

Задача 9-3

Ниже представлена упрощенная схема технологического процесса получения некоторого соединения из метана, воды и воздуха с указанием величин потоков газов. Все реакции, кроме протекающей в реакторе 5, идут с количественным выходом.

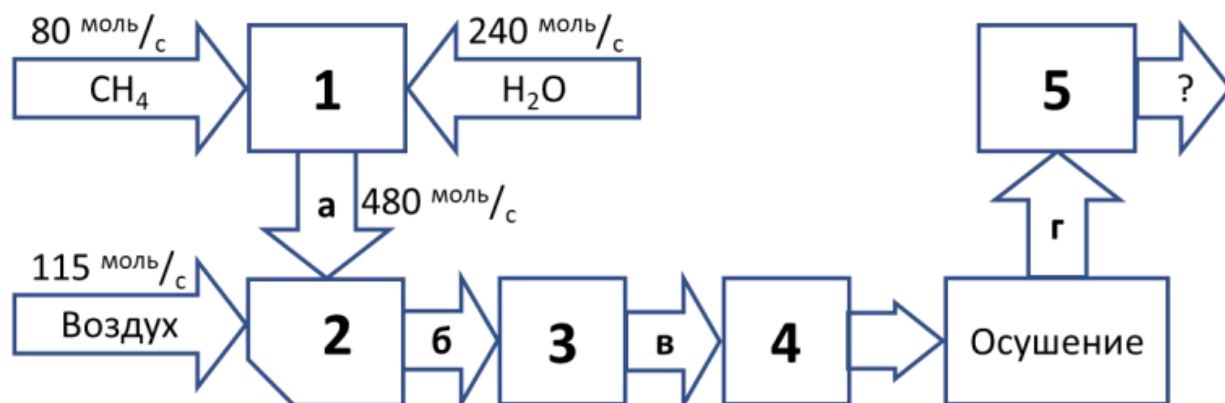


Схема (цифрами обозначены реакторы, в которых протекают реакции 1–5, буквами – магистрали, их соединяющие).

Метан и водяной пар смешивают и под давлением пропускают над катализатором, нагретым до $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*р-ция 1*). В полученной смеси молекулы только одного из газов неполярные. После этого к смеси газов добавляют воздух (его состав 21% O_2 , 78% N_2 , 1% Ar по объему), при этом протекает химическая реакция (*р-ция 2*). Затем смесь пропускают над катализатором при температуре $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*р-ция 3*, протекает без изменения общего объема при постоянной температуре). Полученную смесь охлаждают до $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ и пропускают под повышенным давлением через 25%-ный водный раствор K_2CO_3 (*р-ция 4*), затем охлаждают и осушают. Смесь трёх оставшихся газов под высоким давлением направляют в реактор 5, причем на выходе из реактора скорость потока газов составляет 103 л/с ($p = 1.8 \cdot 10^7\text{ Па}$, $T = 707\text{ К}$) (*р-ция 5*).

Вопросы:

1. Запишите уравнения реакций (1-5).
2. Вычислите скорости потоков (в моль/с) каждого из компонентов газовых смесей в магистралях а – г. Заполните таблицу:

Газ	а	б	в	г

3. Определите мольные доли газов в смеси на выходе из реактора 5. Какой из этих газов имеет самую низкую, а какой – самую высокую температуру кипения? Объясните почему.
4. Как отделить целевой продукт на выходе из реактора 5? Оцените массу целевого продукта, производимого в сутки.

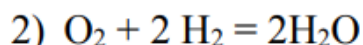
Решение задачи 9-3 (автор: Долженко В.Д.)

На входе в реактор 1 поток газа равен $80+240$ моль/с, на выходе – 480 моль/с, т.е. $480/(240+80) = 1.5$), значит при нагревании смеси воды и метана число моль газа увеличивается в 1.5 раза.

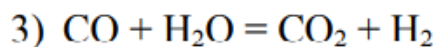
1) а) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ 2моль \rightarrow 4моль при этом 2 моль воды не участвуют в реакции, т.е. из 4 моль образуется 6 моль газов.

