



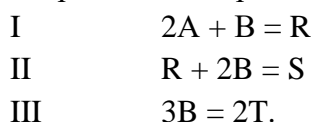
Задания, ответы и критерии оценивания

Задача 1

Промышленные реакторы могут работать в периодическом и непрерывном режиме. В первом случае происходит загрузка химического сырья в реактор, затем проводится химический процесс, по окончании которого продукты реакции выгружаются из реактора. В случае непрерывного (проточного) режима реакционная смесь непрерывно подается на вход реактора, а реакционная масса, содержащая продукты реакции, непрерывно отводится из реактора.

Производительностью химического процесса называется количество химического вещества, произведённое в единицу времени.

В проточном реакторе протекает сложный химический процесс, состоящий из следующих трёх элементарных стадий:



Начальные концентрации компонентов реакции на входе в реактор, кмоль/м³: $c_{\text{A},0} = 0,3$; $c_{\text{B},0} = 0,2$; $c_{\text{R},0} = c_{\text{S},0} = c_{\text{T},0} = 0$. Известные концентрации компонентов реакции на выходе из реактора, кмоль/м³: $c_{\text{B}} = 0,016$ $c_{\text{S}} = 0,011$ $c_{\text{T},0} = 0,03$. Объёмный расход реакционной смеси равен $3,4 \cdot 10^{-2}$ м³/с.

Определить концентрации компонентов А и R на выходе из реактора, а также часовую производительность по целевому продукту R.

Решение

Для решения задачи используем закон эквивалентов и балансовые уравнения по компонентам реакции.

Согласно следствия из закона эквивалентов для каждой элементарной реакции получим:

$$\text{I} \quad \frac{|\Delta C_{\text{A}}^{\text{I}}|}{2} = \frac{|\Delta C_{\text{B}}^{\text{I}}|}{1} = \frac{|\Delta C_{\text{R}}^{\text{I}}|}{1}, \quad (1)$$

где $|\Delta C_{\text{A}}^{\text{I}}| = C_{\text{A},0} - C_{\text{A}} = |\Delta C_{\text{A}}|$ – количество реагента А, израсходованное в реакции I и во всём химическом процессе в целом (т.к. в других стадиях процесса реагент А не участвует); $|\Delta C_{\text{B}}^{\text{I}}|$ – количество реагента В, израсходованное в реакции I; $|\Delta C_{\text{R}}^{\text{I}}| = C_{\text{R}}^{\text{I}} - C_{\text{R},0} = C_{\text{R}}^{\text{I}} - 0 = C_{\text{R}}^{\text{I}}$ – количество компонента R, которое образовалось в первой реакции;

$$\text{II} \quad \frac{|\Delta C_{\text{R}}^{\text{II}}|}{1} = \frac{|\Delta C_{\text{B}}^{\text{II}}|}{2} = \frac{|\Delta C_{\text{S}}^{\text{II}}|}{1}, \quad (2)$$

где $|\Delta C_{\text{R}}^{\text{II}}| = C_{\text{R}}^{\text{I}} - C_{\text{R}}$ – количество компонента R, пошедшее на реакцию II; $|\Delta C_{\text{B}}^{\text{II}}|$ – количество компонента В, пошедшее на реакцию II; $|\Delta C_{\text{S}}^{\text{II}}| = C_{\text{S}}^{\text{II}} - C_{\text{S},0} = C_{\text{S}}^{\text{II}} - 0 = C_{\text{S}}$ – количество компонента S, которое образовалось в реакции II и в химическом процессе в целом (т.к. в дальнейшем S не расходуется на другие элементарные реакции);

$$\text{III} \quad \frac{|\Delta C_{\text{B}}^{\text{III}}|}{3} = \frac{|\Delta C_{\text{T}}^{\text{III}}|}{2}, \quad (3)$$

где $|\Delta C_B^{III}|$ — количество компонента В, пошедшее на реакцию III; $|\Delta C_T^{III}| = C_T^{III} - C_{T,0} = C_T^{III} - 0 = C_T$ — количество компонента Т, которое образовалось в реакции III, и в химическом процессе в целом (т.к. Т в дальнейшем не расходуется).

