

Общая химическая технология

Лекция №1

13.02.2006г.

Бесков Владимир Сергеевич.

1) Уч. В.С. Бесков, "Химическая технология".

2) Уч. Бесков, Сафронов, "ОХТ и экология".

3) Зад. Игнатчиков, бесков "Задачник по ОХТ"

ХТ - естественная прикладная наука о способах и процессах пр-ва продуктов (предметов потребл. и средств пр-ва), осуществляемых с участием химич. прибранений, технических, экологических и социально-техногенобразующим путем. (определ. Менделеева)

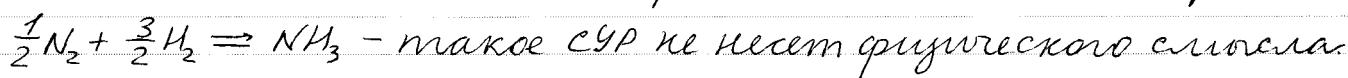
Наука: есть 1) объект исследования
а) метод исследования
3) цель исследования

Объект - хим. пр-во; методы - эксперим., моделирование, систем. анализ; цель - изучение и создание пром-в. систем.

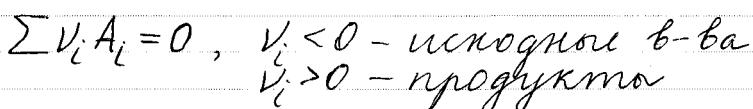
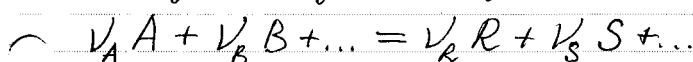
Физико-химические закономерности.

I. Стехиометрические закономерности.

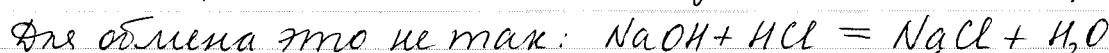
Стех. ур-ния р-ции показывает, в каких соотн. б-ва вступают то в взаим. друг с другом.



СУР нужно для сведения материального баланса.



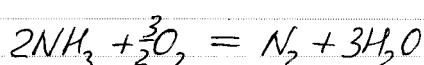
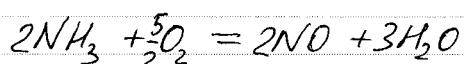
к-во ур-ний, необходимых для описания: $\text{Ур} = \text{Число б-в} - \text{Число тн.}$
(для ОВР)



здесь: $\text{Ур} = \text{Число б-в} - (\text{Число эл.} - 1)$

В ОВР нет эл-1, т.к. в качестве элемента неявно участвует электрон.

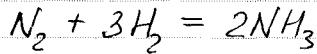
Для системы NH_3, O_2, N_2, NO, H_2O достаточно двух ур-ний:



Могут быть и другие р-ции, но их включение в систему делает её не переносной.

Уравнения должны быть независимыми

Возбор уравнений - вопрос удобства.



Одно уравнение \Rightarrow одна переменная - степень превращения:

$$X_A = \frac{N_A^0 - N_A}{N_A^0}$$

$$\frac{N_A^0 - N_A}{V_A} = \frac{N_B^0 - N_B}{V_B} = \frac{N_S^0 - N_S}{V_S} = \dots$$

$$\frac{N_i - N_i^0}{V_i} = \text{const}$$
 реагенты: $N_i < N_i^0, V_i < 0$
продукты: $N_i > N_i^0, V_i > 0$

$$\frac{N_i - N_i^0}{V_i} = \frac{N_A^0 - N_A}{V_A} \Rightarrow N_i = N_i^0 + \frac{V_i}{V_A} N_A^0 X_A$$

$$\text{Если объем не меняется, то } X_A = \frac{N_A^0 - N_A}{N_A^0} = \frac{C_A^0 - C_A}{C_A^0}$$

Если объем меняется:
изм. кол-во изм. кол-во

$$N_i^0 \quad N_i = N_i^0 - \frac{V_i}{V_A} N_A^0 X_A$$

$$\sum \frac{N_i^0}{N_0} + \frac{\sum V_i}{V_A} N_A^0 X_A$$

$$\sum V_i = \Delta V \quad C_i = \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{N_i^0 - \frac{V_i}{V_A} N_A^0 X_A}{N_0 - \frac{\Delta V}{V_A} N_A^0 X_A} = \frac{C_i^0 + V_i C_A^0 X_A}{1 + \Delta V C_A^0 X_A}$$

$$\text{пусть } V_A = -1$$

$$C_i = \frac{C_i^0 + V_i C_A^0 X_A}{1 + \Delta V C_A^0 X_A}$$

$$\text{Если нет изм. объема, то } \Delta V = 0, \quad C_i = C_i^0 + V_i C_A^0 X_A$$

$$C_A = C_A^0 + C_A^0 X_A = C_A^0 (1 - X_A)$$

Если р-ции описываются одним уравнением, то ее наудваивают простой по записи.

Если ур-ний несколько:

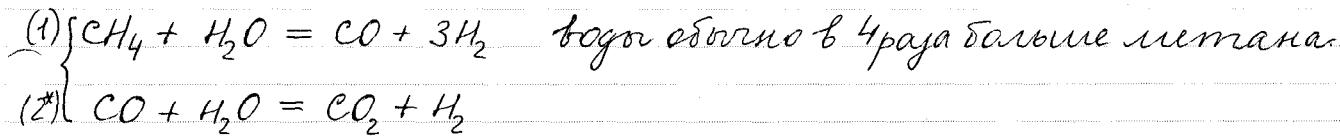
эффективность - доля исходного в-ва, превратившегося в (E) данный продукт (этот термин не является общепринятым).

$$\begin{cases} A + B = R \\ A + B = S \end{cases} \quad \Rightarrow N_R^0 = 0; \quad V_A = -1; \quad R \text{ входит только в одно ур-ние}$$

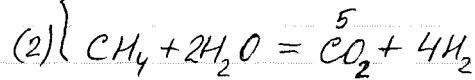
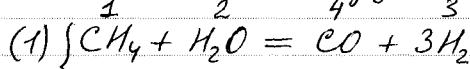
$$E_R = \frac{N_R / V_R}{N_A^0}$$

$$\text{Для простой р-ции } E_R = X_A$$

$$\text{Селекционируемость: } S_k = \frac{N_e/V_k}{N_A^0 - N_A}$$



Для баланса удобно записать другую пару:



Степени превращения метана по ур-нам 142: x_1 и x_2

Уч.к.

- 1) $N_1^o - C_1^o$ (на ед. объема)
- 2) $N_2^o - C_2^o$
- 3) 0
- 4) 0
- ~5) 0

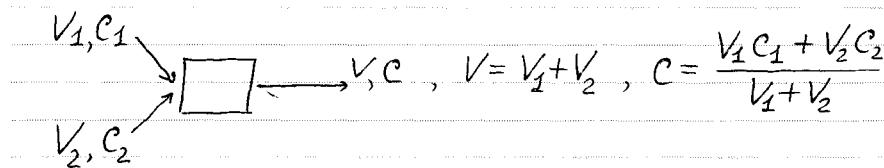
$$\sum C_i^o = 1$$

$$\frac{KOH:}{C_1^0 - (X_1 + X_2) C_1^0 \\ C_2^0 - (X_1 + 2X_2) C_1^0 \\ (3X_1 + 4X_2) C_1^0 \\ \hline X_1 C_1^0 \\ X_2 C_1^0 \\ 1 + 2(X_1 + X_2) C_1^0 \\ XCH_4}$$

$$K_{p1} = \frac{C_{H_2}^3 C_{CO}}{C_{CO_2} C_{H_2O}}$$

концентрации берут из ур-ний (1) и (2) для (1) и (2*)

Следствие: (объем не меняется):



II. Термодинамические закономерности.

Возможность протекания определяется ΔG . Для разрешения
~ таких процессов $\Delta G < 0$.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ обозначо: } \Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ}$$

$$\Delta G = \Delta G_{298}^{\circ} + RT \ln \frac{\varphi(c)}{P c_i^{V_i}}$$

$$\Delta G = \Delta G_{298}^{\circ} + RT \ln K \Rightarrow K = e^{\frac{\Delta G}{RT}}$$

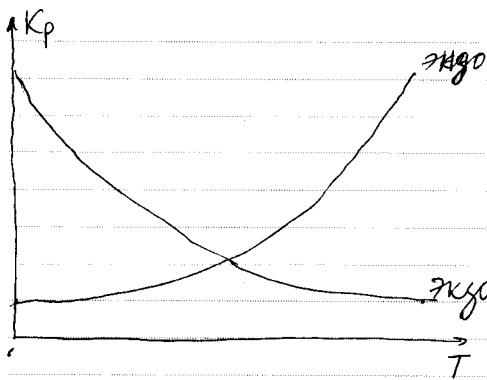
Под τ стоят давления или концентрации относительно стандартных, и величина безразмерная. К имеет размерность

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 - \Delta H_p \quad \text{exergonic} \quad \Delta H_p < 0, Q_p > 0$$

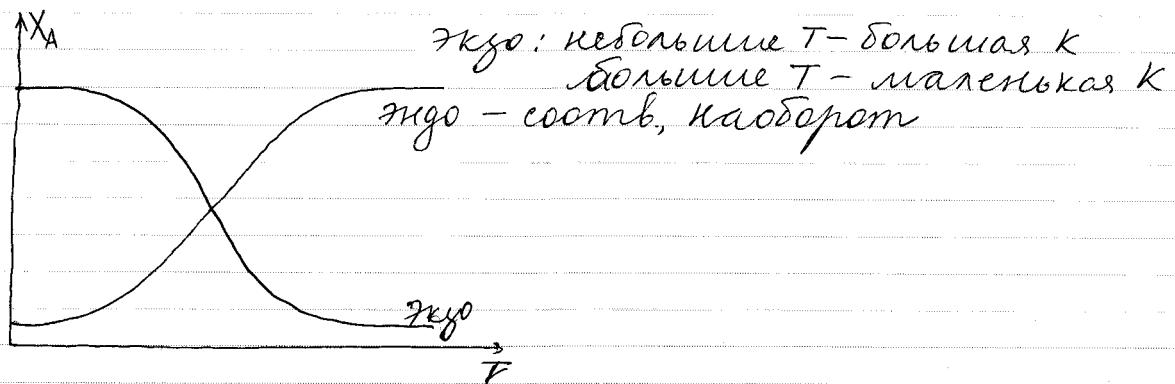
$\text{unstable} + Q_p \quad \text{endothermic} \quad \Delta H_p > 0, Q_p < 0$

Иногда берут на 1 моль чего-либо: $\Omega_p = \text{xxx} \frac{\Phi_m}{\text{моль} \text{NH}_3}$

Равновесие: $A = R$, $k_p = \frac{c_R}{c_A}$, $k_p = k_p^o e^{-Q/RT}$



$$K_p = \frac{C_A^0 X_A}{C_A^0 (1-X_A)} = \frac{X_A}{1-X_A} \Rightarrow X_A = \frac{K_p}{1+K_p}$$



Смещение равновесия:

1) $T \uparrow$ для экзо, $T \downarrow$ для эндо

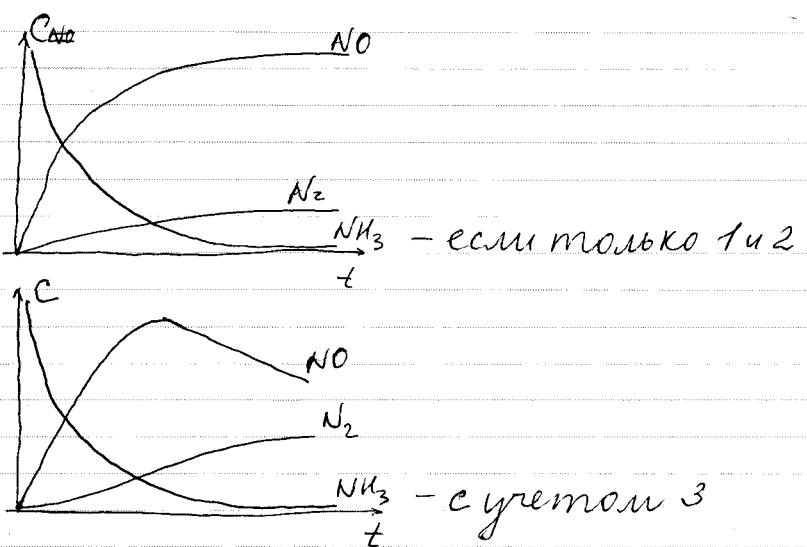
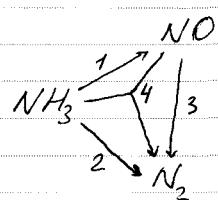
2) $P \uparrow$ для $\Delta V < 0$, $P \downarrow$ для $\Delta V > 0$

3) Аналогично смещению давления работает разбавление ингредиентов.

$$K_p = P \frac{C_A^2}{C_A^0} = P \frac{C_A^0 X_A^2}{1-X_A}$$

4) удаление продукта р-ции. Равновесие здесь не сдвигается, но растёт конверсия.

Кинетика



Скорость реакции: $\frac{dc}{dt}$ - такое определение имеет минусы

1) разные для разных участников р-ции.

2) С может меняться за счет разбавления

3) $\rightarrow \text{[C]}$, тогда $\frac{dc}{dt} = 0$

скорость пограничной скорости отвода

Скорость превращения: $w_A = \frac{\text{количество превр. в-ва } A}{\text{время} \cdot \text{ег.reakts. пространства}}$

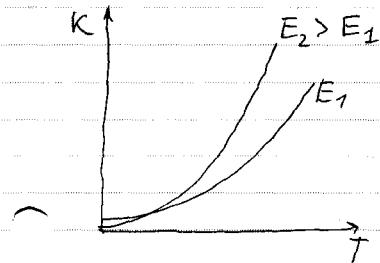
$$\sim \frac{w_A}{V_A} = \frac{w_B}{V_B} = \frac{w_R}{V_R} = \dots = \nu_{\text{реакции}} - \text{скорость реакции} \quad \nu_{\text{реакции}} = z$$

$w_i = v_i \cdot z$, $w < 0$ для исходных в-в; $w > 0$ для продуктов.

Лекция №2.

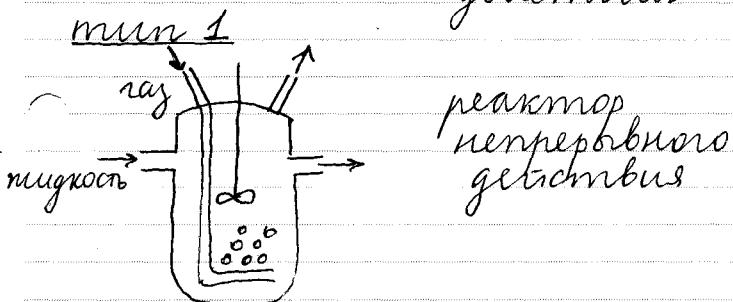
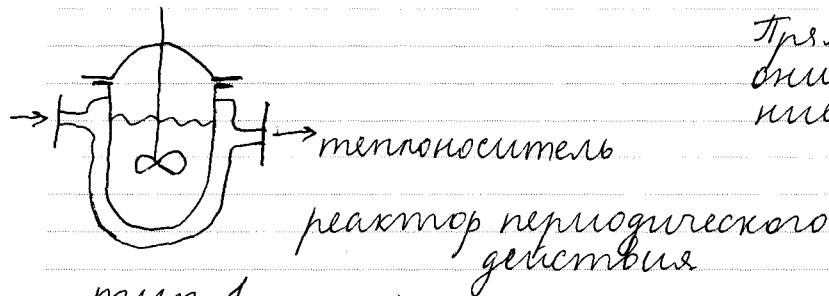
20.02.2006.

$$Z(T, c) \quad Z = K \cdot f(c) \quad K = K_0 \exp(-E/RT)$$

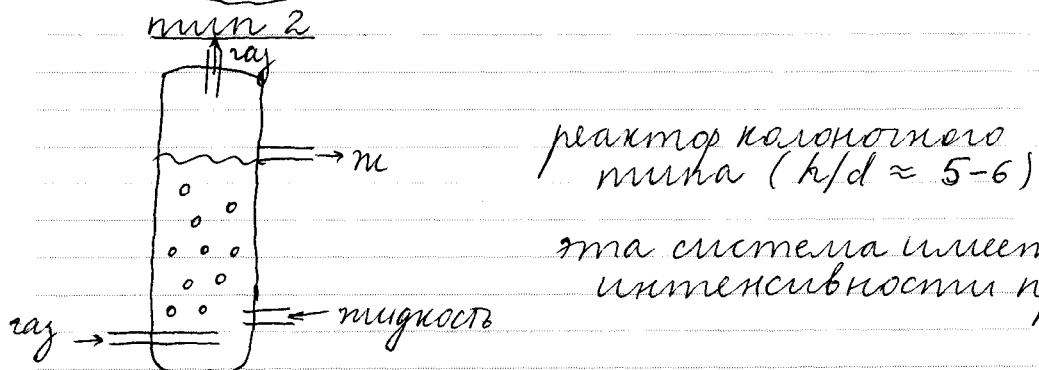


Химический реактор

ХР - аппарат для проведения химических превращений.

