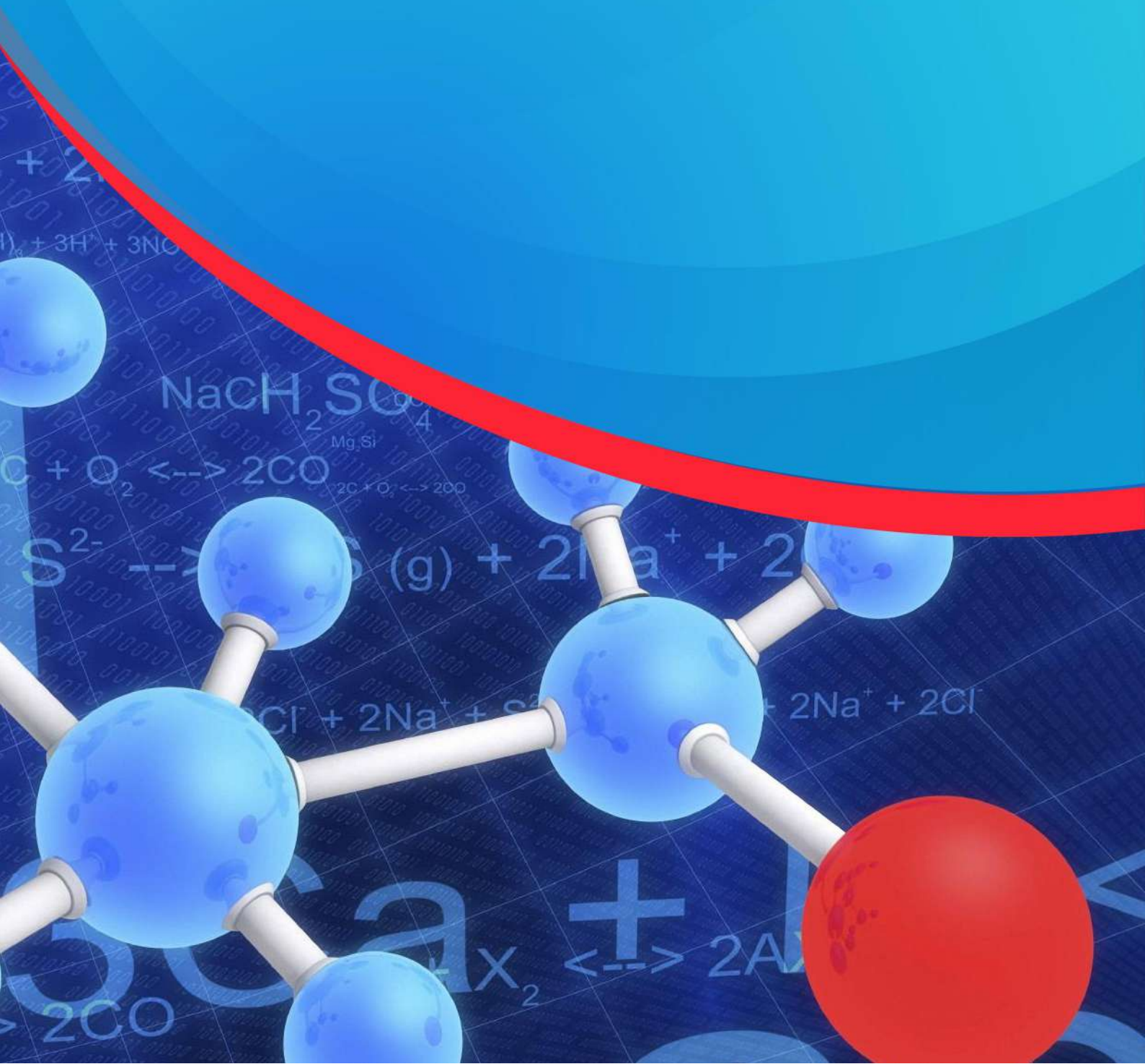


О. П. Дерюгина

# ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
**«ТЮМЕНСКИЙ ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**О. П. Дерюгина**

# **ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

*Учебное пособие*

Рекомендовано УМО РАЕ по классическому университетскому и техническому образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки: 18.03.01 – «Химическая технология».

Тюмень  
ТИУ  
2016

УДК 66.091(075.8)

ББК 35.61я73

Д 368

Рецензенты:

профессор, доктор химических наук И. Г. Жихарева

доктор химических наук А. Н. Нестеров

**Дерюгина О. П.**

Д 368 Теория химических процессов органического и нефтехимического синтеза: учебное пособие / О. П. Дерюгина. – Тюмень: ТИУ, 2016. – 160 с.

ISBN 978-5-9961-1263-0

**Deriugina O. P.**

D 368 The theory of chemical processes of organic and petrochemical synthesis: educational tutorial / O. P. Deriugina. – Tuymen: TIU, 2016. – 160 p.

В учебном пособии даны определения безразмерным характеристикам материального баланса. Рассмотрены вопросы стехиометрии, термодинамики и кинетики основных процессов органического и нефтехимического синтеза. Подробно рассмотрен метод структурных групп. Описаны различные модели реакторов, их характеристические уравнения и области применения. Уделено внимание выбору и оптимизации условий проведения химико-технологических процессов. Приведены примеры расчета, контрольные вопросы и задачи к каждому разделу. Пособие содержит необходимые справочные материалы.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению: 18.03.01 «Химическая технология», профилям «Химическая технология органических веществ», «Химическая технология природных энергоносителей». Пособие будет быть полезно студентам, которые обучаются по другим профилям данного направления. Может использоваться научно-техническими работниками предприятий и проектных организаций нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности.

УДК 66.091(075.8)

ББК 35.61я73

ISBN 978-5-9961-1263-0

© Федеральное государственное  
бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Тюменский индустриальный  
университет», 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 Стехиометрия реакций и материальные расчеты .....	6
1.1 Материальный баланс химических реакций и его характеристика.....	6
1.1.1 Простые реакции .....	6
1.1.2 Сложные реакции .....	7
1.2 Безразмерные характеристики материального баланса .....	8
1.3 Парциальный молярный баланс .....	11
1.4 Концентрация, парциальное давление и мольные доли.....	11
1.4.1 Реакции, идущие без изменения объема.....	12
1.4.2 Реакции, идущие с изменением объема.....	12
1.5. Примеры решения задач .....	14
1.6 Задачи для самостоятельного решения.....	18
1.7 Контрольные вопросы .....	32
2 Термодинамика химических процессов.....	34
2.1 Стандартные термодинамические функции. Стандартное состояние.....	34
2.2 Расчет функций отклонения от идеального состояния .....	34
2.3 Фугитивность.....	39
2.4 Расчет константы равновесия .....	40
2.5 Метод структурных групп.....	41
2.6 Примеры решения задач.....	46
2.7. Задачи для самостоятельного решения.....	53
2.8 Контрольные вопросы .....	56
3 Основы кинетических исследований .....	57
3.1 Скорость превращения веществ, скорость реакции и кинетические уравнения .....	57
3.2 Экспериментальные установки для кинетических исследований и характеристические уравнения идеальных реакторов .....	60
3.2.1 Идеальный периодический реактор и его характеристическое уравнение .....	61
3.2.2 Реактор идеального вытеснения (РИВ) и его характеристическое уравнение .....	63
Гомогенные реакции. ....	64
Гетерогенно-каталитические реакции. ....	66
3.2.3 Реактор полного смешения (РПС) и его характеристическое уравнение .....	67
3.3 Гипотеза о схеме превращений и способы ее подтверждения.....	70
Способ изолирования отдельных реакций. ....	70
Кинетический метод. ....	71
3.4 Механизм и кинетика элементарных реакций .....	73

3.5 Механизм и кинетика сложных реакций .....	79
3.6 Основы обработки кинетических данных .....	85
3.7 Интегральный метод обработки опытов по уравнениям с одним неизвестным параметром .....	89
3.7.1 Необратимые простые реакции в периодических условиях.....	90
3.7.2 необратимые простые реакции в условиях идеального вытеснения .....	93
3.7.3 Обратимые реакции в интегральных условиях.....	97
3.8 Дифференциальный метод обработки для простых и обратимых реакций .....	101
3.9 Интегральные методы исследования параллельных реакций .....	103
3.9.1 Параллельные необратимые реакции одинакового порядка .....	104
3.9.2 Метод конкурирующих реакций .....	106
3.10 Интегральные методы исследования последовательных реакций .....	107
3.11 Исследование влияния температуры.....	111
3.12 Примеры решения задач.....	112
3.13 Задачи для самостоятельного решения.....	120
3.14 Контрольные вопросы .....	126
4 Применение кинетических моделей для выбора и оптимизации условий проведения химических процессов .....	127
4.1 Удельная производительность реакторов и их сочетаний.....	127
4.2 Оптимизация процессов .....	139
4.2.1 Параллельные необратимые реакции.....	139
4.2.2 Последовательно-параллельные реакции .....	141
4.3 Влияние типа реакторов и способа введения реагентов на селективность процесса .....	142
4.4 Экономические критерии и их применение для оптимизации процесса.....	146
4.5 Пример решения задач.....	147
4.6 Задачи для самостоятельного решения.....	153
4.7 Контрольные вопросы .....	157
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	158



## ВВЕДЕНИЕ

Курс «Теория химических процессов органического и нефтехимического синтеза» является одним из наиболее важных в подготовке студентов по направлению «Химическая технология».

Понимание теоретических основ протекания того или иного химического процесса необходимо для создания новых и совершенствования действующих технологий, объяснения сложных химических явлений в процессах органического и нефтехимического синтеза.

Целью данного учебного пособия является обобщение данных по материальным расчетам, химической термодинамике и кинетике, а также моделям идеальных реакторов.

Материал разбит на четыре раздела, в которых даны определения простым и сложным реакциям, технологическим параметрам химических процессов, с учетом которых составляются материальные балансы. Для расчета равновесного состава и теплового баланса необходимы знания термодинамических функций. Часто для их расчета используют приближенные методы, большое распространение из которых, получил метод структурных групп, который подробно описан в данном пособии.

Вопрос о том, с какой скоростью реакционная система будет стремиться к состоянию равновесия, рассматривает химическая кинетика. В данном разделе приводятся различные механизмы и кинетика реакций, кинетические уравнения и основы обработки кинетических данных различными методами.

В учебном пособии подробно рассматриваются примеры решения задач. Каждый раздел содержит контрольные вопросы и задачи, которые могут способствовать изучению теоретического материала.

При подготовке учебного пособия использована учебно-методическая литература, в частности труды В. Г. Агаева, Н. Н. Лебедева, М. Н. Манакова, В. Ф. Швеца, В. М. Потехина, В. В. Потехина, А. Г. Сарданашвили, А. И. Львовой, И. А. Козловского, Р. А. Козловского и др.

Пособие рекомендуется для бакалавров, обучающихся по направлению: 18.03.01. «Химическая технология», профилям «Химическая технология органических веществ» и «Химическая технология природных энергоносителей».

Пособие может быть полезно студентам, которые обучаются по другим профилям данного направления.

Автор выражает признательность рецензентам Жихаревой Ирине Георгиевне и Нестерову Анатолию Николаевичу за ценные советы при подготовке настоящего пособия.

## 1 СТЕХИОМЕТРИЯ РЕАКЦИЙ И МАТЕРИАЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ

Стехиометрия – это раздел химии, в котором рассматриваются количественные состояния между массами или объемами реагирующих веществ. Стехиометрия используется при выводе химических формул, составлении уравнений химических реакций, расчетах в химическом анализе.

Понятие стехиометрии относят как к химическим соединениям, так и к химическим реакциям. Соотношения, в которых, согласно законам стехиометрии, вступают в реакцию вещества, называют стехиометрическими. Так же называют соответствующие этим законам соединения. В стехиометрических соединениях химические элементы присутствуют в строго определенных соотношениях.

В основе стехиометрии лежат законы сохранения массы вещества, эквивалентов, закон Авогадро, закон постоянства состава, закон кратных отношений. Термин «стехиометрия» ввел И. Рихтер.

Правила стехиометрии широко применяются в химической технологии.

### 1.1 Материальный баланс химических реакций и его характеристика

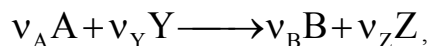
Все показатели предприятия определяются на основе материального и энергетического балансов процесса. Как правило, балансы оформляются в виде таблиц, которые состоят из двух частей: приход и расход.

В основе материального баланса лежит закон сохранения массы вещества. Масса веществ, поступивших на технологическую операцию (приход), равна массе образовавшихся веществ (расход). При расчете фактического материального баланса установки необходимо учитывать потери.

С точки зрения стехиометрии все химические реакции бывают простыми и сложными.

#### 1.1.1 Простые реакции

*Простые реакции* – это необратимые реакции, в которых не образуются другие стабильные продукты, кроме записанных в уравнении реакции. Возьмем для примера химическую реакцию в общем виде:



где A, Y, B, и Z – участники реакции;  $\nu_A$ ,  $\nu_Y$ ,  $\nu_B$  и  $\nu_Z$  – стехиометрические коэффициенты перед участниками реакции.

Для простой реакции справедливы следующие соотношения:

$$\left. \begin{aligned} \frac{n_A - n_{A,0}}{-\nu_A} &= \frac{n_B - n_{B,0}}{\nu_B} = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i} = n \\ \frac{F_A - F_{A,0}}{-\nu_A} &= \frac{F_B - F_{B,0}}{\nu_B} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\nu_i} = F \end{aligned} \right\} \quad (1-1)$$

где  $n_i$  и  $n_{i,0}$  - это количество вещества в молях или киломолях в данный момент реакции и в исходной смеси (начальный момент);  $F_i$  и  $F_{i,0}$  - это мольные потоки (расход вещества), аналогично в данный момент реакции и в исходной смеси;  $n$  - для периодических процессов;  $F$  - для непрерывных процессов;  $F_i$  можно выразить через  $n_i$  и  $\tau$ :

$$F_i = \frac{n_i}{\tau}.$$

В уравнении (1-1) стехиометрические коэффициенты расходуемых веществ берутся со знаком «-», а для образующихся веществ со знаком «+». Величины  $n$  и  $F$  всегда положительные и их называют *полнотой реакции*.

Из уравнения (1-1) можно получить уравнение материального баланса простых реакций:

$$\left. \begin{aligned} n_i &= n_{i,0} + \nu_i \cdot n \\ F_i &= F_{i,0} + \nu_i \cdot F \end{aligned} \right\}. \quad (1-2)$$

В реакциях различают исходные реагенты и продукты. Среди исходных продуктов один обычно основной. Его называют *субстратом* (А – субстрат). Из продуктов реакций один является *целевым* (В – целевой). Остальные называют побочными продуктами.

### 1.1.2 Сложные реакции

Для сложных реакций определяют *число стехиометрически независимых реакций*. Уравнения, которые нельзя получить комбинацией уравнений других реакций, ни сложением, вычитанием, умножением стехиометрических коэффициентов на постоянные множители являются независимыми реакциями. Обычно это делают последовательным исключением стехиометрически зависимых реакций. Одновременно с независимыми реакциями определяют равное ему число так называемых ключевых веществ. Они характеризуют материальный баланс системы. В простых реакциях ключевое вещество только одно. В сложных реакциях выбор независимых реакций и ключевых веществ взаимосвязан и определяется тем, чтобы в каждой независимой реакции участвовало хотя бы одно ключевое вещество и в то же время выбранные ключевые вещества участвовали бы только в одной или некотором минимуме независимых реакций. Для каждой из независимых реакций по аналогии с уравнением (1-1) можно записать уравнение полноты реакции:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta n_{i,j}}{\nu_{i,j}} &= n_j \\ \frac{\Delta F_{i,j}}{\nu_{i,j}} &= F_j \end{aligned} \right\}, \quad (1-3)$$

где  $i$  – относится к веществу;  $j$  – относится к реакции;

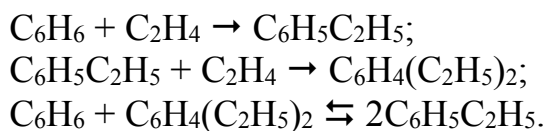


Учитывая, что каждое вещество может участвовать в нескольких реакциях, можно записать, что расход вещества  $n_i$  равен сумме расходов этого вещества во всех реакциях, где оно имеется.  $\Delta n_i = \sum \Delta n_{i,j}$  (1) с учетом уравнения (1) можно получить:

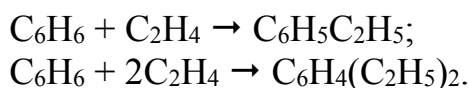
$$\left. \begin{aligned} n_i &= n_{i,0} + \sum \nu_{i,j} \cdot n_j \\ F_i &= F_{i,0} + \sum \nu_{i,j} \cdot F_j \end{aligned} \right\} \quad (1-4)$$

Зная начальные условия  $n_{i,0}$  или  $F_{i,0}$  и  $n_i$ ;  $F_i$  для ключевых веществ можно по уравнениям (1-3) рассчитать полноту реакции  $n_j$  и  $F_j$ , а затем полный состав реакционной массы.

Материальные расчеты удобно проводить по *независимым суммарным реакциям* образования ключевых веществ из исходных реагентов. Например, при алкилировании бензола этиленом протекают следующие реакции:



Из четырех простых реакций две являются независимыми:



Последняя реакция получена сложением первой и второй реакций. Ключевых веществ так же два - этилбензол и диэтилбензол.

## 1.2 Безразмерные характеристики материального баланса

К безразмерным характеристикам материального баланса в химии и технологии относят: степень конверсии, селективность и выход.

$$X_A = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} = \frac{F_{A,0} - F_A}{F_{A,0}} = \frac{m_{A,0} - m_A}{m_{A,0}}, \quad (1-5)$$

где  $m$  – количество вещества;  $[m]=\text{кг/ч}$ ;  $\text{т/ч}$ ; и т.д.

Степень превращения (конверсия) – доля прореагировавшего исходного реагента относительно его начального количества (*конверсия*). При этом

$$0 < X_A < 1;$$

Конверсия может выражаться в долях от 0 до 1 или в процентах от 0 до 100.

Обычно степень конверсии определяют по основному исходному реагенту  $A$ , но ее можно записать и для других исходных реагентов. Из уравнения (1-5) следует уравнение (1-6):

$$\left. \begin{aligned} n_A &= n_{A,0} \cdot (1 - X_A) \\ F_A &= F_{A,0} \cdot (1 - X_A) \end{aligned} \right\}. \quad (1-6)$$

Уравнение (1-6) можно записать в дифференциальной форме:

$$\left. \begin{aligned} dn_A &= -n_{A,0} \cdot dX_A \\ dF_A &= -F_{A,0} \cdot dX_A \end{aligned} \right\}. \quad (1-7)$$

Для любой простой или обратимой реакции можно вывести зависимость:

$$\nu_A A + \nu_Y Y = \nu_B B + \nu_Z Z,$$

$$n_i(F_i) = f \cdot n_{A,0}(F_{A,0}) = f(X_A).$$

Это следует из сопоставления уравнений (1-1) и (1-6):

$$F_B = F_{B,0} + \frac{\nu_B}{\nu_A} (F_A - F_{A,0}) = F_{B,0} + \frac{\nu_B}{|\nu_A|} F_{A,0} X_A,$$

$$n_B = n_{B,0} + \frac{\nu_B}{|\nu_A|} n_{A,0} X_A.$$

Аналогичное соотношение можно вывести для  $F_Z$  и  $F_Y$  из того же уравнения.

Если  $n_{B,0} = 0$  и  $\nu_B = \nu_A = 1$  следует уравнение:

$$n_B = n_{A,0} \cdot X_A. \quad (1-8)$$

Для сложных реакций, имеющих более одного ключевого вещества степень конверсии показывает лишь долю превращенного реагента, но не дает представления о направлениях его превращения, которая определяется селективностью и выходом.

*Селективность* – это доля превращенного исходного реагента, израсходованная на образование целевого (данного) продукта.

*Теоретический выход* рассчитывается, как отношение количества полученного продукта к его теоретическому выходу. Теоретический выход рассчитывается по суммарной реакции образования данного продукта из исходного реагента с использованием уравнения (1-1):

$$(n_i - n_{i,0})_{\text{ТЕОР}} = \frac{\nu'_B}{|\nu'_A|} (n_A - n_{A,0}) = \frac{\nu'_B}{|\nu'_A|} n_{A,0} X_A.$$

С использованием этого отношения запишем уравнение для селективности:

$$\Phi_i^A = \frac{n_i - n_{i,0}}{\frac{\nu'_B}{|\nu'_A|} n_{A,0} X_A} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{\nu_B}{|\nu_A|} F_{A,0} X_A}. \quad (1-9)$$

Двойной индекс при  $F$  означает, что селективность определена для продукта  $i$  по основному реагенту  $A$  (субстрату).

Селективность аналогичным образом можно определить и по другому реагенту. Сумма селективности всех ключевых продуктов по реагенту  $A$  или реагенту  $Y=1$ .

$$\sum \Phi_i^A = 1. \quad (1-10)$$

Селективность по целевому продукту показывает долю полезно израсходованного сырья. Она является важной характеристикой катализатора, условий проведения процесса и типа реакторов. Повышение селективности одна из важнейших задач химической технологии.

Выход - понятие неоднозначное. Различают химический и технологический выход. Последний учитывает не только расход сырья на химические реакции, но и потери. В данном случае нас интересует химический выход.

