицы:

$\tau, \text{ч}$	0.180	0.347	0.453	0.567	0.733
$\frac{-}{x}$	0.45	0.68	0.80	0.95	0.98

Определите лимитирующую стадию данного гетерогенного процесса, считая, что он подчиняется модели с фронтальным перемещением зоны реакции. Составьте также уравнение скорости для данного восстановительного процесса.

**45.** Твердые частицы одного размера реагируют на 80% при прохождении через реактор. Гетерогенный процесс протекает согласно модели с фронтальным перемещением зоны реакции во внешне-диффузионной области.

Определите степень превращения твердого вещества при увеличении объема реактора в 2 раза при прочих равных условиях (состав газа, скорость подачи реагентов и т. д.), если ректор: а) РИВ; б) РИС.

**46.** Смесь твердых частиц, состоящая из 20 мас.% частиц размером 1 мм и менее, 30 мас.% частиц размером 2 мм, 50 мас.% 4 мм, проходит через вращающийся трубчатый реактор (типа цементной печи). Взаимодействие твердого вещества с газом приводит к образованию твердого продукта. Экспериментально установлено, что процесс подчиняется модели с фронтальным перемещением зоны реакции и протекает в кинетической области, причем для частиц размером 4 мм время полного превращения составляет 4 ч.

### Определите:

а) время полного превращения для смеси частиц;

б) среднюю степень превращения для смеси твердых частиц с псевдооживленным слоем, если время их пребывания в реакторе составляет 15 мин.

**47.** Твердое вещество реагирует с газом в стационарном реакторе с псевдооживленным слоем. При массовой скорости загрузки исходного реагента 0.6 кг/мин и массе частиц в псевдооживленном слое 1 кг достигается средняя степень превращения 75%. Гетерогенный процесс лимитируется скоростью химической реакции.

Определите размеры реактора с псевдооживленным слоем (найдите массу частиц в слое), необходимого для переработки 4 т/ч твердого вещества до 98%-ной степени превращения, если радиус частиц 0.3 мм.

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

Определите длину реактора, обеспечивающую 95%-ную степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится: а) в кинетической области; б) во внешнелдиффузионной области.

**49.** Гетерогенный процесс описывается реакцией



в котором твердые частицы размером 12 мм за 20 мин реагируют на 75% при лимитирующей стадии внутренней диффузии.

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

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

Определите среднюю степень превращения колчедана, если процесс лимитируется: а) химической реакцией; б) внешней диффузией; в) внутренней диффузией.

**51.** Твердые частицы размером 6 мм реагируют по реакции  $A(г) + B(тв) = P(тв) + S(г)$  в реакторе типа РИС за 400 с на 90%. Процесс протекает во внешнедиффузионной области.

Какое должно быть время пребывания вещества для достижения 95%-ной степени превращения по твердому веществу, если гранулометрический состав твердой смеси следующий: 15% — частицы размером 2 мм, 60% — частицы размером 3 мм и 25% — частицы размером 4 мм?

**52.** Гетерогенный процесс описывается реакцией  $A(г) + B(тв) = P(г)$ , в которой твердые частицы размером 6 мм имеют степень превращения 95%. Константа скорости реакции — 0,8 см/с, а коэффициент массоотдачи — 0,3 см/с. Концентрация реагента А в газовом потоке — 0,2 моль/л.

Рассчитайте скорость превращения газового реагента, отнесенную к единице объема твердой фазы при заданной степени превращения твердого вещества.

**53.** При сжигании большой кучи угля каждый элемент его поверхности находился в состоянии горения. За 24 ч линейный размер кучи, измеренный по общим очертаниям, уменьшился на 5%.

Определите массу сгоревшего угля. Когда само собой прекратилось горение? Укажите допущения, на которых базировалась ваша оценка.