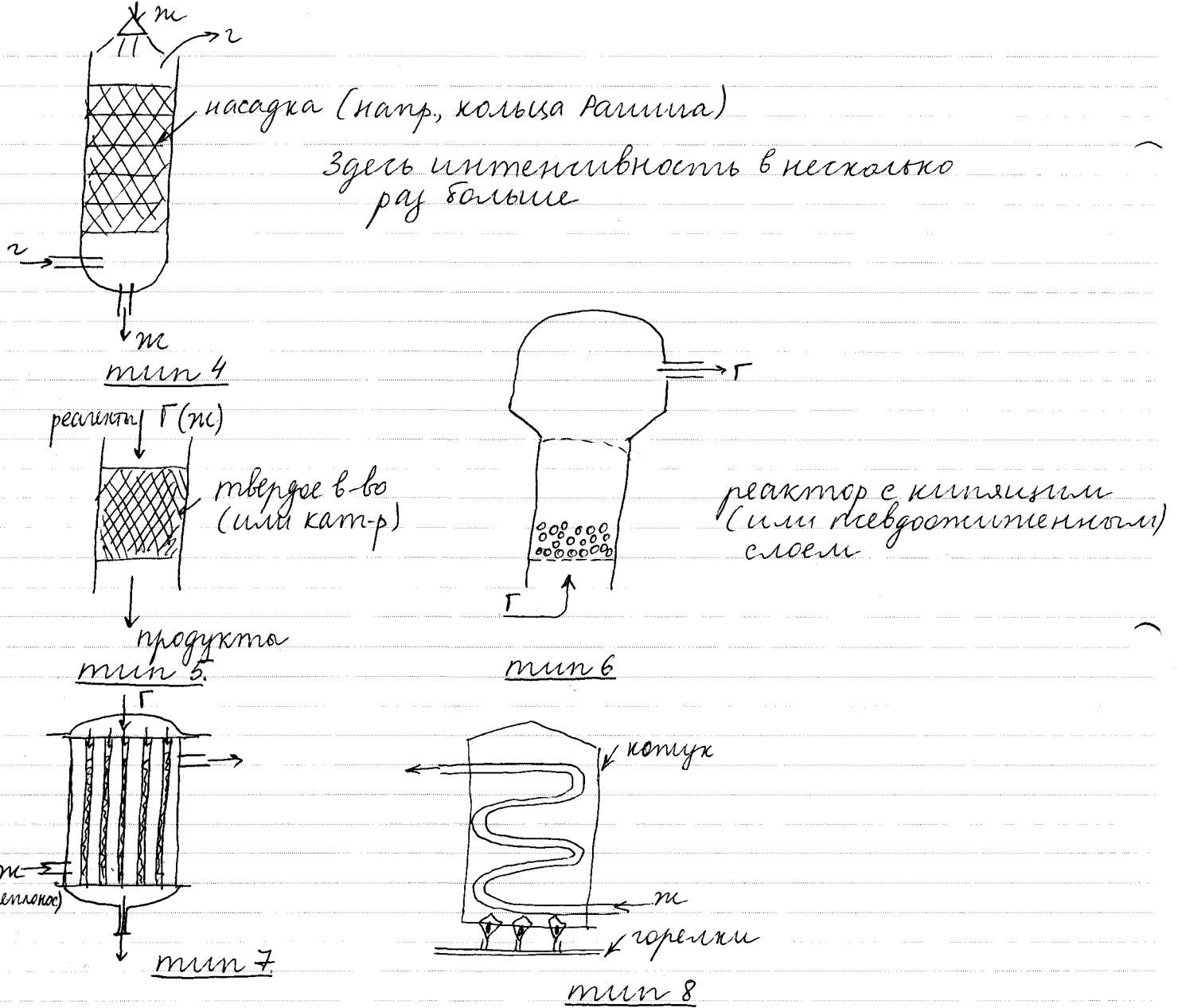


1u2 - соотношение $h/d \approx 1/1$



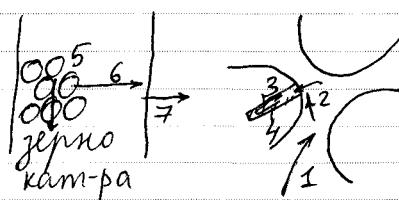
эта система имеет предел интенсивности процесса

min 3

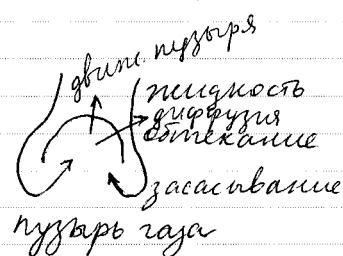


Процесс в реакционной зоне.

Каталиту:



Ядро кат-ра
1-7 - процесс массо- и теплопереноса, р-ции и т.д.



Моделирование.

Моделирование - метод исследования процесса на моделях с целью предсказания его свойств.

Модель - специально созданный объект, более простой, чем исследуемый, во всех свойствах, кроме изучаемых.

В жизни всё не так просто. Пример - уменьшение размеров аппарата.



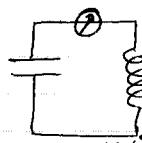
В маленьком ре тепло уходит через стекло, в большом - нет - там играет роль процесса переноса.

$$\text{Турбул.} = \frac{V_{\text{газа}}}{V_{\text{воды}}} \quad \text{Критерий Рейнольдса: } Re = \frac{Vd}{\nu}$$

Т.е. произведение размеров на скорость должно быть постоянным.
но и это не очень-то работает.

В химии пользуются не физическими, а математическими моделями.

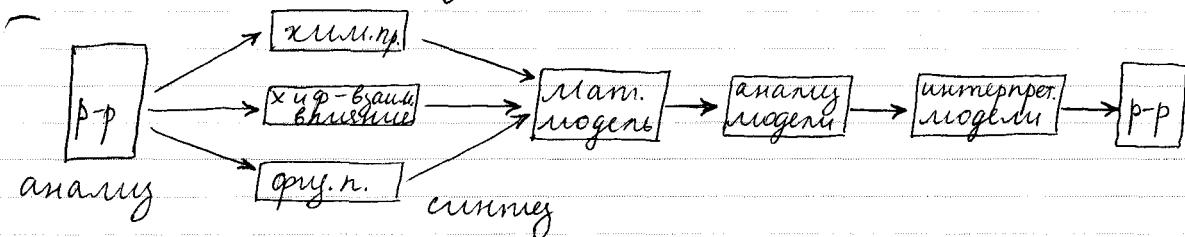
Например, маятник и колебательный контур:



природа явления разная, но ур-ния, описывающие колебания, идентичны.

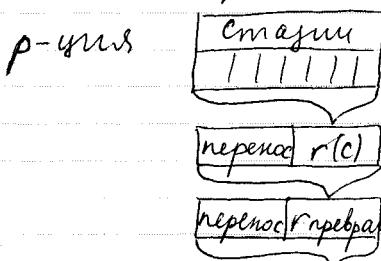
$$m \frac{d^2x}{dt^2} + mgx = 0 \quad Lc \frac{d^2I}{dt^2} + i = 0$$

Мат. модель \rightarrow реальное устройство
 \rightarrow знаковая (уравнение)



Для моделирования требуется промежуточная эксперимент.

Важно выбрать только существенное явление.



химпроцесс (слой кат-ра)

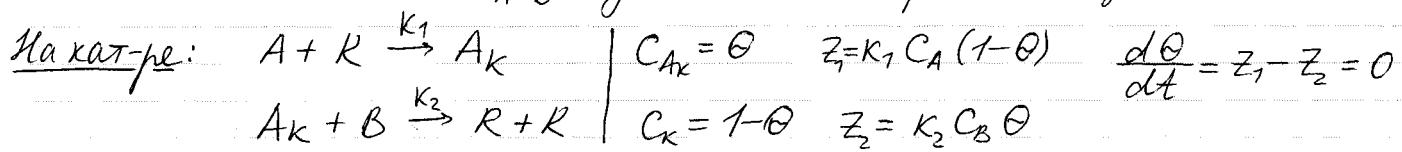
перенос/трансф. реакц. зона (слой кат-ра)

и т.д. то получается много моделей

Формальная кинетика моделю не является

Кинетические модели

$$A + B \rightleftharpoons R \quad z = L C_A C_B \quad (\text{для элементарной стадии})$$



$$k_1 C_A (1-\theta) = k_2 C_B \theta$$

$$\theta = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_2 C_B}$$

$$z = k_2 C_B \theta = \frac{k_1 k_2 C_A C_B}{k_1 C_A + k_2 C_B}$$

определенное порядок в разных областях, получили разные значения.

Лекция №3.
Химические процессы

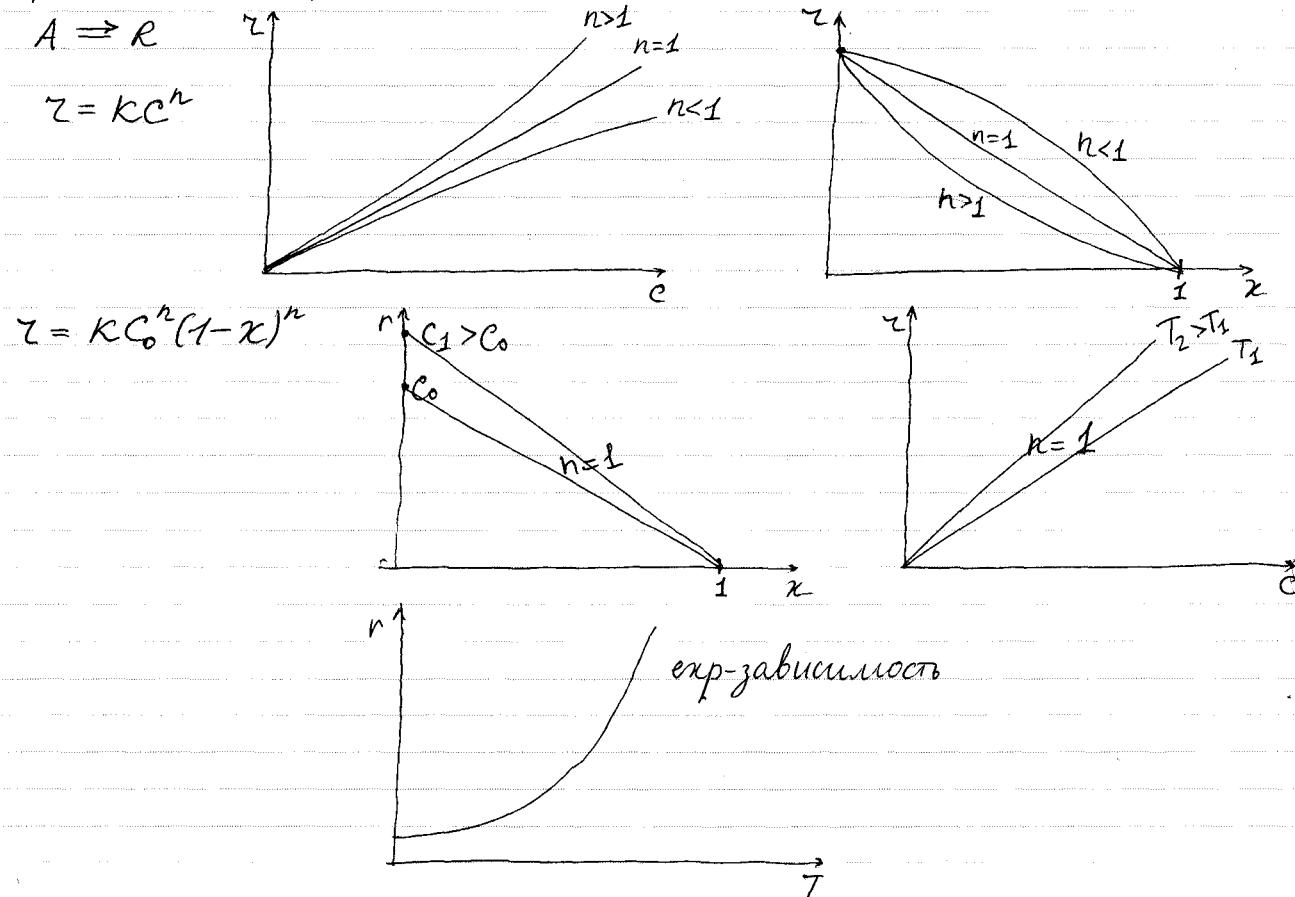
27.02.2006

$\chi\pi$ - величина в²-вия химической реации и процессов переноса, в основе лежит на молекуларном уровне.

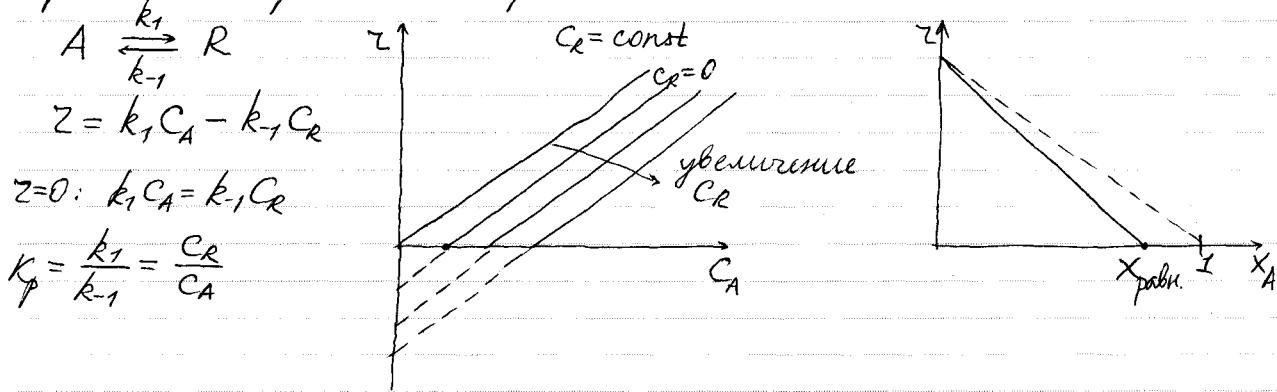
$\chi\pi \rightarrow$ гомогенный $\chi\pi$ (пр-т и р-т в одной фазе - обобщено твердой или газообразной).
гетерогенный $\chi\pi$ (в разных фазах)

Для ГХП выбираем объем, где $c = \text{const}$ и $T = \text{const}$, а значит, нет явления переноса.

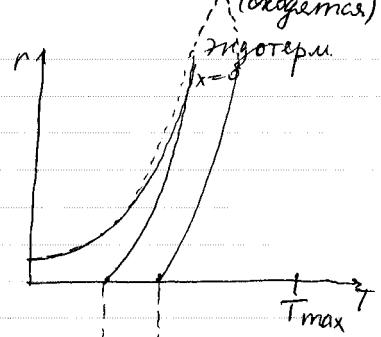
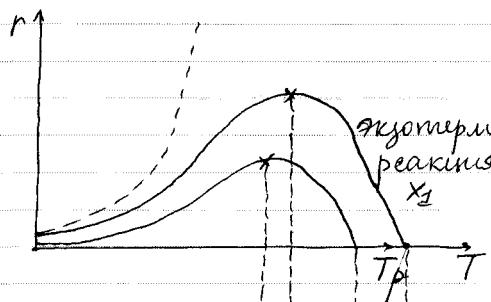
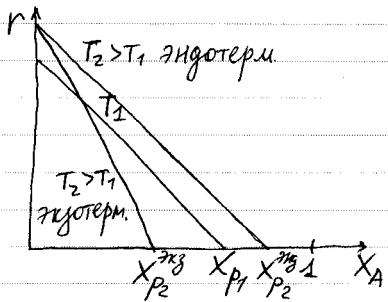
• Простая необратимая реакция:



• Простая обратимая реакция



$$r = k_1 C_{A0} (1-x_A) - k_2 C_{A0} x_A = (k_1 - k_2) C_{A0} - (k_1 + k_2) C_{A0} x_A$$

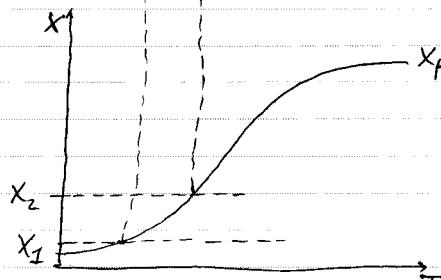
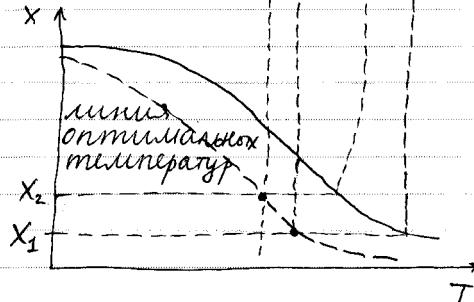


$$k_1 = k_1^0 \exp(-E_1/RT)$$

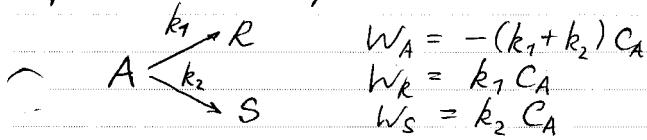
$$k_{-1} = k_{-1}^0 \exp(-E_{-1}/RT)$$

$$K_p = K_p^0 \exp(Q_p/RT)$$

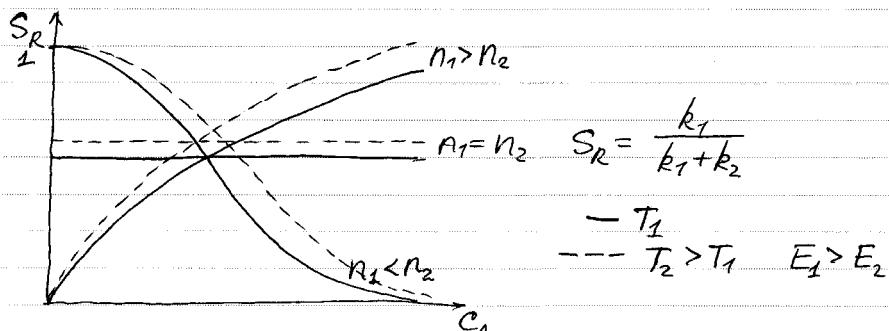
$$K_p = \frac{k_1^0}{k_{-1}^0} \exp\left(\frac{E_1 - E_{-1}}{RT}\right)$$



Параллельное p-значи



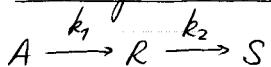
Дифференциальная селективность: $S'_R = \frac{W_A \rightarrow R}{W_A} = \frac{k_1 C_A^{n_1^R}}{k_1 C_A^{n_1^R} + k_2 C_A^{n_2}}$



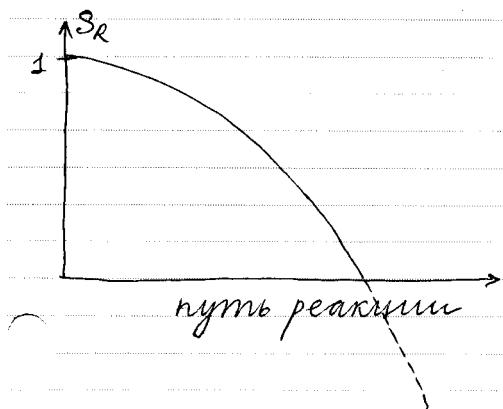
$$n_1 = 2 \quad n_2 = 1 \quad S'_R = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_2}$$

$$n_1 = 1 \quad n_2 = 2 \quad S'_R = \frac{k_1}{k_1 + k_2 C_A}$$

Последовательные реакции:

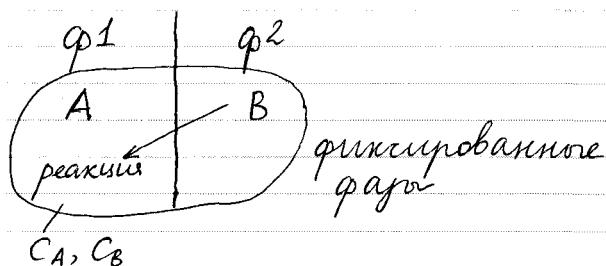


$$\begin{aligned}
 W_A &= -k_1 C_A \\
 W_R &= k_1 C_A - k_2 C_R \\
 W_S &= k_2 C_R
 \end{aligned}
 \quad S'_R = \frac{k_1 C_A - k_2 C_R}{k_1 C_A} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{C_R}{C_A}$$



Температурное ХП

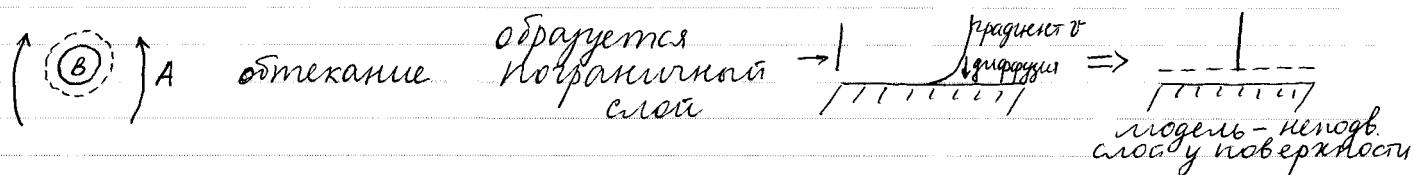
Γ, \times, T : $\begin{cases} T - \Gamma \\ T - \text{ХС} \\ \text{ХС} - \Gamma \\ \text{ХС} - \text{ХС} \end{cases}$ } $T - \Gamma(\text{ХС})$ т.о. рассмотрение сводится к двум системам



$W_H(C_A^{q_1}, C_B^{q_2})$ - наблюдаемая (от задаваемых условий):

$W_H(C_A^{q_1}, C_B^{q_2}, d, \Theta, a, \dots)$ - ?