*Химический выход* ( $x_i^A$ ) – равен мольному количеству получаемого продукта  $i$  к его теоретическому количеству. Выражение для химического выхода получается из уравнения 1-9:

$$x_i^A = \frac{n_i - n_{i,0}}{\frac{v'_B}{|v'_A|} n_{A,0}} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{v'_B}{|v'_A|} F_{A,0}}. \quad (1-11)$$

Из уравнения (1-9) и (1-11) следует

$$x_i^A = \Phi_i^A \cdot X_A. \quad (1-12)$$

При этом сумма выходов ключевых веществ по основному реагенту  $A$  равна степени конверсии этого реагента:

$$\sum x_i^A = \sum \Phi_i^A X_A = X_A. \quad (1-13)$$

Из уравнения (1-11) можно выразить мольное количество реагента или потока получаемых продуктов через их выходы:

$$\left. \begin{aligned} n_i &= n_{i,0} + \frac{v'_i}{v'_A} n_{A,0} x_i^A \\ dn_i &= \frac{v'_i}{v'_A} n_{A,0} dx_i^A \end{aligned} \right\}; \quad (1-14)$$

$$\left. \begin{aligned} F_i &= F_{i,0} + \frac{v'_i}{v'_A} F_{A,0} x_i^A \\ dF_i &= \frac{v'_i}{v'_A} F_{A,0} dx_i^A \end{aligned} \right\}. \quad (1-15)$$

### 1.3 Парциальный молярный баланс

На безразмерных характеристиках реакций основаны расчеты парциальных молярных балансов, составляемых на 1 моль основного реагента А. При этом начальный состав смеси также выражают через безразмерные величины, а именно мольные соотношения других веществ к основному реагенту А:

$$\beta_i = n_{i,0}/n_{A,0} = F_{i,0}/F_{A,0}. \quad (1-16)$$

Безразмерные формы уравнений баланса составляют по независимым суммарным реакциям:

$$\begin{aligned} n_i/n_{A,0} &= \beta_i + \sum v_{ij} n_j/n_{A,0}; \\ F_i/F_{A,0} &= \beta_i + \sum v_{ij} F_j/F_{A,0}. \end{aligned}$$

Величина  $F_j/F_{A,0} = \Delta F_{Aj}/|v'_A|F_{A,0}$ .

Так как  $\Delta F_{Aj}/F_{A,0}$  есть степень полноты или частная степень конверсии основного реагента по данной суммарной реакции, и обозначается как  $x_j$ , изменяющаяся от 0 до 1. Если какое-либо вещество образуется только по этой реакции, то имеем

$$x_j = \Delta F_{Aj}/F_{A,0} = X_i.$$

т.е. его выход равен степени полноты реакции. Следовательно, получаем уравнение парциального молярного баланса:

$$n_i/n_{A,0} = F_i/F_{A,0} = \beta_i + \sum v_{ij}/|v'_A| x_j. \quad (1-17)$$

### 1.4 Концентрация, парциальное давление и мольные доли

Концентрация для периодических процессов определяется как отношение мольного количества вещества к объему, в котором равномерно распределено данное вещество:

$$C_i = n_i/V. \quad (1-18)$$

Концентрация для непрерывных процессов определяется как отношение мольного потока вещества к объемному потоку, в котором равномерно распределено данное вещество:

$$C_i = F_i/W, \quad (1-19)$$

где  $[V] = [\text{л(м}^3\text{)}]$ ;  $[F_i] = [\text{моль(кмоль)/время}]$ ;  $[W] = [\text{л(м}^3\text{) / время}]$ .

При расчете концентраций объем, и объемный поток необходимо привести к давлению и температуре в реакции, учитывая объем всех компонентов системы, в том числе разбавителей.

#### 1.4.1 Реакции, идущие без изменения объема

Для жидкофазных процессов объем, и объемный поток остается во время реакции постоянным:

$$\Delta V = 0; \quad P_i = C_i \cdot R \cdot T;$$

Для газофазных реакций это будет справедливо, когда реакция протекает при постоянном общем давлении и температуре, без изменения числа молей. Для таких процессов справедливы концентрационные формы всех ранее выведенных уравнений материального баланса и формул для расчета безразмерных характеристик материального баланса. То есть в эти уравнения можно вместо  $n_i(F_i)$  подставить значение  $C_i$ :

$$n_i(F_i) \rightarrow C_i.$$

Для идеальных газов их концентрации пропорциональны давлению т.е.  $P_i = C_i \cdot R \cdot T$  и следовательно те же уравнения (1-15) подходят и для парциальных давлений веществ. При этом последнее (парциальное давление) является более удобной характеристикой газа, т.к при постоянном общем давлении  $P_i$  в отличие от  $C_i$  независим от температуры.

#### 1.4.2 Реакции, идущие с изменением объема

При жидкофазных процессах это возможно при поглощении какого-либо газа жидкостью или при разложении жидких продуктов с образованием газообразных веществ. Тогда объем жидкой фазы в любой момент реакции находят с помощью *коэффициента изменения объема*  $\varepsilon$  по уравнению:

$$V = V_0(1 + \varepsilon \cdot Z), \quad (1-20)$$

где  $V_0$  и  $V$ - начальный и конечный объемы;  $Z$  – некоторая функция, от которой зависит изменение объема (например, степень конверсии);  $\varepsilon$  - коэффициент изменения объема:

$$\varepsilon = (V_{Z=1} - V_0)/V_0. \quad (1-21)$$

$\varepsilon$  – может быть положительной величиной при увеличении объема и отрицательной при его уменьшении.

Текущая концентрация вещества определяется соотношением:

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{V_0(1 + \varepsilon \cdot Z)}. \quad (1-22)$$



Для газофазных процессов изменение объема обычно происходит из-за неравного числа молей веществ во время реакции. Его можно рассчитать по уравнению (1-23):

$$\varepsilon = \frac{\sum n_{\text{кон}} - \sum n_{\text{нач}}}{\sum n_{\text{нач}}} \quad (1-23)$$

Пример:

$$\text{а) } A \longrightarrow B + C; \quad \varepsilon = \frac{2-1}{1} = 1;$$

$$\text{б) } A + Y \longrightarrow B; \quad \varepsilon = \frac{1-2}{2} = -0,5;$$

Если для реакции  $A \longrightarrow B + C$  имеем молярное отношение инертных примесей  $B_0$ , то получим:

$$B_0 = \frac{n_{\text{инерт.прим}}}{n_{A,0}} = \frac{F_{\text{инерт.прим.}}}{F_{A,0}};$$

$$\varepsilon = \frac{(2 + \beta_0) - (1 + \beta_0)}{1 + \beta_0} = \frac{1}{1 + \beta_0}.$$

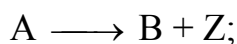
При расчете текущей концентрации удобно использовать коэффициент изменения объема.

Для простых и обратимых реакций имеем уравнение:

$$C_i = \frac{n_i}{V_0(1 + \varepsilon \cdot X_A)} = \frac{F_i}{W_0(1 + \varepsilon \cdot X_A)} \quad (1-24)$$

При подстановке  $F_i$  как функции  $F_{A,0}$  и  $X_A$  ( $F_i = f(F_{A,0}; X_A)$ ) в уравнение (1-23) оказывается, что  $C_i$  можно выразить через начальную концентрацию.

Пример:



$$C_A = \frac{F_{A,0}(1 - X_A)}{W_0(1 + \varepsilon \cdot X_A)} = C_{A,0} \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon \cdot X_A};$$

$$C_B = C_{A,0} \frac{X_A}{1 + \varepsilon \cdot X_A}.$$

Из-за пропорциональности концентраций парциальным давлениям можно записать соотношения, не зависящие от температуры:

$$P_A = P_{A,0} \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon \cdot X_A}; \quad P_B = P_{A,0} \frac{X_A}{1 + \varepsilon \cdot X_A}.$$

Более общий способ расчета парциальных давлений состоит в использовании мольных долей веществ  $N_i$ :

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (1-25)$$

Парциальные давления вычисляются по формуле:

$$P_i = P_{\text{общ}} \cdot N_i, \quad (1-26)$$

где  $P_{\text{общ}}$  – общее давление смеси, которое для большинства производств можно считать постоянным.

### 1.5. Примеры решения задач

#### Пример 1.

Для параллельных реакций



имеем:

$$n_{A,0} = 10 \text{ моль}; n_B = 3 \text{ моль}; n_C = 5 \text{ моль}; n_{B,0} = n_{C,0} = 1 \text{ моль}.$$

Рассчитать  $X_A$ ,  $\Phi_B^A$  и  $\Phi_C^A$ . Правильность решения проверить по  $\sum \Phi_i^A$ .

#### Решение:

Определяем полноту протекания первой  $n_1$  и второй реакций  $n_2$  по уравнению (1-3):

$$n_1 = \frac{n_B - n_{B,0}}{\nu_B} = \frac{3-1}{1} = 2;$$

$$n_2 = \frac{n_C - n_{C,0}}{\nu_C} = \frac{5-1}{2} = 2.$$

Затем определяем конечное число молей субстрата А по уравнению материального баланса для сложных реакций (1-4):

$$n_A = n_{A,0} + \sum \nu_{i,j} \cdot n_j = 10 - (1 \cdot 2 + 1 \cdot 2) = 6.$$

Рассчитываем степень конверсии  $X_A$  по уравнению (1-5):

$$X_A = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} = \frac{10-6}{10} = 0.4.$$

Определяем селективности для ключевых веществ  $\Phi_i^A$  по уравнению (1-9):

$$\Phi_B^A = \frac{n_B - n_{B,0}}{\frac{v_B}{v_A} \cdot n_{A,0} \cdot X_A} = \frac{3-1}{\frac{1}{1} \cdot 10 \cdot 0,4} = 0,5;$$

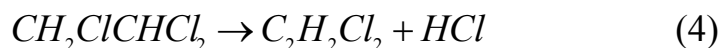
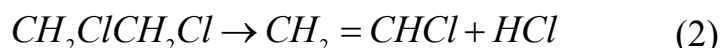
$$\Phi_C^A = \frac{n_C - n_{C,0}}{\frac{v_C}{v_A} \cdot n_{A,0} \cdot X_A} = \frac{5-1}{\frac{2}{1} \cdot 10 \cdot 0,4} = 0,5.$$

Проверяем правильность решения задачи по  $\Sigma \Phi_i^A$ :

$$\Sigma \Phi_i^A = \Phi_B^A + \Phi_C^A = 0,5 + 0,5 = 1,0,$$

что соответствует соотношению 1-10.

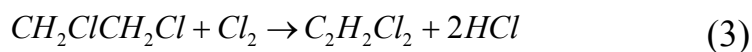
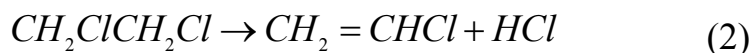
Пример 2. В реакторе протекают следующие реакции:



Требуется записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 100 кмоль/ч дихлорэтана и 51 кмоль/ч хлора, степень конверсии дихлорэтана равна 0,78, а выходы винилхлорида и дихлорэтилена по дихлорэтану равны соответственно 0,28 и 0,45; рассчитать выход трихлорэтана и селективности для получаемых продуктов по дихлорэтану.

Решение:

Сумма реакций (2) и (3) дает реакцию (1), поэтому имеем три независимых реакции. Составляем суммарные независимые реакции образования ключевых продуктов  $A_3$ ,  $A_4$  и  $A_5$  из исходных:



Уравнение (3) получено суммированием уравнений (1) и (4).

Определяем конечный мольный поток дихлорэтана  $F_{A1}$  используя уравнение (1-6):

$$F_{A1} = F_{A1,0} \cdot (1 - X_{A1}) = 100 \cdot (1 - 0,78) = 22 \text{ кмоль/ч.}$$

Определяем конечный мольный поток винилхлорида  $F_{A4}$  и дихлорэтилена  $F_{A5}$ , используя уравнение (1-11):

$$F_{A4} = \frac{v_{A4,2}}{v_{A1,2}} \cdot F_{A1,0} \cdot x_{A4}^{A1} = 100 \cdot 0,28 = 28 \text{ кмоль/ч,}$$

где  $v_{A4,2}$  и  $v_{A1,2}$  – стехиометрические коэффициенты соответственно при HCl и  $C_2H_4Cl_2$  в уравнении (2).

$$F_{A5} = \frac{v_{A5,3}}{v_{A1,3}} \cdot F_{A1,0} \cdot x_{A5}^{A1} = 100 \cdot 0,45 = 45 \text{ кмоль/ч,}$$

где  $v_{A5,3}$  и  $v_{A1,3}$  – стехиометрические коэффициенты соответственно при  $C_2H_2Cl_2$  и  $C_2H_2Cl_2$  в уравнении (3).

Используя уравнение  $\sum x_i^A = X_A$  находим химический выход трихлорэтана по дихлорэтану  $x_{A3}^{A1}$ :

$$x_{A3}^{A1} = X_{A1} - (x_{A4}^{A1} + x_{A5}^{A1}) = 0,78 - (0,28 + 0,45) = 0,05.$$

По уравнению (1-11) определяем мольный поток трихлорэтана  $F_{A3}$ :

$$F_{A3} = 100 \cdot 0,05 = 5 \text{ кмоль/ч.}$$

Для определения мольных потоков хлора и хлористого водорода находим полноту реакций (1)-(3):

$$F_1 = \frac{\Delta F_{A3,1}}{v_{A3,1}} = \frac{5}{1} = 5;$$

$$F_2 = \frac{\Delta F_{A4,2}}{v_{A4,2}} = \frac{28}{1} = 28;$$

$$F_3 = \frac{\Delta F_{A5,3}}{v_{A5,3}} = \frac{45}{1} = 45.$$

Конечный мольный поток хлора  $F_{A2}$  и хлористого водорода  $F_{A6}$  определяем по уравнению (1-4):

$$F_{A2} = F_{A2,0} + (-v_{A2,1} \cdot F_1 - v_{A2,3} \cdot F_3) = 51 - (5 + 45) = 1 \text{ кмоль/ч;}$$

$$\begin{aligned} F_{A6} &= F_{A6,0} + (v_{A6,1} \cdot F_1 + v_{A6,2} \cdot F_2 + v_{A6,3} \cdot F_3) = \\ &= 0 + 1 \cdot 5 + 1 \cdot 28 + 2 \cdot 45 = 123 \text{ кмоль/ч} \end{aligned}$$

Полученные результаты сводим в таблицу 1.1. Мольные потоки переводим в массовые (кг/ч). Определяем селективность для трихлорэтана, винилхлорида и дихлорэтилена по дихлорэтану  $\Phi_{A_3}^A$ ,  $\Phi_{A_4}^A$  и  $\Phi_{A_5}^A$  (соответственно) по уравнению (1-9):

$$\Phi_{A_3}^A = \frac{5}{\frac{1}{1} \cdot 100 \cdot 0,78} = 0,0641 ;$$

$$\Phi_{A_4}^A = \frac{28}{\frac{1}{1} \cdot 100 \cdot 0,78} = 0,3589$$

$$\Phi_{A_5}^A = \frac{45}{\frac{1}{1} \cdot 100 \cdot 0,78} = 0,5769 .$$

Правильность решения проверяем по уравнению (1-10):

$$\Phi_i^A = 0.0641 + 0.3589 + 0.5769 = 0.9999 .$$

Таблица 1.1

Материальный баланс

Наименование продуктов	Молекулярная масса	Приход		Расход	
		кмоль/ч	кг/ч	кмоль/ч	кг/ч
дихлорэтан-А <sub>1</sub>	99	100	9900	22	2178,0
хлор-А <sub>2</sub>	71	51	3621	1	71,0
трихлорэтан-А <sub>3</sub>	133,5	-	-	5	667,5
винилхлорид-А <sub>4</sub>	62,5	-	-	28	1750,0
дихлорэтилен-А <sub>5</sub>	97	-	-	45	4365,0
хлористый водород-А <sub>6</sub>	36,5	-	-	123	4489,5
итого	-	-	13521,0	-	13521,0



### 1.6 Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Для реакции  $2A \rightarrow B + 2C$  имеем  $n_{B,0} = n_{C,0} = 0 \text{ моль}$ ,  $n_{A,0} = 4 \text{ моль}$ ,  $n_B = 1 \text{ моль}$ .

Определить  $X_A$ .

Задача 2. Для параллельных реакций



имеем  $n_{A,0} = 4 \text{ моль}$ ;  $n_{B,0} = n_{C,0} = n_{D,0} = 0 \text{ моль}$ ;  $n_B = 1 \text{ моль}$ ;  $n_D = 1 \text{ моль}$ .

Рассчитать  $\Phi_B^A, \Phi_D^A, x_B^A$  и  $x_D^A$ . Правильность решения проверить по  $\Sigma \Phi_i^A$  и  $\Sigma x_i^A$ .

Задача 3. Для параллельных реакций



имеем  $n_{A,0} = 10 \text{ моль}$ ;  $n_{B,0} = n_{C,0} = n_{D,0} = 0 \text{ моль}$ ;  $n_C = n_D = n_B = 1 \text{ моль}$ .

Рассчитать  $\Phi_B^A, \Phi_C^A, \Phi_D^A, x_B^A, x_C^A$  и  $x_D^A$ . Решение проверить по  $\Sigma \Phi_i^A$  и  $\Sigma x_i^A$ .

Задача 4. Для последовательных реакций  $A \rightarrow 2B \rightarrow C$  имеем  $n_{A,0} = 4 \text{ моль}$ ;  $n_B = n_C = 1 \text{ моль}$ ;  $n_{B,0} = n_{C,0} = 0 \text{ моль}$ .

Рассчитать  $\Phi_B^A, \Phi_C^A, x_B^A, x_C^A$ . Решение проверить по  $\Sigma \Phi_i^A$  и  $\Sigma x_i^A$ .

Задача 5. Для реакций



имеем  $n_{A,0} = 4 \text{ моль}$ ;  $n_Y = 3 \text{ моль}$ ;  $n_Z = 1 \text{ моль}$ ;  $n_{Z,0} = n_{Y,0} = 0 \text{ моль}$ .

Рассчитать  $\Phi_Z^A, \Phi_Y^A, x_Z^A, x_Y^A$ . Решение проверить по  $\Sigma \Phi_i^A$  и  $\Sigma x_i^A$ .

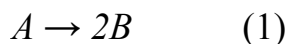
Задача 6. Для реакций



имеем  $n_{A,0} = 4 \text{ моль}$ ;  $n_Y = 1,5 \text{ моль}$ ;  $n_Z = 1 \text{ моль}$ ;  $n_{Z,0} = n_{Y,0} = 0 \text{ моль}$ .

Рассчитать  $\Phi_Z^A, \Phi_Y^A, x_Z^A, x_Y^A$ . Решение проверить по  $\Sigma \Phi_i^A$  и  $\Sigma x_i^A$ .

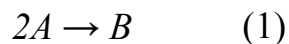
Задача 7. Для реакций



имеем  $n_{A,0} = 4 \text{ моль}$ ;  $n_B = 1 \text{ моль}$ ;  $n_D = 2 \text{ моль}$ ;  $n_{B,0} = n_{D,0} = 0 \text{ моль}$ .

Рассчитать  $\Phi_B^A, \Phi_D^A, x_B^A, x_D^A$ . Решение проверить по  $\Sigma \Phi_i^A$  и  $\Sigma x_i^A$ .

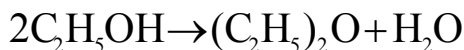
Задача 8. Для реакций



имеем  $n_{A,0} = 10 \text{ моль}$ ;  $n_B = 3 \text{ моль}$ ;  $n_D = 5 \text{ моль}$ ;  $n_{B,0} = n_{D,0} = 1 \text{ моль}$ .

Рассчитать  $\Phi_B^A, \Phi_D^A, x_B^A, x_D^A$ . Решение проверить по  $\Sigma \Phi_i^A$  и  $\Sigma x_i^A$ .

Задача 9. Для простой реакции

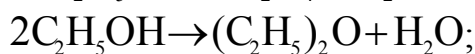
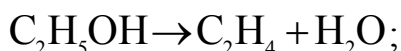


взято 24 моль спирта и получено 8 моль эфира. Рассчитайте состав реакционной смеси (в молях и кг) и степень превращения спирта. Составьте материальный баланс.

Задача 10. Для той же реакции (см. задачу 9) степень конверсии спирта составила 0,6. Рассчитать состав реакционной массы (в молях и кг), если исходное количество спирта 18 кмоль. Составьте материальный баланс.

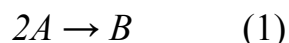
Задача 11. Для реакции  $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$ , проводимой при мольном соотношении  $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 10 : 1$ , конверсия бензола составила 0,95. Рассчитать состав реакционной смеси (в молях и кг), если исходное количество бензола 10 моль. Составить материальный баланс.

Задача 12. Для параллельных реакций



общая степень конверсии спирта 0,8, а частная степень конверсии в эфир равна 0,2. Рассчитайте состав полученной смеси в молях и кг. Рассчитайте селективность по этилену. Составьте материальный баланс. Исходное количество спирта 12 моль.

Задача 13. Для параллельных реакций



имеем  $n_{A,0} = 10 \text{ моль}$ ;  $n_{B,0} = 0 \text{ моль}$ ;  $n_{C,0} = 0 \text{ моль}$ ;  $n_B = 2 \text{ моль}$ ;  $x_C^A = 0,1$ .

Рассчитать  $\Phi_B^A, \Phi_C^A, x_B^A$ . Решение проверить по  $\Sigma \Phi_i^A$  и  $\Sigma x_i^A$ .

Задача 14. Определить массу этилена, образующегося при пиролизе 3400 м<sup>3</sup> пропана, если степень конверсии пропана равна 80%, а селективность по этилену 42%.

Задача 15. Определить объем пропилена, образующегося при пиролизе 8000 кг н-бутана, если степень конверсии н-бутана 90%, а селективность по пропилену 20%.

Задача 16. Определить массу карбида кальция, массовая доля CaC<sub>2</sub> в котором равна 70%, для получения 3000 м<sup>3</sup> ацетилена. Степень конверсии сырья равна 95%.

Задача 17. Для пиролиза взято 1000 м<sup>3</sup> природного газа, в котором объемная доля метана равна 90%. Определить массу образовавшегося ацетилена, если степень конверсии метана равна 96%, а селективность по ацетилену составляет 32%.

Задача 18. В процессе алкилирования бензола этиленом селективность по этилбензолу равна 85% при степени конверсии бензола 30%. Определить массу бензола, необходимую для получения 5000 кг этилбензола.

Задача 19. Для алкилирования бензола используют пропан-пропиленовую фракцию, объемная доля пропилена в которой равна 0,56. Определить объем пропан-пропиленовой фракции, необходимый для получения 2000 кг изопропилбензола, если селективность по изопропилбензолу составляет 90%.

