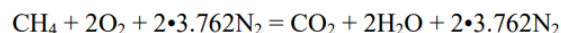


Задача 9-3

«Зажигай!»

Пожарная служба тел. 101

Символ Олимпийских Игр – чаша с огнём – инженерное сооружение, которое обеспечивает полную безопасность для зрителей и участников игр. Для технических расчетов пламени пожарные, технологи и инженеры используют химические уравнения. Уравнение стехиометрического горения метана CH_4 в воздухе специалист запишет так:



1. Определите объёмную долю кислорода $\Phi(\text{O}_2)$ в воздухе по мнению пожарных (парами воды пренебречь), а также объёмную долю метана $\Phi(\text{CH}_4)$ в стехиометрической смеси с воздухом.
2. Составьте уравнение (*р-ция 1*) стехиометрического сгорания углеводорода состава C_aH_b в чистом кислороде (коэффициент при C_aH_b равен 1, прочие коэффициенты выразить через *a, b*).
3. Стехиометрическая смесь с воздухом содержит 3.13% $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (*n* – целое) по объёму. Найдите *n*.

Безопасность обращения с горючими газами определяется НЕвозможностью образования горючих смесей с воздухом. Пламя не распространится в резервуаре при высокой объёмной доле топлива ($>\Phi^B$) или слишком низкой ($<\Phi^H$) при утечке в вентилируемом помещении. Величины Φ^B и Φ^H для каждого топлива определяются экспериментально (см. таблицу).

Топливо	C_4H_{10}	C_4H_8	C_3H_8	C_3H_6	C_2H_6	C_2H_4	CH_4	CO	H_2
$\Phi^B, \%$	8.5	9.9	9.5	9.7	12.5	28.6	15	75	75
$\Phi^H, \%$	1.75	1.7	2.1	2.0	3.1	3.0	5	12.5	4

При протекании технологических процессов приходится иметь дело со смесями газов, при расчёте Φ^H и Φ^B смеси горючих газов используют формулу Ле-Шателье:

$$\Phi_{\text{см}} = 100\% / (\Phi_X/\phi_X + \Phi_Y/\phi_Y),$$

Φ_X , Φ_Y – концентрации горючего в % по объёму, ϕ_X , ϕ_Y – их пределы воспламенения.

Смеси горючих газов **A** и **B** в объёмном соотношении 1 : 1 (**смесь 1**, $\Phi^H = 6.06\%$, получают из **C**), 1 : 2 (**смесь 2**, $\Phi^H = 5.17\%$, получают из **D**) либо 1 : 3 (**смесь 3**, получают из **E**) являются промежуточными продуктами в промышленном синтезе. Эти смеси получают в реакции стехиометрических количеств одного и того же топлива и второго вещества (**C**, **D** либо **E**). Стехиометрия образующихся смесей 1-3 определяется **ВТОРЫМ** веществом (**C**, **D**, **E**).

4. Определите вещества **A** и **B** и составьте реакции (*р-ции 2-4*) получения этих смесей.
5. Какое общее название имеют смеси 1-3? Приведите общее название процессов их получения.

Смесь 2 превращают в единственный продукт, ядовитую жидкость **F**, реакция которой с **A** (кат Rh^{+1}) приводит к уксусной кислоте (*р-ции 5,6*). Смеси 1 и 3 взятые в необходимой пропорции превращают в пропан C_3H_8 (*р-ция 7*). Каждая из смесей 1-3 в реакции с **E** обогащается **B** (*р-ция 8*).

6. Составьте уравнения *реакций 5-8*. В каком объёмном соотношении необходимо взять смеси 1 и 3 для реакции 7. Можно ли использовать смеси 2 и 3 для проведения этой реакции, ответ обоснуйте, подтвердите расчетом объёмного соотношения, если возможно.

Решение задачи 9-3 (автор: Серяков С.А.)