Твердое-газ:



β - коэффициент массопереноса

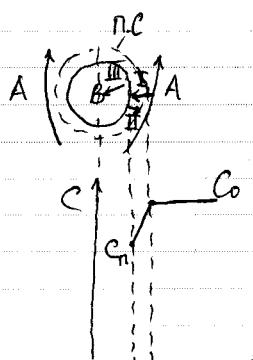
$\beta = \frac{\text{моль}}{\mu^2 \cdot \text{с} \cdot \frac{\text{моль}}{\mu^3}}$ экспериментально измеряется величина

$$\beta = \frac{\Theta}{S}$$

Лекция №4.

6.03.2006.

$\Gamma(\text{ХС}) - T$



$A_f + B_f = R_f$

I - перенос в в-ва
II - ~~аналог R~~ образование R
III - перенос в в-в

$W_I = W_{II}$ стационарной реации

$$W_I = -\beta S(C_0 - C_n)$$

$$W_{II} = -k C_n S$$

Количественное A: к единице пов-ти

$$\beta S(C_0 - C_n) = k C_n S$$

$Nu = 2 + 0.93 Re^{0.5} Sc^{1/3}$ - эмпирическая формула

$$Nu = \frac{\beta d_3}{\Theta} \quad Re = \frac{\nu d_3}{V} \quad Sc = \frac{\nu}{\Theta} \quad (\Theta - \text{диффузия}, V - вязкость)$$

$$C_n = \frac{C_0}{1 + k/\beta}$$

Скорость р-чии $W_H = W_{II} = -k C_n = -\frac{k}{1 + k/\beta} C_0$

k_H - наблюдаемая константа
(скорость, отнесенная к единице поверхности)

$$k_H = \frac{k}{1 + k/\beta}$$

Для реакции второго порядка:

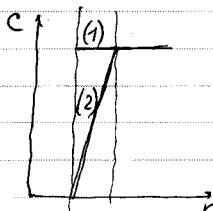
$$W_H = -\frac{\beta^2}{4k} \left[\sqrt{1 + \frac{4kC_0}{\beta}} - 1 \right]^2$$

- т.о. второго порядка, в отличие от I-го, не сохраняется.

1) Рассмотрим случай $k \ll \beta$

$$C_n = \frac{C_0}{1 + k/\beta} \approx C_0$$

$W_H = -k C_0$



Линийн. стадия - р-чии.
Кинетический режим.

В. АС,
ионизирующая сила
процесса

Линийрующая стадия - стадия с линейальной интенсивностью процесса (т.е. с маленькой константой).

В случае второго порядка будем сравнивать уже не заряд - у них неизвестные разности. Тогда линийрующая стадия - стадия с максимальной движущей силой. Это определяет всегда.

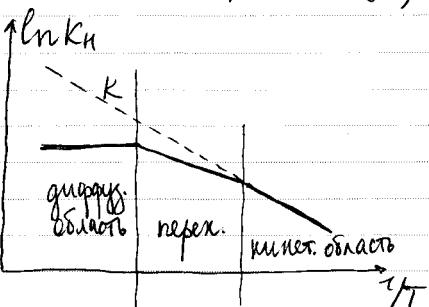
2) $\beta \ll k$

$$C_n = \frac{C_0}{1 + k/\beta} \approx \frac{C_0 \beta}{k} \approx 0$$

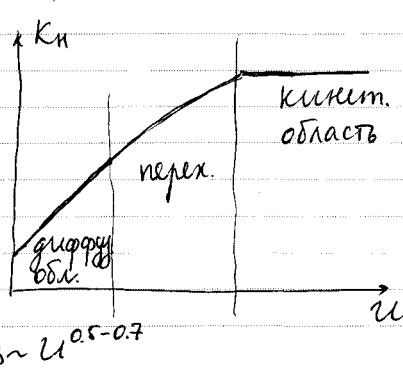
$W_H = -\beta C_0$ - скорость определяется переносом из среды на пустую поверхность.

Линийн. стадия - массоперенос; диффузионный режим.

Понятие линийрующей стадии применяется только к стационарному режиму.



Числ. T-нормальная зависимость k_H от T
высокая T: $k_H \approx \beta \sim D \sim U^{1.5-1.7}$



Компонент B:

$$\frac{dN_B}{dt} = W_B \cdot S$$

$$dN_B = S \cdot dr \cdot n_0, n_0 = \frac{P}{M} \text{ (моль/см}^3\text{ и т.н.)}$$

$$W_B = W_A = -k_H C_0$$

$$+ \frac{dr}{dt} = - \frac{k_H}{n_0} C_0 \quad P = r/R_0 \text{ - текущий радиус } r = R_0 p \quad \text{модель сжимающегося сферы}$$

$$\frac{dp}{dt} = - \frac{k_H}{n_0} \frac{C_0}{R_0}$$

$$\int_1^t dp = - \int_0^{R_0} \frac{k_H C_0}{R_0 n_0} dt$$

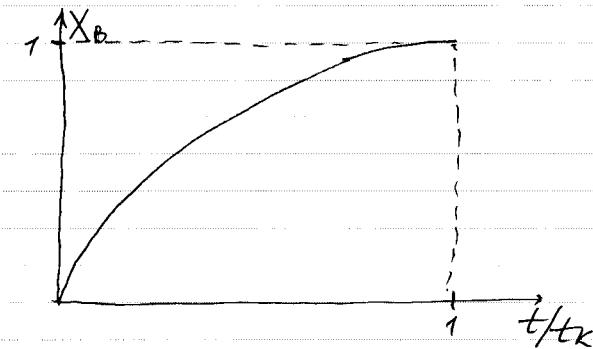
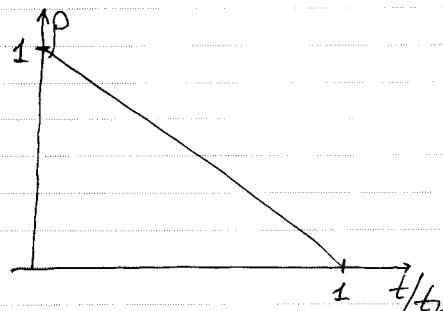
$$1 - p = \frac{k_H C_0}{R_0 n_0} t$$

$$p=0 \quad t=t_k \Rightarrow t_k = \frac{R_0 n_0}{k_H C_0}$$

$$p = 1 - \frac{t}{t_k}$$

$$X_B = \frac{\frac{4}{3}\pi R_0^3 n_0 - \frac{4}{3}\pi R^3 n_0}{\frac{4}{3}\pi R_0^3 n_0}$$

$$X_B = 1 - \beta^3 = 1 - (1 - \frac{t}{t_k})^3$$

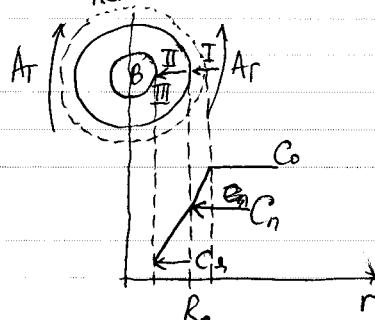
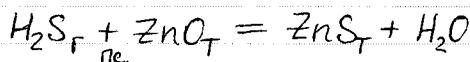


Интенсификация процесса: $w/t_k = \frac{R_0 n_0}{R_H C_0}$

1) Увеличение R_0

2) Увеличение C_0

3) $k_H = \frac{k(T)}{1 + k/k_H}$ - увеличение T в кинетической области
уменьшение k в диффузационной области



I - перенос спаружи
II - перенос внутри
III - р-тия
IV - уменьши. ядра

Модель сжимающегося ядра

Компонент A: $W_I = W_{II} = W_{III}$

$$W_I = -\beta (C_0 - C_n) S = \cancel{W_{III}} - \beta 4\pi R_0^2 (C_0 - C_n)$$

$$W_{III} = -k C_0 4\pi r_0^2$$

$$W_{II} = -Q_{exp} \frac{dc}{dr} 4\pi r^2 = \text{const} \quad \frac{\partial W_{II}}{\partial r} = 0, \text{ m.k. поток не меняется}$$

$$\frac{\partial W_{II}}{\partial r} = -Q 4\pi \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{dc}{dr} \right] = 0$$

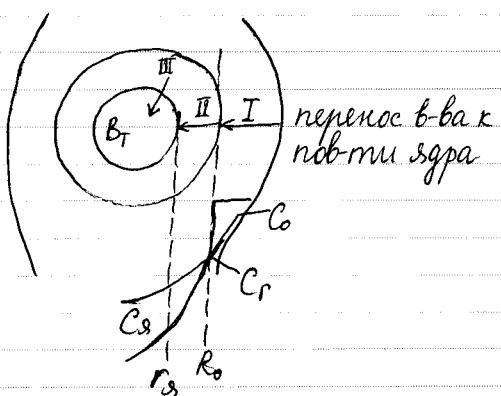
$$\frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{dc}{dr} \right] = 0$$

лекция №5.

13.03.2006.

$$A_T + B_T = S_T + R_T$$

I - вспомогательный рисунок



3) Кинетический режим.

$$C_0 \approx C_n \approx C_s$$

$$\frac{d\rho_s}{dt} = \frac{-4\pi R_o^2 \rho_s C_0 k}{4\pi R_o^3 n_o \rho_o^2}$$

$$\frac{d\rho_s}{dt} = \frac{k C_0}{n_o R_o}$$

$$\rho_s = 1 - \frac{k C_0}{n_o R_o} t$$

$$t_k = \frac{R_o n_o}{k C_0}$$

$$X_B = 1 - (1 - \frac{t}{t_k})^3$$

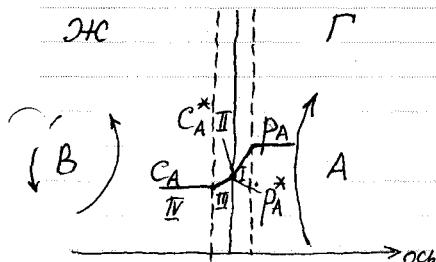
$$W_{\text{израсход}} \sim \rho_s^2$$

Ракторы, влияние на скорость:

R_o, C_0, \bar{U}_B, T

- 1) R_o нужно увеличивать, особенно для области внутри диффузии.
- 2) C_0 нужно увеличивать - всегда!
- 3) T увеличивать - только в кинетической области!
- 4) \bar{U} увеличивать - только для внешней диффузии!

Реакции $\Gamma + \text{Ж}$ в твердой среде.



I - перенос из объема газа к поверхности раздела фаз
 II - переход через границу
 III - перенос от поверхности в объем
 IV - реакция

$W_I = W_{II} = W_{III} = W_{IV}$ стационарный процесс.

$$W_I = -\beta_r (P_A - P_A^*) S$$

$$W_{II} = C_A^* = \text{коэффициент } P_A^* \quad (2)$$

$$W_{III} = -\beta_{\text{Ж}} (C_A^* - C_A) S$$

* $W_{IV} = -k C_A C_B V_{\text{Ж}}$ (объем) предполагается, что р-ры достаточнно медл., или пограничной слой достаточно тонк, чтобы р-ры в пограничном слое можно пренебречь.

$$\beta_r (P_A - P_A^*) = \underbrace{\beta_{\text{Ж}} (C_A^* - C_A)}_{(1)} = k C_A C_B \frac{V_{\text{Ж}}}{S} \quad (3)$$

Подставим (2) в (1):

$$C_A^* = \frac{\beta_{\text{р}} P_A + \beta_{\text{жк}} C_A}{\beta_{\text{р}} k_{\text{дис}} + \beta_{\text{жк}}} \quad [?]$$

$$\beta = \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с. моль/м}^3} \right] \rightarrow \left[\frac{\text{моль}}{\text{с}} \right]$$

такой переход
некорректен

$$\beta_{\text{р}} = \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с. моль/м}^3} \right] \quad \beta_{\text{жк}} = \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с. моль/м}^3} \right] \quad k_{\text{дис}} = \frac{\text{моль}}{\text{моль/м}^3 \cdot \text{с}}$$

размерность реально разная

20.03.2006.

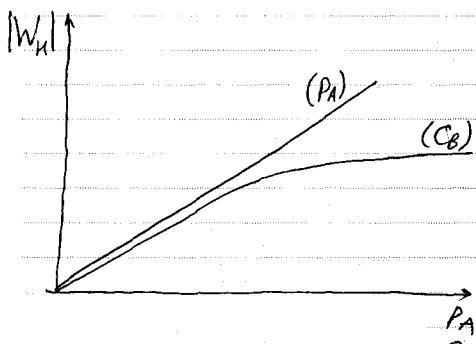
Лекция №6

$$C_A = \frac{k_A P_A}{1 + \left(\frac{k_A}{\beta_{\text{р}}} + \frac{1}{\beta_{\text{жк}}} \right) \frac{k_C B}{S_{\text{дис}}}}$$

$\frac{k_A + 1}{\beta_{\text{р}} / \beta_{\text{жк}}} = \frac{1}{\beta}$, β -общий коэффициент массопереноса из газа в жидкость.

$$C_A = \frac{k_A P_A}{1 + \frac{k_C B}{\beta S_{\text{дис}}}}$$

$$W_{\text{абсол}} = -k C_A C_B = \frac{k k_A P_A C_B}{1 + \frac{k_C B}{\beta S_{\text{дис}}}}$$



$$1) k C_B \ll \beta S_{\text{дис}}$$

кинетический режим

$C_A \approx k_A P_A$ концентрация A и

$$W_H = k_A k_P A C_B$$

$$2) k C_B \gg \beta S_{\text{дис}}$$
 интенсивная реакция

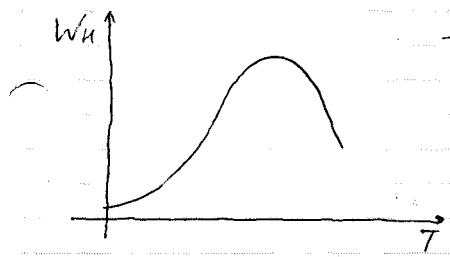
$C_A \approx 0$, концентрация свободна от A

$$W_H = k_A P_A \beta S_{\text{дис}}$$

перенос из газа в чистую жидкость.

- 1) Всегда пытаться увеличивать P_A
- 2) Увеличивать C_B до некоторого предела
- 3) Увеличивать T - в кинетической области (важно сопоставлять зависимость от температуры).
- 4) Увеличивать β (контакт Г-ЖС) в диффузионной области.
- 5) Увеличивать $S_{\text{дис}}$.
- 6) Увеличивать k_A , подбирая растворитель.

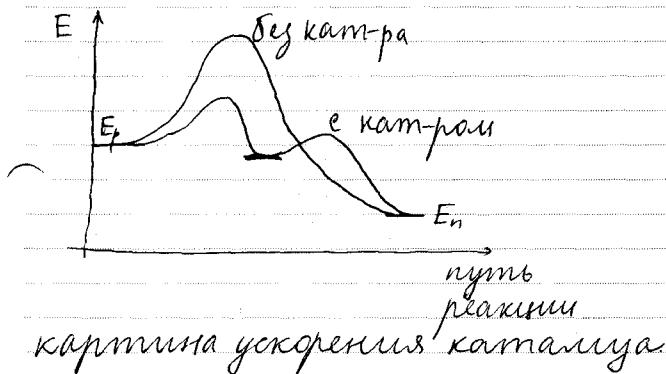
Зависимость $w(T)$ может иметь вид:



- ведь κ_A падает с ростом температуры.

Катализитические процессы

Катализ - явление облегчения химических реакции в-вани катализаторами. Кат-р многократно вступает в пропцесс. В-вие с участием катализатора и восстанавливается свой в-в в конце каждого цикла.



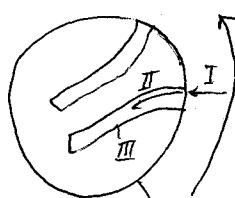
картина ускорения катализа

Кат-р специфичен для каждой реакции.

Кат-р не сдвигает равновесия реакции.

Катализ \rightarrow гомогенный

\downarrow гетерогенный
микрогетерогенный (ферментативный)



I - перенос к зерну
II - перенос в порах
III - р-ция на поверхности. (реагент на нов-ми зерна можно преобр-ть).

$C_p \approx C_0$ (интенсивный перенос)

88) в одн. зерне 10^8 - 10^9 -
можн. применять
статистический подход

$$\tau = \tau_{gg} S_{gg}$$

D_{gp} - коэф. диффузии

Реально можно рассчитать диффузию в порах радиуса r :

$$\frac{1}{D_r} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \text{ (кин-десн)}$$

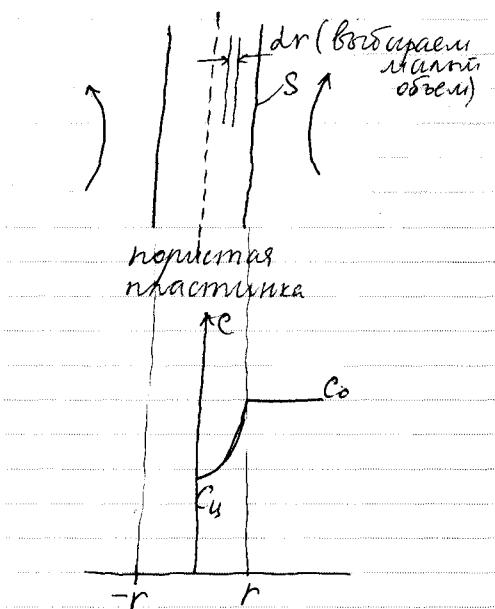
$$D_{gp} = \prod D_r$$



$$\prod = \frac{\varepsilon}{\sum} \tilde{G}$$

ε - пористость; \tilde{G} - связность пор; G - длина (диаметр)

Реально, как правило, $\Pi = 0.1-0.2$



$$d(-D_{rp} \frac{dc}{dr}) = W(c) dr$$

считаем $D_{rp} = \text{const}$

$$D_{rp} \frac{d^2c}{dr^2} + W(c) = 0$$

Начальные условия: $r = r_0, c = c_0;$

при $r = 0, D_{rp} \frac{dc}{dr} = 0$ - условие симметрии (норма), т.е. $\frac{dc}{dr} = 0$.