Задача 20. В процессе изомеризации выход изопентана в расчете на поданный н-пентан равен 40%, а мольное соотношение водорода и н-пентана равно 2:1. определить массу н-пентана и объем водорода, необходимые для получения 6 т изопентана.

Задача 21. Степень конверсии н-бутана в процессе его дегидрирования равна 42%, а селективность по н-бутенам составляет 85%. Определить объем н-бутана, необходимый для получения 8000 м<sup>3</sup> н-бутенов.

Задача 22. В процессе дегидрирования н-бутенов степень конверсии сырья составляет 22%, а селективность по бутадиену равна 80%. Определить массу бутадиена, получаемого из 8500 м<sup>3</sup> н-бутенов.

Задача 23. При дегидрировании 5600 кг изопентана получено 1700 кг изопентенов. Определить степень конверсии изопентана, если селективность по продуктам дегидрирования (изопентены) составляет 68%.

Задача 24. На получение 1200 кг полиэтилена при высоком давлении израсходовано 8000 м<sup>3</sup> этилена. Определить степень конверсии этилена.

Задача 25. На получение 1440 кг полистирола израсходовано 1,6 м<sup>3</sup> стирола. Плотность стирола 905 кг/м<sup>3</sup>. Определить степень конверсии стирола в процессе его полимеризации.

Задача 26. При газофазном хлорировании 1000 м<sup>3</sup> метана образовалось 500 кг метилхлорида, селективность по которому составила 52%. Определить степень конверсии метана.

Задача 27. В процессе получения дихлорэтана степень конверсии этилена равна 0,88, а селективность по дихлорэтану составила 90%. Определить объем этиленовой фракции, объемная доля этилена в которой равна 92%, необходимый для получения 1600 кг дихлорэтана.

Задача 28. В процессе гидрохлорирования ацетиленов образовалось 1900 кг винилхлорида. Определить выход винилхлорида в расчете на поданный ацетилен, если объем подаваемого ацетиленов равен 700 м<sup>3</sup>.

Задача 29. При хлорировании 18000 кг бензола получена реакционная смесь, в которой масса хлорбензола составила 4000 кг. Определить степень конверсии бензола, если селективность по хлорбензолу равна 94%.

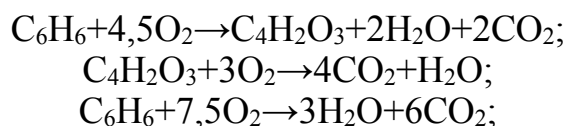
Задача 30. В процессе получения метанола степень конверсии синтез-газа равна 9%, а объемное соотношение оксида углерода и водорода в нем равно 1:2. Селективность по метанолу составляет 86%. Определить массу метанола, полученного из 200 тыс. м<sup>3</sup> синтез-газа.

Задача 31. При прямой гидратации этилена селективность по этанолу составляет 96%. Определить степень конверсии этилена, если на гидратацию подано 28000 м<sup>3</sup> газа, объемная доля этилена в котором 85%, а масса полученного этанола равна 2100 кг.

Задача 32. В процессе получения фенола через изопропилбензол выход фенола в расчете на поданный бензол равен 87%. Определить массу бензола, необходимую для получения 3000 кг фенола.

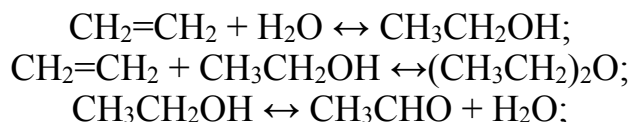
Задача 33. Степень конверсии метанола в процессе его окисления до формальдегида равна 89 %, а селективность по формальдегиду составляет 96%. Определить объем метанола, необходимый для получения 3500 кг формалина, в котором массовая доля формальдегида равна 37%.

Задача 34. При гетерогенно-каталитическом окислении бензола в малеиновый ангидрид протекают следующие реакции:



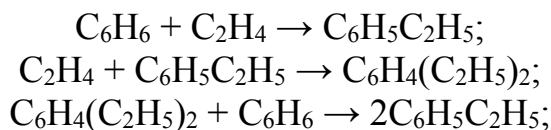
Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток бензола равен 100 кмоль/ч, молярное соотношение  $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{O}_2 = 1 : 20$ , степень конверсии бензола 0,95, выход малеинового ангидрида 0,75. Определить селективность по ангидриду.

Задача 35. При прямой гидратации этилена протекают следующие реакции:



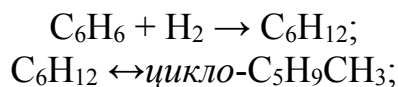
Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток этилена равен 150 кмоль/ч, начальное молярное соотношение  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,75$ , степень конверсии этилена равна 8 % при селективности по спирту 0,95, выход диэтилового эфира составляет 0,15 %.

Задача 36. При алкилировании бензола этиленом протекают следующие реакции:



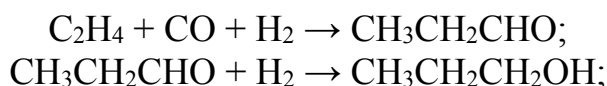
Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток этилена равен 100 кмоль/ч, начальное молярное соотношение  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_6\text{H}_6 = 1:5$ , степень конверсии этилена равна 100 %, выход этилбензола составляет 95 %.

Задача 37. При гидрировании бензола протекают следующие реакции:



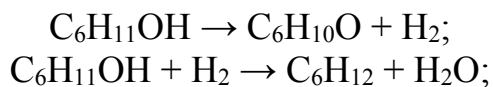
Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток бензола 150 кмоль/ч, начальное молярное соотношение  $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{H}_2 = 1:10$ , степень конверсии бензола равна 95 % при селективности по циклогексану 95 %.

Задача 38. При гидроформилировании этилена протекают следующие реакции:



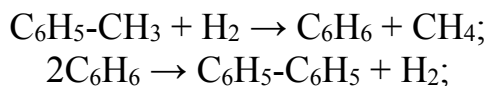
Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток этилена равен 100 кмоль/ч, начальное молярное соотношение  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{CO} : \text{H}_2 = 1:1:1$ , степень конверсии этилена равна 0,85 при выходе пропионового альдегида 0,95.

Задача 39. При гетерогенно-каталитическом дегидрировании циклогексанола протекают следующие реакции:



Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток циклогексанола 150 кмоль/ч, степень конверсии спирта 90 %, селективность образования циклогексана равна 95 %.

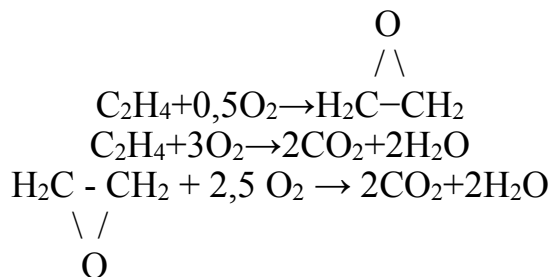
Задача 40. При гидродеалкилировании толуола протекают следующие реакции:



Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток толуола 100 кмоль/ч, начальное молярное соотношение  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 : \text{H}_2 = 1:5$ , селективность образования бензола равна 95 % при степени конверсии толуола 80 %.



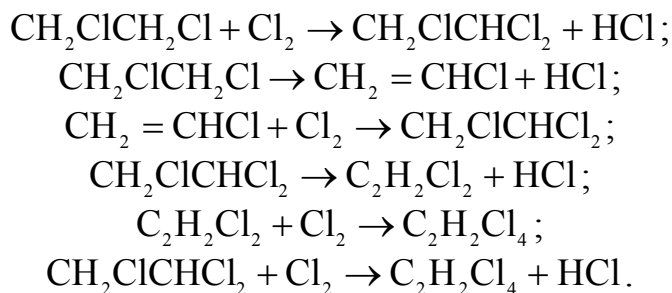
Задача 41. При окислении этилена протекают реакции:



Требуется составить стехиометрическую матрицу, найти число независимых реакций, выбрать независимые реакции и ключевые вещества.

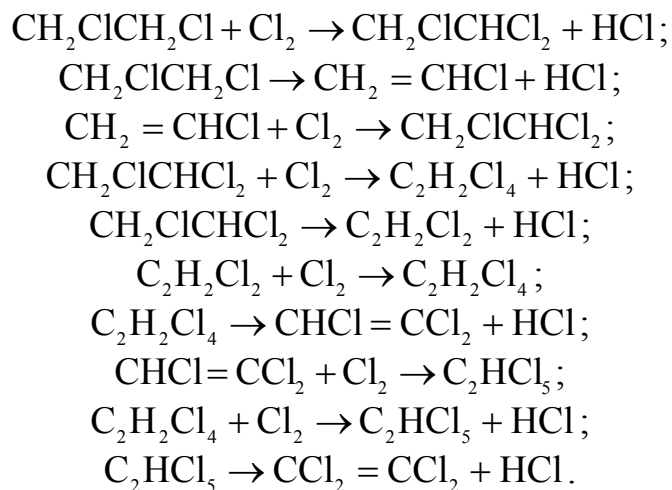
Задача 42. Для предыдущей реакции провести материальный расчет для условий: начальный мольный поток этилена равен 150 кмоль/ч, степень его конверсии 0,40, селективность образования этиленоксида 0,70, мольное соотношение кислорода и этилена  $\beta Y = 0,60$ . Требуется составить таблицу материального баланса.

Задача 43. В реакторе протекают следующие простые реакции:



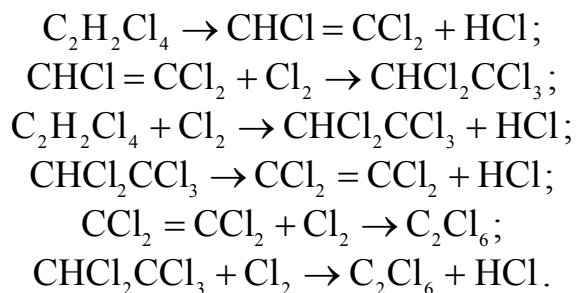
Требуется записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 100 кмоль/ч дихлорэтана и 90 кмоль/ч хлора, а выходы винилхлорида, трихлорэтана, ди- и тетрахлорэтена по дихлорэтану равны соответственно 0,18; 0,14; 0,26 и 0,12. Рассчитать степени конверсии дихлорэтана и хлора, селективность для продуктов реакции по дихлорэтану.

Задача 44. В реакторе протекают следующие простые реакции:



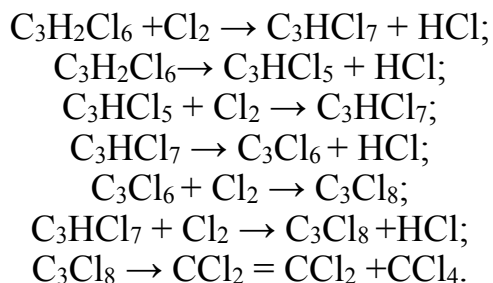
Требуется записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 100 кмоль/ч дихлорэтана и 205 кмоль/ч хлора, а выходы винилхлорида, трихлорэтана, дихлорэтилена, тетрахлорэтана, трихлорэтилена, пентахлорэтана и тетрахлорэтилена равны соответственно 0,01; 0,005; 0,015; 0,01; 0,32; 0,01 и 0,44 (по дихлорэтану). Рассчитать степени конверсии дихлорэтана и хлора, селективности для получаемых продуктов по дихлорэтану.

Задача 45. В реакторе протекают следующие реакции:



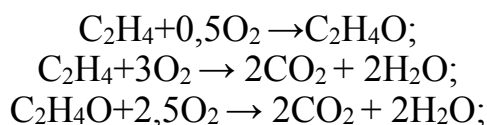
Требуется записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 50 кмоль/ч тетрахлорэтана и 34 кмоль/ч хлора; степень конверсии тетрахлорэтана составляет 0,92, а выходы трихлорэтилена, тетрахлорэтилена и гексахлорэтана по тетрахлорэтану равны соответственно 0,28; 0,60 и 0,02. Рассчитать выход пентахлорэтана и селективности для получаемых продуктов по тетрахлорэтану.

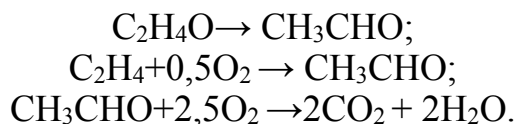
Задача 46. В реакторе протекают следующие простые реакции:



Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 50 кмоль/ч гексахлорпропана и 83 кмоль/ч хлора. Выходы пентахлорпропена, гексахлорпропилена, октахлорпропана, тетрахлорэтилена по гексахлорпропану равны соответственно 0,02; 0,12; 0,01; 0,74. Степень конверсии гексахлорпропана 0,91. Рассчитать селективность для получаемых продуктов по гексахлорпропану и выход гептахлорпропана.

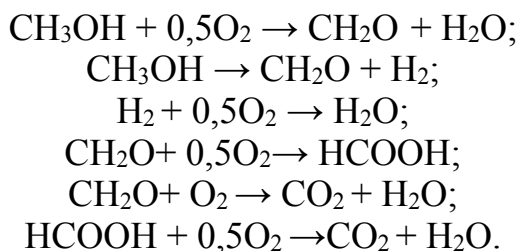
Задача 47. В реакторе протекают следующие реакции:





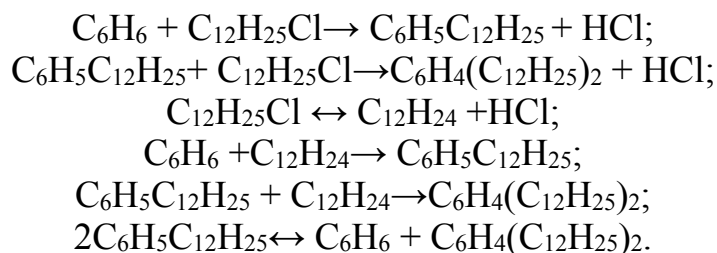
Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 150 кмоль/ч этилена при мольном отношении кислорода к этилену 0,80; степень конверсии этилена составляет 0,40; селективность образования этиленоксида 0,39 и ацетальдегида 0,01 (по этилену). Рассчитать степень конверсии кислорода и химический выход этиленоксида по этилену. Правильность решения проверить по  $\sum \Phi_i^{C_2H_4}$ .

Задача 48. В реакторе протекают следующие реакции:



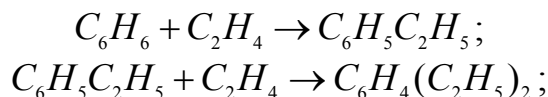
Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 100 кмоль/ч метанола и 60 кмоль/ч кислорода; степень конверсии метанола 0,90; химические выходы формальдегида, муравьиной кислоты и оксида углерода по метанолу соответственно равны 0,80; 0,01 и 0,09. Рассчитать селективность получаемых продуктов по метанолу.

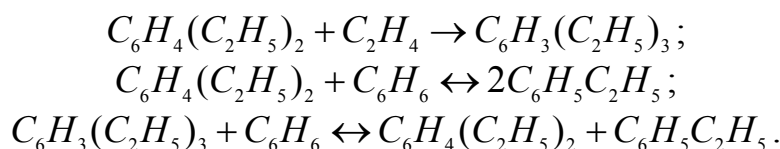
Задача 49. В реакторе протекают следующие реакции:



Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают бензола и додецилхлорида соответственно 20 и 8 кмоль/ч; мольные потоки моно- и диалкилбензолов составляют соответственно 5,5 и 1,0 кмоль/ч, а степень конверсии додецилхлорида равна 98%. Вычислить степень конверсии бензола, химические выходы моно- и диалкилбензола по додецилхлориду. Правильность решения проверить по  $\sum \Phi_i^{C_6H_6}$ .

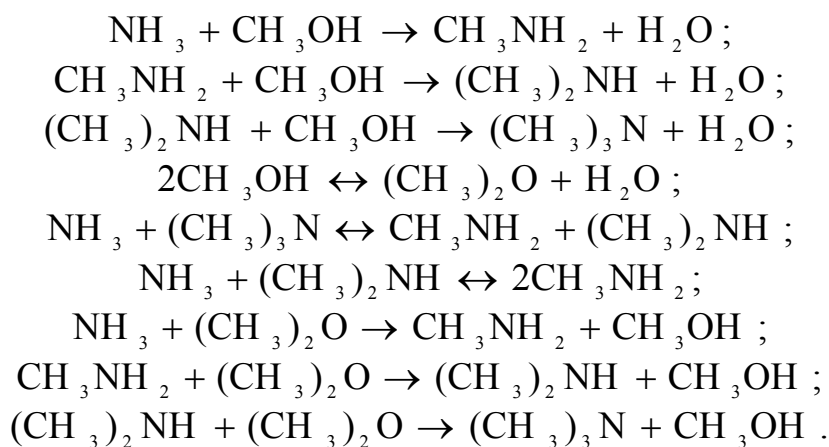
Задача 50. В реакторе протекают следующие простые реакции:





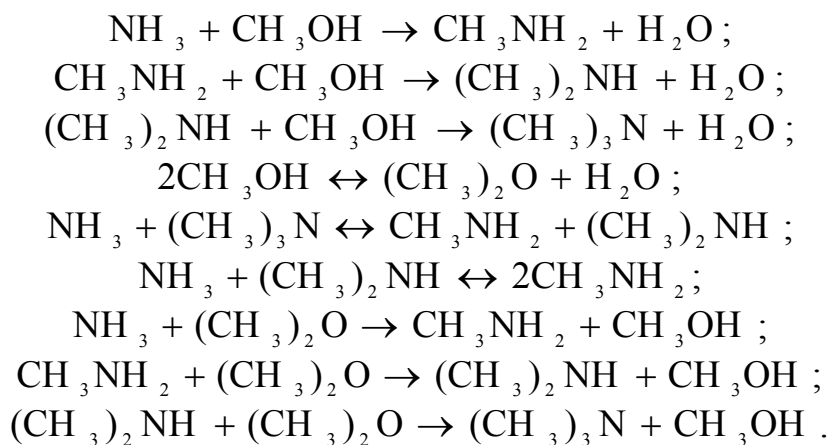
Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 120 кмоль/ч бензола и 40 кмоль/ч этилена; мольные потоки моно- и диэтилбензола составляют соответственно 28 и 4 кмоль/ч; степень конверсии этилена равна 0,98. Вычислить степень конверсии бензола, выходы моно- и диалкилбензола по этилену. Правильность решения проверить по  $\sum \Phi_i^{C_6H_6}$ .

Задача 51. В реакторе протекают следующие простые реакции:



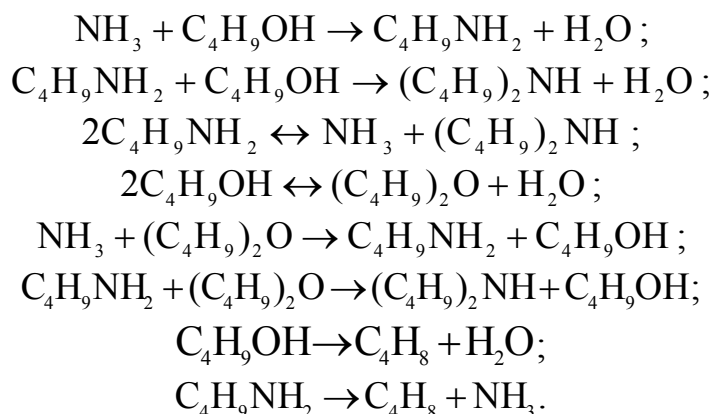
Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 50 кмоль/ч аммиака и 85 кмоль/ч метанола; мольные потоки моно-, ди- и триметиламина на выходе соответственно равны 18, 22 и 7 кмоль/ч; степень конверсии метанола составляет 0,99. Вычислить выходы моно-, ди- и триметиламинов. Правильность решения проверить по  $\sum \Phi_i^{CH_3OH}$ .

Задача 52. В реакторе протекают следующие простые реакции:



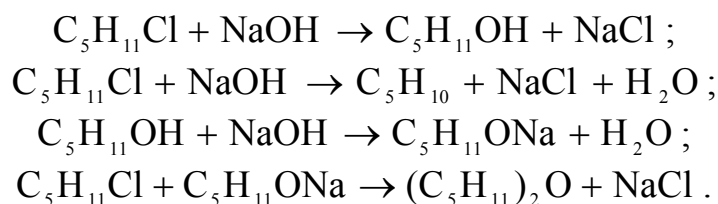
Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 50 кмоль/ч аммиака и 85 кмоль/ч метанола; мольные потоки моно-, ди- и триметиламина на выходе соответственно равны 18, 22 и 7 кмоль/ч; степень конверсии метанола составляет 0,99. Вычислить выходы моно-, ди- и триметиламинов. Правильность решения проверить по  $\sum \Phi_i^{CH_3OH}$ .

Задача 53. В реакторе протекают следующие простые реакции:



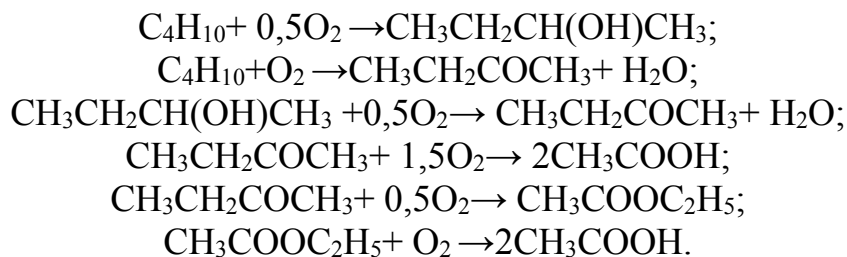
Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 40 кмоль/ч аммиака и 42 кмоль/ч бутанола, выход моно- и дибутиламинов по аммиаку соответственно составляет 0,40 и 0,25; мольные потоки дибутилового эфира и бутена на выходе соответственно равны 1,0 и 2,5 кмоль/ч. Найти степени конверсии аммиака и бутанола, селективности по ключевым продуктам относительно бутилового спирта. Правильность решения проверить по  $\sum \Phi_i^{C_4H_9OH}$ .