Уравнения (1,2,3) перепишем следующим образом:

$$I \quad \frac{|\Delta C_A^I|}{2} = \frac{|\Delta C_B^I|}{1} = C_R^I \quad (4)$$

$$II \quad \frac{|\Delta C_R^{II}|}{1} = \frac{|\Delta C_B^{II}|}{2} = C_S, \quad (5)$$

$$III \quad \frac{|\Delta C_B^{III}|}{3} = \frac{C_T}{2} \quad (6)$$

Поскольку реагент В расходуется на три параллельных реакции, то можно, используя равенства 5,6, общий расход реагента В выразить уравнением

$$|\Delta C_B| = C_{B,0} - C_B = |\Delta C_B^I| + |\Delta C_B^{II}| + |\Delta C_B^{III}| = |\Delta C_B^I| + 2C_S + \frac{3}{2}C_T. \quad (7)$$

Тогда, используя равенство (4) и (7) можно записать

$$C_R^I = |\Delta C_B^I| = C_{B,0} - C_B - 2C_S - \frac{3}{2}C_T = 0,2 - 0,016 - 2 \cdot 0,011 - 1,5 \cdot 0,03 = 0,117 \text{ кмоль/м}^3.$$

С помощью балансового уравнения по компоненту А и равенства (4) определим концентрацию вещества А на выходе из проточного реактора

$$C_A = C_{A,0} - |\Delta C_A| = C_{A,0} - 2|\Delta C_B^I| = 0,3 - 2 \cdot 0,117 = 0,066 \text{ кмоль/м}^3.$$

Концентрацию продукта R на выходе из реактора определим из балансового уравнения с учётом равенства (5)

$$C_R = C_R^I - |\Delta C_R^{II}| = C_R^I - C_S = 0,117 - 0,011 = 0,006 \text{ кмоль/м}^3.$$

Производительность процесса по продукту R определим по уравнению

$$P_R = C_R \cdot v = 0,006 \cdot 3,4 \cdot 10^{-2} \cdot 3600 = 7,344 \text{ кмоль/ч.}$$

Ответ: на выходе из реактора концентрация А равна 0,066 кмоль/м³; концентрация R равна 0,006 кмоль/м³; производительность по продукту R равна 7,344 кмоль/ч.

Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Определение концентрации реагентов А и R на выходе из реактора	15	
Определение производительности по реагенту R	5	
Всего	20	

Задание 2

В реакторе протекает газофазная реакция $2A \rightarrow R$. Получить расчетные уравнения для определения молярного равновесного состава реакционной смеси по известным значениям константы равновесия K_p , общего давления в реакторе P и начального количества реагента А в системе, выраженного в молях, nA,0.

Решение

Запишем выражение для константы равновесия рассматриваемого процесса в соответствии с законом действующих масс:

$$K_p = \frac{p_{R,e}}{p_{A,e}^2}, \quad (1)$$

где $p_{A,e}, p_{R,e}$ – равновесные парциальные давления компонентов А и R в реакционной смеси, соответственно, для которых выражение через общее давление имеет вид

$$p_{A,e} = P \cdot N_{A,e}; \quad p_{R,e} = P \cdot N_{R,e}, \quad (2)$$

где $N_{A,e}, N_{R,e}$ – равновесные мольные доли компонентов А и R в реакционной смеси, соответственно, а P – общее давление в реакторе.