Решение первого порядка:

$$D_{rp} \frac{d^2c}{dr^2} + kc = 0$$

Безразмерная конц. $y = c/c_0; c = y c_0$
безразмерн. радиа. $\varphi = r/r_0; r = \varphi r_0$

$$\frac{d^2y}{d\varphi^2} = \frac{R_0^2}{D_{rp}} \frac{k}{y} \quad \varphi = R_0 \sqrt{\frac{k}{D_{rp}}}$$

$$\frac{d^2y}{d\varphi^2} = \varphi^2 y$$

$$y'(0) = 0 \quad y(1) = 1$$

$$y = Ae^{\varphi p} + Be^{-\varphi p}$$

$$1) y' = A\varphi e^{\varphi p} - B\varphi e^{-\varphi p}, \varphi = 0 \Rightarrow y'(0) = A\varphi - B\varphi = 0 \Rightarrow A = B$$

$$2) y(1) = 1: A e^{\varphi p} + B e^{-\varphi p} = 1 \quad (A+B) \Rightarrow A = B = \frac{1}{e^{\varphi p} + e^{-\varphi p}}$$

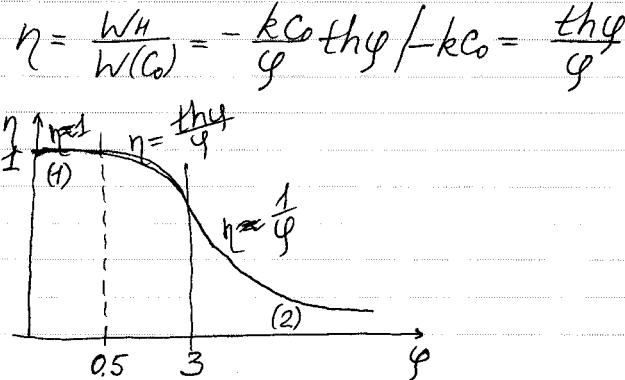
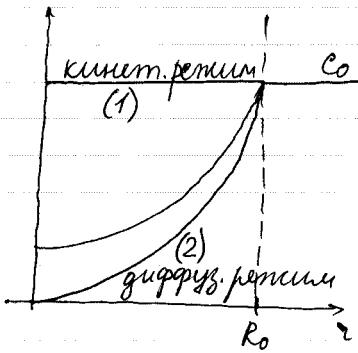
$$y = \frac{e^{\varphi p} + e^{-\varphi p}}{e^{\varphi p} + e^{-\varphi p}} = \frac{\operatorname{ch}(\varphi p)}{\operatorname{ch}(\varphi)}$$

$$W_H = \frac{1}{R_0 S} \int_0^{R_0} k C(r) dr S = -k c_0 \int_0^1 y(p) dp = -\frac{k c_0}{\operatorname{ch} \varphi} \cdot \frac{1}{\varphi} \operatorname{sh} \varphi$$

$$W_H = -\frac{k c_0}{\varphi} \operatorname{th} \varphi = \frac{\sqrt{k D_{rp}} \operatorname{th} \varphi c_0}{R_0} \frac{1}{k_H}$$

$$W_H = - \frac{k_Co}{\varphi} \operatorname{th} \varphi$$

$\eta = \frac{W_H}{W(Co)} = \frac{W_H}{k_Co} = - \operatorname{th} \varphi$ - степень использования внутренней поверхности.



$$y = \frac{e^{\varphi p} + e^{-\varphi p}}{e^{\varphi} + e^{-\varphi}}$$

1) $y(0) = 1$ кинетическая реальность.

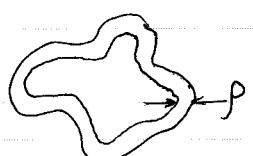
2) $\varphi \rightarrow \infty$ $y(\varphi) \rightarrow 0$ диффузионной реальности.

$\varphi = R_o \sqrt{\frac{K}{D_{sp}}}$. В общем случае (форма зерна) так получить такое выражение не удается.

$$\text{Пластичика: } R_o = \frac{2 S R_o}{2 S} = R_o \quad R_o = \frac{\sqrt{D_{sp}}}{S}$$

Для всех зерен кривые $\eta(\varphi)$ в областях (1) и (2) совпадают, а в переходной максимальное различие $\sim 10\%$.

Любое зерно.



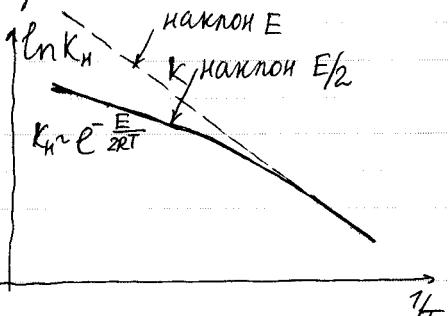
$$W_H = W S \delta$$

$\eta = \frac{W(S)}{V}$ именно поэтому в области (2) совпадают.

Влияние параметров:

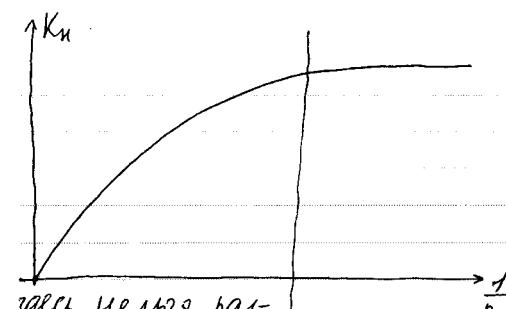
$$W_H = - \frac{k_Co}{\varphi} \operatorname{th} \varphi = \frac{1}{R_o} \sqrt{K D_{sp}} \operatorname{th} \varphi \cdot C$$

Здесь можно считать слабозависимым от Т.



Здесь в области диффузии не работает понятие определенных стадий диффузии и реакции протекают параллельно.

Зависимость от размера зерна:



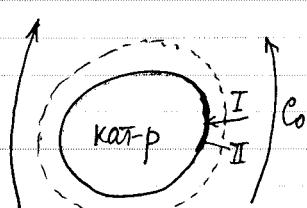
здесь можно разделять диффузию и конвекцию с этого момента merely только реакцию

$$D_{\text{eff}} \approx 0.1 \text{ дм}^2/\text{с}$$

зерна $\approx 10 \text{ мкм}$ (т.к. на границе Θ очень большое термическое сопротивление)

Массоперенос в 100 раз меньше теплопереноса и поэтому можно считать, что зерно работает изотермически.

Процессы на неподвижном зерне химализатора



$$W_I = W_{II}$$

$$W_I = -\beta(C_0 - C_n) = -\beta C_n$$

$$C_n = \frac{C_0}{1 + k/\beta} \quad W_H = \frac{k}{1 + k/\beta} C_0$$

(см. систему Г-Т, но без скользящей сферы)

Однако здесь уже нельзя считать, что реакции изотермические.

$$\beta_3(C_n - C_0) = W(C_n) \text{ массоперенос}$$

$$\alpha_3(T_n - T_0) = Q_p \chi(C_n, T_n) \text{ теплоперенос.}$$

$$\alpha_3 - \text{коэф. теплопереноса: } \alpha = \left[\frac{\Delta m}{m \cdot c \cdot K_0} \right]$$

Рассмотрим р-цию 1-го порядка:

$$W = -kC \quad \chi = \frac{C_0 - C_n}{C_0}$$

$$\beta_3 X_n = k(1 - X_n)$$

$$Nu_0 = \frac{d_3 \cdot \beta_3}{\lambda} = A Re^n Pr^m$$

$$Nu_T = \frac{d_3 \alpha_3}{\lambda} = A Re^n Pr^m$$

$$\frac{\beta_3}{\lambda} = \frac{\alpha_3}{\lambda} \frac{C_p}{C_p} \quad \frac{1}{C_p} - \text{м.н. температуропроводность} \quad \frac{1}{C_p} = a = \vartheta$$

$$\frac{\alpha_3}{C_p} = \beta_3, \text{ м.о.}$$

$$\beta_3 C_p (T_n - T_0) = Q_p k C_0 (1 - X_n)$$

$$\beta_3 (T_n - T_0) = \frac{Q_p C_0}{C_p} k (1 - X_n) \quad \Delta T_{\text{аглаб}} = \frac{Q_p C_0}{C_p}$$

$Q_p C_0 = C_p \Delta T_{\text{агл}}$. $\Delta T_{\text{агл}}$ - величина аглаб. нагрева - показывает, насколько нагреется реакционная смесь, если реакция пройдет аглабатически.

$$\beta_3 X_n = (1 - X_n)k$$

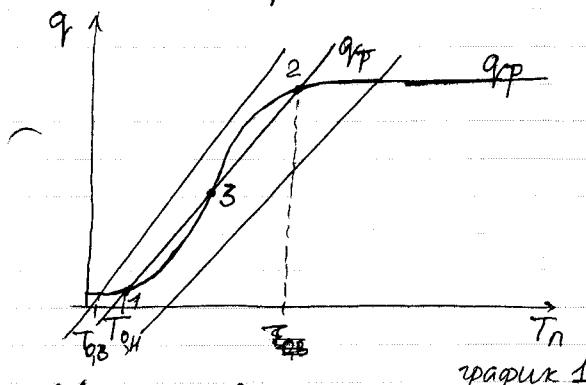
$$\beta_3 (T_n - T_0) = \Delta T_{\text{аг}} k (1 - X_n)$$

$$X_n = \frac{k/\beta_3}{1 + k/\beta_3} \Rightarrow 1 - X_n = \frac{1}{1 + k/\beta_3}$$

$$\frac{T_n - T_0}{X_n} = \Delta T_{\text{аг}}$$

$T_n - T_0 = \Delta T_{\text{аг}} X_n$, $\Delta T_{\text{аг}}$ обычно составляет сотни градусов (20-30 в случае горячих газов - я считаю нужной концепцией).

$$\frac{T_n - T_0}{q_T} = \frac{\Delta T_{\text{аг}} \frac{k/\beta_3}{1 + k/\beta_3}}{q_p}, k = k_0 e^{-\frac{E}{RT_n}}$$

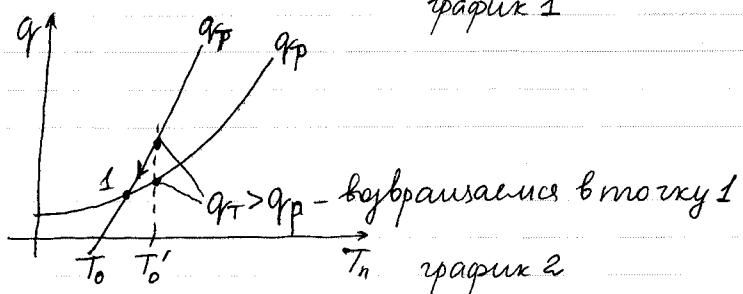


В зависимости от T_0 может быть одно решение или три. Если три, то все зависят от "предыстории".

Если горячий газ на кат-ре (тогда холодит) то решение (1); горячий кат-р + холода газ - (2); решима (3) достичь почти невозможно.

решим 1 находим условие.

Если в решении процесса внесено вспомогательное, а затем исходных устремлен, то решим установится самопроизвольно.

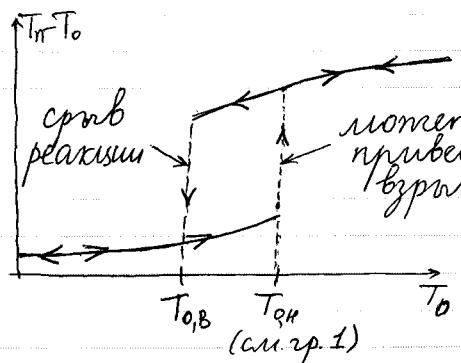


этот режим тоже оказывается устойчивым.

Режим 3 неустойчив - любое отклонение приведет к сваливанию системы либо в 1, либо во 2 режим.

Число решений обязательно нечетно - между любых парой устойчивых решений должен быть неустойчивый.

Пусть имеется зерно кат-ра.



Имеется интересное температурное

срыв реакции
момент привести к температуре

взрыва

(см. гр. 1)

3.04.2006.

Лекция №8.

Химический реактор

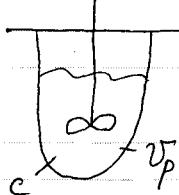
Для каждого гемимаркого объема баланс:

$$N_{\text{бх}} - N_{\text{вых}} + N_{\text{источник}} = \frac{dN}{dt} \quad (\text{по б-в})$$

(хим. реаг.)

$$q_{\text{бх}} - q_{\text{вых}} + q_{\text{ист.}} = \frac{dq}{dt} \quad (\text{по темпер.})$$

+ граничное (начальное) условие.

Аппарат 1 (Рассмотрим сначала изотермические решения)

$$N_{\text{бх}} = 0$$

$$N_{\text{вых}} = 0$$

$$N_{\text{ист.}} = W(c)v_p \quad (v_p - \text{объем реактора})$$

(dc/dt)

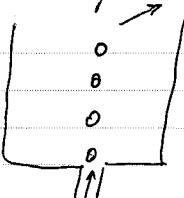
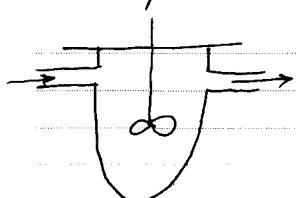
$$\frac{dN}{dt} = v_p \frac{dc}{dt}, \quad t=t_0(0): c=c_0$$

Три хороших перемешиванием гемимаркого объема - весь реактор (т.е. v_p) - модель реактора идеального смешения.

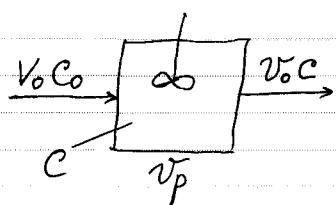
Правильно сконструированный аппарат всегда работает в каком-то из идеальных режимов!

Аппарат 2Аппарат 6

- работают тоже в режиме идеального смешения
(проточного реактора)



кинематич. слой



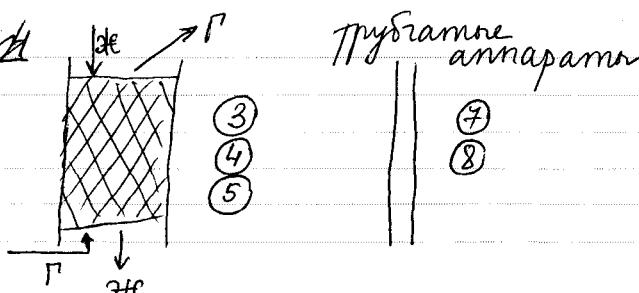
$$V_0 C_0 - V_0 C + W(c)v_p = 0$$

$$V_0 \frac{C_0 - C}{v_p} = -W(c)$$

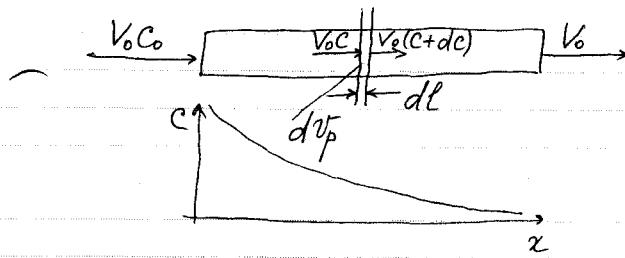
$$V_0 \frac{C - C_0}{v_p} = W(c)$$

$\frac{v_p}{V_0} = \left[\frac{\mu^3}{\mu^3 C} \right] = [c]_\tau$ - м.к. условное время превращения
(время пребывания) конкретного химического сплава не имеет.

$$\frac{C - C_0}{\tau} = W(c)$$

М21

Реакции идеального вытеснения.



$$V_0 C - V_0(c+dc) + W(c) dV_p = 0$$

$$\frac{dc}{d\tau} = W(c), \quad \tau = 0: \quad c = C_0$$

<u>UC-n</u>	<u>UB</u>	<u>UC-H</u>
$\frac{dc}{dt} = W(c)$	$\frac{dc}{d\tau} = W(c)$	$\frac{c - C_0}{\tau} = W(c)$

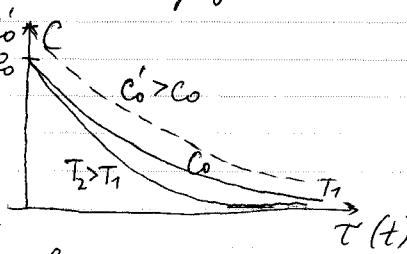
Т.о. все 8 типов реакторов свелись к двум моделям

$$1) \quad \frac{dc}{d\tau} = W(c)$$

$$\sim \tau = t \quad \tau = \frac{V_p}{V_0}$$

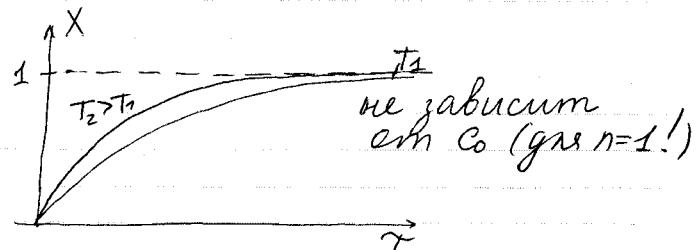
$$\frac{dc}{dt} = -kC \quad (\text{р-чн I порядка})$$

$$C = C_0 e^{-kt}$$

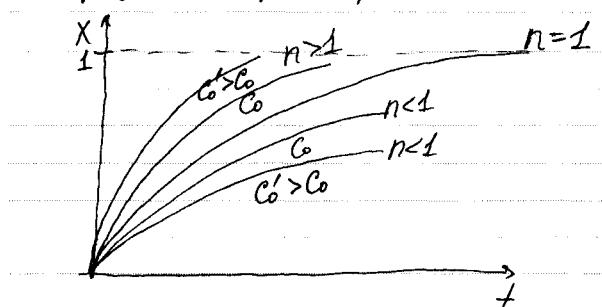


$$\tau = \frac{V_p}{V_0} = \frac{S \cdot l}{S \cdot U} = \frac{l}{U}$$

$$C = C_0(1-X) \quad X = 1 - e^{-kt}$$



Определим распределение по времени, по объему и влияние условий процесса.

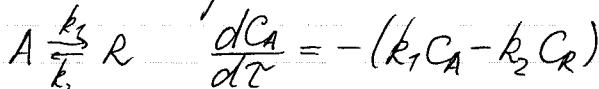


$$\frac{dc}{d\tau} = -kC^n$$

$$\frac{dX}{d\tau} = kC_0^{n-1}(1-X)$$

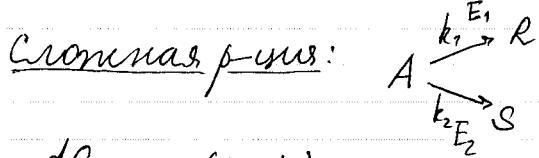
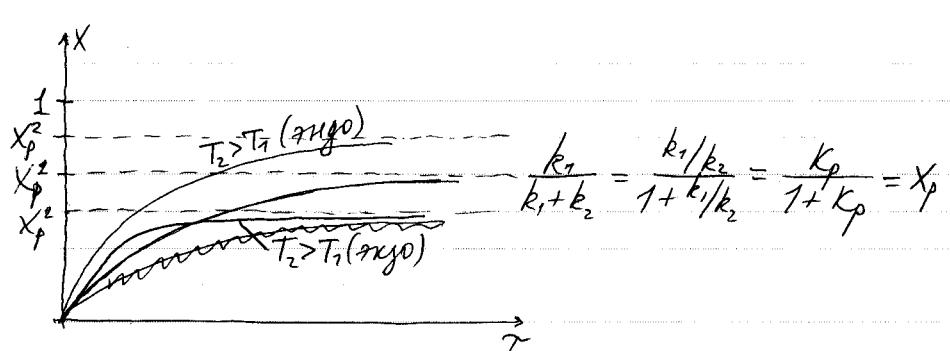
Все это для простой не обратимой реакции.