Задача 54. В реакторе протекают следующие простые реакции:



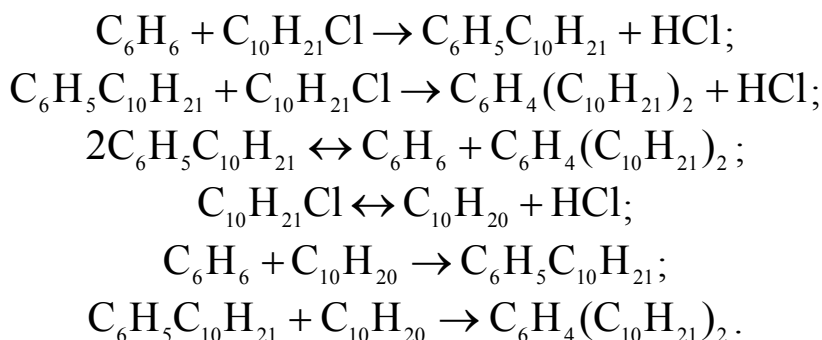
Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 5 кмоль/ч пентилхлорида и 5,5 кмоль/ч NaOH в виде 6(масс.)%-го раствора NaOH в воде; выходы пентанола, дипентилового эфира и пентена соответственно равны 0,80; 0,08 и 0,07 (по пентилхлориду). Найти степень конверсии пентилхлорида и NaOH. Правильность решения проверить по  $\sum \Phi_i^{C_5H_{11}Cl}$ .

Задача 55. В реакторе протекают следующие простые реакции:



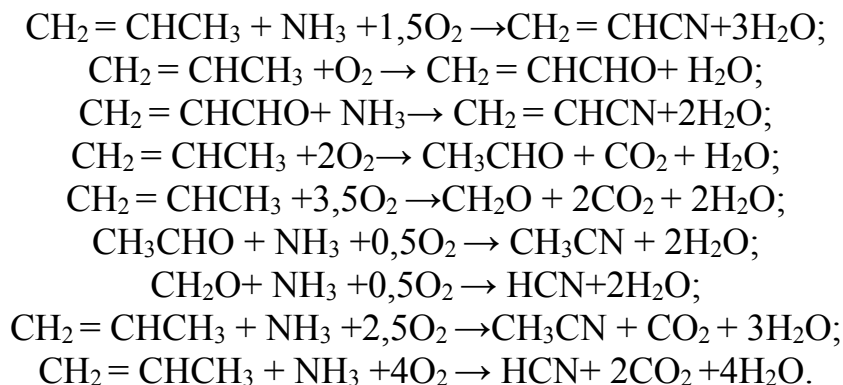
Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 50 кмоль/ч н-бутана и 100 кмоль/ч кислорода, а выходы уксусной кислоты, этилацетата, бутанола и бутанона (по бутану) соответственно равны 0,60; 0,14; 0,02 и 0,12. Вычислить степени конверсии бутана и кислорода. Правильность решения проверить по  $\sum \Phi_i^{C_4H_{10}}$ .

Задача 56. В реакторе протекают следующие простые реакции:



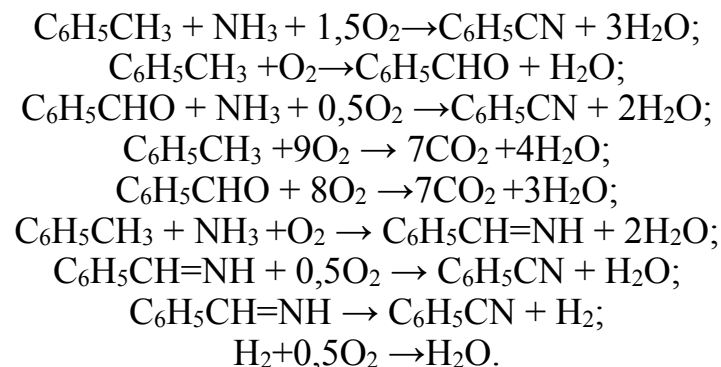
Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 30 кмоль/ч децилхлорида и 25 кмоль/ч бензола, а выходы моно-, диалкилбензолов и децена, рассчитанные по децилхлориду, равны соответственно 0,70; 0,13 и 0,03. Вычислить степени конверсии бензола и алкилхлорида, селективности по ключевым продуктам относительно бензола. Правильность решения проверить по  $\sum \Phi_i^{C_6H_6}$ .

Задача 57 В реакторе протекают следующие простые реакции:



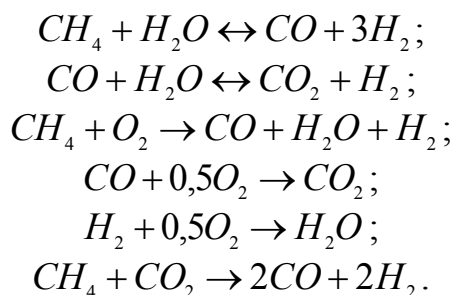
Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 125 кмоль/ч пропилена, 130 кмоль аммиака и 190 кмоль/ч кислорода, а выходы акрилонитрила, акролеина, ацетонитрила, синильной кислоты, ацетальдегида и формальдегида по пропилену равны соответственно 0,60; 0,08; 0,05; 0,03; 0,02 и 0,015. Вычислить степени конверсии пропилена, аммиака и кислорода, селективности по ключевым продуктам относительно пропилена. Правильность решения проверить по  $\sum \Phi_i^{C_3H_6}$ .

Задача 58. В реакторе протекают следующие простые реакции:



Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 40 кмоль/ч толуола, 40 кмоль/ч аммиака и 80 кмоль/ч кислорода; степень конверсии толуола составляет 0,90, а выходы бензонитрила, бензальдегида и бензальдимины по толуолу соответственно равны 0,72; 0,04 и 0,06 (водород в продуктах отсутствует). Рассчитать степени конверсии аммиака и кислорода, селективности по ключевым продуктам относительно исходных продуктов. Правильность решения проверить по  $\sum \Phi_i^{C_6H_5CH_3}$  и  $\sum \Phi_i^{NH_3}$ .

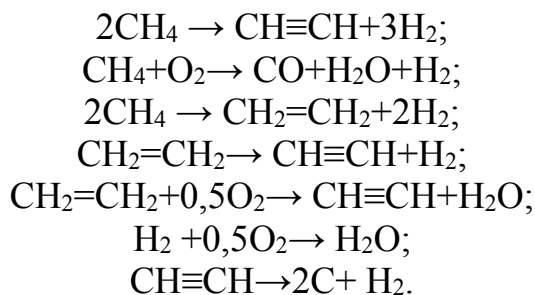
Задача 59. В реакторе протекают следующие простые реакции:



Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 100 кмоль/ч метана, 20 кмоль/ч диоксида углерода, 250 кмоль/ч водяного пара и 40 кмоль/ч кислорода. Степень конверсии метана 98%, кислорода 100%. Мольные потоки CO и CO<sub>2</sub> на выходе из реактора соответственно составляют 113 и 5 кмоль/ч. Вычислить степень конверсии водяного пара и выход CO по сумме CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>.

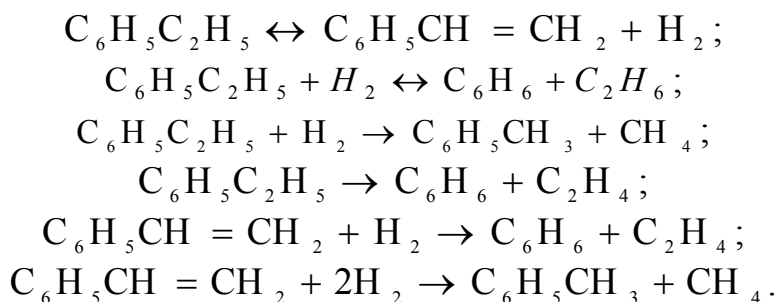


Задача 60. В реакторе протекают следующие простые реакции:



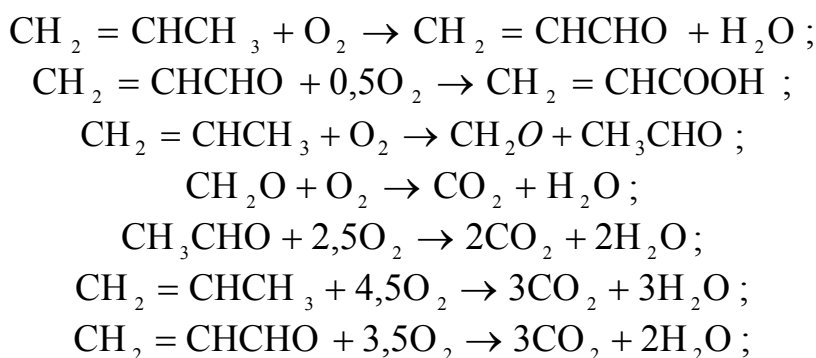
Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 100 кмоль/ч метана и 40 кмоль/ч кислорода. Степень конверсии метана 98%, кислорода 100%, выходы ацетилена, этилена, углерода по метану равны соответственно 0,5; 0,01 и 0,15. Вычислить селективность по ключевым продуктам относительно метана. Правильность решения проверить по  $\sum \Phi_i^{\text{CH}_4}$ .

Задача 61. В реакторе протекают следующие простые реакции:



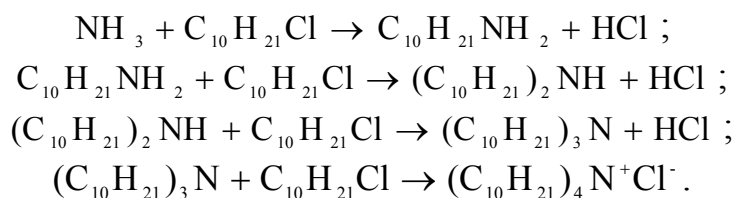
Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 50 кмоль/ч этилбензола. Выходы бензола, стирола и толуола соответственно равны 0,48; 0,02; 0,03; а мольный поток водорода составляет 22 моль/ч. Вычислить степень конверсии этилбензола и селективности по ключевым продуктам относительно этилбензола. Правильность решения проверить по  $\sum \Phi_i^{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5}$ .

Задача 62. В реакторе протекают следующие простые реакции:



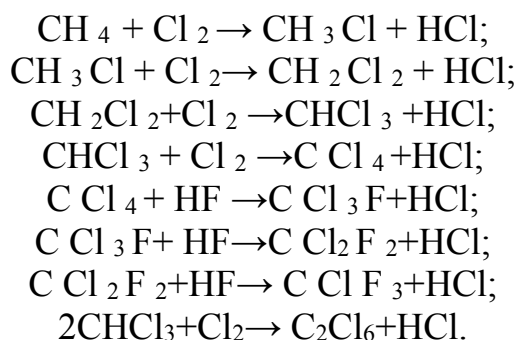
Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 100 кмоль/ч пропилена и 150 кмоль/ч кислорода. Степень конверсии пропилена 0,90; химические выходы акролеина, акриловой кислоты и формальдегида по пропилену соответственно равны 0,80; 0,03 и 0,02. Вычислить степени конверсии по ключевым продуктам относительно пропилена. Правильность решения проверить по  $\sum \Phi_i^{C_3H_6}$ .

Задача 63. В реакторе протекают следующие реакции:



Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов; по суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 20 кмоль/ч аммиака и 12 кмоль/ч децилхлорида. Степень конверсии децилхлорида 0,95, а селективности для первичного, вторичного и третичного амина (рассчитанные по децилхлориду) составляют соответственно 0,15; 0,35 и 0,46. Вычислить степень конверсии аммиака и выходы продуктов по аммиаку и децилхлориду. Правильность решения проверить по  $\sum x_i^{C_{10}H_{21}Cl}$ .

Задача 64. В реакторе протекают следующие реакции:



Записать уравнения суммарных независимых реакций образования ключевых продуктов из исходных. По суммарным реакциям рассчитать материальный баланс процесса, если в реактор подают 67,4 кмоль/ч метана, 255,7 кмоль/ч хлора и 98,1 кмоль/ч фтористого водорода. Химические выходы по хлору хлорона, 12, 13 и гексахлорэтана соответственно 0,444; 0,501; 0,022 и 0,033. Конверсия хлора 100%. Вычислить селективность по ключевым продуктам относительно метана. Рассчитать конверсию метана и фтористого водорода.

Принять, что промежуточные продукты хлористый метил, хлористый метилен, хлороформ и четыреххлористый углерод отсутствуют в реакционной смеси, т.е. полностью подверглись превращению в соответствующие фторхлорпроизводные.



7. Особенности органических реакций, их классификация.
8. Материальные характеристики химических процессов: мольные количества веществ, мольный поток, полнота реакции, уравнение материального баланса.
9. Характеристика сложных реакций: целевой и побочные продукты, стехиометрически независимые превращения, ключевые компоненты, их определения.
10. Основные показатели химико-технологических процессов: степень конверсии, селективность, выход. Формулы для их расчета, уравнение, показывающее их взаимосвязь.
11. Концентрация, парциальное давление и мольная доля вещества: определение, формулы для расчета.
12. Какие технологические параметры являются определяющими при расчете оптимальных условий протеканий химического процесса.
13. Напишите уравнение для расчета коэффициента изменения объема для жидкофазных реакций, как он изменяется при увеличении и уменьшении объема?
14. Для каких жидкофазных процессов возможно изменение объема реакции?
15. Напишите уравнение для расчета коэффициента изменения объема для газофазных реакций, из-за чего происходит изменение объема для газофазных процессов?
16. Напишите уравнение для расчета концентрации для периодических процессов, её размерность.
17. Напишите уравнение для расчета концентрации для непрерывных процессов, её размерность.
18. Дайте определение селективности процесса. Интегральная и дифференциальная селективность. Каким соотношением связаны интегральная и дифференциальная селективности?
19. В каких случаях составляют стехиометрическую матрицу? Чему соответствует каждая строка и каждый столбец в матрице, чему равен ранг стехиометрической матрицы?
20. Какая матрица называется молекулярной, чему равен ранг молекулярной матрицы?
21. С точки зрения стехиометрии все сложные реакции состоят из простых. Какие это реакции, приведите примеры?

## 2 ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Термодинамика – это наука о наиболее общих свойствах макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и о процессах перехода между этими состояниями. Название этой науки происходит от двух греческих слов: *thermos* (теплый или горячий) и *dynamos* (действующая сила). Основы термодинамики были заложены В.Томсоном, Клаузиусом, Реньо и рядом других ученых.

Использование термодинамических функций позволяет решить ряд важных задач в химической технологии. Для расчетов при решении термодинамических задач необходимо знать параметры начального и конечного состояния системы, а также внешние условия, при которых проводится процесс.

Однако, не всегда термодинамически возможные реакции осуществляются в действительности. Критерием использования той или иной реакции в промышленности служит техническая целесообразность, в основе которой лежит скорость реакции и положение равновесия.

### *2.1 Стандартные термодинамические функции. Стандартное состояние*

Для газов и паров за стандартное состояние принято состояние вещества в виде идеального газа при стандартном давлении (101325 Па), и любой температуре.

Для индивидуальных жидкостей и твердых веществ за стандартное состояние принимают состояние реальной жидкости или твердого вещества при стандартном давлении и данной температуре. Если твердое вещество может находиться в нескольких модификациях, стандартное состояние определяется термодинамической устойчивостью.

Термодинамические функции веществ в стандартном состоянии называют стандартными и отмечают верхним индексом «°». В термодинамических таблицах их обычно приводят при 298 К.

Под стандартным изменением термодинамической функции понимают её изменение в результате химической реакции, когда реагенты и продукты находятся в стандартном состоянии. В реальности нельзя осуществить такой процесс. Поэтому при переходе от стандартного состояния к реальному (процесс протекает при повышенном давлении) пользуются функциями отклонений от идеального состояния газа. Расчет данных функций осуществляется по определенным методикам.

### *2.2 Расчет функций отклонения от идеального состояния*

Расчет стандартных термодинамических функций вещества не вызывает затруднений. При проведении реакций при повышенном давлении в уравнения, описывающие данные реакции, приходится вводить различные коэффициенты, например, коэффициент сжимаемости  $z$ .

Коэффициент сжимаемости  $z$  учитывает степень отклонения реальной системы от идеальной системы. Так, уравнение состояния идеального газа с учетом коэффициента  $Z$  выглядит следующим образом:

$$PV = Z n RT, \quad (2-1)$$

где  $P$ - давление в системе, *атм (МПа)*;  $V$ - объем газа, *м<sup>3</sup>/кмоль*;  $n$ - число молей газа;  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура системы, *°K*.

Коэффициент сжимаемости зависит от природы вещества, температуры, давления, и может быть найден экспериментально, при помощи таблиц или графиков. Зная приведенные значения давления ( $P_{пр}$ ) и температуры ( $T_{пр}$ ), можно найти  $Z$  по графику на рисунке 2.1.

Приведенное давление- это отношение давления вещества к его критическому давлению.

$$P_{пр} = P/P_{кр} \quad (2-2)$$

Критическое давление — давление вещества (или смеси веществ) в его критическом состоянии. При давлении ниже критического давления система может распадаться на две равновесные фазы — жидкость и пар. При критическом давлении теряется физическое различие между жидкостью и паром, вещество переходит в однофазное состояние. Поэтому критическое давление можно определить, как предельное давление насыщенного пара в условиях сосуществования жидкой и паровой фаз. Критическое давление представляет собой физико-химическую константу вещества.

Приведенная температура- это отношение термодинамической температуры вещества к его критической температуре.

$$T_{пр} = T/T_{кр}. \quad (2-3)$$

Критическая температура – температура вещества в его критическом состоянии. Для индивидуальных веществ критическая температура определяется как температура, при которой исчезают различия в физических свойствах между жидкостью и паром, находящимися в равновесии. При критической температуре плотности насыщенного пара и жидкости становятся одинаковыми, граница между ними исчезает, и теплота парообразования обращается в нуль. Критическая температура представляет собой физико-химическую константу вещества.

Коэффициент сжимаемости можно также рассчитать по псевдоприведенным (псевдокритическим) параметрам:

$$T'_{кр} = \sum T_{кр_i} * N_i;$$

$$P'_{кр} = \sum P_{кр_i} * N_i;$$

$$\pi' = P/P'_{кр} \quad \tau = T/T'_{кр}.$$



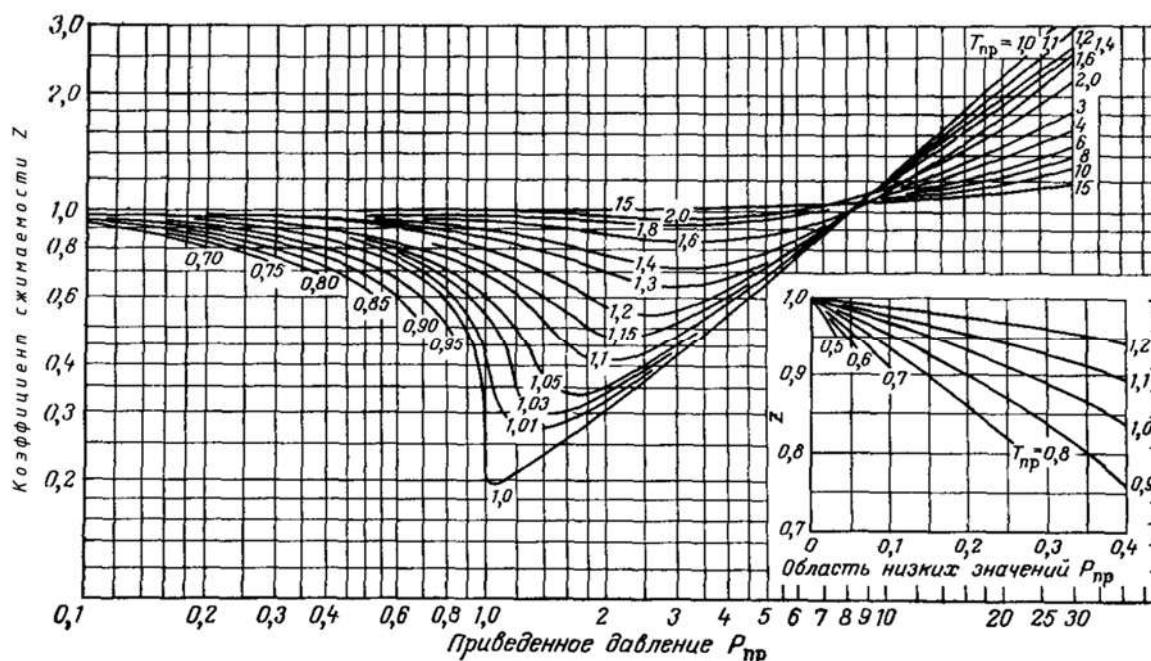


Рисунок 2.1 – График для определения коэффициента сжимаемости нефтяных фракций

Зависимости критической температуры и давления газа от молекулярного веса нефтяных фракций представлены на рисунках 2.2 и 2.3.

Для определения критической температуры нефтяных фракций можно также воспользоваться графиками, представленными на рисунках 2.4 и 2.5. Коэффициент сжимаемости  $Z$  для нефтяных фракций и газовых смесей определяют по графику на рисунке 2.1, но при этом в формулы 2.2 и 2.3 вместо критических параметров подставляют так называемые псевдокритические параметры. Псевдокритические параметры можно также определить по графику по графику на рисунке 2.6.