1. По уравнению стехиометрического горения метана в воздухе, на 1 моль кислорода приходится 3.762 моль азота, откуда объёмная доля (для смесей газов совпадает с мольной) кислорода:

$$\Phi(\text{O}_2) = \frac{1 \cdot 100\%}{1 + 3.762} \approx 21\%.$$

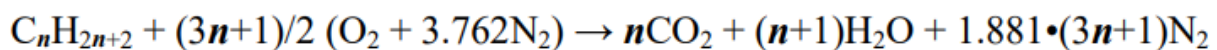
Аналогично, объёмная доля метана в стехиометрической смеси с воздухом определяется коэффициентами в уравнении его сгорания:

$$\Phi(\text{CH}_4) = \frac{1 \cdot 100\%}{1 + 2 + 2 \cdot 3.762} \approx 9.50\%.$$

2. реакция 1: $\text{C}_a\text{H}_b + (a + b/4)\text{O}_2 \rightarrow a \text{CO}_2 + b/2 \text{H}_2\text{O}$

Коэффициент при CO_2 и H_2O определяются из баланса по углероду и водороду, соответственно.

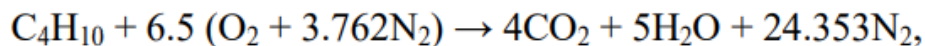
3. Составим уравнение сгорания $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ в воздухе по аналогии с п. 2 и с учетом азота:



Согласно уравнению, объёмная доля горючего $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ в стехиометрической смеси:

$$\Phi(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = \frac{1 \cdot 100\%}{1 + 0.5(3n+1) \cdot (1 + 3.762)} = 3.13\%, \text{ откуда } 12.998 = (3n + 1), \text{ значит } \underline{n = 4}.$$

Для проверки составим уравнение сгорания:



$$\Phi(\text{CH}_4) = \frac{1 \cdot 100\%}{1 + 6.5 \cdot 4.762} = 3.1296\% - \text{сходится. Решение методом подбора}$$

n считать верным, если в работе показаны расчеты, соответствующие уравнениям сгорания.

4. В смеси 1 объёмные доли компонентов $\Phi(\text{A}) = \Phi(\text{B}) = 50\% = \frac{1 \cdot 100\%}{1+1}$.

Смесь 2 обогащена В: $\Phi(\text{B}) = \frac{2 \cdot 100\%}{2+1} = 67\%$, $\Phi(\text{A}) = 100\% - 67\% = 33\%$.

Система уравнений для нахождения $\varphi^{\text{H}}(\text{A})$ и $\varphi^{\text{H}}(\text{B})$:

$$\varphi_1^{\text{H}} = \frac{100\%}{50\%/\varphi(\text{A}) + 50\%/\varphi(\text{B})} = 6.06\%, \text{ откуда } 1/\varphi(\text{A}) + 1/\varphi(\text{B}) = 0.33;$$

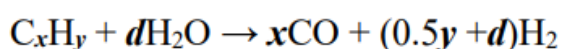
$$\varphi_2^{\text{H}} = \frac{100\%}{33\%/\varphi(\text{A}) + 67\%/\varphi(\text{B})} = 5.17\%, \text{ откуда } 1/\varphi(\text{A}) + 2/\varphi(\text{B}) = 0.58.$$

$$\varphi_2^{\text{H}} - \varphi_1^{\text{H}} = 0.58 - 0.33 = 0.25 = 1/\varphi(\text{B}),$$

значит $\varphi^{\text{H}}(\text{B}) = 3.996 \approx 4$, следовательно **В** = H_2 по таблице φ^{H} ;

$1/\varphi(\text{A}) = 0.33 - 1/\varphi(\text{B}) = 0.08$, откуда $\varphi^{\text{H}}(\text{A}) = 12.5$, то есть по таблице **А** = CO .

Проанализируем какие вещества из упомянутых в условии годятся на роль «второго вещества» **C**, **D**, **E** в реакциях получения смесей **1 – 3**. Единственным топливом, упоминаемым в условии и содержащим кислород является CO – продукт этих реакций, значит состав неизвестного топлива (C_xH_y). Тогда каждое из веществ **C**, **D**, **E** является источником кислорода, т.е. содержит его в своем составе. Таких веществ в условии (в уравнении горения метана) всего три: O_2 , CO_2 и H_2O . Вывод что **E** = H_2O (пар) следует из последнего абзаца условия: любая из смесей в присутствии **E** обогащается водородом – другие кандидаты на роль **E** водород не содержат. Также известно, что в реакции с топливом **E** даёт 3 моль водорода в смеси с 1 моль CO. Запишем уравнение образования смеси 3:



Из баланса по углероду и кислороду $d = x$, а по данным о составе образующейся смеси $(0.5y + d)/x = 3$, значит $0.5y/x + 1 = 3$, следовательно, $y = 4x$, единственный подходящий вариант C_xH_y – метан CH_4 . Допустимо качественное решение – конверсия метана водяным паром это один из основных способов получения водорода – для этого следует указать это обстоятельство и отметить что смесь 3 как раз соответствует стехиометрии продуктов реакции H_2O (пар) + CH_4 . Топливо определено, осталось определить по составу смесей 1 и 2 вещества **C** и **D**:

реакция 2: $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$ – это смесь 1 (1 : 1),

C = CO_2 , углекислотная конверсия.