Обратимая р-чн:



$$\frac{dX}{d\tau} = k_1(1-X) - k_2 X = k_1 - (k_1 + k_2)X$$

$$X = \frac{k_1}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau})$$

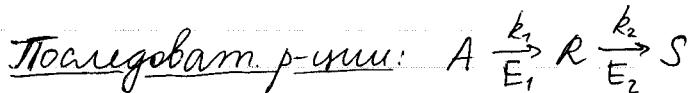
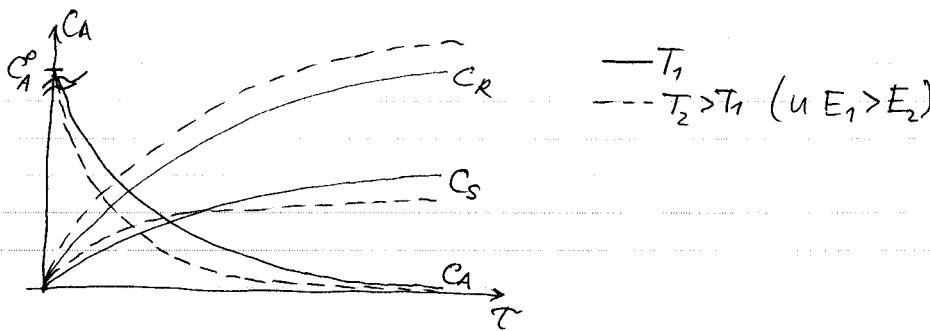


$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 + k_2)C_A$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A \quad \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A$$

$$C_A = C_A^0 e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$C_R = \frac{k_1 C_A^0}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$



$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$

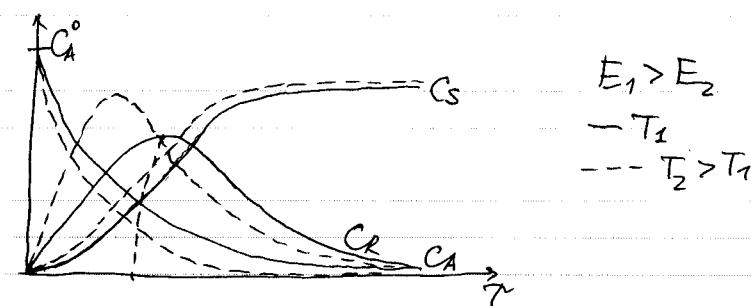
$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R$$

$$C_A = C_A^0 e^{-k_1 t}$$

$$y' + P(x)y = Q(x)$$

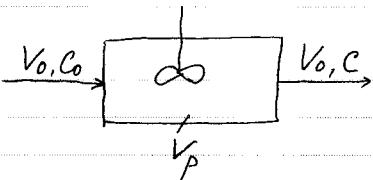
$$y = e^{-\int P(x)dx} \left[\int Q(x)e^{\int P(x)dx} dx + A \right]$$

$$C_R = \frac{k_1}{k_1 - k_2} [e^{-k_1 t} + e^{-k_2 t}] C_A^0$$



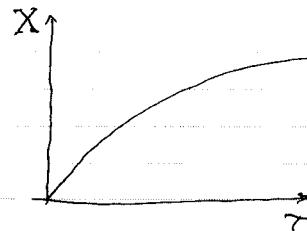
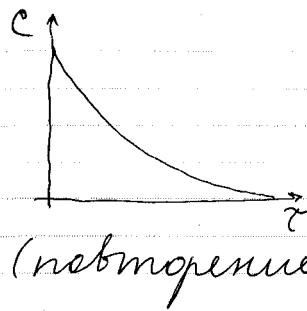
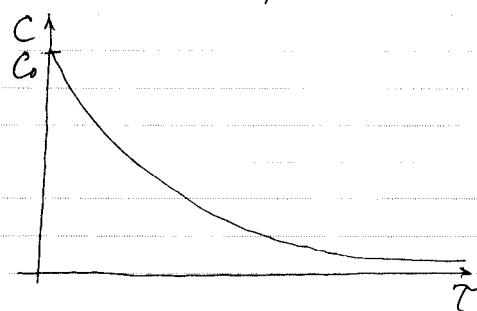
Лекция №9

10.04.2006.



$$V_0 C_0 - V_0 C = W(C) \cdot V_p$$

$$\frac{C_0 - C}{\tau} = k_C \quad C = \frac{k_C \tau}{1 + k_C \tau}$$

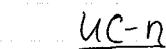


(повторение - см. предыдущую лекцию)

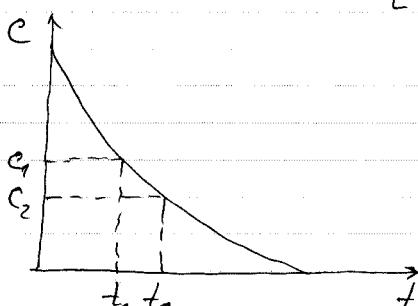
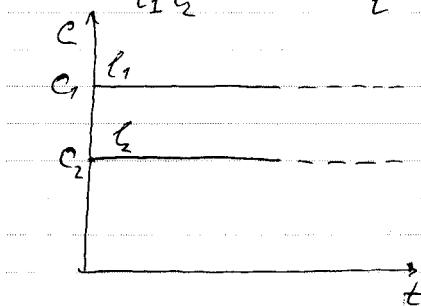
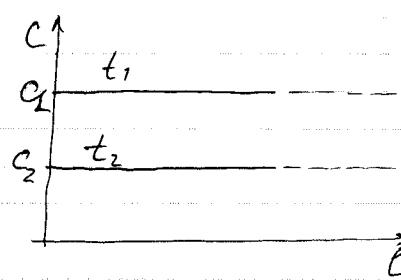
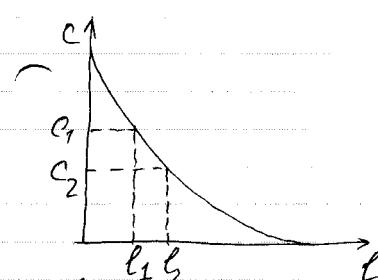
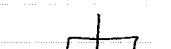
УВ



УС-н



УС-н



точки соответствуют различиям в работе аппарата - т.е. это зависимость работы аппарата от его устройств

Сопоставление реакторов.

Процесс обычно старается проводить в непрерывном режиме, особенно в случае крупномасштабных производств.

УС-н

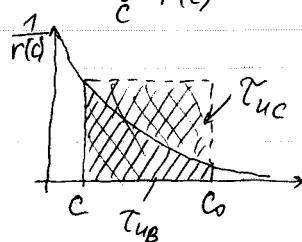
УВ



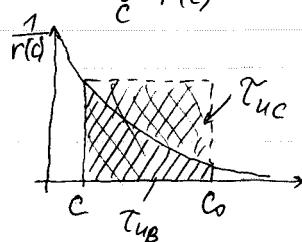
~~$\frac{C_0 - C}{\tau} = r(C)$~~ ~~$\frac{dC}{dt} = -r(C)$~~

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot \frac{C}{C_0 - C} \quad \tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C}$$

$$\tau = \frac{C_0 - C}{r(C)} = \frac{1}{r(C)} (C_0 - C)$$



$$\Rightarrow \tau_{UC} > \tau_{UB}$$



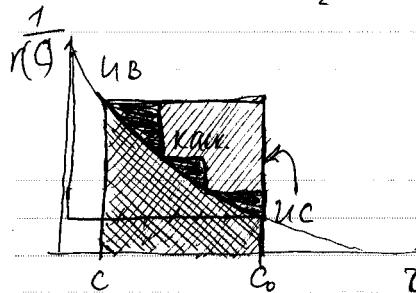
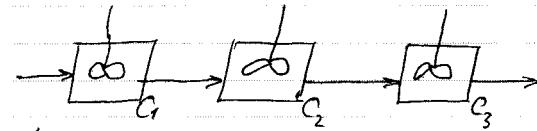
Т.о. для ИС требуется больший объем реактора. Интенсивность процесса при смещении меньше.

$$\text{ИС: } \tau = \frac{1}{k} \frac{C}{C_0 - C} = \frac{1}{k} \frac{X}{1-X}$$

$$\text{ИВ: } \tau = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-X}$$

X	$k\tau_{\text{ИС}}$	$k\tau_{\text{ИВ}}$
0.1	0.104	0.111
0.5	0.69	1
0.9	2.3	4

Вместо ИВ иногда используют каскад ИС-и реакторов:



$$\tau < \tau_{\text{каск}} = \sum \tau_i < \tau_{\text{ИС}}$$

$$X = 0.9$$

количество	1	2	3	4	5	6	7	...	∞
$\frac{1}{\tau}$	9	6.3	3.4	2.1	1.5	1.2	1.0	...	2.3

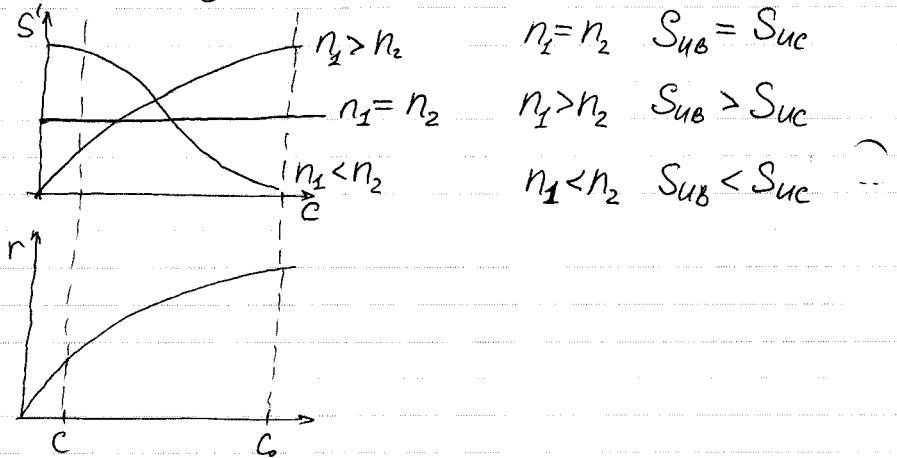
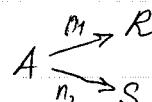
На практике пользуются каскадами из 3-5 реакторов.

Селективность процесса

ИС - И

ИВ

Параллельные реакции:

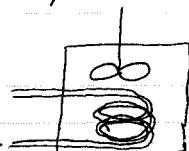


Последовательные реакции: $A \rightarrow R \rightarrow S$

$S_{IB} > S_{IC}$ - всегда! Т.к. в таких реакциях селективность в любом случае падает с течением времени.

Некаталитические процессы

$$\text{ИС-н: } \frac{C - C_0}{\tau} = W(C)$$



(теплоноситель с $T = T_x$)

(W - скорость превращ. R -ва;
 r - скорость р-ции)

$$\frac{dq}{dt} = Q_p r(\zeta T) V_p - K_T F_T (T - T_x)$$

(K_T - коэф. теплопередачи $K_T \left[\frac{K \cdot \text{м}}{M^2 \cdot \text{с.град.}} \right]$)
(F_T - поб-см² теплообмена)

$$dq = V_p C_p dT \quad (C_p - \text{теплоемкость})$$

$$\frac{dc}{dt} = w(c) \quad \frac{dT}{dt} = \frac{Q_p C_o}{C_p C_o} r(c, T) - \frac{K_T}{C_p} \frac{F_T}{V_p} (T - T_x)$$

$\Delta T_{\text{аг}}$ B - параметр теплопередачи
Fyg.

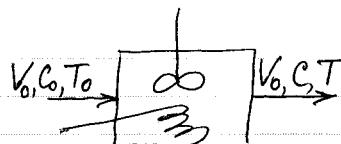
$$\frac{1}{C_o} \frac{dc}{dt} = \frac{w(c)}{C_o} \quad \frac{dx}{dt} = r(x, T) \quad r(x, T) = \frac{r(\zeta T)}{C_o} \quad c = C_o(t - x) \quad w(\zeta T) = -r(\zeta T)$$

$$\frac{dT}{dt} = \Delta T_{\text{аг}} \quad r(X, T) - B(T - T_x)$$

(некаямель
длжной реакц.
слиса)

$$\boxed{\frac{dT}{dt} = \Delta T_{\text{аг}} \cdot r(X, T) - B(T - T_x)}$$

UC-H



T_x будем считать, что
 T_x не меняется

$$\frac{C_o - C_o}{\tau} = w(c); \quad \frac{X}{\tau} = r(X, T)$$

$$V_o C_p T_o - V_o C_p T = Q_p r(\zeta T) V_p - K_T F_T (T - T_x)$$

$$\boxed{\frac{T - T_o}{\tau} = \Delta T_{\text{аг}} \cdot r(X, T) - B(T - T_x)}$$

$$\boxed{\frac{X}{\tau} = r(X, T)}$$

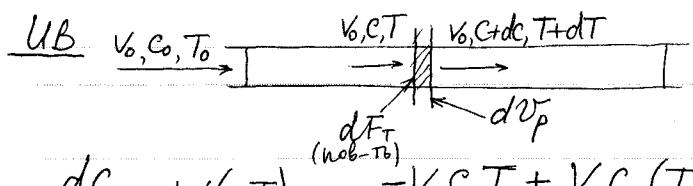
Лекция №10

UC-n

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = \gamma(x, T) \\ \frac{dT}{dt} = \Delta T_{\text{аг}} \cdot r(x, T) - B(T - T_x) \end{cases}$$

UC-H

$$\begin{cases} \frac{x}{\tau} = r(x, T) \\ \frac{T - T_o}{\tau} = \Delta T_{\text{аг}} \cdot r(x, T) - B(T - T_x) \end{cases}$$



$$\frac{dc}{dz} = w(c, T) \quad -V_0 C_p T + V_0 C_p (T+dT) = Q_p \cdot r(c, T) \cdot dV_p - k_T dF_T (T-T_x) \Rightarrow \sim$$

(ноб-тб)

коэффициент
меньшеред
через стальку

$$\frac{dT}{dz} = \frac{Q_p C_p r(c, T)}{C_p C_0} - \frac{k_T}{C_p} \frac{dF_T}{dV_p} (T-T_x)$$

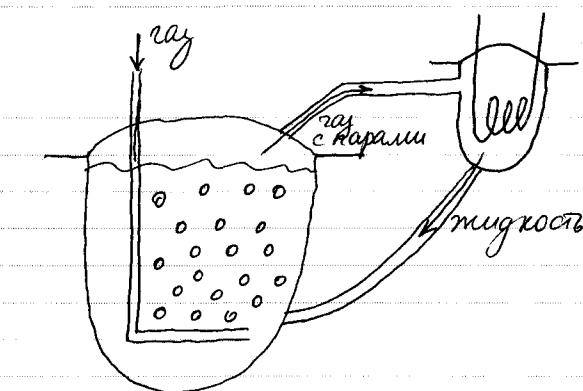
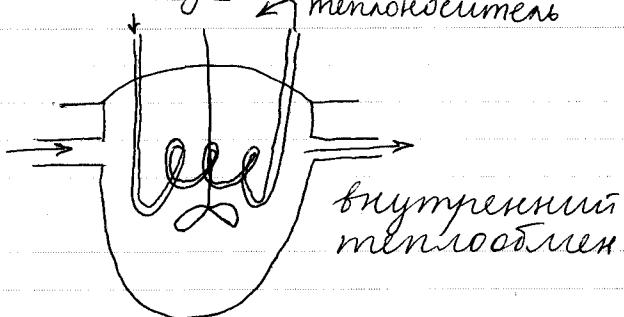
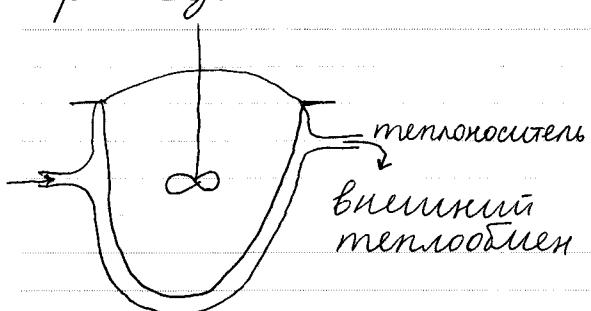
$$(dz = \frac{dV_p}{V_0}) \quad r(x, T)$$

B F_{yg} (удельная пов-ть теплообмена)

$$T_0. \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{dz} = r(x, T) \\ \end{array} \right.$$

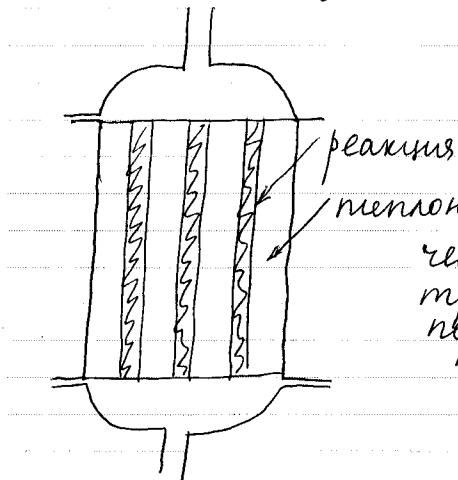
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dT}{dz} = \Delta T_{ag} r(x, T) - B(T-T_x) \end{array} \right.$$

организация теплообмена (теплоотвода):



может быть змеевик или
"белые халесо."

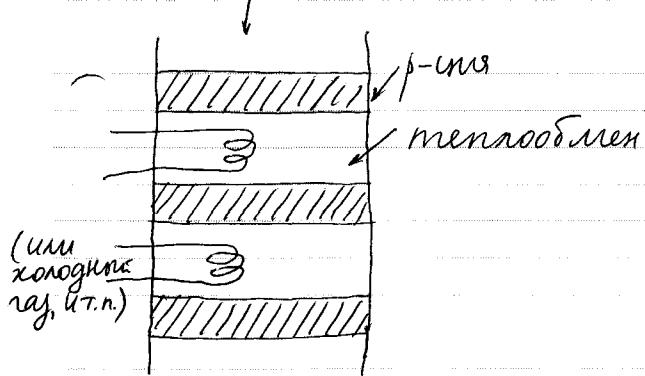
охлаждение за счет испарения:



чтобы меньше диаметр
трубок, чтобы меньше
перегородок в центре
трубок ($d=20-30$, реже 40 мм)

теплообменник

Разделение реакции и теплообмена:



здесь волнистая организация процесса без постороннего вмешательства.

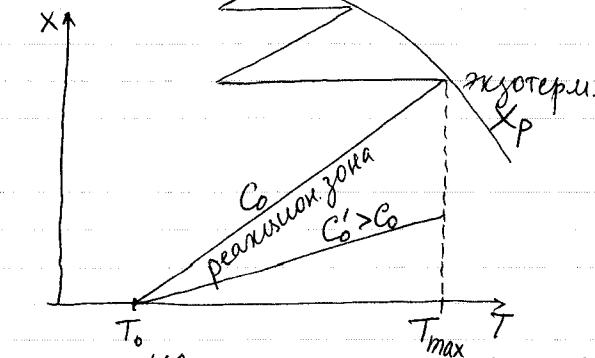
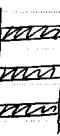
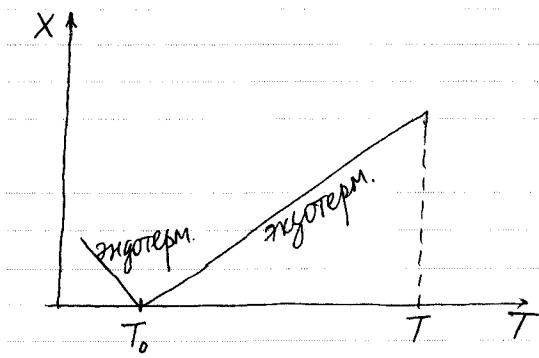
ИС-н + ЧВ.