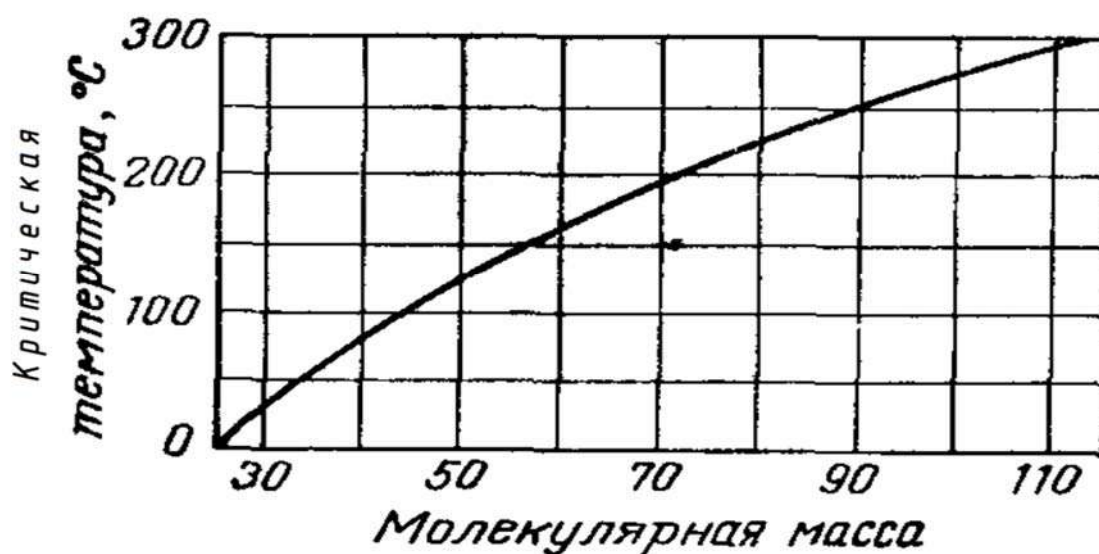


Рисунок 2.2 – График для определения критической температуры газов



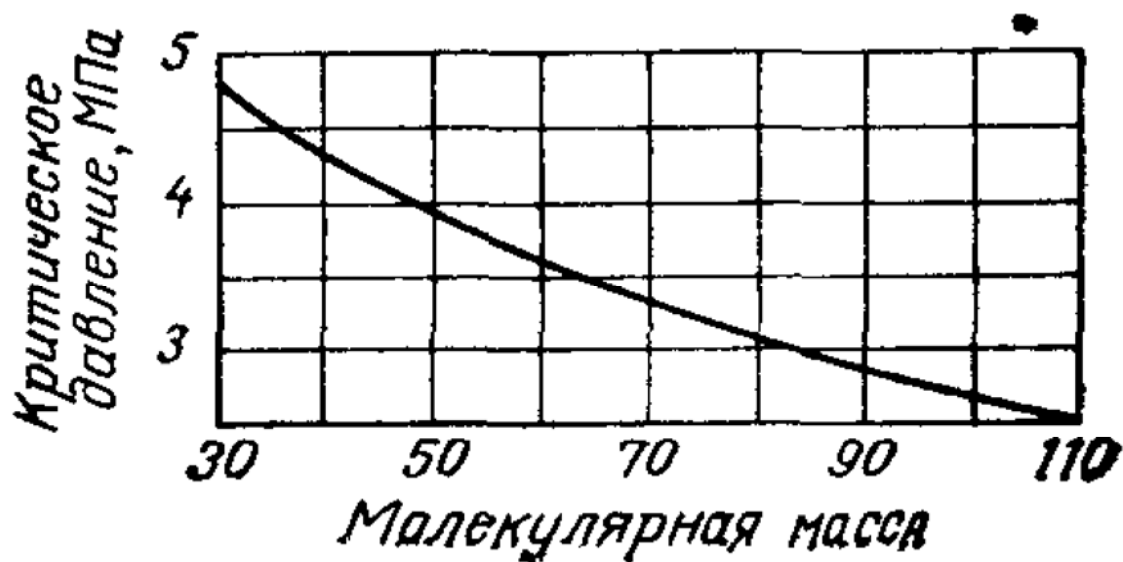


Рисунок 2.3 – График для определения критического давления газов

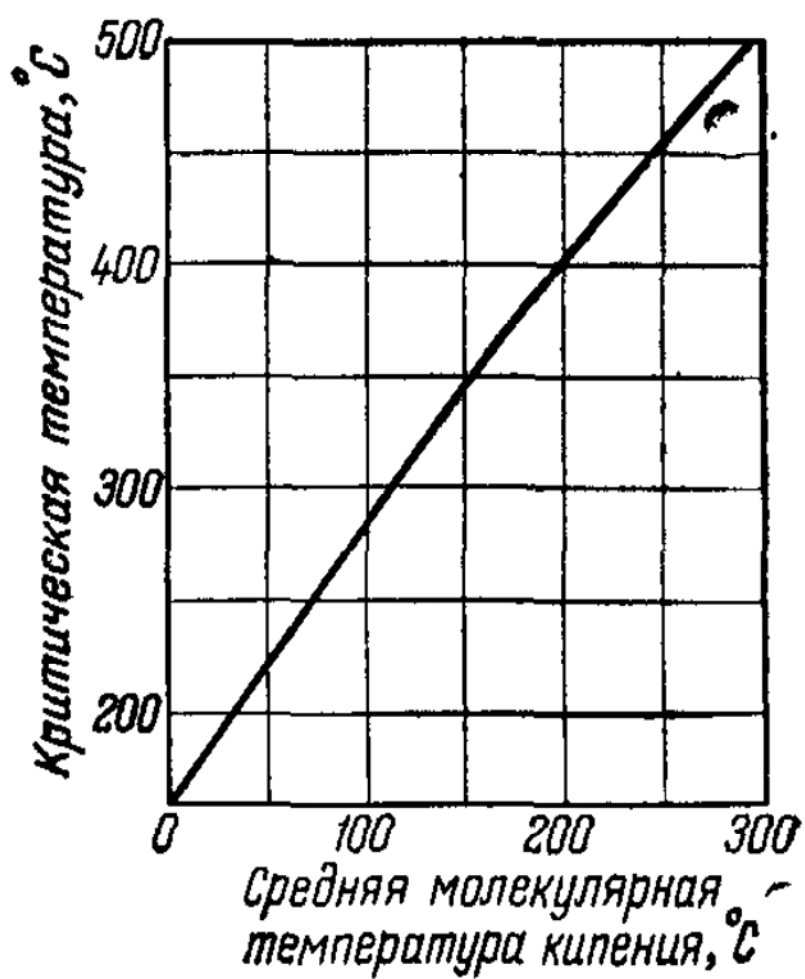


Рисунок 2.4 – График для определения критической температуры нефтяных фракций

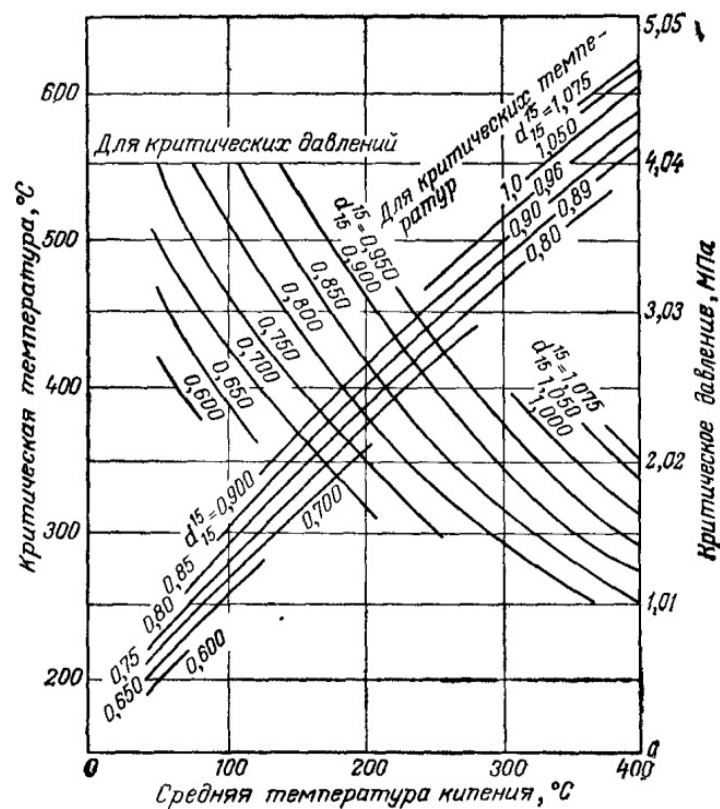


Рисунок 2.5 – График для определения критических температур и давлений нефтепродуктов различной плотности

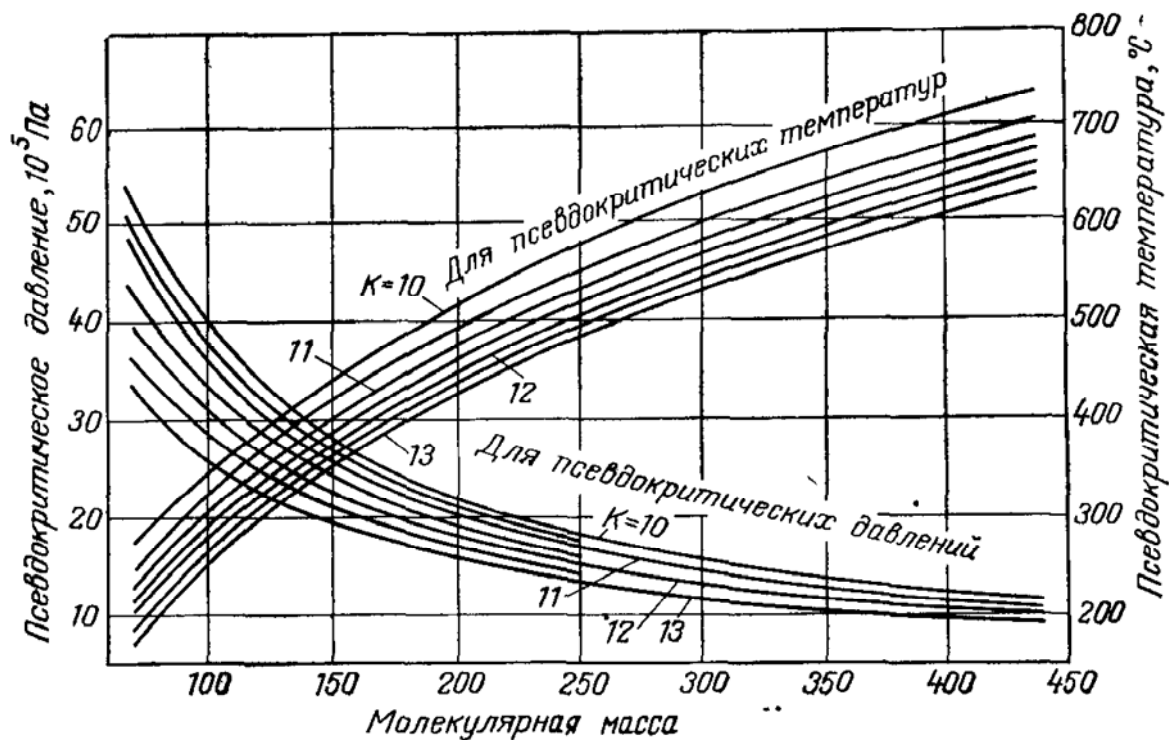


Рисунок 2.6 – График для определения псевдокритических температур и давлений нефтяных фракций с различным фактором К

### 2.3 Фугитивность

Для идеальной смеси значение константы фазового равновесия  $k$  равно отношению давления насыщенных паров данного компонента к давлению в системе и характеризует распределение данного компонента между паровой и жидкой фазами:

$$k = P / \Pi.$$

Для реальных систем давление насыщенных паров  $P$  и давление в системе  $\Pi$  заменяют фугитивностью жидкости  $f_{t,P}^j$  и фугитивностью паров  $f_{t,\Pi}^n$ . Уравнение имеет вид:

$$f_{t,P}^j x' = f_{t,\Pi}^n y',$$

а константа фазового равновесия равна:

$$k = f_{t,P}^j / f_{t,\Pi}^n.$$

Фугитивность имеет ту же размерность, что и давление. Отношение фугитивности к давлению насыщенных паров называется коэффициентом активности:

$$\gamma = f/P.$$

Коэффициент активности является функцией приведенных параметров. Значение фугитивности можно определить по графику, представленному на рисунке 2.7.

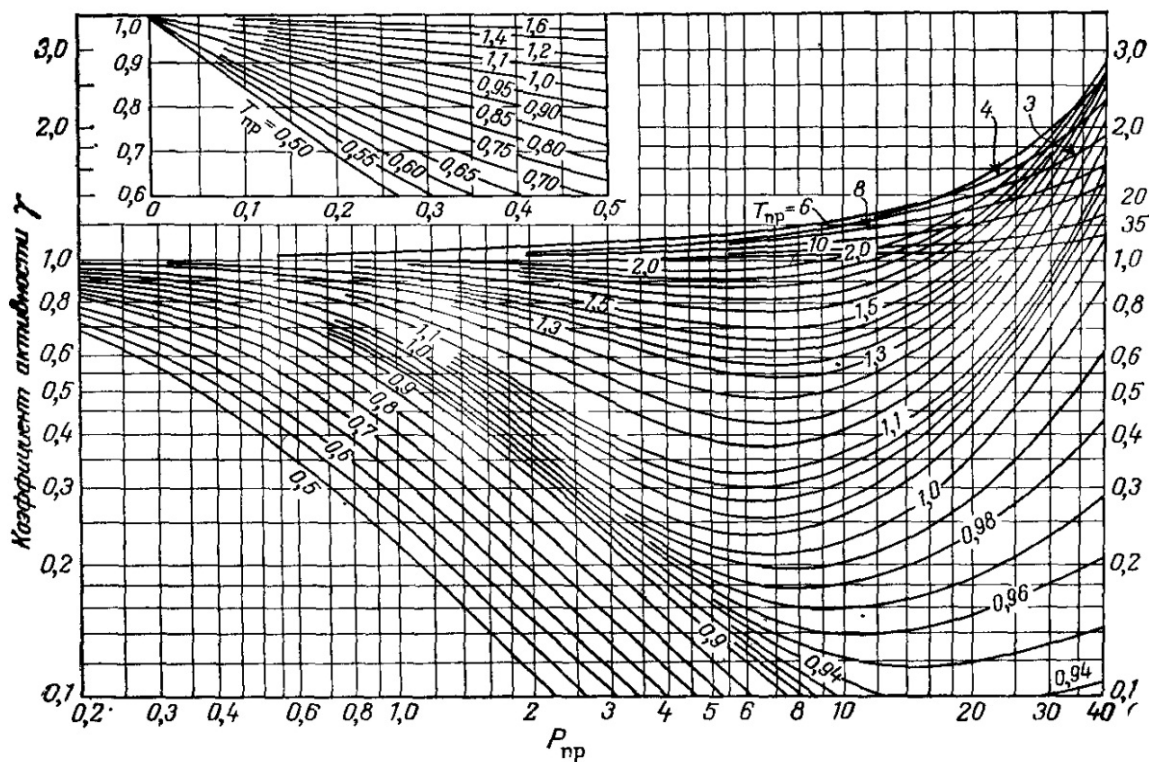


Рисунок 2.7 – График для определения коэффициента активности при известных приведенных температуре и давлении

По приведенной температуре  $T_{пр}$  и приведенному давлению  $P_{пр}$  находят коэффициент активности. Затем соответственно находят фугитивность жидкости или паров.

Для расчетов константы фазового равновесия, когда жидкий компонент находится не под давлением своих насыщенных паров, а под любым другим давлением, фугитивность жидкого компонента находят по следующей формуле:

$$2,31 \lg f_{t,П}^{\text{ж}} / f_{t,Р}^{\text{ж}} = V_{\text{ж}}(П-Р)/RT;$$

$$2,3 \lg f_{t,П}^{\text{ж}} / f_{t,Р}^{\text{ж}} = V_{\text{ж}}(П-Р)/RT.$$

#### 2.4 Расчет константы равновесия

Численное значение константы равновесия позволяет рассчитать теоретический выход продуктов. Поскольку большинство химических процессов протекает при определенной температуре (или в диапазоне температур), то использовать в расчетах значения термодинамических величин при стандартных условиях нельзя. В противном случае, различие теоретически полученных данных и практических значений будет слишком велико, что не позволит точно смоделировать процесс или им нельзя будет управлять. Расчет константы равновесия ведут через энергию Гиббса. При этом, найденная по энтальпии и энтропии, зависящим от температуры, энергия Гиббса равна:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0, \quad (2-4)$$

где  $\Delta_r G_T^0$  – энергия Гиббса реакции, протекающей при температуре  $T$ , Дж/моль;  $\Delta_r H_T^0$  – энтальпия реакции при температуре  $T$ , Дж/моль;  $\Delta_r S_T^0$  – энтропия реакции при температуре  $T$ , Дж/моль;  $T$  – температура протекания реакции, К.

Энтальпия и энтропия зависят от температуры, при чем эта зависимость сложна. Приняв упрощенно, что температурная зависимость теплоемкости описывается полиномиальным уравнением, получим уравнение для  $\Delta_r G_T^0$  [1]:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \cdot \left( \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \right), \quad (2-5)$$

где  $\Delta_r H_{298}^0$  и  $\Delta_r S_{298}^0$  – соответственно, энтальпия и энтропия при стандартных условиях;  $\Delta c_p$  – разница между теплоемкостями продуктов реакции и исходных реагентов (по закону Гесса) при изобарных условиях:

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2. \quad (2-6)$$

Или для индивидуального вещества:

$$c_p = a + bT + cT^2. \quad (2-7)$$

Наиболее точными являются значения  $c_p$ , собранные в справочных таблицах, но предложенное выше выражение для вычисления  $c_p$  проще использовать в расчетах.

Другое выражение для расчета:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p,$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

## 2.5 Метод структурных групп

В современной химической технологии точные значения энтальпии образования важны для решения вопроса о возможности самопроизвольного протекания той или иной химической реакции в заданных условиях и определения численных значений констант равновесия.

Для расчета равновесного состава и теплового баланса химических процессов необходимы значения термодинамических функций индивидуальных веществ, таких как теплоемкости, энтальпии, энтропии и фазовых переходов.

В справочной литературе приводятся таблицы стандартных термодинамических функций для некоторых веществ. Так как органических соединений слишком много, привести такие данные для всех соединений невозможно.

Помимо этого, химические процессы протекают в условиях, отличных от стандартных условий. В связи с этим необходимо учитывать реальные условия протекания данных химических процессов. Поэтому часто используют приближенные методы расчета термодинамических величин.

Наибольшее распространение для практических расчетов термодинамических функций получил метод структурных групп.

Поскольку коэффициенты a, b и c пока найдены не для всех веществ, их можно рассчитать с определенной погрешностью методом структурных групп.

Расчет проводят следующим образом.

Исходными данными служат термодинамические функции девяти основных веществ: метана, циклогексана, бензола, нафталина, метиламина, диметиламина, триметиламина, диметилового эфира и формамида, которые лежат в основе соответствующих гомологических рядов, и термодинамических поправок на удлинение углеродной цепи путем замещения атома водорода метильной группой, на замещение простых связей сложными и на замещение метильных групп функциональными группами.

1. Выбирают основное вещество, из которого минимальным числом замещений можно получить структурную формулу рассматриваемого соединения (практическую возможность того или иного замещения не при-



нимают во внимание). По таблице 2.1 (или по справочным данным) определяют для основного вещества  $\Delta_f H_{298}^0$ ,  $\Delta_f S_{298}^0$  и коэффициенты  $a$ ,  $b$  и  $c$ . При этом если часть данных уже известна, их вычисление не проводят. Дальнейшие вычисления и преобразования осуществляются одинаково для энтальпии, энтропии и коэффициентов.

2. Последовательным введением в основное вещество групп  $-CH_3$  строят углеродный скелет искомого соединения, учитывая, что введение галогенов, спиртовых, кислотных и других функциональных групп возможно только взамен одной или нескольких групп  $-CH_3$ . Рекомендуется сначала строить наиболее длинные боковые цепи. На каждую введенную группу  $-CH_3$  вносят поправки в основную величину (например, в  $\Delta_f H_{298}^0$ ). Если одно и то же соединение может быть получено различными замещениями (например, введением боковых групп  $-CH_3$  по часовой или против часовой стрелки), то берут средний результат.

3. При введении поправок на группы  $-CH_3$  различают первичные и вторичные замещения атомов водорода группами  $-CH_3$ .

Под первичным замещением подразумевают введение одной группы  $-CH_3$  вместо атома водорода у данного атома углерода основного вещества. Так, например, в  $CH_4$ ,  $CH_3NH_2$  и  $HCONH_2$  можно сделать только по одному первичному замещению; в  $(CH_3)_2NH$  – два; в  $(CH_3)_3N$  – три. Каждое первичное замещение в диметилаmine и триметилаmine является равноценным. Первичные замещения атома водорода группами  $-CH_3$  в циклогексане, бензоле и нафталине неравноценны. Каждому из них приписана определенная поправка (по таблице 2.2). Для диметилового эфира поправка на первичное замещение атома водорода группой  $-CH_3$  не предусмотрена. Введение даже одной группы  $-CH_3$  в диметиловый эфир считается вторичным замещением (таблица 2.4).

Введение второй или последующих групп  $-CH_3$  вместо атома водорода у одного и того же атома углерода называют вторичным замещением. Для определения соответствующих поправок необходимо знать так называемые « типовые числа » того атома углерода, у которого производят замещение ( атом А ) и соседнего с ним атома углерода ( атома В ). Если таких соседних атомов углерода у атома А несколько, то поправки берут для максимального типового числа. Типовое число определяют, руководствуясь числом и видом связей данного атома углерода с другими атомами углерода (таблица 2.3).

В случае простых и сложных эфиров типовое число атома В принимают равным нулю.

4. После построения углеродного скелета соединения замещают простые связи сложными и вводят соответствующие поправки (таблица 2.5). Для введения поправок также следует знать типовые числа атомов, между которыми заменяют связь.

5. Замещают одну или несколько групп  $-CH_3$  другими группами и вводят соответствующие поправки (таблица 2.6).