б) $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ 3моль \rightarrow 5моль, а с учетом избытка 1 моль воды – из 4 моль образуется 6 моль, т.е. по количествам вещества оба процесса удовлетворяют условию. Однако, молекулы H_2 и CO_2 неполярные, а по условию в смеси газов присутствует только один из них, значит протекает реакция а.

В реакторе 2 только кислород может вступать в реакцию:



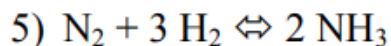
Еще одна реакция, которая требует катализатора и протекает без изменения количества вещества, это реакция угарного газа с водой:



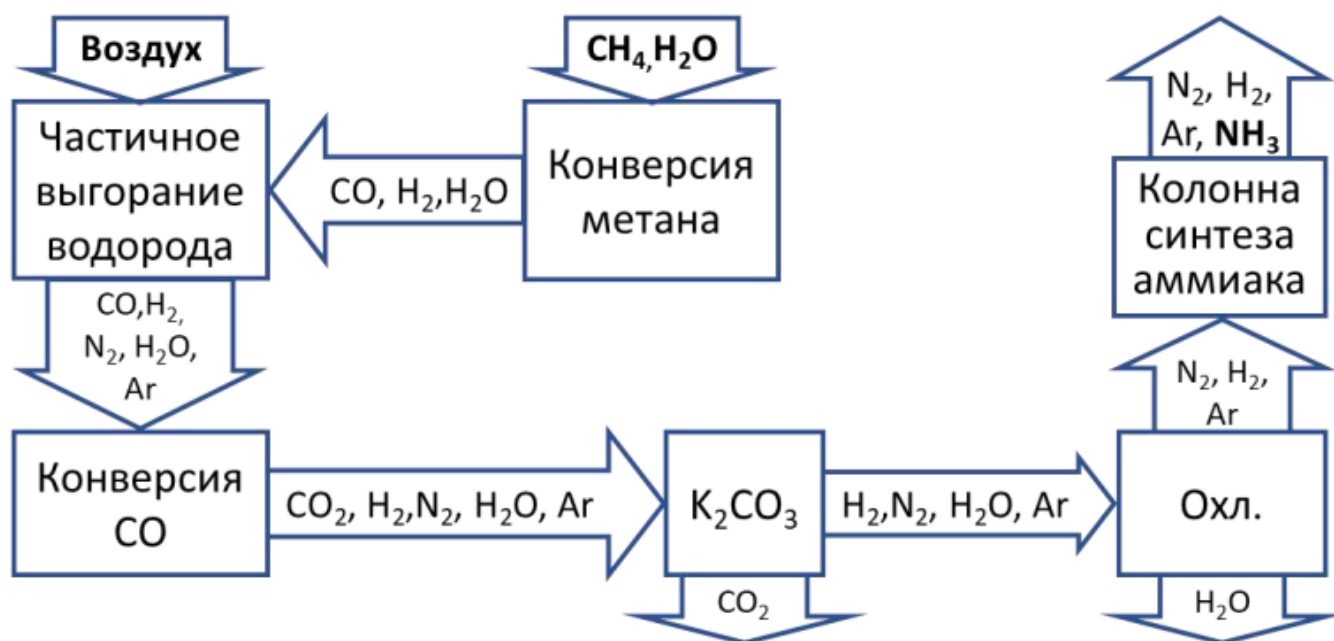
Водный раствор карбоната калия под высоким давлением поглощает углекислый газ:



При охлаждении газовой смеси вода конденсируется и остается только 3 компонента: азот (N_2), водород (H_2) и аргон (Ar). Указанная смесь под большим давлением поступает в реактор, где протекает реакция:



Причем в реакторе в лучшем случае достигается равновесие, реакция протекает неполностью.



Вычислим потоки газов:

а) При условии, что реакции протекают количественно, в первом реакторе вода находится в избытке, а количество угарного газа определяется потоком метана, поток CO равен потоку метана, т.е. 80 моль/с . На 1 моль метана образуется 3 моль водорода, т.е. поток водорода 240 моль/с .