## Ответы на контрольные задачи

1. 1.023 ч; 26 кмоль/ч; 5.2 кмоль/м<sup>3</sup>·ч.
2. 115 кмоль/сут.
3.  $8.68 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/кмоль·с.
4. 65 л; 35 л; 13 л.
5. 1.49 кмоль/ч.
6. 99.8 л.
7. 4.428 м<sup>3</sup>/ч.
8. 4.5 ч; 4500 кг/сут.
9. 1.48 м<sup>3</sup>; 0.89.
10. 1.35 ч.
11.  $x_A = 0.53$ ;  $x_B = 0.40$ .
12. 13.1 мин; 10.5 мин.
13. 1 м<sup>3</sup>.
14. РИС-Н:  $x_A = 0.583$ ;  $x_B = 0.713$ ; РИВ:  $x_A = 0.745$ ;  $x_B = 0.915$ .
15. 1.76 м<sup>3</sup>.
16. 0.297 кмоль/м<sup>3</sup>·ч; 0.198 м<sup>3</sup>/ч.
17. 474 л; 121 л.
18. 122 кмоль.
19. 0.91;  $1.12 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>; 0.73.
20. 0.994; на 240%;  $4.38 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/с.
21. 66 моль/ч.
22. 64%.
23. 1.25 м<sup>3</sup>.
24. 0.997; 0.018 моль/м<sup>3</sup>.
25. 1.96.
26. 0.402.
27. 1.6 кмоль/ч.
28. 2.9 кмоль/ч; 1.45 кмоль/ч.
29. 3.33 м<sup>3</sup>.

# ПРИЛОЖЕНИЕ 1

## Рекомендации по подготовке презентации

При подготовке к устному выступлению выделите важные и интересные пункты, раскрывающие тему вашего сообщения. При необходимости найдите по ним дополнительный материал. Составьте план выступления (проверьте, отражены ли в нем обязательные пункты). Напишите текст выступления по плану. Обратите внимание на глубину раскрытия темы, логичность изложения, плавность переходов от одного пункта к другому. Проверьте, соответствует ли ваше выступление временным рамкам (как правило, 7–10 мин).

Подготовьте PowerPoint презентацию в поддержку своего выступления. Презентация должна помогать вам доносить материал до слушателей, но не отвлекать их внимание. Используйте фото, рисунки, схемы, видеофрагменты, но не перегружайте ими свою презентацию, иначе вас перестанут слушать. Текст на ваших слайдах не должен полностью дублировать то, о чем вы рассказываете, — помещайте на слайды краткое, тезисное изложение материала. Убедитесь, что текст на слайдах можно прочесть из дальнего угла аудитории, а цвет фона не мешает восприятию. Не увлекайтесь анимацией и спецэффектами.

Подготовьте несколько вопросов для аудитории по содержанию презентации. Подумайте, о чем еще ваши слушатели могут спросить вас.

Отрепетируйте текст своего выступления и его презентацию вместе с PowerPoint. Текст нужно рассказывать, а не читать. Можно пользоваться кратким планом выступления.

## **ПРИЛОЖЕНИЕ 2**

### **Техника безопасности при выполнении лабораторных работ**

1. Студенты обязаны получить допуск к работе после инструктажа по технике безопасности и проверки усвоения ими знаний, которые фиксируются в специальном журнале.

2. Перед проведением работ студент должен ознакомиться с основными физико-химическими свойствами применяемых и образующихся в результате химических реакций веществ и смесей и правилами безопасного обращения с ними.

3. Проведение работ на лабораторных установках выполняется в спецодежде (хлопчатобумажный халат) и, если необходимо, с применением средств индивидуальной защиты (перчатки, очки).

4. Работу следует выполнять минимум вдвоем или большим количеством студентов.

5. При выполнении лабораторных работ студент должен соблюдать максимальную осторожность, не забывая о том, что неаккуратность, невнимательность, неправильное обращение с приборами и оборудованием может привести к несчастным случаям.

6. Запрещается оставлять работающие приборы или установки без присмотра.

7. Запрещается проводить самостоятельно любые опыты, не предусмотренные заданием по лабораторной работе, выносить химические вещества из лаборатории.

8. Запрещается пробовать на вкус любые реактивы и растворы, принимать пищу, класть продукты на рабочие столы в лаборатории.

9. Запрещается нахождение в химической лаборатории посторонних лиц.

10. Студент обязуется немедленно уведомлять преподавателя или лаборанта о любой ситуации, которая, по его мнению, может представлять риск.