Таблица 2.1

Термодинамические свойства основных веществ [2]

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/ моль	$\Delta_f S_{298}^0$ , Дж/ моль · К	Коэффициенты уравнения $c_p - f(T)$		
			$a$ , Дж/ моль · К	$b \cdot 10^3$ , Дж/ моль · К <sup>2</sup>	$c \cdot 10^6$ , Дж/ моль · К <sup>3</sup>
$CH_4$ (г.) метан	-74,85	186,27	14,32	74,66	-17,43
$C_6H_{12}$ (г.) циклогексан	-123,14	298,24	-51,71	598,77	-230,00
$C_6H_6$ (г.) бензол	82,93	269,20	-21,09	400,12	-169,87
$C_{10}H_8$ (г.) нафталин	150,96	335,64	-26,48	609,48	-255,01
$CH_5N$ (г.) метиламин	-23,01	242,59	14,70	132,60	-41,08
$C_2H_7N$ (г.) диметиламин	-18,83	272,96	4,54	242,10	-86,84
$C_3H_9N$ (г.) триметиламин	-23,85	288,78	1,60	341,00	-129,30
$C_2H_6O$ (г.) диметиловый эфир	-184,05	267,06	16,18	183,90	-58,70
$CH_3NO$ (г.) формамид	-207,25	249,10	27,30	105,40	-31,30

Таблица 2.2

Поправки на первичное замещение атома водорода группами  $-CH_3$  [1]

Основная группа	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/ моль	$\Delta_f S_{298}^0$ , Дж/ моль · К	Коэффициенты уравнения $c_p - f(T)$		
			$a$ , Дж/ моль · К	$b \cdot 10^3$ , Дж/ моль · К <sup>2</sup>	$c \cdot 10^6$ , Дж/ моль · К <sup>3</sup>
Метан	-10,47	43,33	-8,37	97,10	-38,20
Циклогексан					
увеличение кольца	-45,93	5,36	-10,51	127,20	-49,40
первое замещение	-31,65	45,13	8,92	78,10	-23,90
Бензол					
первое замещение	-32,95	50,58	3,27	69,80	-22,70
второе замещение					
1,2-положение	-31,02	33,03	17,88	40,70	-7,80
1,3-положение	-32,78	37,97	3,22	73,10	-25,90
1,4-положение	-32,07	32,70	7,37	56,30	-14,30
Нафталин (первое замещение)	-18,84	50,24	1,51	72,10	-24,60
Метиламин	-23,86	-	-0,42	73,40	-22,40
Диметиламин	-26,38	-	-0,42	73,40	-22,40
Триметиламин	-17,17	-	-0,42	73,40	-22,40
Формамид	-37,68	-	25,58	-7,30	19,90



Таблица 2.3

Типовые числа атомов углерода [3]

Группа	$-CH_3$	$-CH_2-$	$\begin{array}{c}   \\ -CH \\   \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ -C- \\   \end{array}$	C в бензольном или нафталиновом кольце
Типовое число	1	2	3	4	5

Таблица 2.4

Поправки на вторичное замещение водорода группами  $-CH_3$  [1]

Типовые числа		$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж моль	$\Delta_f S_{298}^0$ , Дж моль · К	Коэффициенты уравнения $c_p - f(T)$		
(A)	(B)			$a$ , Дж моль · К	$b \cdot 10^3$ , Дж моль · К <sup>2</sup>	$c \cdot 10^6$ , Дж моль · К <sup>3</sup>
1	1	-19,89	42,29	2,05	92,30	-37,50
1	2	-20,60	38,43	4,56	74,50	-27,10
1	3	-18,51	40,70	4,19	83,20	-33,60
1	4	-20,93	46,05	5,82	71,70	-24,60
1	5	-19,59	45,05	4,56	78,30	-30,00
2	1	-26,42	23,32	-1,26	91,00	-36,70
2	2	-26,50	29,93	-2,68	97,90	-41,70
2	3	-21,98	27,34	3,35	80,70	-32,20
2	4	-16,04	31,23	10,55	67,40	-24,60
2	5	-25,87	28,14	1,55	80,60	-32,30
3	1	-34,42	11,76	-1,17	101,40	-43,90
3	2	-29,31	16,20	-3,89	103,50	-37,50
3	3	-21,73	16,71	-13,70	129,60	-58,90
3	4	-20,68	7,87	-0,59	115,40	-43,00
3	5	-38,52	5,44	1,76	67,80	-19,60
Замена водорода в сложных или простых эфирах		-29,30	58,60	-0,04	73,60	-22,30
Замена водорода в кислоте с образованием сложного эфира		39,80	69,90	1,84	69,60	-20,70

Таблица 2.5

Поправки на замещение простых связей сложными [1]

Тип связи между атомами А и В	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж моль	$\Delta_f S_{298}^0$ , Дж моль · К	Коэффициенты уравнения $c_p - f(T)$		
			$a$ , Дж моль · К	$b \cdot 10^3$ , Дж моль · К <sup>2</sup>	$c \cdot 10^6$ , Дж моль · К <sup>3</sup>
1 = 1	137,66	-10,05	0,88	-34,70	5,70
1 = 2	125,60	-0,88	4,69	-47,70	13,90
1 = 3	118,19	-0,46	9,13	-65,40	26,90
2 = 2 (цис-)	118,86	-4,98	-14,95	0,60	4,50
2 = 2 (транс-)	114,72	-9,04	5,32	-53,50	16,20
2 = 3	111,87	-1,17	-8,46	-43,60	16,00
3 = 3	107,60	-2,76	-1,72	-63,40	26,80

Окончание таблицы 2.5

Тип связи между атомами А и В	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж моль	$\Delta_f S_{298}^0$ , Дж моль · К	Коэффициенты уравнения $c_p - f(T)$		
			$a$ , Дж моль · К	$b \cdot 10^3$ , Дж моль · К <sup>2</sup>	$c \cdot 10^6$ , Дж моль · К <sup>3</sup>
			19,76	-102,00	26,30
2 $\equiv$ 2	274,24	-16,62	4,19	-107,60	-39,80
1 $\equiv$ 2	291,07	-17,54	13,23	-110,40	36,90
Дополнительные поправки для вводимых двойных связей					
сопряженных	55,10	-15,66	9,38	4,90	-1,00
чередующихся	-17,92	-21,44	-3,94	16,20	-14,60
смежных с ароматическим кольцом	-8,37	-11,10	4,23	-13,60	5,50

Таблица 2.6

Поправки на групп, замещающие группы  $-CH_3$  [1]

Замещающая группа	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж моль	$\Delta_f S_{298}^0$ , Дж моль · К	Коэффициенты уравнения $c_p - f(T)$		
			$a$ , Дж моль · К	$b \cdot 10^3$ , Дж моль · К <sup>2</sup>	$c \cdot 10^6$ , Дж моль · К <sup>3</sup>
$-OH$ (алифатические и ароматические в положениях 3 и 4)	-136,91	10,89	13,27	-62,20	23,40
$-OH$ (ароматические в положении 2)	-199,71	-	-	-	-
$-NO_2$	5,02	8,37	26,38	-81,80	44,50
$-CN$	163,28	16,74	15,24	-58,30	19,00
$-Cl$					
для первого атома $Cl$ у атома $C$	0	0	9,17	-78,90	26,20
для каждого последующего атома $Cl$	18,84	-	-	-	-
$-F$	-146,54	-4,19	9,38	-98,90	49,40
$=O$ (альдегид)	-54,01	-51,50	15,11	-233,30	95,10
$=O$ (кетон)	-55,27	-10,05	21,02	-276,70	126,50
$-COOH$	-364,25	64,48	35,59	-63,10	33,20
$-SH$	66,15	21,77	17,04	-104,50	51,80
$-C_6H_5$	135,23	90,85	-3,31	224,50	-80,40
$-NH_2$	51,50	-20,10	5,28	-30,60	9,30

К вычисленным поправкам при расчете энтропии метилгалогенидов прибавляется единица.

## 2.6 Примеры решения задач

**Пример 1.** Произвести расчет энтальпии и энтропии амилового спирта

Решение:

Амиловый спирт имеет формулу  $C_5H_{11}OH$ . Это предельный спирт, имеющий неразветвленный углеродный скелет.

В качестве исходного вещества, относительно которого производится расчет энтальпии спирта, примем метан. Его свойства известны (см. таблицу 2.1). Значение энтальпии для метана переносим в таблицу 2.7 первой строчкой. Сначала выполняется первичное замещение атома водорода в метане. На это действие вводится поправка, равная  $-10,47 \text{ кДж/моль}$  (таблица 2.2) – ее заносим в таблицу 2.7 второй строкой.

После первичного замещения одного атома водорода в молекуле метана выполнить второе такое же первичное замещение нельзя. Для дальнейшего удлинения углеродной цепи атом водорода в молекуле  $CH_3 - CH_3$  заменяем на группу  $-CH_3$ , используя вторичное замещение. Поскольку молекула абсолютно симметрична, не имеет разницы от какого атома углерода вести отсчет типовых чисел А и В. Примем за А правый атом углерода (рисунок 2.7). По данным таблицы 2.3 определяем, что  $A=1$ . Аналогично, обозначив левый атом углерода за В (рисунок 2.8), найдем, что  $B=1$ . Следовательно, нужно ввести поправку, соответствующую первой строке в таблице 2.4. Эти данные переносим в таблицу 2.7. После этого преобразования была получена молекула с формулой  $CH_3 - CH_2 - CH_3$

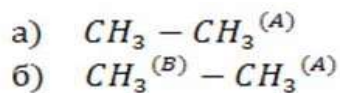


Рисунок 2.8 – Пояснения ко вторичному замещению

Следующим действием, используя вторичное замещение получим поправку, соответствующую второй строке в таблице 2.4. Поскольку углеродный скелет линейен, то дальнейшее построение продолжаем по порядку добавляя группы  $-CH_3$  в молекулы пока не будет получен углеводород  $C_6$ . Схема построений представлена на рисунке 2.9.

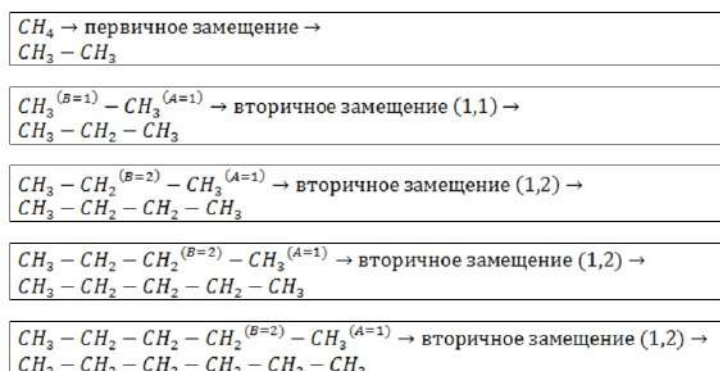


Рисунок 2.9 – Схема построений от метана до  $C_6$

Следующим действием должно быть введение поправок на образование кратных связей. Однако, поскольку в заданной молекуле спирта кратных связей нет, то и дополнительные вычисления (построение) проводить не нужно.

В последнюю очередь вводится функциональная группа в полученную молекулу  $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$  с образованием спирта. Поскольку молекула симметрична, не имеет разницы с какой стороны молекулы заменять группу  $-CH_3$  на  $-OH$ . Заменяем метильную группу справа. Получим в итоге:  $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$ . Все поправки на замещение атомов водорода на метильные группы и введение группы  $-OH$  сведены в таблицу 2.7. Они суммируются. Итог будет являться значением энтальпии образования амилового спирта.

Таблица 2.7

Сводная таблица расчета энтальпии образования амилового спирта

Структура молекулы после преобразования	Тип замещения	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль
$CH_4$	Исходное вещество	-74,85
$CH_3 - CH_3$	Первичное замещение	-10,47
$CH_3 - CH_2 - CH_3$	Вторичное замещение (1,1)	-19,89
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	Вторичное замещение (1,2)	-20,60
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	Вторичное замещение (1,2)	-20,60
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	Вторичное замещение (1,2)	-20,60
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$	Замещение $-CH_3$ на $-OH$ группу	-136,91
Итого:	-	-303,92

Можно заметить, что вторичные замещения имеют одинаковые значения в трех строках. Поскольку порой углеродный скелет молекулы может достигать большой длины, а его построение выполняться рядом монотонных приращений на группу  $-CH_3$ , рекомендуется такие вычисления сокращать, указывая количество таких замещений (в данном случае – 3).

Определим относительную погрешность нахождения  $\Delta_f H_{298}^0$ . Из справочной литературы  $\Delta_f H_{298(спр)}^0 = 302,38$  кДж/моль [3, с. 98], тогда:

$$\Delta_o = \frac{-303,92 - (-302,38)}{-302,38} \cdot 100 = 0,51\%.$$

Величина относительной погрешности равна 0,51%. Следовательно, метод структурных групп хорошо описывает энтальпию образования вещества.

Пример 2. Расчет теплоемкости изопрена при 350 К

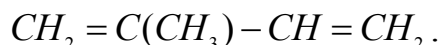
Решение:

Для расчета теплоемкости изопрена  $c_p^0$  при заданной температуре пользуются формулой:

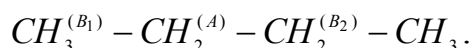
$$c_p^0 = a + bT + cT^2.$$

Коэффициенты данного уравнения будут определены методом структурных групп.

Изопрен имеет следующую структуру:



В качестве исходного вещества примем метан (таблица 2.1). Основной углеродный скелет длиной в 4 атома углерода строится по аналогии с предыдущим примером. Вторичное замещение у второго атома углерода также проводится с определением типовых чисел А и В. Как было отмечено ранее, если у атома А несколько соседних атомов В, то вводят поправку на атом В, значение которого больше. Ниже представлена молекула  $C_4$  с отмеченными атомами В и атомом А:



Поскольку у второго атома 2 связи, то  $A=2$ . Аналогично,  $B_1=1$  и значение  $B_2=2$ . Как видно,  $B_2 > B_1$ , значит поправка на вторичное замещение вводится по  $A=2$  и  $B=2$ .

Введение поправок на двойные связи осуществляется с определением чисел А и В. При этом они выбираются так, чтобы соблюдалось условие  $B \geq A$ . Схема введения кратной связи приведена на рисунке 2.10.

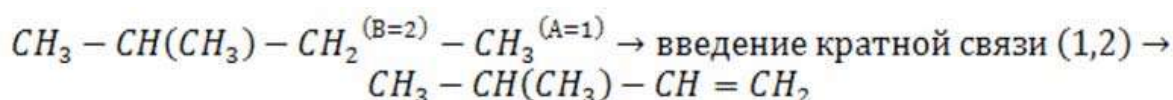


Рисунок 2.10 – Введение первой кратной связи

После того, как двойные связи были введены, прибавляется поправка на чередующиеся связи – между парой двойных есть одна одинарная. Все построения представлены на рисунке 2.11, а поправки сведены в таблицу 2.8.

Таблица 2.8

Сводная таблица расчета коэффициентов а, b и с для изопрена

Структура молекулы после преобразования	Тип замещения	$a,$ Дж	$b \cdot 10^3,$ Дж	$c \cdot 10^6,$ Дж
		моль · К	моль · К <sup>2</sup>	моль · К
$CH_4$	Исходное вещество	14,32	74,66	-17,43
$CH_3 - CH_3$	Первичное замещение	-8,37	97,10	-38,20
$CH_3 - CH_2 - CH_3$	Вторичное замещение (1,1)	2,05	92,30	-37,50

Окончание таблицы 2.8

Структура молекулы после преобразования	Тип замещения	$a$ , Дж	$b \cdot 10^3$ , Дж	$c \cdot 10^6$ , Дж
		моль · К	моль · К <sup>2</sup>	моль · К
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	Вторичное замещение (1,2)	4,56	74,50	-27,10
$CH_3 - CH(CH_3) - CH_2 - CH_3$	Вторичное замещение (2,2)	-2,68	97,90	-41,70
$CH_3 - CH(CH_3) - CH = CH_2$	Введение кратной связи (1,2)	4,69	-47,70	13,90
$CH_2 = C(CH_3) - CH = CH_2$	Введение кратной связи (1,3)	9,13	-65,40	26,90
Дополнительная поправка	Чередующиеся связи	-3,94	16,20	-14,60
Итого:	-	19,76	339,56	-135,73

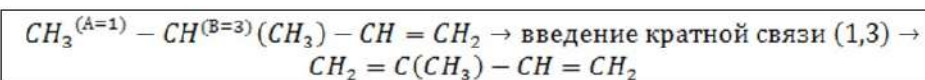
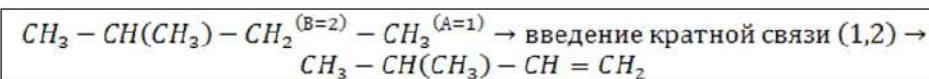
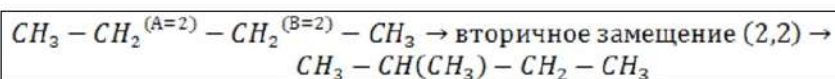
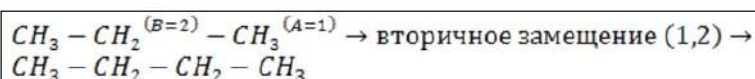
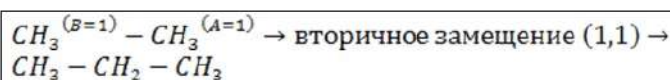
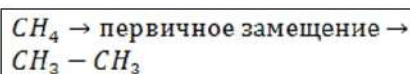


Рисунок 2.11 – Схема построений от метана до изопрена

Значение теплоемкости вещества при 350 К:

$$c_p^{350} = 19,76 + 339 \cdot 10^{-3} \cdot 350 - 135,73 \cdot 10^{-6} \cdot 350^2 = 121,98 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Дополнительно приняв к расчету коэффициенты [2, с. 84], получим:

$$c_p^{350} = 14,23 + 245,6 \cdot 10^{-3} \cdot 350 - 138,49 \cdot 10^{-6} \cdot 350^2 = 118,23 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Относительная погрешность вычислений:

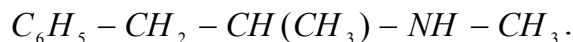
$$\Delta_o = \frac{121,98 - 118,23}{118,23} \cdot 100 = 3,18\%.$$

Величина погрешности допустима для технических расчетов.

Пример 3. Расчет энтальпии образования N-метил-α-фенилэтиламин.

Решение:

Данное вещество имеет следующую формулу:



Начинать построение с бензола нельзя, поскольку при увеличении углеродного скелета нужно будет пройти через атом азота. Замещение атомов водорода у азота методом структурных групп проводить нельзя. Поэтому построение можно начать с диметиламина. Построения углеродного скелета осуществляются в той же последовательности, что и в предыдущих примерах. Затем производят замену концевой  $-CH_3$  группы на фенильную. Схема построений приведена ниже. Все поправки сведены в таблицу 2.9.

Величина энтальпии образования равна  $\Delta_f H_{298}^0 = 45,92$  кДж/моль.

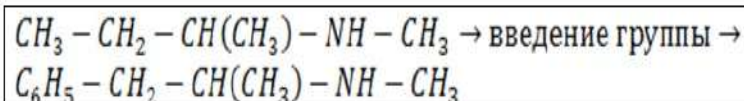
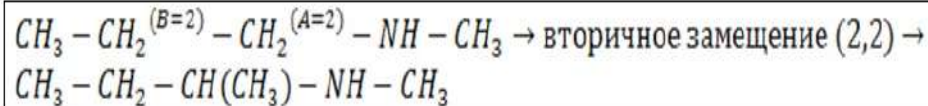
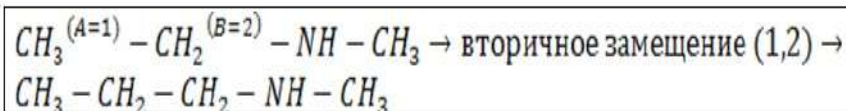
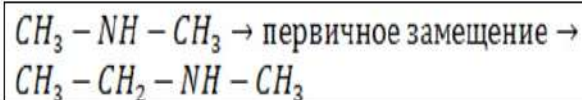


Рисунок 2.12 – Схема построений от диметиламина до целевого вещества

Таблица 2.9

Сводная таблица расчета энтальпии образования вещества

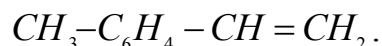
Структура молекулы после преобразования	Тип замещения	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/ моль
$CH_3 - NH - CH_3$	Исходное вещество	-18,83
$CH_3 - CH_2 - NH - CH_3$	Первичное замещение	-26,38
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - NH - CH_3$	Вторичное замещение (1,2)	-20,60
$CH_3 - CH_2 - CH(CH_3) - NH - CH_3$	Вторичное замещение (2,2)	-26,50
$C_6H_5 - CH_2 - CH(CH_3) - NH - CH_3$	Введение фенильной группы	135,23
Итого:	-	45,92



Пример 4. Расчет энтропии 3-метилэтиленбензола.

Решение:

Данное вещество имеет следующую формулу:



В качестве исходного вещества принимаем бензол. Сначала проводим первичные замещение атомов водорода на группы  $-CH_3$ . При этом второе первичное замещение осуществляется в положение 3 по отношению первому (рисунок 2.13).

Углеродная цепь достраивается и вводится кратная связь. Поскольку эта связь находится рядом с кольцом, вводится дополнительная поправка (таблица 2.10).

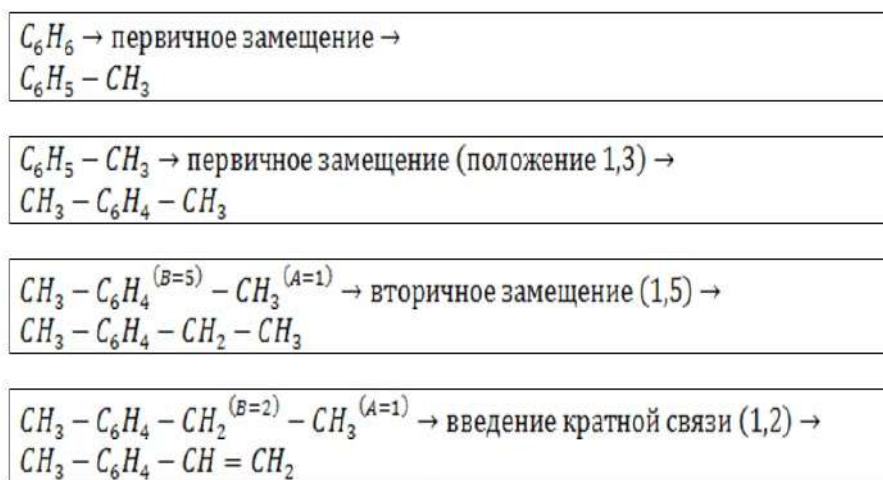


Рисунок 2.13 – Схема построений от бензола до целевого вещества

Таблица 2.10

Сводная таблица расчета энтропии 3-метилэтиленбензола

Структура молекулы после преобразования	Тип замещения	$\Delta_f S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)
$C_6H_6$	Исходное вещество	269,20
$C_6H_5-CH_3$	Первое первичное замещение	50,58
$CH_3-C_6H_4-CH_3$	Второе первичное замещение (положение 1,3)	37,97
$CH_3-C_6H_4-CH_2-CH_3$	Вторичное замещение (1,5)	45,05
$CH_3-C_6H_4-CH_2=CH_2$	Введение кратной связи (1,2)	-0,88
Дополнительная поправка	Смежная с бензольным кольцом кратная связь	-11,10
Итого:	-	390,82

Величина энтропии равна  $\Delta_f S_{298}^0 = 390,82$  Дж/(моль·К).