Адиабатический процесс. ($\beta = 0$)

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX}{dT} = r(X, T) \\ \frac{dT}{dx} = \Delta T_{\text{ад}} r(X, T) \end{array} \right.$$

разделим ур. 2 на ур. 1: $\frac{dT}{dX} = \Delta T_{\text{ад}}$

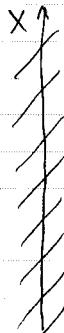
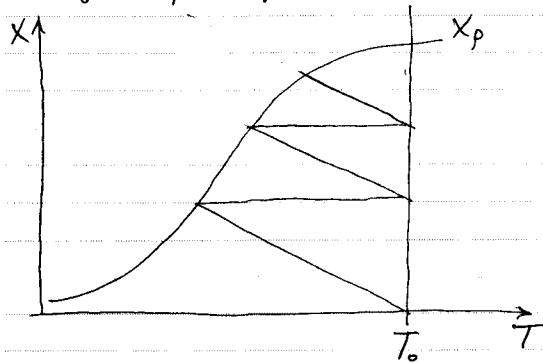
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dT}{dx} = \Delta T_{\text{ад}} \\ r(X, T) \end{array} \right.$$



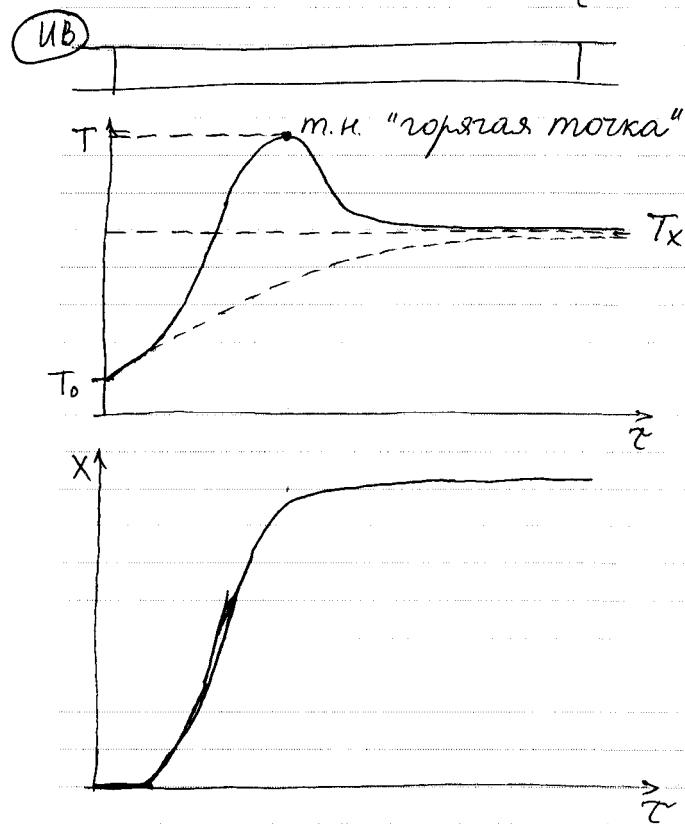
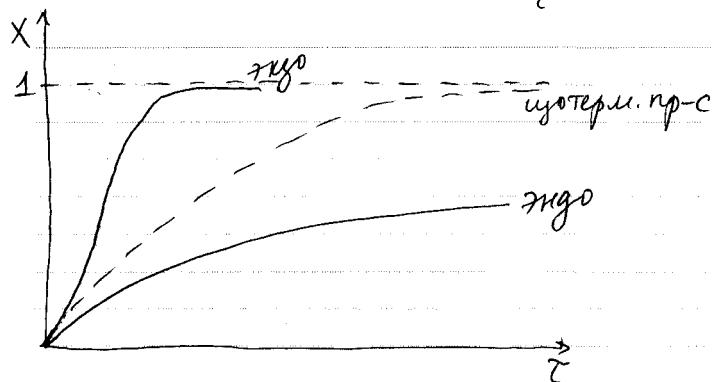
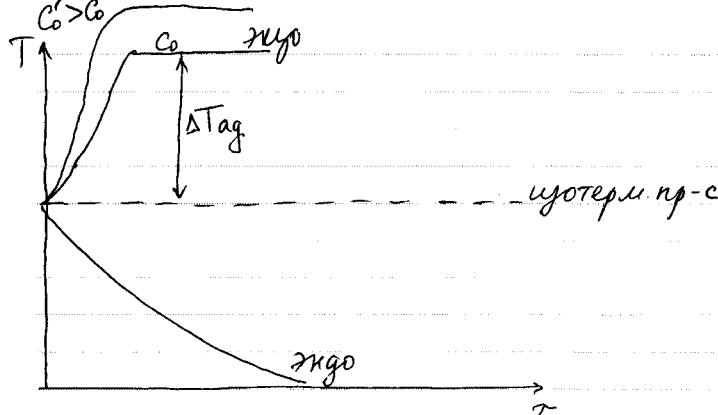
реально ЧВ не получается - поток не идет через катализатор как поршень.

Таким способом пользуются для равновесных процессов - равновесие строго ограничивает температуру.

эндотерм. процесс:

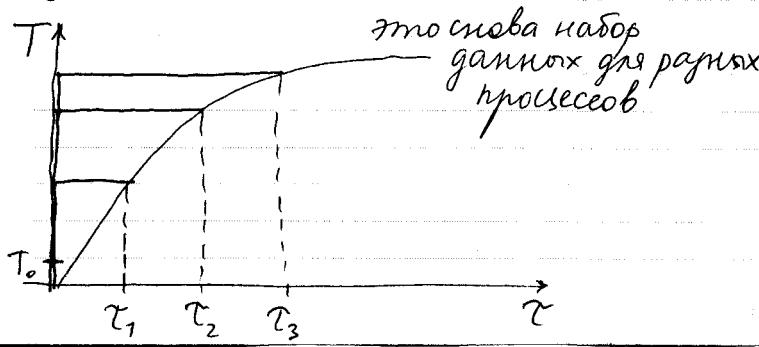


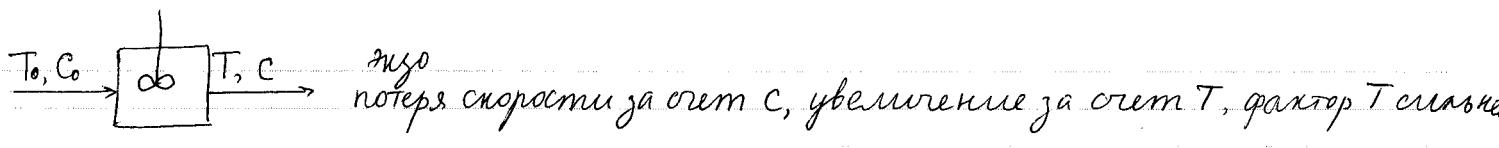
II Чисто термический процесс:



ИС-Н. Адиабатический процесс.

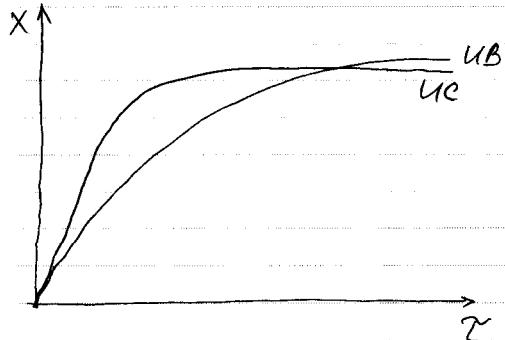
$$\begin{cases} \frac{X}{t} = r(X, T) \\ \frac{T - T_0}{t} = \Delta T_{tag} r(X, T) \end{cases} \Rightarrow T - T_0 = \Delta T_{tag} \frac{X}{r(X, T)}$$





Пусть $\Delta T_{\text{аг}} = 100$, $T_0 = 70$, $T = 170$, тогда $x_{\text{UC}} = 0.7$, $x_{\text{IB}} = 0.35$

т.о. для адиабатического процесса:

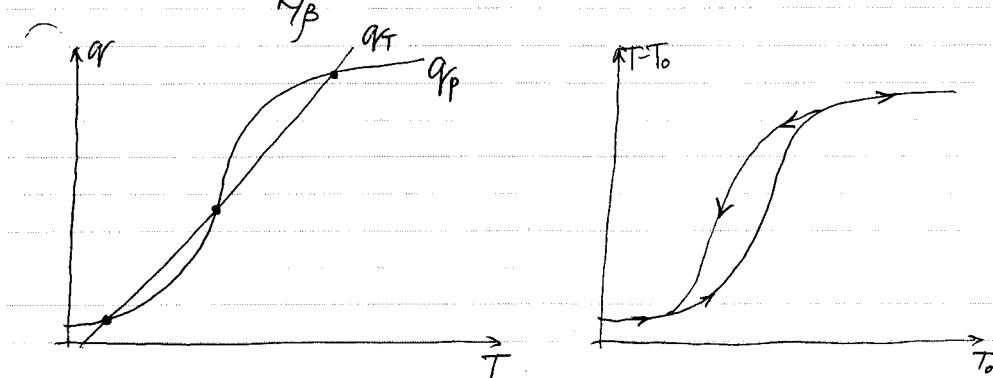


UC-й, адиаб.: $\begin{cases} \frac{x}{\tau} = k(1-x) \\ \frac{T-T_0}{\tau} = \Delta T_{\text{аг}} k(T)(1-x) \end{cases} \Rightarrow \begin{aligned} x &= \frac{k\tau}{1+k\tau} \\ T-T_0 &= \Delta T_{\text{аг}} \cdot \frac{k\tau}{1+k\tau} \end{aligned}$

аналог $\begin{cases} \beta x = k(1-x) \\ \beta(T-T_0) = \Delta T_{\text{аг}} k(1-x) \end{cases}$

$$\tau = \frac{V_p}{V_0}; \quad W = \frac{V_0}{V_p} \equiv \beta \quad (\text{направл})$$

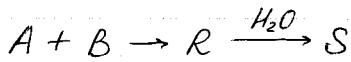
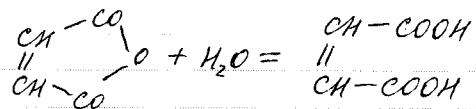
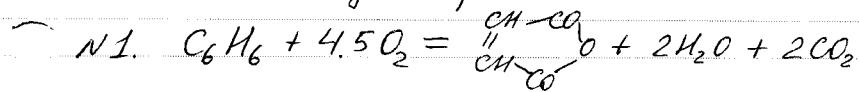
$$T-T_0 = \Delta T_{\text{аг}} \frac{k\tau}{k\tau+1} \frac{k/\beta}{k/\beta}$$



т.о. сб-ва оказываются аналогичны процессу на зерне хранителя (см. ранее).

Семинар №1

Инаменков Владимир Иванович



Расчет. раб. котр., выход пр-та на подав. бенз

прих. $G_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2941.1 \text{ кг}$ $G_{\text{бенз}} = 31070 \text{ кг}$ $\text{O}_2 = 7239.8 \text{ кг}$

расх. Ганигр = 3404.1 кг $G_{\text{к-тв}} = 1259 \text{ кг}$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 1283.6 \text{ кг} \quad G_{\text{C}_6\text{H}_6} = 117.6 \text{ кг}$$

$$\beta_m = \frac{78}{98} \approx 0.796$$

$$\beta_p = \frac{3404.1}{3404.1} \approx (0.83) 0.864$$

$$X = \frac{\text{ко-во пропан б-ва}}{\text{ко-во б-ва исходное}} = \frac{2941.1 - 117.6}{2941.1} \approx 0.96$$

$$E_R = \frac{N_{A \rightarrow R}}{N_A} = \frac{34.74}{37.71} \approx 0.92$$

раб. выход

$$\frac{\Delta N_A}{V_A} = \frac{\Delta N_B}{V_B} = \frac{\Delta N_R}{V_R} = \dots$$

$$N_A = \frac{N_R V_A}{V_R} \Rightarrow N_{\text{C}_6\text{H}_6} = N_{\text{ам}}$$

$$X_1 = E_R = 0.92$$

$$X_2 = \frac{125.9 / 116}{37.71} \approx 0.0288$$

$$S_R = \frac{N_{A \rightarrow R}}{N_A^0 \cdot X} \cdot \frac{V_A}{V_R} \Rightarrow E_R = S_R \cdot X_A = 0.88$$

N2. $A = 2R \quad | \quad X_A, E_R, S_R - ? \quad C_A = 1 \text{ кмоль/м}^3$
 $R = S \quad | \quad C_R = 2, C_S = 2$

$$X_A = \frac{2}{3}; \quad E_R = \frac{1}{3}; \quad S_R = \frac{1}{2}$$

N3. $A + B = R$	$C_{A0} = 2$	$C_R - ?$	$\left\{ N_i = N_i^0 - \frac{V_i}{V_A} N_A^0 X_A \right.$
$A + A = S$	$C_{B0} = 1.7$	$C_S - ?$	$\left. \begin{array}{l} X_A = \frac{2-0.1}{2} = 0.95 \\ E_R - ? \end{array} \right\}$
(4A) $2S + B = T + 2D$	$C_A = 0.1$	$X_A - ?$	
$R + A = T$	$C_B = 0.5$	$E_R - ?$	
	$C_T = 0.15$		
	$C_D = 0.05$		

$$N_{S \rightarrow D} = N_D = 0.05$$

$$N_{B \rightarrow D} = 0.025$$

$$N_T (4) = 0.025 \quad N_T (4) = 0.125$$

$$\text{расход } B = 1.2$$

$$t \otimes 0.025$$

$$t \text{ R } 1.175 \text{ R}$$

$$N_A^0 - \Delta N_A^1 - \Delta N_A^2 - \Delta N_A^4 = N_A$$

$$\begin{array}{cccc} A_0 - \Delta A_1 - \Delta A_2 - \Delta A_4 & = A \\ 2 & 1.175 & 0.6 & 0.125 \\ & 0.1 & & \end{array} \quad \Delta A_1 = \Delta B_1$$

$$\begin{array}{cccc} B_0 - \Delta B_1 - \Delta B_3 & = B \\ 1.7 & 1.175 & 0.025 & 0.5 \\ & & & \end{array} \quad \Delta S_3 = \Delta D_3 = D \text{ и } m.g.$$

$$\Delta R_1 - \Delta R_4 = R$$

$$\begin{array}{ccc} 1.175 & 0.025 & 1.05 \\ 0.3 & 0.05 & 0.375 \\ & 0.25 & \end{array}$$

$$\Delta T_3 + \Delta T_4 = T$$

$$\begin{array}{ccc} 0.025 & 0.125 & 0.15 \\ & & \end{array}$$

$$\Delta D_3 = P$$

матеріальний
баланс системи

остається система, речі за яку
получим неизвестні кількості

$$\Delta T_3 = \frac{1}{2} D$$

$$N_R = 1.05 \quad N_3 = 0.25$$

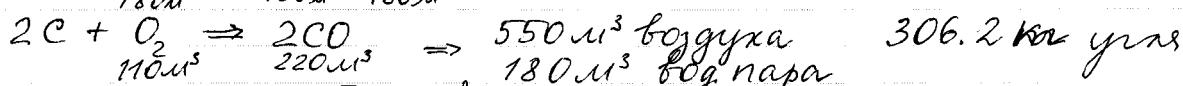
$$X_A = \frac{2-0.1}{2} = 0.95$$

$$E_R = \frac{1.05}{2} = 0.525$$

N4 бурого угілля - 0.7C 1000 м³ CO = 40% об. H₂ = 18% об. N₂ = 42% об.



$$180 \text{ м}^3 \quad 180 \text{ м}^3 \quad 180 \text{ м}^3$$



$$110 \text{ м}^3 \quad 220 \text{ м}^3 \quad 180 \text{ м}^3 \text{ водяного пара}$$

$$\sum 1000 \text{ м}^3 = 4.4643 \cdot 10^7 \text{ моль}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} H_2 \quad 8.036 \cdot 10^6 \text{ моль} \Rightarrow V(H_2) = 8.036 \cdot 10^6 \text{ моль} \\ CO \quad 1.786 \cdot 10^7 \text{ моль} \Rightarrow V(C) = 1.786 \cdot 10^7 \text{ моль} \\ N_2 \quad 1.875 \cdot 10^7 \text{ моль} \Rightarrow 525 \text{ м}^3 \text{ воздуха} \end{array} \right\}$$

Об'єм: 306.2 кг угле; 550 м³ воздуха; 180 м³ водяного пара

6.03.2006.