б) Воздух содержит 21 % кислорода, т.е. поток кислорода составляет $0.21 \cdot 115 = 24.15 \text{ моль/с}$, аналогично потоки азота и аргона составляют: 89.7 моль/с и 1.15 моль/с , соответственно.

Водород с кислородом реагируют в соотношении 2 : 1, т.е. поток водорода снижается на 48.3 моль/с , поток воды возрастает на 48.3 моль/с , а поток кислорода падает до нуля.

в) При реакции CO с водой поток воды уменьшается, а углекислого газа и водорода возрастает на 80 моль/с .

г) В реакторе 3 происходит поглощение CO_2 , потоки других газов можно считать неизменными. При охлаждении большая часть воды конденсируется, а при осушении поток воды снижается до 0.

В таблице приведены потоки газов между «реакторами» в моль/с:

Газ	а	б	в	г
CO	80	80		
H ₂ O	160	208.3	128.3	
H ₂	240	191.7	271.7	271.7
N ₂		89.7	89.7	89.7
Ar		1.15	1.15	1.15
CO ₂			80	

На вход в реактор **5** в секунду поступает $271.7 + 89.7 + 1.15 = 362.55$ моль газовой смеси, а на выходе $\frac{pV}{RT} = \frac{1.8 \cdot 10^7 \cdot 103 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 707} = 315.41$ моль.

Согласно уравнению *р-ции 5* разность ($362.55 - 315.41 = 47.14$ моль) соответствует числу моль аммиака, выходящему из реактора в секунду.

Если поток аммиака составляет 47.14 моль/с, то азота $89.7 - 23.57 \approx 66.13$ моль/с, а водорода $271.7 - 70.71 = 200.9$ моль/с, поток аргона не изменяется.

Мольные доли газов в итоговой смеси могут вычислены как скорости потока газа, отнесенные к общей скорости:

Газ	Скорость моль/с	Мольная доля, %	T _{кип} , К
H ₂	200.9	63.7	20.2
N ₂	66.13	21.0	77.4
Ar	1.15	0.4	87.3
NH ₃	47.14	14.9	240

При атмосферном давлении температуры кипения приведены в таблице выше. Температуры кипения зависят от энергии межмолекулярных взаимодействий. В жидком аммиаке такое взаимодействие осуществляется за счет водородных связей, а в остальных случаях только за счет дисперсионных взаимодействий*. Таким образом $T_{пл}(NH_3) \gg \{T_{кип}(N_2), T_{кип}(H_2), T_{кип}(Ar)\}$. Сила дисперсионного взаимодействия зависит от поляризуемости частицы[†], которая в свою очередь зависит от размеров частицы (см. таблицу ниже). Самой маленькой частицей из рассматриваемых является молекула водорода, для водорода следует ожидать самой низкой температуры кипения.

$$\underline{T_{\text{кип}}(\text{H}_2) < T_{\text{кип}}(\text{N}_2) \approx T_{\text{кип}}(\text{Ar}) \ll T_{\text{пл}}(\text{NH}_3)}.$$

	Ковалентный радиус, пм	Поляризуемость, Å ³
H	31	0.667
N	70	1.10
Ar	106	1.64

3) Из-за различий в температуре кипения аммиака и остальных компонентов смеси удобнее всего отделять его охлаждением смеси, при этом аммиак конденсируется.

В сутки образуется $47.14 \text{ моль/с} \cdot 17 \text{ г/моль} \cdot 60 \cdot 60 \cdot 24 \approx 69 \text{ тонн}$.

Система оценивания:

1.	Уравнения реакций (1 – 5) по 2 балла	10 баллов
2.	Скорости потоков газов по 1 баллу за «стрелку»	4 балла
2.	Мольные доли газов в итоговой смеси, 4 газа по 0.25 балла Указание, что $T_{\text{кип}}(\text{NH}_3)$ больше остальных – 1 балл Указание, что $T_{\text{кип}}(\text{H}_2)$ меньше остальных – 1 балл Указание на водородные связи для аммиака и маленький размер для водорода, как причину – по 0.5 балла	4 балла
3.	Охлаждение, как способ отделения – 1 балл Расчет массы аммиака в сутки – 1 балл	2 балла
		ИТОГО: 20 баллов