Пример 5.

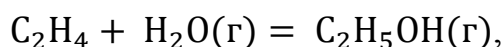
Найти теплоту гидрирования этилена при  $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , если при указанной температуре теплоты образования этилена и этана равны соответственно 11,124 и - 22,408 ккал/моль.

Решение:

В соответствии с первым следствием закона Гесса

$$\Delta H = (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{C}_2\text{H}_6} - [(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{C}_2\text{H}_4} + (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{H}_2}] = \\ = (-22,408) - (11,124 + 0) = -33,532 \text{ ккал/моль.}$$

Пример 6. Вычислить теплоту реакции:



если  $\varepsilon_{\text{C-H}} = 85,6$ ;  $\varepsilon_{\text{C=C}} = 102,2$ ;  $\varepsilon_{\text{O-H}} = 110$ ;  $\varepsilon_{\text{C-C}} = 62,8$ ;  $\varepsilon_{\text{C-O}} = 75$ .

Результат сопоставить с найденным значением по теплоте образования, если  $(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{C}_2\text{H}_4} = 12,56$ ,  $(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} = -57,801$  и  $(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\text{г}} = -56,51$

Решение:

В соответствии с уравнением  $\Delta H = \sum (n_i \varepsilon_i)_{\text{исх}} + \sum s_i (Q_{\text{субл}})_i - \sum (n_i \varepsilon_i)_{\text{прод}}$ :

$$\Delta H = (4\varepsilon_{\text{C-H}} + \varepsilon_{\text{C=C}} + 2\varepsilon_{\text{O-H}}) - (5\varepsilon_{\text{C-H}} + \varepsilon_{\text{C=C}} + \varepsilon_{\text{C-O}} + \varepsilon_{\text{O-H}}) = \\ = (4 \cdot 85,6 + 101,2 + 2 \cdot 110) - (5 \cdot 85,6 + 62,8 + 75 + 110) = -12,2 \text{ ккал/моль}$$

В соответствии с законом Гесса, теплота реакции может быть найдена по теплоте образования:

$$\Delta H = -56,51 - [12,56 + (-57,801)] = -11,27 \text{ ккал/моль}$$

Пример 7.

Для реакции  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  рассчитать  $K_p$  при  $T=1000\text{ К}$ .

Решение:

По справочным данным известно:

$$\begin{array}{ll} \text{Для } \text{C}_2\text{H}_4: & \Delta H_{f,298}^{\circ} = 52,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; & \Delta S_{f,298}^{\circ} = 219,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \\ \text{C}_2\text{H}_6: & \Delta H_{f,298}^{\circ} = -84,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; & \Delta S_{f,298}^{\circ} = 229,5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \\ \text{H}_2: & \Delta H_{f,298}^{\circ} = 0; & \Delta S_{f,298}^{\circ} = 130,52 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \end{array}$$

Находим значения  $\Delta H_r$ ,  $\Delta S_r$ ,  $\Delta G_r$ :

$$\Delta H_r = -84,7 - 52,5 = -137,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \text{ или } -137200 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}};$$

$$\Delta S_r = 229,5 - (219,3 + 130,52) = -120,32 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$\Delta G_r = -137200 - (1000 * (-120,32)) = -16880 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Так как  $\Delta G_r < 0$ , то данная реакция термодинамически осуществима. Найдем константу равновесия  $K_p$ :

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_r}{RT} = \frac{16880}{8,314 * 1000} = 2,03,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ .

$$K_p = e^{2,03} = 7,61$$

## 2.7. Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Определить возможно ли протекание данной реакции термодинамически и рассчитать  $\ln K_p$  при 30 °С.

	A	+	2Д	→	В	+	2С
$\Delta H_f$ , ккал/мол	- 31,6		- 81,2		- 87,2		- 57,8
$\Delta S_f$ , ккал/(моль *К)	73,5		95,8		102,1		45,1

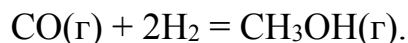
Задача 2. Для реакции  $N_2(g) + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3(g)$

известно  $\Delta H_f$  кДж/моль 0 0 -46,1

$K_p(298K) = 6,0 * 10^5$ .

Оценить значение константы равновесия при 500 К.

Задача 3. Рассчитать константу равновесия для реакции при 500 К:



$\Delta G_f$  для  $CO(g)$  и  $CH_3OH(g)$  равны -155,41 кДж/моль и -134,20 кДж/моль соответственно;  $\Delta G_f(H_2) = 0$ .

Задача 4. Определить термодинамическую вероятность протекания процесса:  $A + B \leftrightarrow 4C + D$  при температуре 400К, если парциальные давления компонентов в газовой фазе равны:  $P_A = 0,05$  МПа,  $P_B = 0,02$  МПа,  $P_C = 0,02$  МПа,  $P_D = 0,0632$  МПа.

Задача 5. Определить термодинамическую вероятность протекания процесса:

$2A + B \leftrightarrow C + D$  при температуре 300 К, если:

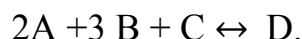
$$\Delta H_{f,A}^{\circ} = -101,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad \Delta S_{f,A}^{\circ} = 90 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$\Delta H_{f,B}^{\circ} = -55,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad \Delta S_{f,B}^{\circ} = 65 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$\Delta H_{f,C}^{\circ} = -120,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad \Delta S_{f,C}^{\circ} = 64 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$\Delta H_{f,D}^{\circ} = -70 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad \Delta S_{f,D}^{\circ} = 30 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Задача 6. Процесс проводят в газовой фазе:



Определить температуру, при которой возможен данный процесс. Оценить термодинамическую вероятность процесса.

$$P_A = 0,8 \text{ МПа} \quad \Delta H_{f,A}^{\circ} = -15,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad \Delta S_{f,A}^{\circ} = 120 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$P_B = 0,7 \text{ МПа} \quad \Delta H_{f,B}^{\circ} = -34,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad \Delta S_{f,B}^{\circ} = 124 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$P_C = 0,15 \text{ МПа} \quad \Delta H_{f,C}^{\circ} = -219,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad \Delta S_{f,C}^{\circ} = 87 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$P_D = 0,033 \text{ МПа} \quad \Delta H_{f,D}^{\circ} = -543,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad \Delta S_{f,D}^{\circ} = 32 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Задача 7. Для реакции  $A + B + 3C \leftrightarrow 3D$  определить температуру, при которой возможно протекание данной реакции. Оценить термодинамическую вероятность протекания реакции.

$$P_A = 0,1 \text{ МПа} \quad \Delta H_{f,A}^{\circ} = -23,6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad \Delta S_{f,A}^{\circ} = 0,034 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$P_B = 0,06 \text{ МПа} \quad \Delta H_{f,B}^{\circ} = -45,87 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad \Delta S_{f,B}^{\circ} = 0,065 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

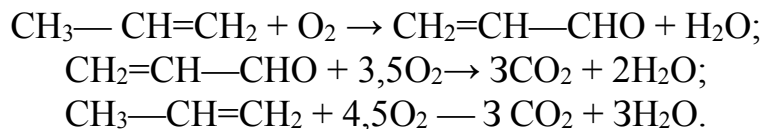
$$P_C = 0,2 \text{ МПа} \quad \Delta H_{f,C}^{\circ} = -34,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad \Delta S_{f,C}^{\circ} = 0,067 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$P_D = 0,04 \text{ МПа} \quad \Delta H_{f,D}^{\circ} = -345,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad \Delta S_{f,D}^{\circ} = 0,154 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Задача 8. Найти теплоту гидрирования пропилена при  $T=300^{\circ}\text{C}$ , если при указанной температуре теплоты образования пропилена и пропана равны соответственно 4,852 и - 24,814 ккал/моль.

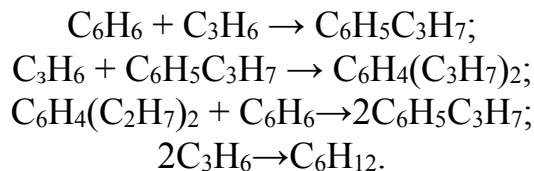
Задача 9. Определить теплоту гидрирования бутен-1 при  $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$  в кДж/моль, используя справочные данные.

Задача 10. При гетерогенно-каталитическом окислении пропилена в акролеин при 700 К протекают реакции:



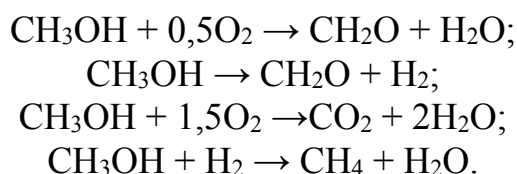
Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток пропилена равен 150 кмоль/ч, начальное молярное соотношение  $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 1 : 2$ , степень конверсии пропилена 0,6, селективность образования акролеина 0,8. Определить энтальпию процесса.

Задача 11. При алкилировании бензола пропиленом при 500 К протекают следующие реакции:



Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток пропилена равен 100 кмоль/ч, начальное молярное соотношение  $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{C}_6\text{H}_6 = 1 : 10$ , выходы изопропилбензола и димера пропилена составляют соответственно 0,95 и 0,02 при степени конверсии пропилена 100 %. Определить энтальпию процесса.

Задача 12. При окислительном дегидрировании метанола при температуре 800 К и атмосферном давлении протекают следующие реакции:



Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток метанола 30 кмоль/ч, начальное молярное соотношение  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{O}_2 = 3 : 1,1$ , селективность образования формальдегида 0,8 при степени конверсии метанола 0,9, выход водорода и диоксида углерода составляют соответственно 0,21 и 0,08. Определить энтальпию процесса.

Задача 13. Рассчитать стандартные термодинамические функции стирола методом структурных групп, исходя из пропана.

Задача 14. Рассчитать стандартные термодинамические функции стирола методом структурных групп, исходя из толуола.

Задача 15. Рассчитать стандартные термодинамические функции стирола методом структурных групп, исходя из этилбензола.

Задача 16. Рассчитать стандартные термодинамические функции 2,2,5-триметилгептана методом структурных групп.

Задача 17. Рассчитать стандартные термодинамические функции 2-этилнафталина методом структурных групп.

Задача 18. Рассчитать стандартные термодинамические функции ди-втор-бутилового эфира методом структурных групп.

Задача 19. Рассчитать теплоемкости 2-нитробутана при 400 К и 650 К методом структурных групп.

Задача 20. Рассчитать теплоемкости гексахлорбензола при 650 К и 800 К методом структурных групп.

## *2.8 Контрольные вопросы*

1. Какое состояние вещества является стандартным?
2. Стандартные термодинамические функции.
3. Критические состояния вещества, методы расчета критических температуры и давления.
4. Вычисление функций отклонения от идеального состояния. Что характеризует коэффициент сжимаемости?
5. Термодинамическая вероятность протекания химического процесса, температура инверсии.
6. Методы расчета стандартной энергии Гиббса.
7. Какова зависимость изменения энергии Гиббса от температуры?
8. В чем заключается метод Шварцмана-Темкина?
9. Методы расчета энтальпии химической реакции.
10. В чем заключается метод структурных групп?
11. Какова зависимость энтальпии реакции от температуры?
12. Что такое фугитивность системы? Чему равен коэффициент активности?

### 3 ОСНОВЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### 3.1 Скорость превращения веществ, скорость реакции и кинетические уравнения

Химическая кинетика - раздел химии, изучающий химическую реакцию как процесс, протекающий во времени, механизм этого процесса, его зависимость от условий его проведения. Кинетика устанавливает временные закономерности протекания химических реакций, выявляет факторы, влияющие на скорость и направление химических реакций. Изучение механизма сложных химических процессов означает выяснение того, из каких элементарных стадий он состоит и каким образом элементарные стадии связаны друг с другом, какие из них образуются промежуточные продукты (интермедиаты).

Химическая кинетика занимается построением математических моделей сложных химических процессов, анализом этих моделей. Важной задачей кинетики является изучение элементарных реакций с участием активных частиц: свободных атомов и радикалов, ионов, возбужденных молекул и др. Используя результаты кинетических исследований и результаты изучения строения молекул, химическая кинетика устанавливает связь между строением молекул, участвующих в реакции и их реакционной способностью.

Кинетический метод является универсальным для количественного изучения химических реакций. Кинетический метод используется в двух направлениях:

Теоретическом – для выяснения механизмов реакции и реакционной способности реагентов.

Практическом – для расчетов химических реакторов и оптимизации химических процессов.

**Периодические процессы.** Скорость превращения любого вещества для гомогенных реакций определяется уравнением:

$$r_i = \frac{dn_i}{Vdt}; \quad (3-1)$$

где  $n_i$  – количество вещества (моль; кмоль);  $t$  – время (с; мин; ч);  $V$  – объем (мл; л; м<sup>3</sup>);  $\left[ r_i \right] = \frac{\text{моль(кмоль)}}{\text{л(м}^3\text{)} \cdot \text{Время}}$ .

При постоянстве реакционного объема объем можно ввести под знак дифференциала. Тогда получим концентрационное выражение скорости превращения вещества  $i$ :

$$r_i = \frac{dC_i}{dt}. \quad (3-2)$$



Для гетерогенных реакций скорость превращения вещества обычно относят к единице массы катализатора:

$$r_i = \frac{dn_i}{m_k dt}, \quad \left[ r_i \right] = \frac{\text{моль(кмоль)}}{\text{г(кг)·время}}, \quad (3-3)$$

где  $m_k$  – масса катализатора.

**Непрерывные процессы.** Для непрерывных процессов в стационарных условиях скорость превращения веществ определяется, как производная их мольных потоков по реакционному объему для гомогенных реакций или по массе катализатора для гетерогенно – каталитических реакций:

$$r_i = \frac{dF_i}{dV}; \quad (3-4)$$

$$r_i = \frac{dF_i}{dm_k}. \quad (3-5)$$

Поскольку  $F_i$  измеряют в молях (кмоль)/время, то размерность этих скоростей совпадет с размерностью  $r_i$  в уравнениях (3-2) и (3-3).

Для любой реакции справедливо соотношение (1-1), которое можно записать в дифференциальной форме:

$$\frac{dn_A}{v_A} = \frac{dn_B}{v_B} = \frac{dn_i}{v_i} = dn;$$

$$\frac{dF_A}{v_A} = \frac{dF_B}{v_B} = \frac{dF_i}{v_i} = dF.$$

Разделим эти равенства на значение  $Vdt$ ,  $dt$ ,  $dV$ , или  $dm_k$ , то получим:

$$\frac{r_A}{v_A} = \frac{r_B}{v_B} = \frac{r_i}{v_i} = r. \quad (3-6)$$

В отличие от скорости превращения вещества  $r_i$  величина  $r$  независима относительно участников реакции и всегда положительна. Это и есть *скорость химической реакции*, связанная со скоростью превращения вещества для простых реакций соотношением:

$$r_i = v_i \cdot r.$$

Для сложной системы превращений, каждая из простых реакций имеет некоторую скорость  $r_j$  (для гомогенных реакций):

$$r_j = \frac{dn_{i,j}}{v_{i,j} V dt} = \frac{dn_j}{V dt} = \frac{dF_{i,j}}{v_{i,j} dV} = \frac{dF_j}{dV}. \quad (3-7)$$

Скорость для гетерогенных реакций имеет выражение:

$$r_j = \frac{dn_{i,j}}{v_{i,j} m_K dt} = \frac{dn_j}{m_K dt} = \frac{dF_{i,j}}{v_{i,j} dm_K} = \frac{dF_j}{dm_K} . \quad (3-8)$$

где  $v_{i,j}$  – стехиометрический коэффициент вещества  $i$  для простой реакции  $j$  взятый с соответствующим знаком.

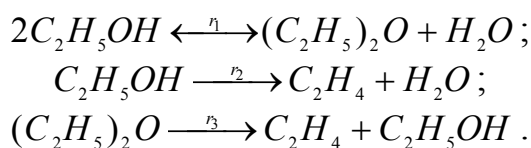
Из выражений (3-7) и (3-8) видно, что скорости реакции есть соответствующие производные полноты реакции. В сложных системах реакции каждое вещество может образовываться или расходоваться по нескольким простым реакциям, и тогда общая скорость его превращения будет связана со скоростью соответствующих реакций уравнением:

$$r_i = \nu_{i,j} \cdot r_j . \quad (3-9)$$

Для описания дифференциального баланса системы нужно иметь такие уравнения только для ключевых веществ, однако в правой части уравнений нужно учитывать все простые реакции, а не только независимые, как это было при расчете баланса сложных реакций:

#### Пример:

Процесс гетерогенно-каталитической дегидратации этилового спирта протекает по реакциям:



Требуется через скорости реакций записать скорость превращения ключевых веществ. В этой системе реакций имеются 2 ключевых вещества: диэтиловый эфир и этилен. Скорости превращения равны:

$$\begin{aligned} r_{эф} &= \frac{dF_{эфир}}{dm_K} = r_1 - r_{-1} - r_3 ; \\ r_{эт} &= \frac{dF_{этилен}}{dm_K} = r_2 + r_3 . \end{aligned}$$

Скорость каждой простой реакции есть функция концентраций или парциальных давлений некоторых постоянных, к которым относятся константы скорости  $k_j$ , константы равновесия  $K_j$  и адсорбционный коэффициент  $b_i$ .

Константа скорости определяется уравнением Аррениуса:

$$k_j = k_{j,0} e^{-E/RT} , \quad (3-10)$$

где  $k_{j,0}$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации реакции.

Константы равновесия  $K_j$  определяется уравнением:

$$k_j = k_0 e^{-\Delta H/RT}, \quad (3-11)$$

где  $k_0$  – постоянная интегрированная, не имеющая физического смысла.

Таким образом, константы кинетического уравнения зависят от температуры.

Различные постоянные этого уравнения ( $k_j$ ,  $K_j$ ,  $E_j$ ,  $b_j$ ,  $k_{i,0}$  и др.) называют параметрами химической реакции и обозначают через  $\theta_j$ .

В отличие от этого внешние факторы, влияющие на скорость реакции, можно назвать параметрами химического процесса. Сюда относятся концентрация или парциальное давление, температура. Тогда выражение для скорости реакции можно записать в общем виде:

$$r_i = f[\theta_j, C_i(P_i), T], \quad (3-12)$$

разнообразным, являясь следствием механизма реакций, материального баланса веществ и т.д.

Объединяем уравнения (3-9) и (3-12) получаем уравнение для скорости превращения вещества:

$$r_i = \frac{dn_i}{Vdt} = \frac{dn_i}{m_K dt} = \frac{dF_i}{dV} = \frac{dF_i}{dm_K} = \nu_{i,j} f[\theta_j, C_i(P_i), T]. \quad (3-13)$$

В дифференциальной форме уравнение (3-13) описывает изменение количества вещества в зависимости от параметров реакций и условий процесса.

Совокупность уравнения скорости для всех ключевых веществ называют кинетической моделью процесса в стационарных условиях его проведения. Нахождение таких уравнений является задачами кинетического исследования. Основными этапами этого исследования являются:

- проведение эксперимента;
- выдвижение гипотезы о механизме реакций и построение уравнений на основе этого механизма;
- обработка результатов эксперимента по этим уравнениям.

В действительности этапы последовательности нарушаются.

### *3.2 Экспериментальные установки для кинетических исследований и характеристические уравнения идеальных реакторов*

Для кинетического исследования разрабатываются экспериментальные установки и методики исследований, обеспечивающие достаточную точность и воспроизводимость экспериментальных концентраций веществ  $C_i$  или их выходов  $x_i$ , оценивают, проводя параллельные опыты по так называемой дисперсии воспроизводимости:

$$\left. \begin{aligned} S_i^2 &= \frac{\sum_{m=1}^m (c_{i,cp} - c_i)^2}{m-1} \\ S_i^2 &= \frac{\sum_{m=1}^m (x_{i,cp} - x_i)^2}{m-1} \end{aligned} \right\}, \quad (3-14)$$

где  $C_{i,cp}$  и  $x_{i,cp}$  – среднеарифметическое найденных текущих значений  $C_i$  и  $x_i$ ;  $m$  – число параллельных опытов.

Для нахождения кинетического уравнения варьируют все параметры, которые могут влиять на скорость: начальную концентрацию или парциальное давление всех реагентов; концентрацию катализатора; температуру; или условное время контакта.

Обычно наиболее сложной задачей является нахождение концентрационной формы уравнения скорости (3-13).

Для упрощения кинетических исследований в первую очередь проводят серию опытов при одной предварительно подобранной температуре, но с варьированием всех остальных параметров. Далее проводят меньшее число опытов при двух – четырех других температурах. Определяя зависимость параметров реакции функции от температуры по уравнению типа Аррениуса.

Применяется однофакторный эксперимент, когда в сериях опытов изменяют попеременно только один параметр при постоянстве остальных. Для сокращения числа опытов можно использовать многофакторный эксперимент, когда сразу варьируют 2 или более параметра. Кинетические исследования проводят в реакционных аппаратах с идеальным режимом:

- реакторы идеального или полного смешения (периодические и непрерывные);
- реакторы идеального вытеснения (непрерывные).

В дальнейшем эти реакторы будем называть:

- Реактор полного смешения, периодический РПС;
- Реактор идеального вытеснения РИВ;
- Реактор идеального смешения, непрерывный РИС.