Равновесные мольные доли компонентов выразим через равновесную степень превращения вещества А $x_{A,e} = \frac{n_{A,0} - n_{A,e}}{n_{A,0}}$:

$$N_{A,e} = \frac{n_{A,e}}{n_{A,e} + n_{R,e}} \quad N_{R,e} = \frac{n_{R,e}}{n_{A,e} + n_{R,e}}. \quad (3)$$

Равновесное количество моль компонентов А и R выразим через равновесную степень превращения исходного вещества А:

$$n_{A,e} = n_{A,0}(1 - x_{A,e}); \quad n_{R,e} = \frac{1}{2} n_{A,0} x_{A,e}. \quad (4)$$

Подставляя выражения (4) в уравнения (3) и, далее, уравнения (3) в уравнения (2), а затем (2) в выражение для константы равновесия (1), с учетом преобразований получим:

$$K_p = \frac{1}{P} \cdot \frac{\frac{1}{2} n_{A,0} x_{A,e} \left(\frac{1}{2} n_{A,0} x_{A,e} + n_{A,0} (1 - x_{A,e}) \right)}{n_{A,0}^2 (1 - x_{A,e})^2} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\frac{1}{2} x_{A,e} \left(1 - \frac{1}{2} x_{A,e} \right)}{(1 - x_{A,e})^2}. \quad (5)$$

Обозначая произведение $K_p \cdot P = m$ получим квадратное уравнение вида

$$\left(m + \frac{1}{4} \right) x_{A,e}^2 - \left(2m + \frac{1}{2} \right) x_{A,e} + m = 0, \quad (6)$$

Решение которого имеет вид

$$x_{A,e} = \frac{\left(2m + \frac{1}{2} \right) - \sqrt{3m + \frac{1}{4}}}{2m + \frac{1}{2}}. \quad (7)$$

или, с учетом выражения для величины m

$$x_{A,e} = \frac{\left(2K_p P + \frac{1}{2} \right) - \sqrt{3K_p P + \frac{1}{4}}}{2K_p P + \frac{1}{2}}. \quad (8)$$

Тогда количества веществ А и R в равновесной реакционной смеси можно рассчитать по следующим уравнениям:

$$n_{A,e} = n_{A,0} \left(1 - \frac{\left(2K_p P + \frac{1}{2} \right) - \sqrt{3K_p P + \frac{1}{4}}}{2K_p P + \frac{1}{2}} \right),$$

$$n_{R,e} = \frac{1}{2} n_{A,0} \frac{\left(2K_p P + \frac{1}{2} \right) - \sqrt{3K_p P + \frac{1}{4}}}{2K_p P + \frac{1}{2}}.$$

Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Получение выражения для расчета равновесной степени превращения по известным значениям константы равновесия и давлению в газовой системе	15	
Получение выражения для равновесных концентраций А и R	5	
Всего	20	

Задание 3

Одним из важных критериев технологической эффективности сложного химического процесса, протекающего в реакторе, является селективность (избирательность). В частности, при протекании параллельных реакций в качестве критерия эффективности используют дифференциальную селективность, показывающую отношение скорости расходования реагента в целевой реакции, к скорости общего расходования данного реагента на весь процесс:

$$\varphi = \frac{w_{A,\text{цел}}}{w_A}$$

Две параллельные реакции – целевая и побочная, характеризуются следующими кинетическими уравнениями:

$$w_{A,\text{цел}} = k_1 c_A^{0,5} c_B^{1,75}, w_{A,\text{поб}} = k_2 c_A^{1,5} c_B^{0,75}.$$

Проанализировать зависимость дифференциальной селективности от концентрации реагентов А и В. Какие рекомендации можно дать по выбору концентрационного режима процесса?

Решение

Для анализа составим выражение для дифференциальной селективности с учетом того, что кинетическое уравнение для общего расходования реагента А в процессе имеет вид $w_A = k_1 c_A^{0,5} c_B^{1,75} + k_2 c_A^{1,5} c_B^{0,75}$:

$$\varphi = \frac{k_1 c_A^{0,5} c_B^{1,75}}{k_1 c_A^{0,5} c_B^{1,75} + k_2 c_A^{1,5} c_B^{0,75}} \quad (1)$$

Для удобства анализа выражения (1) числитель и знаменатель разделим на $k_1 c_A^{0,5} c_B^{1,75}$ и, соответственно, получим:

$$\varphi = \frac{1}{1 + \frac{k_2 c_A}{k_1 c_B}} \quad (2)$$

Уравнение (2) показывает, что с увеличением концентрации реагента А значение величины φ уменьшается. И наоборот, с увеличением концентрации реагента В значение величины φ повышается. Следовательно, для повышения селективности и обеспечения высокой скорости процесса необходимо увеличивать концентрацию реагента В. При повышении концентрации реагента А с увеличением скорости процесса селективность будет понижаться. Поэтому концентрацию реагента А в данном процессе не следует повышать.

Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Указано как увеличение (уменьшение) концентрации веществ А и В изменит селективность процесса	15	
Сформулированы рекомендации по возможному увеличению (уменьшению) концентраций веществ А и В	5	
Всего	20	

Задача 4

В проточном реакторе, работающем в гидродинамическом режиме идеального смешения, проводят обратимую реакцию первого порядка $A \leftrightarrow R$.

Математическая модель реактора идеального смешения имеет вид

$$\frac{V}{v} = \bar{\tau} = \frac{c_{A,0} \cdot x_A}{w_A(x_A)},$$

где V – объем реактора идеального смешения, м³; v – объемный расход реакционной смеси, проходящей через проточный реактор, м³/с; $\bar{\tau}$ – среднее время пребывания элементарного объема (порции) проточной реакционной смеси в пределах реактора; $c_{A,0}$ – концентрация реагента А на входе в реактор; x_A – степень превращения реагента А (доля превращенного реагента по отношению к его исходному количеству $c_{A,0}$); w_A – скорость реакции по компоненту А (кинетическое уравнение).

Определить необходимый объем реактора для достижения степени превращения, равной 75% от равновесной, если объемный расход равен 0,01 м³/ч, константа скорости прямой реакции $k_1 = 0,18$ ч⁻¹, $k_2 = 0,24$ ч⁻¹.

Решение

Составим кинетическое уравнение обратимой реакции первого порядка, представляя данную реакцию как двустадийную (первая стадия $A \rightarrow R$; вторая стадия $R \rightarrow A$): $w_A = k_1 c_A - k_2 c_R$. Выражая концентрации компонентов реакции через степень превращения реагента А, получим

$$w_A = k_1 c_{A,0} (1 - x_A) - k_2 c_{A,0} x_A = c_{A,0} [k_1 - (k_1 + k_2) x_A].$$

Объем реактора с учетом полученного кинетического уравнения и его подстановки в математическую модель реактора можно рассчитать по уравнению

$$V = \frac{v \cdot c_{A,0} \cdot x_A}{c_{A,0} [k_1 - (k_1 + k_2) x_A]} = \frac{v \cdot x_A}{k_1 - (k_1 + k_2) x_A}.$$

Достижимую степень превращения можно рассчитать по уравнению

$$x_A = 0,75 \cdot x_{A,e},$$

где $x_{A,e}$ – равновесная степень превращения. Равновесную степень превращения находим, используя выражение для константы равновесия реакции, записанное согласно закону действующих масс:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{R,e}}{c_{A,e}} = \frac{c_{A,0} x_{A,e}}{c_{A,0} (1 - x_{A,e})}.$$

Тогда по известным константам скорости искомая величина равновесной степени превращения находится следующим образом

$$x_{A,e} = \frac{K}{1+K} = \frac{k_1/k_2}{1+k_1/k_2} = \frac{0,18/0,24}{1+0,18/0,24} = 0,429.$$

Достижимая степень превращения равна $x_A = 0,75 \cdot 0,429 = 0,322$.