Семинар №2.

$$n1. \quad A + B = 3R$$

$$\begin{array}{l} N_{A0} = N_{B0} = 1 \\ X_A = 0.9 \quad C_i - ? \quad C_i \text{ моль/л} \end{array}$$

$$N_A = N_B = 0.1, \quad N_R = 0.3 \quad C_A = \frac{0.1}{2.9} \approx 0.0345$$

$$C_i = \frac{C^0 + V_i C_A^0 X_A}{1 + \Delta V C_A^0 X_A} \text{ (если } V_p - p_a = \text{const)}$$

$$C_A = \frac{1}{22.4} + \frac{1 \cdot 1/2 \cdot 0.9}{1 + 1 \cdot 1/2 \cdot 0.9} = 0.0815 \text{ моль/л}$$

$$C_B = 0.0815 \text{ моль/л} \quad C_R =$$

$$n2. \quad 2A + 3B = R$$

$$N_{B0} = 2N_{A0} \quad X_A = 0.9 \quad X_B - ?$$

$$\frac{N_{A0} X_A}{V_A} = \frac{N_{B0} X_B}{V_B} \Rightarrow X_B = \frac{N_{A0}}{N_{B0}} \cdot \frac{V_B}{V_A} \cdot X_A = \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot 0.9 = 0.675$$

$$X_B = \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2} \cdot 0.9 = 0.45$$

Степень превращ. в-ва, временно в избытке, во ступене раз меньше, каков избыток по стехиометрии.



$$X_{\text{эт.}} = 0.8 \quad N_{\text{д.}} = 1.8 \text{ моль}$$

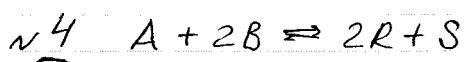
C_2 - гори?

$$1.8 \cdot 0.8 = 1.44$$

0.36 моль спирта 0.72 моль H_2O и 0.72 Et_2O

$$C_{\text{эт.он}} = \frac{0.36}{\sum} = 0.2, \quad C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{Et}_2\text{O}} = 0.4$$

$$N_{\text{C}_2} = 2.4 \text{ моль} \quad N_{\text{спр}} = 0.8 \text{ моль} \quad C_2 = \frac{1}{3} (\text{Все!}) \quad N_{\text{спр}} = \frac{2}{3}$$



$$N_{\text{Aо}} = 10 \text{ моль}$$

$$N_{\text{Bо}} = 25 \text{ моль}$$

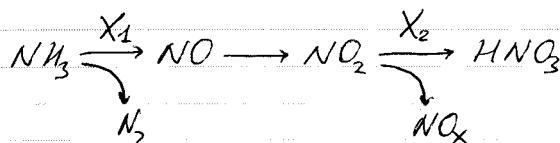
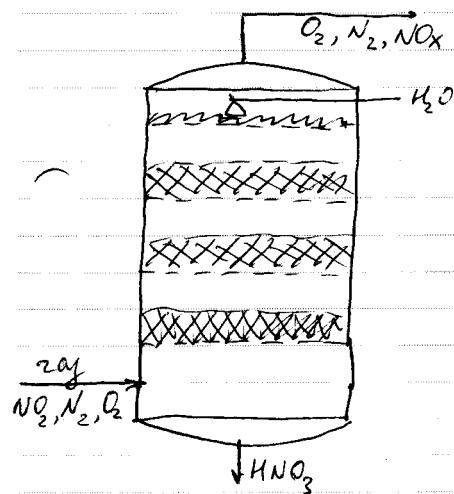
$$N_R = 12 \text{ моль}$$

$$N_A^* = 2.5 \text{ моль}$$

$$X_A = \frac{10 - 6}{10} = 0.6$$

$$E_r = S_r X_A, \quad S_r = 1 \Rightarrow E_r = 0.6$$

$$X_A^* = 0.75 \Rightarrow E_r^* = 0.75$$



$$\beta_m = \frac{17}{63} \approx 0.27$$

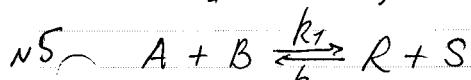
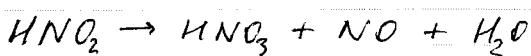
$$X_1 = 0.96 \quad X_2 = 0.98$$

$$\beta_{np} =$$

$$G_{\text{NH}_3}^{\text{теп}} = \sqrt{\frac{1000 \cdot 17}{63}} = \frac{\pi p_r C_r V_A M_{\text{мн}}}{M_{\text{мк}} V_r} = G_A$$

$$G_A^T = \frac{1000 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 17}{63 \cdot 1} \approx 270 \text{ кг/м}$$

$$G_A^{np} = \frac{\pi p_r C_r V_A M_{\text{мн}}}{M_{\text{мк}} V_r X_1 X_2} = \frac{G_A^T}{X_1 X_2} \approx 287 \text{ кг/м}$$



$$k_1 = 6.2 \cdot 10^4 \exp(-27000/kT) \quad T = 500 \text{ K} \quad C_{\text{Aо}} = C_{\text{Bо}} = 2 \text{ моль/л}$$

$$k_{-1} = 7.5 \cdot 10^5 \exp(-32000/kT)$$

$$C_i^* - ? \quad K_p = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_e^* C_s^*}{C_A^* C_B^*}$$

$$C_{i_{\text{ex}}}^* = C_{i_0} (1 - x_i^*)$$

$$C_{i_{\text{ex}}}^* = C_{i_0} x_i^*$$

$$K_p = \frac{(x_A^*)^2}{(1-x_A^*)^2}$$

$$\sqrt{K_p} = \frac{x_A^*}{1-x_A^*} \quad x_A^* = \sqrt{K_p} - \sqrt{K_p} x_A^* \quad K_p = 0.275$$

$$x_A^* = \frac{\sqrt{K_p}}{1+\sqrt{K_p}} = 0.344$$



$$\Delta G = -5620 \text{ кДж/моль}$$

C_i при 298 К

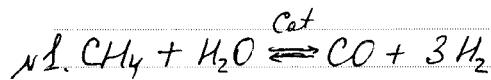
~~K_p~~ $\Delta G = -RT \ln K \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = K = 9.674$
 $x_A = 0.76$

2 моль 0.48 моль 0.76 моль 0.76 моль

$$C_A = 0.24 \quad C_e = C_s = 0.38$$

Семинар №3

13.03.2006.



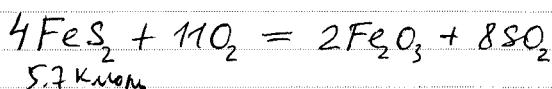
$$X_{\text{CH}_4} = 0.95 \quad \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CH}_4}} = 3 \quad V_{\text{окн}} = 1000 \text{ м}^3$$

Приход			Расход		
б-бо	кг	м³	б-бо	кг	м³
CH ₄	625	1000	CO	1187.5	950
H ₂ O	1667	3000	H ₂	2545	2850
	714.3		CH ₄	3738.7	50
	2410.7		H ₂ O	1729	2050
Итого	3125	4000	Итого	3125	5900

$$v2. \frac{G}{Fe_2} = 1000 \text{ кг/л}$$

$$C_{\text{ks/koren}} = 0.38 \text{ масс. } X_S = 0.96$$

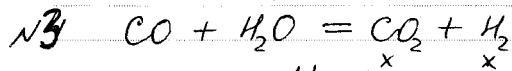
Числитель боязнича 1.4 к спеканию.



Приход		Расход			
б-бо	кг/л	м³/л	б-бо	кг/л	м³/л
Koren	1000		SO ₂	1094.4	
67.7 FeS ₂	712.5		O ₂	229.86	
боязни	737.5		N ₂	366.72	
67.7 O ₂	622.5		Aragon		
N ₂	366.72		67.7 FeS ₂	28.5	
иониз.	287.5		FeO ₃	456	
			иониз.	287.5	
Итого	622.5		Итого		
	5349	5676.5			

Kauregan	1000	SO_2	729.6	11.4	10.9%
FeS_2	712.5	O_2	229.9	7.18	6.9%
прии.	287.5	N_2	2407.9	86	82.2%
O_2	731.5	Fe_2O_3	28.5	$2342.6 \mu\text{m}^3$	
N_2	2407.9	прии.	287.5		
Утврд:	4139.4		4139.4		

*8 $2342.6 \mu\text{m}^3$
 $255.36 \mu\text{m}^3 \text{ SO}_2 \Rightarrow 3648 \mu\text{m}^3 \Rightarrow V_2 = 1305.4 \mu\text{m}^3$



1) $X_p = ? \quad \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}}} = 1 \quad p_{\text{partial}} = 0.5 \text{ MPa} \quad K_p = 8$

2) $\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}}} = ? \quad X_p = 1.1 X_p^I$

$$k_p = \frac{\tilde{X}^2}{(1-\tilde{X})^2} \quad \tilde{X} = \frac{\sqrt{K_p} \cdot 1}{1 + \sqrt{K_p}} \quad K_p = \frac{P_{\text{CO}}^* P_{\text{H}_2\text{O}}^*}{P_{\text{CO}}^* P_{\text{H}_2\text{O}}^*} \quad P^* = \tilde{X} P_{\text{partial}}$$

$$\frac{X}{1-X} = \sqrt{K_p}$$

$$\frac{1-X}{X} = \frac{1}{\sqrt{K_p}} + 1 \quad 1) X_p \approx 0.74$$

$$\frac{1}{X} - 1$$

$$2) X_p = 0.814 \quad K_p = \frac{X^2}{(1-X)(y-X)} \quad (y-X) = \frac{x^2}{K_p(1-X)} \Rightarrow y = 1.26$$

~~$A_{\text{H}_2\text{O}} = 1.26$~~

~~$A_{\text{CO}} =$~~

$$K_p = \frac{(\tilde{X}_{\text{CO}} \cdot 0.814)^2}{\tilde{X}_{\text{CO}} (1-0.814) \tilde{X}_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \frac{\tilde{X}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 0.814}{\tilde{X}_{\text{CO}}})}$$

$$\frac{\tilde{X}_{\text{H}_2\text{O}}}{\tilde{X}_{\text{CO}}} = 1.255 [?]$$

$$K_p = \frac{(\tilde{X}_{\text{CO}} \cdot 0.814)^2}{0.186 \cdot \tilde{X}_{\text{CO}} (1-\tilde{X}_{\text{CO}}) (\tilde{X}_{\text{CO}} - \tilde{X}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 0.814)}$$

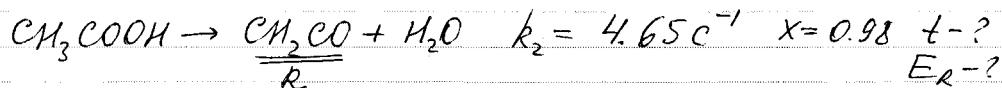
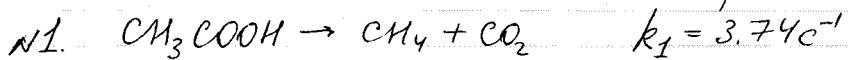
$$K_p = \frac{x^2 \cdot 0.814^2}{0.186 (1-x) (0.186 x - 0.814)}$$

[?]

$$K_p = \frac{x^2 \cdot 0.814^2}{}$$

Суммарн 4

20.03.2006

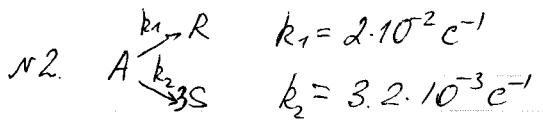


$$S_R = \frac{4.65}{3.74 + 4.65} \approx 0.554 \text{ (55.4%)} \quad (54.3\% = E_R)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = W_A = -(k_1 + k_2) C_A$$

$$\frac{dC_A}{dt} \quad C_A = C_A^0 e^{-(k_1 + k_2)t} \quad t = + \frac{1}{k_1 + k_2} \cdot \ln \frac{C_A^0}{C_A} \approx 0.0024 \text{ 5.96c} \quad 0.466 \text{ c.}$$

Омбем: $t = 0.466 \text{ c.}$; $E_R = 54.3\%$



$$C_S = 1.34 \text{ моль/л}$$

$$C_A^\circ = 5.4 \text{ моль/л}$$

$$t - ? \quad X - ?$$

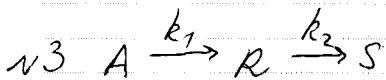
$$C_S = \frac{k_2}{k_1 + k_2} C_A^\circ \cdot X_A \Rightarrow X =$$

$$C_S = \frac{k_2}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \Rightarrow t \approx$$

$$\frac{dC_S}{dt} = 3k_2 C_A$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 + 3k_2) C_A \Rightarrow C_S = \frac{3k_2}{k_1 + 3k_2} (1 - e^{-(k_1 + 3k_2)t}) \Rightarrow t \approx 11.5 \text{ (так скажем!)}$$

$$C_A = C_A^\circ e^{-(k_1 + 3k_2)t}$$



$$k_1 = 2 \text{ с}^{-1} \quad k_2 = 5 \text{ с}^{-1}$$

$$C_A^\circ = 1 \text{ моль/л} \quad C_R = \max \quad t - ? \quad X - ?$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \quad \boxed{0} \Rightarrow k_1 C_A = k_2 C_R$$

$$\text{тогда } \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \Rightarrow C_A = C_A^\circ e^{-k_1 t}$$

$$k_1 (1 - e^{-k_1 t}) C_A^\circ = k_2 C_R^{\max} \Rightarrow$$

$$C_R^{\max} = \frac{k_1}{k_2} C_A^\circ (1 - e^{-k_1 t}) \approx$$

$$\frac{dC_R}{dt} = C_A^\circ k_1 e^{-k_1 t} - k_2 C_R$$

$$C'_R + k_2 C_R = C_A^\circ k_1 e^{-k_1 t}$$

$$\Leftrightarrow C_R = A e^{-k_2 t}$$

$$k_2 A k_2 e^{-k_2 t} \Leftrightarrow A'(t) e^{-k_2 t} + \cancel{A''} = C_A^\circ k_1 e^{-k_1 t}$$

$$A'(t) = C_A^\circ k_1 e^{-k_2 t - k_1 t}$$

$$A(t) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_A^\circ k_2 e^{(k_2 - k_1)t} + C \quad t=0 \quad A(0)=0 \quad C = -\frac{k_1}{k_2 - k_1} C_A^\circ$$

$$C_R = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_A^\circ e^{-k_1 t} \quad A(t) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_A^\circ (1 - e^{-(k_2 - k_1)t})^{305 \text{ С}}$$

$$C_R = \frac{k_1}{k_1 - k_2} C_A^\circ (1 - e^{-(k_1 - k_2)t}) e^{-k_2 t} = \frac{k_1}{k_1 - k_2} C_A^\circ (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

$$C'_R = 0 \Rightarrow k_1 e^{-k_1 t} = k_2 e^{-k_2 t} \Leftrightarrow; \quad \frac{k_1}{k_2} = e^{-(k_2 - k_1)t} \quad t = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2} \approx 0.305 \text{ с}$$

N4. $A \rightarrow R \rightarrow S$

$$t = \text{AO мин } C_R = \max$$

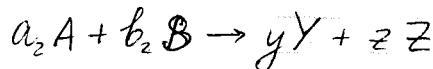
$$\sim X = 0.4 \quad k_1, k_2 - ?$$

$$t = \frac{\ln k_1/k_2}{k_1 - k_2}$$

$$\ast X = \frac{C_A^0 (1 - e^{-k_1 t})}{C_A^0} = 1 - e^{-k_1 t}$$

$$X = 0.4 \quad 0.4 = 1 - e^{-k_1 t} \quad 0.6 = e^{-k_1 t} \quad k_1 \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$$

Первое уравнение аналитически не решается :-)



$$W_{A \text{ исч}} = k_1 C_A^{0.8} C_B^{1.54}$$

$$\sim W_{A \text{ исч}} = k_2 C_A^{1.5} C_S^{0.2}$$

$$E_1 = 4.5 \frac{k \text{ кал}}{\text{моль}}, \quad E_2 = 6.5 \frac{k \text{ кал}}{\text{моль}} \quad S'_R = f(T) - ?$$

$$S'_R = f(C_A, C_B) - ?$$

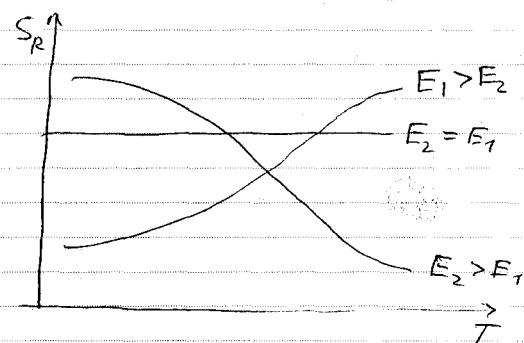
?

$$S'_R = \frac{k_1 C_A^{0.8} C_B^{1.54}}{k_1 C_A^{0.8} C_B^{1.54} + k_2 C_A^{1.5} C_S^{0.2}}$$

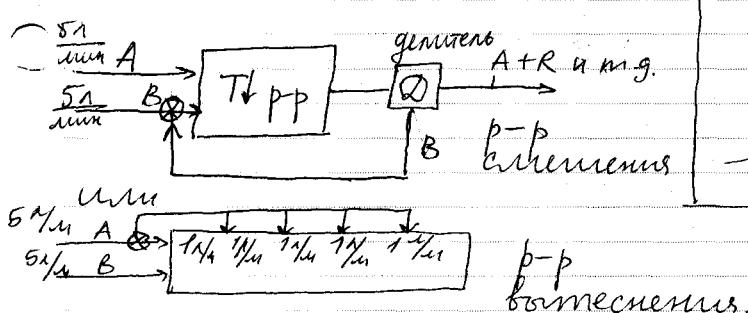
$$T \downarrow \Rightarrow S'_R \downarrow \text{ m.k. } E_2 > E_1$$

T.O. надо $T \downarrow$

Пусть $C_B = \text{const}$ $C_A \uparrow S'_R \downarrow$



$$C_A = \text{const} \quad C_B \uparrow \quad S'_R \uparrow$$



Семинар N5.

30.4.2006.

$$1) \frac{dc}{dx} = W(c) \quad x = 0: c = c_A^0$$

$$2) \frac{c - c_0}{c} = W(c)$$

$$3) \frac{dc}{dt} = W(c) \quad t = 0: c = c_0$$

$$t = \frac{V_p}{V_0}$$

Zagara n1

$$X_A^{UB} - ? \quad X_A^{UC} - ? \quad V_p = 150 \text{ л}$$

$$UB: \frac{dc_A}{dt} = W(c) = -kC_A \quad C_A = C_A^0 e^{-kt}$$

$$\tau = \frac{V_p}{V_0} = \frac{150}{30} = 5 \text{ мин} \quad C_A = C_A^0 \cdot 0.1054$$

$$X^{UB} = 1 - 0.1054 = 0.8946 \quad 89.46\% \quad *$$

Отвем: 89.46%

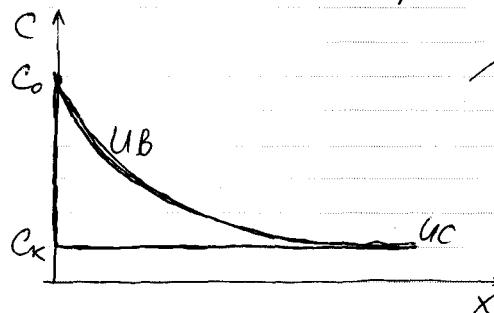
$$UC: \frac{C - C_0}{\tau} = +kC$$

$$C - C_0 = +kC\tau$$

$$C = \frac{C_0}{1+k\tau} = \frac{C_0}{3.25} \approx C_0 \cdot 0.3077 \Rightarrow X^{UC} = 69.23\%$$

Отвем: 69.23%

В р-ре смещения за счет перемешивания устанавливается конечная концентрация.



Именно поэтому в р-ре ИВ большие степени превращения (тк $W(c) = -kc$ и применяется аналогично)

Zagara n2. $A \rightarrow R \quad k = 0.12 \text{ мин}^{-1} \quad X_A = 0.85 \quad C_A^0 = 3 \text{ моль/л}$

$$V_B^0 = V_C^0 = 0.8 \text{ м}^3$$

Количество A, перераб в р-ре в 1 час

$$UB: 1 - X = e^{-kt} \quad X = 0.85 \Rightarrow \tau = 15.81 \text{ мин} \quad V_0 = 12.85 \text{ м}^3/\text{час} \quad 5.06 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{мин}$$

$$N_{Bx} = V_0 C_A^0 = 37.850 \text{ моль/мин} \quad 1.518 \text{ моль/мин}$$

$$N_{Bx} = N_{C0} = V_0 C_A^0 X = 32.256 \text{ моль/мин} \approx 32.256 \text{ моль/мин} \quad 1.94 \cdot 10^{-6} \text{ моль/} \quad 47.42 \text{ моль/} \quad 1.29$$

$$UC: 1 - X = \frac{1}{1+kt} \Rightarrow \tau = 47.22 \text{ мин} \quad V_0 = 1.69 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{мин}$$

$$N_{C0} = 43.1 \text{ моль/мин} \Rightarrow 2586 \text{ моль/} \quad 2$$

Отвем: 9 моль/л и 3 моль/л (на ре-мо уменьшилось количество молей, и пересчитано...)