### **Требования работы на лабораторных установках**

При работе на установке непосредственный контакт студента с вредными веществами должен быть исключен за счет применения герметичного оборудования.

При сборке приборов из стекла запрещается прилагать повышенные усилия. Тонкостенную посуду следует укреплять в зажимах штативов осторожно; стеклянную трубку разрешается вставлять в отверстие пробки, только смазанное глицерином или смоченное водой.

В различных шлифовых соединениях, в том числе и стеклянных кранах, при длительном их использовании происходит выдавливание смазки, находящейся между трущимися поверхностями, что приводит к заклиниванию этих соединений. Если приложение небольшого усилия не привело к требуемому результату, необходимо обратиться за помощью к преподавателю или лаборанту.

## **Требования работы с химическими веществами**

В лаборатории используют растворы кислот и щелочей (например, гидроксидов натрия). Эти вещества относятся к группе агрессивных веществ, вызывающих химические ожоги и, поэтому при работе с ними нельзя допускать их попадание на кожу рук, лица, на одежду, поверхность столов и т. д. Попадание кислот или щелочей на открытые участки кожи вызывает химические ожоги. Степень ожога зависит от концентрации раствора, его токсичности, температуры, продолжительности действия, а также от чувствительности кожи пострадавшего.

В лаборатории используют и синтезируют такие вещества, как диоксид серы, йод кристаллический, этилацетат и другие летучие вещества, присутствие которых в воздухе даже в незначительном количестве может вызывать раздражение дыхательных путей, а также привести к поражению центральной нервной системы. При появлении посторонних запахов необходимо сообщить об этом учебно-вспомогательному персоналу.

*Утилизация отходов.* Сливать продукты, полученные на ряде лабораторных стендов, в канализацию категорически запрещается.

Отработанные кислоты и щелочи собирают отдельно в специальную посуду и после нейтрализации в конце эксперимента сливают в канализацию.

Опыты, при которых возможно загрязнение атмосферы учебных помещений токсичными веществами, необходимо проводить в исправном вытяжном шкафу или в замкнутых системах с адсорбцией или аспирацией выделяющихся веществ.

Переливание концентрированных кислот, щелочей и приготовление из них растворов должно производиться в вытяжном

шкафу. При этом обязательным является использование воронки, а также применение спецодежды и средств индивидуальной защиты. При пользовании пипеткой рекомендуется использовать грушу. Запрещается засасывать жидкость ртом.

Твердые сыпучие реактивы разрешается брать из склянок только с помощью совочков, ложечек, шпателей, пробирок.

При неисправности технических средств, оборудования, инвентаря, установки следует немедленно прекратить работу и сообщить преподавателю или лаборанту. Запрещается работать на неисправном оборудовании, неисправных установках, без работающей вентиляции. Запрещается использовать неисправный инвентарь.

При несчастном случае нужно оказать доврачебную помощь пострадавшему, сообщить руководству кафедры, вызвать скорую медицинскую помощь или сопроводить по возможности в медпункт.

При пролипании кислоты жидкость засыпать песком, нейтрализовать большим избытком 2–3%-ного раствора соды, убрать деревянным совком в специально отведенное место, тщательно промыть рабочее место в перчатках.

При пролипании щелочи жидкость засыпать песком, нейтрализовать большим избытком 2–3%-ного раствора уксусной кислоты, убрать деревянным совком в специально отведенное место, тщательно промыть рабочее место в перчатках.

## **Требования работы на установках с высокой температурой**

Категорически запрещается касаться нагретых частей установок, электропечей.

При проведении лабораторных работ, связанных с нагреванием жидкостей до температуры кипения и с использованием едких веществ, необходимо пользоваться защитными очками.

Для нагревания жидкостей разрешается использовать только тонкостенные сосуды. В течение всего процесса нагревания запрещается наклоняться над сосудами и заглядывать в них.

Нагревание веществ, выделяющих токсичные пары и газы, разрешается только в вытяжном шкафу.

Нагревание и кипячение ЛВЖ в лаборатории допускается только на водяной бане или электрической плите закрытого типа.

Запрещается нагревание ЛВЖ на открытом огне или на открытых электрических плитах.