Необходимый объем реактора равен

$$V = \frac{v \cdot x_A}{k_1 - (k_1 + k_2) x_A} = \frac{0,01 \cdot 0,322}{0,18 - (0,18 + 0,24) \cdot 0,322} = 0,072 \text{ м}^3.$$

Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Правильно составлено кинетическое уравнение как функция степени превращения	8	Вариант, когда в качестве единственной переменной выбирается одна из двух концентраций, а вторая концентрация выражается через первую, так же считаем правильным
Правильно рассчитана степень превращения	8	
Выполнен правильный расчет по математической модели реактора	4	
Всего	20	

Задача 5

В проточном реакторе, работающем в гидродинамическом режиме идеального вытеснения, проводят реакцию $A+2B \rightarrow R+2S$. Кинетическое уравнение, описывающее данную реакцию, имеет вид $w_A = k \cdot c_A^{0,25} \cdot c_B^{0,75}$.

Математическая модель реактора идеального вытеснения представляется уравнением

$$\bar{\tau} = \frac{V}{v} = c_A \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{w_A(x_A)},$$

где V – объем реактора идеального смешения, м³; v – объёмный расход реакционной смеси, проходящей через проточный реактор, м³/с; $\bar{\tau}$ – среднее время пребывания элементарного объёма (порции) проточной реакционной смеси в пределах реактора; $c_{A,0}$ – концентрация реагента А на входе в реактор; x_A – степень превращения реагента А (доля превращенного реагента по отношению к его исходному количеству $c_{A,0}$); w_A – скорость реакции по компоненту А (кинетическое уравнение).

Определить производительность реактора по продукту R, если среднее время пребывания элемента потока в реакторе $\bar{\tau}$ равно 0,5 ч, концентрации компонентов А и В на входе в реактор соответственно равны 1 и 2 моль/л, константа скорости реакции равна 1 ч⁻¹, объём реактора равен 1 м³.

Решение

Производительность реактора по компоненту R рассчитаем по уравнению

$$\Pi_R = c_R \cdot v.$$

Выразим концентрации реагентов в кинетическом уравнении через степень превращения реагента А:

$$w_A = k c_{A,0}^{0,25} (1 - x_A)^{0,25} c_{B,0}^{0,75} (1 - x_B)^{0,75}.$$

С учетом того, что $x_B = \frac{c_{A,0}/c_{B,0}}{1/2} \cdot x_A$ кинетическое уравнение запишется

$$w_A = k c_{A,0}^{0,25} (1 - x_A)^{0,25} c_{B,0}^{0,75} \left(1 - \frac{c_{A,0}/c_{B,0}}{1/2} \cdot x_A\right)^{0,75}.$$

Поскольку исходные концентрации реагентов взяты в стехиометрическом соотношении ($c_{A,0}/c_{B,0} = 1/2$), то $x_A = x_B$ и тогда кинетическое уравнение можно переписать в следующем виде

$$w_A = k c_{A,0}^{0,25} c_{B,0}^{0,75} (1 - x_A).$$

Подставив это уравнение в математическую модель реактора получим

$$\bar{\tau} = \frac{V}{v} = c_A \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k c_{A,0}^{0,25} c_{B,0}^{0,75} (1-x_A)} = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{c_A}{c_B}\right)^{0,75} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)} = -\frac{1}{k} \cdot \left(\frac{c_A}{c_B}\right)^{0,75} \ln(1-x_A).$$

Подставляя данные получим уравнение

$$\frac{-0,5 \cdot 1}{(1/2)^{0,75}} = \ln(1-x_A) \quad \text{или} \quad -0,5^{0,25} = \ln(1-x_A).$$

Откуда находим, что $x_A = 0,57$. Тогда $c_R = c_{A,0} x_A = 1 \cdot 0,57 = 0,57$ кмоль/м³.

Объёмный расход равен $v = V/\bar{\tau} = 1/0,5 = 2$ м³/ч. А производительность по продукту R равна $\Pi_R = c_R \cdot v = 0,57 \cdot 2 = 1,14$ кмоль/ч.

Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Правильно составлено кинетическое уравнение как функция степени превращения	8	Вариант, когда в качестве единственной переменной выбирается одна из двух концентраций, а вторая концентрация выражается через первую, так же считаем правильным
Выполнен правильный расчет по математической модели реактора	8	
Правильно определена производительность реактора	4	
Всего	20	