реакция 3: $2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2$ – это смесь 2 (1 : 2),

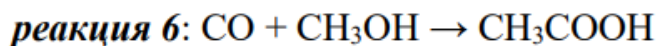
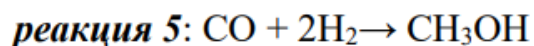
D = O_2 , кислородная конверсия.

реакция 4: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ – это смесь 3 (1 : 3),

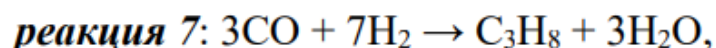
E = H_2O , паровая конверсия.

5. Смесей CO и H_2 называют **синтез-газ**, их получают в результате реакции **конверсии метана**.

6. Один из основных способов получения уксусной кислоты в промышленности – присоединение CO к метанолу **F** = CH_3OH , ядовитой жидкости, получаемой из синтез-газа состава 1 : 2.



Ещё в 20-ые годы XX века из-за недостаточной обеспеченности отдельных государств углеводородным сырьём, был разработан процесс Фишера-Тропша, заключающийся в каталитическом синтезе углеводородов из синтез-газа:

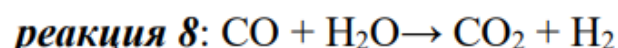


Объёмные доли компонентов в смеси 1: $\varphi_1(\text{CO}) = \varphi_1(\text{H}_2) = 1/(1+1) = 0.5$, а в смеси 3: $\varphi_3(\text{CO}) = 1/(1 + 3) = 0.25$, $\varphi_3(\text{H}_2) = 3/(1 + 3) = 0.75$. Согласно приведенному уравнению 7, необходимо достичь $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 7/3$. Пусть взято X объёмных долей смеси 1 и $(1-X)$ смеси 3. В таком случае $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = \frac{0.5X+0.75(1-X)}{0.5X+0.25(1-X)} = 7/3$, откуда $X = 0.2$ и требуемое объёмное соотношение $V_1 : V_3 = X : (1-X) = 0.2 : 0.8 = \underline{\underline{1 : 4}}$.

Рассмотрим возможность получения необходимого соотношения $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ из смесей 2 и 3, рассчитаем объёмные доли компонентов смеси 2: $\varphi_2(\text{CO}) = 1/(1 + 2) = 1/3$, $\varphi_2(\text{H}_2) = 2/(1 + 2) = 2/3$. Пусть было взято Y объёмных долей смеси 2 и $(1-Y)$ объёмных долей смеси 3.

$n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = \frac{2Y/3+0.75(1-Y)}{Y/3+0.25(1-Y)} = 7/3$, откуда $Y = 0.6$ и требуемое объёмное соотношение $V_2 : V_3 = Y : (1-Y) = 0.6 : 0.4 = \underline{\underline{3 : 2}}$. Получение смеси для синтеза пропана из смесей 2 и 3 возможно.

Для более глубокой переработки углеводородного сырья в водород, вслед за паровой конверсией метана проводят превращение CO в CO₂ водяным паром:



в результате обогащаются смеси 1-3 водородом.

A	B	C	D	E	F
CO	H ₂	CO ₂	O ₂	H ₂ O	CH ₃ OH

Система оценивания:

1.	Верно определены объёмные доли $\Phi(\text{O}_2)$ и $\Phi(\text{CH}_4)$ (по 1 баллу)	2 балла
2.	Составлено уравнение 1 с верными коэффициентами	1.5 балла
3.	Верно определено n	2 балла
4.	Верно определены A и B (по 1 баллу за вещество) Составлены уравнения реакций 2,3,4 (по 1.5 балла)	6.5 балла
5.	Верно указаны оба названия (по 1 баллу), за «водяной газ» оценка 0.5 балла	2 балла
6.	Верно составлены уравнения реакций 5 – 8 (по 1 баллу) Расчёт объёмных соотношений смесей (по 1 баллу)	6 баллов
ИТОГО: 20 баллов		