При работах, связанных с подогревом и последующей конденсацией и охлаждением паров ЛВЖ, необходимо сначала отрегулировать поток воды, проходящей через холодильник, и только после этого включать электронагревательные приборы.

## **Требования электробезопасности на химической установке**

Во избежание поражения электрическим током категорически запрещается касаться руками клемм электроприборов (лабораторных автотрансформаторов — ЛАТР, электропечей, измерительных приборов) и прикасаться к токоведущим проводам.

Нельзя подключать электрические приборы влажными руками, касаться защитного кожуха электрических приборов во время их работы.

Запрещается регулировать, ремонтировать приборы, находящиеся под напряжением, работать с неисправными и незаземленными приборами.

Запрещается пользоваться огнеопасными веществами вблизи включенных электронагревательных устройств.

По окончании эксперимента установки должны быть полностью отключены от электросети (включение и отключение установок производит обслуживающий персонал).

## **Оказание доврачебной помощи пострадавшим**

1. Во всех случаях после оказания доврачебной помощи следует обратиться в медицинское учреждение.

2. При попадании на кожу или в глаза растворов щелочей или кислот как можно скорее смыть реактив широкой струей прохладной воды. После удаления с кожи вещества пораженный участок обмыть в зависимости от характера попавшего вещества 2–3%-ным раствором борной кислоты или 2–3%-ным раствором гидрокарбоната натрия, затем ополоснуть водой и наложить повязку с риванолом или фурацилином.

3. При отравлении кислотами: выпить 4–5 стаканов теплой воды и вызвать рвоту, затем выпить столько же взвеси оксида магния в воде и снова вызвать рвоту. После этого сделать два промывания

желудка чистой теплой водой. Общий объем жидкости должен быть не менее чем 6 л.

4. При попадании внутрь концентрированных кислот и при потере сознания запрещается вызывать искусственную рвоту, запрещается применять карбонаты и гидрокарбонаты как противоядие (вместо оксида магния). В этом случае необходимо вызвать врача.

5. При отравлении щелочами: выпить 4–5 стаканов теплой воды и вызвать рвоту, затем выпить столько же 2%-ного (мас.) водного раствора уксусной кислоты. После этого сделать два промывания желудка чистой теплой водой.

6. При отравлении газами пострадавшему нужны чистый воздух и покой, в тяжелых случаях — кислород.

7. При любом ожоге запрещается пользоваться жирами для обработки обожженного участка. Запрещается также применять красящие вещества (растворы перманганата калия, бриллиантовой зелени, йодной настойки). Ожог первой степени обрабатывают этиловым спиртом и накладывают сухую стерильную повязку. Во всех остальных случаях после охлаждения места ожога накладывают стерильную повязку и обращаются за медицинской помощью.

8. При порезах и ушибах в первую очередь необходимо остановить кровотечение (жгут, пережатие сосуда, давящая повязка, обязательно с соблюдением времени наложения). Если рана загрязнена, грязь удаляется только вокруг, но ни в коем случае не из глубинных слоев раны. Кожу вокруг раны обеззараживают йодной настойкой или раствором бриллиантовой зелени и обращаются в медпункт.

9. Доврачебная помощь при ушибах — покой поврежденному органу. На область ушиба накладывают давящую повязку и холод (например, лед в полиэтиленовом мешочке). Ушибленному органу придают возвышенное положение и вызывают скорую помощь.