Zagara 3. $A \rightarrow R \quad \tau = 360 \text{ с} \quad V_0 = 4 \text{ м}^3/\text{л} \quad C_A^0 = 2 \text{ моль/м}^3 \quad N_e - ?$
 $UC-n \quad t = 120 \text{ с} \quad X_A = 0.4$

$$UC-n \quad \frac{C - C_0}{\tau} = W(c)$$

$$\frac{C - C_0}{C} = +k\tau$$

$$UC-n \quad \frac{dC_A}{d\tau} = -kC_A$$

$$1 - X = \frac{1}{1 + k\tau} \Rightarrow k = \frac{1}{1-X} - 1$$

$$N_R = C_A^0 \times V_0 = 2 \text{ кмоль/л.ч.} \cdot 0.4 \text{ л/с} \cdot 3.2 \text{ кмоль/л}$$

$$X = 0.1666036$$

$$1 - 1 + X$$

$$6036 \quad 4.8288$$

$$N_R = V_0 C_A^0 X = 4 \text{ м}^3/\text{л} \cdot 2 \text{ кмоль/л} \cdot 0.1666036 = 1.111 \text{ кмоль/л}$$

Ошибки: UC-H 0.68 кмоль/л; UC-n 3.2 кмоль/л

Zagara n4 $2A \rightarrow R + S$ $k = 0.38 \text{ кмоль/мин}$ $V_0 = 40 \text{ л/мин}$ $C_A^0 = 0.4 \text{ моль/л}$

$$V_{PB}/V_{PC} = ? \quad X_A = 0.1 \ 0.3 \ 0.5 \ 0.7 \ 0.9$$

$$\text{Задача: } \frac{V_{PB}}{V_{PC}} = \frac{\tau_{PC}}{\tau_{PB}}$$

PB

$$X = \frac{C_A^0(1-X)}{kC_A^0(1-X)}$$

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -kC_A^2$$

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_A^0} + k\tau$$

$$C_A = C_A^0(1-X)$$

$$\frac{C_A^0 - C_A}{C_A^0} \cdot \frac{1}{k} = \tau$$

PC

$$X = \frac{C_A^0}{k(1-X)^2 C_A^0}$$

$$\frac{C - C_A^0}{C} = -k C_A^2$$

$$X = \left(\frac{C_A^0 - C}{C_A^0} \right) C_A^0 = +k(1-X)^2 C_A^0$$

$$\tau = \frac{X C_A^0}{k(1-X)^2 C_A^0}$$

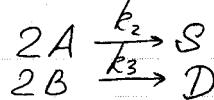
$$\frac{\tau_{PC}}{\tau_{PB}} = \frac{1}{1-X}$$

$$\frac{C - C_A^0}{C} = -k C_A^2$$

$$\tau = \frac{C_A^0 - C}{K \cdot C_A^2}$$

Конец.

Zagara n5. $A + B \xrightarrow{k_1} R$

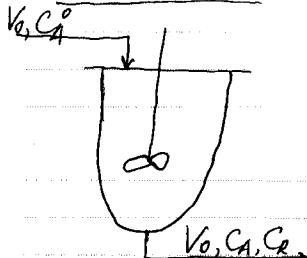


C_A/C_B при максимуме R ?

$$PC-H \quad \frac{C - C_0}{C} = W(C)$$

Семинар № 6.

Задача 1 УС-Н $2A \xrightarrow[k_1]{k_2} R \quad V_p = 2.6 \text{ м}^3 \quad k_1 = 31.4 \text{ м}^3/\text{мин} \cdot \text{моль}$
 $C_A^0 = 0.6 \text{ моль/л} \quad X = 0.8X_p \quad N_R - ?$

Решение:

$$N_R = V_0 C_R = V_0 \cdot C_A^0 X \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2} V_0 C_A^0 X$$

$$\tau = \frac{V_p}{V_0} \Rightarrow V_0 = \frac{V_p}{\tau}, \quad \frac{C - C_0}{\tau} = W_A(C) = -k_1 C_A^2 + k_2 C_R$$

$$C_A = C_A^0(1-X), \quad C_R = \frac{1}{2} C_A^0 X$$

$$k_p = \frac{C_R^*}{C_A} \quad k_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R}{C_A^2} = \frac{C_A^0 X \cdot \frac{1}{2}}{C_A^0(1-X)^2} \Rightarrow X^* \Rightarrow X \Rightarrow \tau \Rightarrow V_0 \Rightarrow N_R$$

$$2k_p = \frac{X^*}{C_A^0(1-X^*)^2}$$

$$2k_p C_A^0 - 4k_p C_A^0 X^* + 2k_p C_A^0 X^{*2} = X^*$$

$$2k_p C_A^0 X^{*2} - X^*(4k_p C_A^0 + 1) + 2k_p C_A^0 = 0$$

$$18.84 X^{*2} - 38.68 X^* + 18.84 = 0$$

$$\sqrt{D'} \approx 8.74 \Rightarrow X^* \approx 0.82 \Rightarrow X \approx 0.7946 \quad 0.7946 \quad 0.6357$$

$$\frac{C_A^0(1-X)}{\tau} = -k_1 C_A^0(1-X)^2 + \frac{1}{2} k_2 C_A^0 X$$

$$\tau = \frac{C_A^0 X}{-0.5 k_2 C_A^0 X + k_1 C_A^0(1-X)^2} \approx 0.417 \text{ мин (25 сек.)} \quad 0.341$$

$$V_0 = \frac{V_p}{\tau} \approx 6.235 \text{ м}^3/\text{мин} \quad 7.6246$$

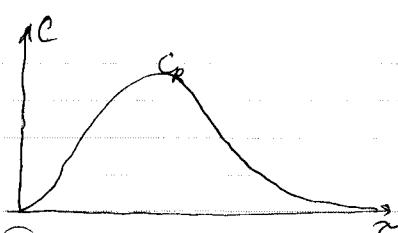
$$N_R = \frac{1}{2} V_0 C_A^0 X \approx 1.227 \text{ моль/мин} \quad 1.454$$

Ответ: 1.454 моль/мин.

Задача 2 $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S \quad k_1 = 0.6 \text{ рад}^{-1} \quad k_2 = 0.8 \text{ рад}^{-1}$

$$V_0 = 2.4 \text{ м}^3/\text{рад} \\ C_{A0} = 5 \text{ моль/л}$$

$V_p - ?$ при $N_R = \max (X_A = ?, S_R = ?, E_R = ?, N_R = ?)$

Решение:

$$C_R = f(\tau) \quad \frac{C_R}{\tau} = W_R(C) = k_1 C_A - k_2 C_R$$

$$C_R(1+k_2\tau) = k_1 C_A \tau$$

$$C_R = \frac{k_1 C_A \tau}{1+k_2 \tau} \quad \frac{dC_R}{d\tau} = C_A = \frac{C_A^0}{1+k_2 \tau}$$

$$C_R = \frac{k_1 \tau C_A^0}{(1+k_2 \tau)(1+k_1 \tau)} \Rightarrow \tau_{\text{опт}} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} \approx 1.4432 \quad C_R^{\text{опт}} \approx 1.077 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$$

$$C_R^{\text{опт}} = X_A = \frac{k_1 \tau^{\text{опт}}}{1+k_1 \tau^{\text{опт}}} \Rightarrow 0.464 \quad V_p = \tau \cdot V_0 \approx 3.46 \text{ м}^3 \quad N_R = C_R V_0 \approx 2.585 \frac{\text{моль}}{\text{рад}}$$

$$\text{т.о. } C_A = 2.32 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \quad S_R = \frac{C_R}{C_A^0 - C_A} \approx 0.4 \quad E_R = S_R X_A \approx 0.186$$

Задача 3 ИВ: $k_1 = 2 \text{ с}^{-1}$ $k_2 = 0.8 \text{ с}^{-1}$ $V_0 = 2.4 \text{ м}^3/\text{час}$ $C_0 = 5 \text{ моль/л}$

Решение: $\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$

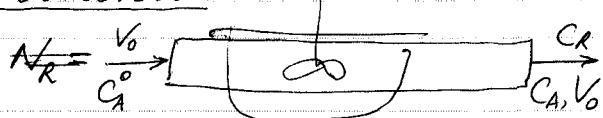
$$C_R = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_A^0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$\tau_{\text{онт}} = \frac{\ln k_1/k_2}{k_1 - k_2} \approx \text{далее аналогично}$$

Задача 4 $A \xrightarrow{k_1} R$ $k_1 = 2.8 \cdot 10^{-1} \text{ моль/мин}$
 $A \xrightarrow{k_2} S$ $k_2 = 0.12 \text{ моль/мин}$
 $C_0 = 1.6 \text{ моль/л}$ $V_0 = 100 \text{ л/мин}$

ИВ: $V_p - ?$ $X_A - ?$ при $N_R = 4.8 \text{ кмоль/сек/2дс}$

Решение:



$$V_p = V_0 \cdot \tau \quad \left\{ \frac{C_A - C_A^0}{\tau} = -(k_1 C_A + k_2 C_A) \right\}$$

$$\int \frac{C_R}{\tau} = k_1 C_A^2$$

$$\frac{C_A - C_A^0}{\tau} = -(k_1 + k_2) C_A^2$$

$$\tau = \frac{C_A^0 - C_A}{(k_1 + k_2) C_A^2}$$

$$\frac{C_A^0 (k_1 + k_2) C_R}{C_A^0 - C_A} = k_1 C_A^2 \quad \frac{(k_1 + k_2) C_R}{C_A^0 - C_A} = k_1$$

$$(k_1 + k_2) C_R = k_1 C_A^0 - k_1 C_A$$

$$\frac{k_1 C_A^0 - (k_1 + k_2) C_R}{k_1} = C_A^0 - C_R - \frac{k_2}{k_1} C_R = C_A^0 - \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) C_R = C_A$$

$$C_R = \frac{N_R}{V_0} \approx 0.8 \text{ моль/л} \Rightarrow C_A = C_A^0 - \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) C_R \approx 0.457 \text{ моль/л}$$

$$\tau = \frac{C_A^0 - C_A}{(k_1 + k_2) C_A^2} \approx 13.68 \text{ мин}$$

$$V_p = 1.37 \text{ м}^3 \quad X = \frac{C_A^0 - C_A}{C_A^0} = \frac{1.143}{7.6} \approx 0.714$$

Объем: 1.37 м³; 71.4%

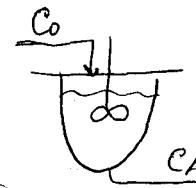
17.04.2006.

Семинар №7.

Системы реакторов.

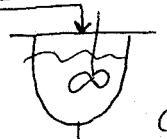
Задача 1 Каскад p-ров UC-4 - 3 p-ра $A \rightarrow 2R$
 $k = 0.4 \text{ мин}^{-1}$

$$\tau = 5 \text{ мин}^{-1} \quad X_A - ?$$



$$\text{единич. } p-p \quad \frac{C_A - C_{A0}}{\tau} = k C_A$$

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k\tau}$$



$$C_A2$$



$$C_A X_A$$

$$C_{A1} = \frac{C_0}{1 + k\tau} \quad C_A2 = \frac{C_{A1}}{1 + k\tau} \quad C_A = \frac{C_{A2}}{1 + k\tau}$$

$$C_A = \frac{C_0}{(1 + k\tau)^3}$$

$$1 - X_A = \frac{1}{(1 + k\tau)^3} \Rightarrow X_A = 1 - \frac{1}{(1 + k\tau)^3}$$

Показатель степени определяется количеством реакторов в каскаде.

$$\text{т.о. } X_A \approx 96.3\%$$

$$\text{Объем: } 96.3\%$$

Задача 2 $A \rightarrow R$

$$k = 0.6 \text{ мин}^{-1}$$

$$C_0 = 2.4 \text{ моль/л}$$

$$V_0 = 4 \text{ м}^3/\text{час}$$

$$\text{коэф-т } p\text{-реакции? } V_p = 0.2 \text{ м}^3 \quad X = 0.95$$

Решение:

$$\tau = \frac{V_p}{V_0} = 0.05 \text{ л } 3 \text{ мин}$$

$$(1 + k\tau)^n = \frac{1}{1 - X_A} \Rightarrow n = 3 \text{ или } n = \frac{\ln \frac{C_0}{C}}{\ln (1 + k\tau)} = \frac{\ln (1 - X)}{\ln (1 + k\tau)}$$

$$\text{Объем: } 3 \text{ л-рас.}$$

Задача 3 $2A \rightarrow R \quad k = 0.6 \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{мин}$

$$X_A = 0.8$$

$$V_0 = 2.8 \text{ м}^3/\text{час}$$

$$C_0 = 24 \text{ моль/м}^3$$

$$V_p(\text{UC}) - ? \sum V_p(\text{UC в каск.}) - ? \quad V_p(\text{УВ}) - ?$$

Решение:

$$1 - X_A = \frac{C_0}{1 + k\tau} \quad \tau = \frac{V_p}{V_0} \Rightarrow V_p = \tau V_0$$

$$1 + k\tau = \frac{C_0}{1 - X_A} \quad \tau = \frac{C_0 / (1 - X_A) - 1}{k} \approx 198.3 \text{ мин} \Rightarrow V_p \approx 9.26 \text{ м}^3$$

$$UC) \frac{C - C_0}{\tau} = -2kC^2 \quad C = C_0(1-x)$$

$$\frac{C_0 - C}{\tau} = 2kC^2 \quad \frac{(C_0 - C)C}{C_0 \tau} = 2kC_0^2(1-x)^2 \quad \frac{X \cdot C_0}{\tau} = 2kC_0^2(1-x)^2 \quad \tau = \frac{X}{2kC_0(1-x)^2}$$

$$\tau \approx 0.0434 \text{ мин} \quad V_p = V_0 \cdot \tau \approx 0.002 \text{ м}^3 \quad \tau = \frac{X}{2kC_0(1-x)^2} \approx 0.694 \text{ мин}$$

$$UB: \frac{dc}{d\tau} = -2kC^2 \quad V(UC) \approx 0.0324 \text{ м}^3$$

$$-\frac{dc}{C^2} = 2k d\tau$$

$$\tau = 0 \quad C = C_0 \quad \frac{1}{C} = 2k\tau + C_0 \quad C = \frac{1}{C_0} \Rightarrow \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = 2k\tau \quad \frac{C_0 - C}{C_0 C} = 2k\tau$$

$$\frac{X}{2kC} = \tau \quad \tau = \frac{X}{2kC_0(1-x)} \approx 0.139 \text{ мин} \Rightarrow V(UB) \approx 0.0065 \text{ м}^3$$

$$UC \text{ в каскаде} \quad V(UC)' = 0.0032 \text{ м}^3$$

$$\frac{C_0 - C}{\tau} = 2kC^2 \quad \tau \approx 0.69 \text{ мин}$$

$$C_0 - C = 2kC^2 \tau$$

$$(2k\tau)C^2 + C - C_0 = 0$$

$$k = 0.6$$

$$\tau = 0.07$$

$$C_0 = 24 \quad C_k = 4.8$$

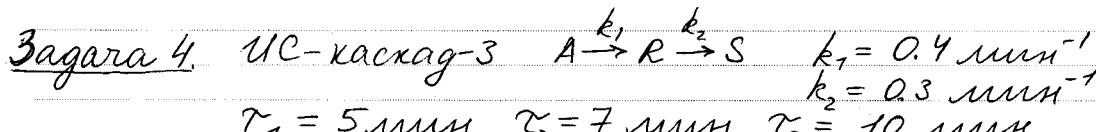
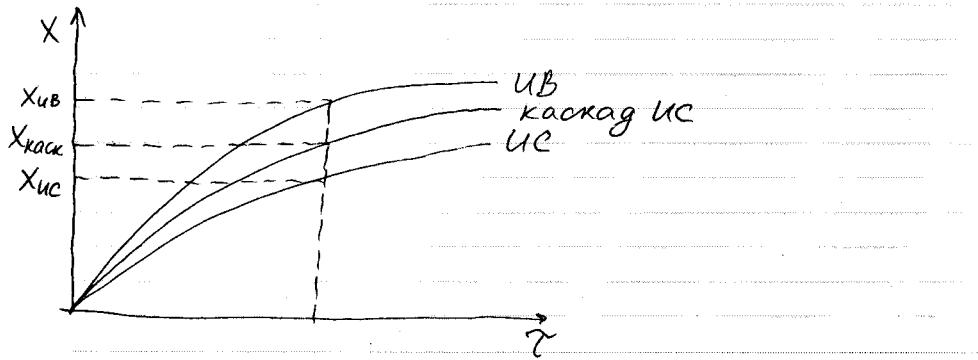
$$C_1 = \frac{-1 + \sqrt{1+8k\tau C_0}}{4k\tau} \approx 11.97 \text{ моль/м}^3$$

$$C_2 = \frac{-1 + \sqrt{1+8k\tau C_1}}{4k\tau} \approx 7.39 \text{ моль/м}^3$$

$$C_3 = \frac{-1 + \sqrt{1+8k\tau C_2}}{4k\tau} \approx 5.16 \text{ моль/м}^3$$

$$C_4 = \frac{-1 + \sqrt{1+8k\tau C_3}}{4k\tau} \approx 3.89 \text{ моль/м}^3$$

$$\sum V(UC)' \approx 12.8 \text{ л. Т.о. } V(UB) < \sum V(UB)' < V(UC)$$



$$C_{A0} = 1.8 \text{ моль/л}$$

$$\frac{C_A^1 - C_A^0}{\tau_1} = -k_1 C_A^1 \quad C_A^1 (1 + k_2 \tau_2) = C_A^0 \quad C_A^1 = \frac{C_A^0}{(1 + k_2 \tau_2)}$$

$$C_A^1 = \frac{C_A^0}{1+k_1\tau_1} \approx 0.6 \text{ моль/л} \quad C_A^2 = \frac{C_A^0}{(1+k_1\tau_1)(1+k_2\tau_2)} \approx 0.158 \text{ моль/л}$$

$$\sim C_A^3 = \frac{C_A^0}{(1+k_1\tau_1)(1+k_2\tau_2)(1+k_3\tau_3)} \approx 0.0316 \text{ моль/л}$$

$$\frac{C_S^1 - C_S^0}{\tau_1} = \frac{C_R^1 - C_R^0}{\tau_1} = k_1 C_A^1 - k_2 C_R^1$$

$$C_R^1 (1 + k_2 \tau_1) = k_1 C_A^1 \tau_1 + C_R^0 (= 0)$$

$$C_R^1 = \frac{k_1 C_A^1 \tau_1}{1 + k_2 \tau_1} \approx 0.48 \text{ моль/л} \Rightarrow C_S^1 = 0.72 \text{ моль/л}$$

$$C_R^2 = \frac{k_1 C_A^2 \tau_2 + C_R^1}{1 + k_2 \tau_2} \approx 0.3 \text{ моль/л} \Rightarrow C_S^2 = 1.342 \text{ моль/л}$$

$$C_R^3 = \frac{k_1 C_A^3 \tau_3 + C_R^2}{1 + k_2 \tau_3} \approx 0.1066 \text{ моль/л} \Rightarrow C_S^3 = 1.6618 \text{ моль/л}$$

$$\sim \frac{C_S^1 - C_S^0}{\tau_1} = k_2 C_R^1 \Rightarrow \cancel{\frac{C_S^2 - C_S^1}{\tau_2} = k_2 C_R^2} \quad \cancel{\frac{C_S^3 - C_S^2}{\tau_3} = k_2 C_R^3}$$

$$C_S^1 = k_2 C_R^1 \tau_1$$

$$C_S^1 = \frac{C_S^0 + k_2 C_R^1 \tau_1}{1 + k_2 \tau_1} \approx 0.72$$

$$C_S^1 = C_S^0 + k_2 C_R^1 \tau_1 = 0.72 \text{ моль/л}$$

$$C_S^2 = C_S^1 + k_2 C_R^2 \tau_2 = 1.35 \text{ моль/л}$$

$$C_S^3 = C_S^2 + k_2 C_R^3 \tau_3 \approx 1.67 \text{ моль/л}$$