10. Во всех случаях необходимо немедленно вызвать скорую помощь.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Кутепов, А. М.*, Общая химическая технология / А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2005. — 528 с.
2. *Амелин, А. Г.* Общая химическая технология / А. Г. Амелин, А. И. Малахов; под ред. А. Г. Амелина. — М. : Химия, 1977. — 400 с.
3. *Levenspiel, O.* Chemical reaction engineering. — 3rd ed. — N. Y. : John Wiley & Sons, 1998. — 684 p.
4. *Вейлас, С.* Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. — М. : Химия, 1967. — 416 с.
5. *Денбиг, К. Д.* Теория химических реакторов. — М. : Наука, 1983. — 191 с.
6. *Краммерс, Х.* Химические реакторы. Расчет и управление ими / Х. Краммерс, К. Вестертерп. — М. : Химия, 1967. — 264 с.
7. *Арис, Р.* Оптимальное проектирование химических реакторов. — М. : ИЛ, 1963. — 238 с.
8. *Терновская, А. Н.*, Обжиг серного колчедана в кипящем слое / А. Н. Терновская, Я. Г. Коренберг. — М. : Химия, 1971. — 198 с.
9. *Амелин, А. Г.* Технология серной кислоты. — М. : Химия, 1983. — 340 с.
10. *Куньи, Д.* Промышленное псевдооживление / Д. Куньи, О. Левеншпиль; пер с англ.; под ред. М. Г. Слинько, Г. С. Яблонского. — М. : Химия, 1971. — 447 с.
11. *Игнатович, Э.* Химическая техника. Процессы и аппараты. — М. : Техносфера, 2007. — 656 с.
12. *Игнатенков, В. И.* Примеры и задачи по общей химической технологии / В. И. Игнатенков, В. С. Бесков. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2005. — 198 с.
13. Лабораторный практикум по общей химической технологии / под ред. В. С. Бескова. — М. : Бином, 2010. — 279 с.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>3</b>
<b>РАЗДЕЛ 1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ</b> .....	<b>10</b>
1.1. Реакторы для гомогенных процессов .....	10
Математическая модель реактора идеального смешения периодического действия .....	11
Математическая модель реактора идеального вытеснения .....	19
Математическая модель реактора идеального смешения непрерывного действия .....	24
Сравнение реакторов, работающих в разных режимах, при проведении простых реакций .....	29
Каскад реакторов .....	34
Преимущества каскада РИС-Н .....	39
1.2. Гетерогенные процессы и реакторы .....	39
Кинетические модели процессов взаимодействия газа с частицами сферической формы постоянных размеров .....	40
Скорость процессов взаимодействия газа с частицами сферической формы и постоянных размеров .....	42
Расчетные зависимости между временем протекания процесса и степенью превращения твердого реагента .....	44
Скорость гетерогенных процессов при уменьшении размеров сферических частиц .....	49
Способы определения лимитирующей стадии .....	51
Твердая фаза движется в режиме идеального вытеснения .....	58
Твердая фаза движется в режиме идеального смешения .....	61
<b>РАЗДЕЛ 2. ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ</b> .....	<b>71</b>
Работа 1. Реактор периодического действия .....	71
Вопросы для самоконтроля и собеседования .....	76
Работы 2 и 3. Обжиг сульфидного сырья .....	77
Работа 4. Обжиг колчедана в псевдооживленном слое .....	80
<b>ЗНАЧЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОГО ВРЕМЕНИ ПРОЦЕССА <math>T/T_N</math>, ВЫЧИСЛЕННЫЕ ПО УРАВНЕНИЯМ (27), (32), (34) ...</b>	<b>83</b>
Работа 5. Обжиг колчедана в неподвижном (стационарном) слое .....	84
Вопросы для самоконтроля и собеседования .....	89
<b>РАЗДЕЛ 3</b> .....	<b>90</b>
Задачи для самостоятельного решения .....	90
Ответы на контрольные задачи .....	101

<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1 .....</b>	<b>102</b>
Рекомендации по подготовке презентации .....	102
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 2 .....</b>	<b>103</b>
Техника безопасности при выполнении лабораторных работ .....	103
Требования работы на лабораторных установках .....	103
Требования работы с химическими веществами .....	104
Требования работы на установках с высокой температурой .....	105
Требования электробезопасности на химической установке .....	106
Оказание доврачебной помощи пострадавшим .....	106
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>108</b>

*Анастасия Константиновна КОРЫТЦЕВА,  
Владимир Ильич ПЕТЬКОВ*

**ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ  
ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ И ПРАКТИКУ**

*Учебное пособие*

Зав. редакцией  
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*  
Ответственный редактор *С. В. Макаров*  
Подготовка макета *Т. Д. Крюкова*  
Корректор *Т. А. Кошелева*  
Выпускающий *О. В. Шилкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com;  
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.  
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 20.11.18.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108<sup>1/32</sup>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 5,88. Тираж 100 экз.

Заказ № 031-19.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.