### *3.2.1 Идеальный периодический реактор и его характеристическое уравнение*

Условием идеальности периодического реактора (рисунок 3.1) является отсутствие градиента концентрации и температур по объему. Это возможно лишь при достаточном перемешивании. Для обеспечения идеальности реакторов, а предполагается мгновенная загрузка компонентов смеси, или во всяком случае последнего из них, при добавлении которого сразу начинается реакция. С этого момента начинается отсчет времени.

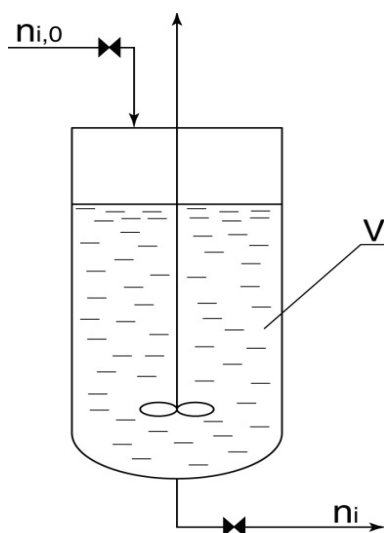


Рисунок 3.1 – Схема идеального периодического реактора

В данном реакторе концентрация веществ изменяется только во времени (рисунок 3.2).

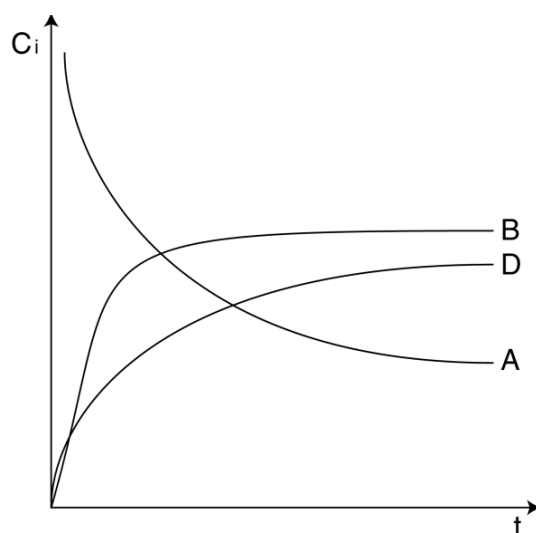


Рисунок 3.2 – Концентрационные кривые идеального периодического реактора:  
А – исходное вещество; В и D – получаемые продукты

Из уравнения (2-7) можно записать уравнение материального баланса по любому веществу за бесконечно малый промежуток времени:

$$dn_i = V \cdot r_i \cdot dt. \quad (3-15)$$

После интегрирования уравнения материального баланса (6-1) получим следующее общее характеристическое уравнение периодического реактора:

$$t = \int_{n_{i,0}}^{n_i} \frac{dn_i}{V r_i}. \quad (3-16)$$

Если реакционный объем остается постоянным, то  $V$  можно подвести под знак дифференциала, что дает концентрационную форму уравнения при постоянном объеме:

$$t = \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i}. \quad (3-17)$$

В случае гетерогенно-каталитических реакций из дифференциального уравнения баланса (2-3) получим уравнение:

$$t = \frac{1}{m_K} \int_{n_{i,0}}^{n_i} \frac{dn_i}{r_i}. \quad (3-18)$$

Это характеристическое уравнение для гетерогенно-каталитических реакций.

При постоянстве реакционного объема имеем следующую концентрационную форму характеристического уравнения РПС для гетерогенно-каталитических реакций:

$$t = \frac{1}{m_K/V} \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i}, \quad (3-19)$$

где  $m_K/V$  – масса катализатора в единице объема реакционной смеси за вычетом объема занимаемого катализатора. Её часто называют концентрацией катализатора.

Вывод уравнения показывает, что в периодических условиях экспериментально определяемым результатом процесса являются текущие концентрации веществ  $C_i$ . Варьировать приходится кроме начальных концентраций всех веществ и температуры временем реакции, а для гетерогенно-каталитических реакции и величиной  $m_K/V$ .

Периодические условия используют преимущественно для кинетического исследования жидкофазных реакций. Реактором служит колба или автоклав с мешалкой, помещенные в термостат, с помощью которого поддерживается заданная температура (обычно с точностью  $\pm 0,1 \div 0,2^\circ\text{C}$ ). Реактор снабжен устройством для загрузки компонентов смеси, термометром и если нужно обратным холодильником и пробоотборником.

Периодические условия изучения кинетики наименее трудоемки. За один опыт получают ряд экспериментальных точек при разном времени реакции. Результаты сводят в таблицу экспериментов или изображают графически в виде кинетических кривых в координатах  $C_i - t$ .

### *3.2.2 Реактор идеального вытеснения (РИВ) и его характеристическое уравнение*

Реактор идеального вытеснения (рисунок 3.3) является моделью непрерывно действующих аппаратов вытеснения, в которых реакционная масса движется вдоль оси, вытесняя последующие слои.

Условием идеальности РИВ является отсутствие продольного перемешивания. В стационарных условиях при постоянстве скорости подачи и состава исходной смеси, а также при постоянстве условий теплообмена каждый элемент пребывает в таком реакторе в течении одинакового времени, а концентрация и температура в каждом поперечном сечении остаются постоянными.

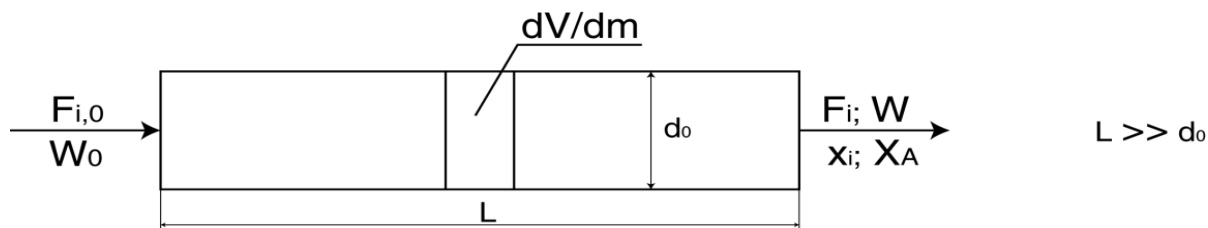


Рисунок 3.3 – Схема реактора идеального вытеснения

При этом в отличие от периодического реактора, концентрация веществ изменяется не во времени, а по длине реактора (рисунок 3.4).

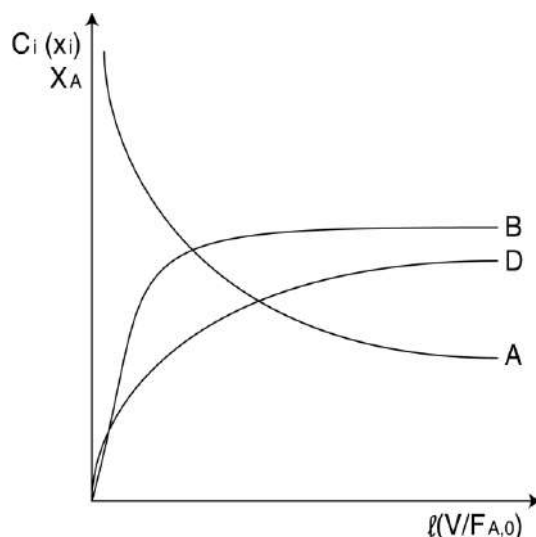


Рисунок 3.4 – Концентрационные кривые реактора идеального вытеснения:  
 $l$  – величина обратная мольной нагрузке на единицу мольного объема в единицу времени

Это позволяет составить уравнение материального баланса для бесконечно малого элемента объема, поперечного потоку реагентов:

$$dF_i = r_i \cdot dV.$$

Это следует из уравнения (3-4).

**Гомогенные реакции.** После разделения переменных интегрирования получим общее характеристическое уравнение:

$$V = \int_{F_{i,0}}^{F_i} \frac{dF_i}{r_i}. \quad (3-20)$$



Уравнение (3-20) можно записать для субстрата А:

$$V = \int_{F_{A,0}}^{F_A} \frac{dF_A}{r_A} = F_{A,0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A}; \quad (3-21)$$

$$dF_{A,0} = -F_{A,0} \cdot dX_A.$$

Разделим обе части уравнения (2-20) на  $W_0$ :

$$\left( \frac{V}{W_0} = r_i \right)_{\text{ист}} = \int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A}, \quad (3-22)$$

где  $V$  – объём;  $W_0$  – объём/время;  $(V/W_0) = r_{\text{ист}}$  – истинное время контакта.

Получим:

$$\int \frac{dF_i}{W_0 r_0} = \int \frac{dC_i}{r_0}.$$

В уравнении (3-22)  $V/W_0$  имеет размерность времени и при отсутствии насадки в реакторе или за вычетом её объёма равно истинному времени контакта.

Очевидно, что в этом случае уравнения (3-17) и (3-22) для периодического реактора и реактора вытеснения соответственно полностью совпадают. Более общую форму уравнения для РИВ верную и для изменяющегося объёма смеси можно вывести изменяя  $F_i$  в уравнении (3-20) через химические выходы ключевых веществ.

$$F_i = \frac{v_i}{v_A} F_{A,0} x_i^A.$$

Это выражение получаем из уравнения (1-6) при условии, что  $F_{i,0} = 0$ . Подставив значение  $F_i$  в уравнение (2-20) получим:

$$\frac{V}{F_{i,0}} = \frac{v_i}{v_A} \int_0^{x_i^A} \frac{dx_i^A}{r_i}. \quad (3-23)$$

Это уравнение годится и для основного реагента А, если полагать, что его выход  $x_i^A = 1 - X_A$ .

В левой части уравнения (3-23) находится величина обратная мольной нагрузке единицы объёма реактора по основному реагенту в единицу времени и имеющая размерность:  $V/F_{A,0} = [(\text{объём})(\text{время})(\text{моль})^{-1}]$ .

Эта величина называется условным временем контакта и является временной характеристикой гомогенных непрерывных процессов, заменяющей время реакции при периодических условиях.

**Гетерогенно-каталитические реакции.** Для гетерогенно-каталитических реакций материальный баланс можно составить для микромассы катализатора:

$$dF_i = r_i dm_K.$$

Разделив переменные, выведем характеристические уравнения:

$$m_K = \int_{F_{i,0}}^{F_i} \frac{dF_i}{r_i}. \quad (3-24)$$

Разделим обе части на  $W_0$ :

$$\frac{m_K}{W_0} = \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i}.$$

Отсюда можем выразить характеристическое уравнение гетерогенно-каталитических реакций:

$$\frac{m_K}{F_{i,0}} = \frac{v_i}{v_A} \int_0^{x_i^A} \frac{dx_i^A}{r_i}. \quad (3-25)$$

Чаще всего используют уравнение, в левой части которого находится величина, обратная мольной нагрузке единицы массы катализатора по основному реагенту в единицу времени и имеющая размерность:

$$F_{A,0}/m_K = [(\text{масса})(\text{время})(\text{моль})^{-1}].$$

Эту величину также называют условным временем контакта, и она является временной характеристикой непрерывных гетерогенно-каталитических реакций. Хотя она и не имеет размерности времени.

В технологии используют ещё одну временную характеристику, а именно объёмную скорость  $[u] = [(\text{время})^{-1}]$ . Если её выразить по объёму всей поступающей смеси, приведенному к условиям в реакторе, то  $u=W/V$ , т.е. объёмная скорость равна объёмной нагрузке единицы реакционного объёма, в единицу времени. Тогда при неизменности объёма смеси во время реакции  $u = \tau^{-1}_{\text{ист}}$ . Объёмную скорость применяют и для характеристики гетерогенно-каталитических процессов, относя её к насыпной массе катализатора. Кроме того, её часто выражают по объёмному потоку не всей смеси, а только основного реагента и притом в нормальных условиях.

РИВ применяют для кинетических исследований реакций в потоке, особенно для газофазных процессов, в том числе гетерогенно-каталитических. К условиям идеального вытеснения близки аппараты большой длины и малого диаметра. Поэтому реактор изготавливают в виде труб-

ки или змеевика, имеющих карманы для термопары. Для обеспечения постоянной температуры по длине реактора и диаметру его термостатируют. Ввиду трудностей с теплообменом в этом типе реактора допускается регулирование температуры с пониженной точностью до  $\pm 1 \div 2^\circ\text{C}$ . Перед началом каждого опыта через реактор пропускают  $3 \div 5$  объёмов реакционной смеси, чтобы в аппарате установился стационарный режим. После этого накапливают пробу продуктов и анализируют её тем или иным методом. Начинают следующий опыт при других параметрах процесса, т.о. каждый опыт даёт только одну экспериментальную точку. По сравнению с периодическим условием здесь большая длительность и трудоёмкость исследований. В РИВ варьируют те же параметры, но вместо времени изменяют условное время контакта ( $V/F_{A,0}$  и  $m_K/F_{A,0}$ ). Экспериментальные данные сводят в таблицы или представляют в виде кинетических кривых в координатах:

$$x_i^A(X_A, C_i) - V/F_{A,0}(m_K/F_{A,0}).$$

### 3.2.3 Реактор полного смешения (РПС) и его характеристическое уравнение

Реактор полного смешения (рисунок 3.5) является непрерывно действующим.

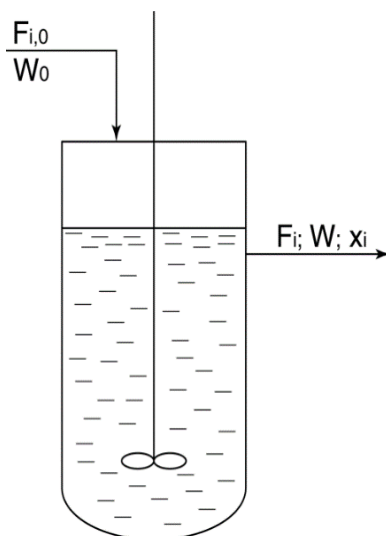


Рисунок 3.5 – Схема реактора полного смешения

Условием идеальности в РПС является отсутствие градиента концентрации и температуры по объёму:

$$(dC_i/dV) = (dT/dV) = 0.$$

Причем, в стационарных условиях этот градиент отсутствует и во времени:

$$(dC_i/dr) = 0.$$

При введении исходной смеси в большой реакционный объём происходит скачкообразное снижение концентраций до величины равной концентрации в реакторе.

Это проиллюстрировано на рисунке 3.6 ( $C_B$ ,  $C_D$  – во времени не меняется):

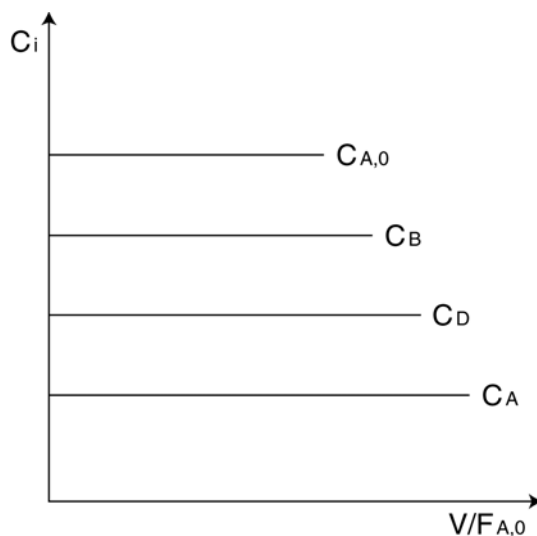


Рисунок 3.6 – Концентрационные кривые реактора полного смешения

Для стационарных условий работы можно составить уравнение материального баланса для РПС:

$$F_i - F_{i,0} = r_i V \quad (r_i \text{ мк}).$$

Из этого уравнения получаем характеристическое уравнение РПС: для гомогенных условий:

$$V = \frac{F_i - F_{i,0}}{r_i}; \quad (3-26)$$

для гетерогенно-каталитических условий:

$$m_K = \frac{F_i - F_{i,0}}{r_i}. \quad (3-27)$$

При постоянстве объёмного потока  $W = \text{const}$  разделим (3-26) и (3-27) на  $W_0$  и получим:

$$\frac{V}{W_0} = \tau_{\text{ист}} = \frac{C_i - C_{i,0}}{r_i}; \quad (3-28)$$

$$\frac{m_K}{W_0} = \tau_{\text{ист}} = \frac{C_i - C_{i,0}}{r_i}. \quad (3-29)$$

В уравнениях (3-28) и (3-29)  $C_i$  получается в соответствии с уравнением (1-18).

Чаще всего используют уравнения, выраженные через выходы и применимые не только при  $W = \text{const}$ , но и при переменном объёме смеси.

$$[(V/F_{A,0}) \text{ или } (m_k/F_{A,0})] = [(v'_i/v'_A) \times (x_i^A/r_i)]. \quad (3-30)$$

В уравнениях (3-27) – (3-30) величина  $(V/W_0)$  или  $(m_k/W_0)$   $[(V/F_{i,0})$  или  $(m_k/F_{i,0})]$  имеют тот же смысл и наименование, что и для реакторов идеального вытеснения.

Уравнение (3-30) получено комбинацией (3-27) и (1-11).

В реакторах периодического действия и идеального вытеснения концентрация веществ изменяется во времени или по объёму и конечный результат находят после интегрирования, поэтому эти реакторы называются интегральными реакторами. В отличие от этого в РПС градиент концентрации отсутствует во времени и конечный результат находят решая алгебраические уравнения (3-27) – (3-30), что значительно упрощает расчёт. Реакторы РПС называют безградиентными реакторами. Безградиентные реакторы применяют для кинетических исследований, главным образом газофазных, в том числе, гетерогенно-каталитических реакций. Реактор может быть устроен по типу, изображённому на рисунке 3.7.

Эти реакторы называют проточно-рециркуляционными. В них осуществляется циркуляция реакционной смеси через циркуляционное пространство. При высокой степени циркуляции (не менее 1:100), такие установки близки к модели РПС.

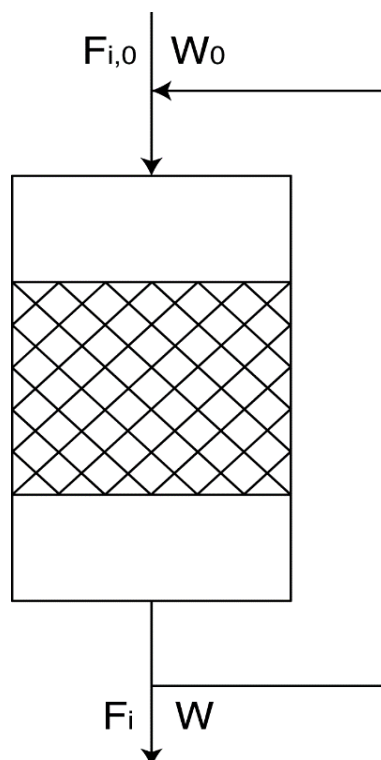


Рисунок 3.7 – Схема проточно-циркуляционной установки с внешней циркуляцией

Остальное оснащение безградиентных реакторов и последовательность проведения опытов, такие же как в РИВ. Очень важно, что температурный режим в этих реакторах регулируется проще и точнее, а результаты исследований газофазных гетерогенно-каталитических реакций в безградиентных условиях считаются самыми достоверными.

### 3.3 Гипотеза о схеме превращений и способы ее подтверждения

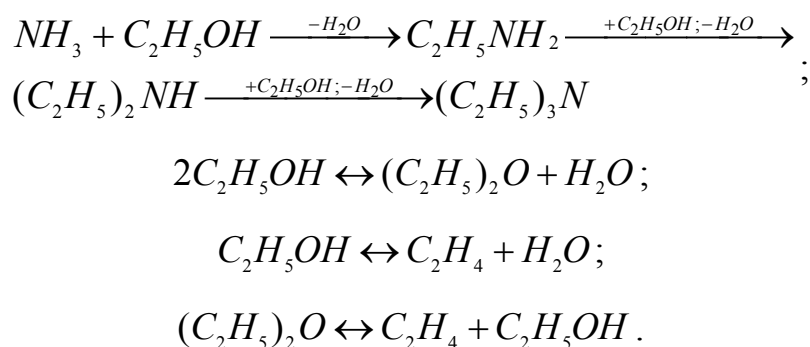
При изучении сложных реакций требуется выдвинуть гипотезу о схеме превращения т.е. о совокупности простых реакций, протекающих в данной системе. Во многих случаях схему превращения можно составить, учитывая общие сведения по органической химии.

**Способ изолирования отдельных реакций.** Он состоит в изучении продуктов превращения компонентов смеси в условиях реакции в отсутствии других веществ или присутствии некоторых из них.

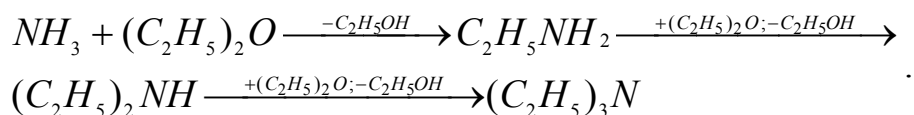
#### Пример:

В результате реакций этанола с аммиаком образуется смесь следующих продуктов: моно-, ди- и триэтаноламинов, диэтиловый эфир, этилен, вода.

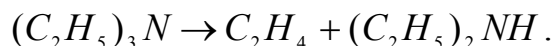
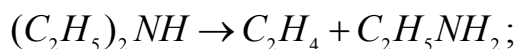
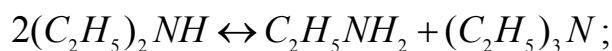
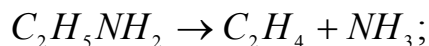
Из литературных данных известны следующие простые реакции образования этих продуктов:



Можно предположить, что алкилирующим агентом является диэтиловый эфир. Для этого проводят реакцию аммиака с диэтиловым эфиром. При этом также получают смесь трех аминов, что позволяет дополнить схему превращения следующими тремя реакциями:



Проверим поведение эфиров в условиях процесса алкилирования. Изолированное их превращение показало, что моно- и диэтиламин дают два продукта диспропорционирования, а из смеси триэтиламина с аммиаком получается моно- и диэтиламин. Кроме этого каждый амин распадается с образованием этилена. Учитывая обратимость реакций диспропорционирования аминов и необратимость их распада с образованием этилена, дополнительно имеем следующие превращения:

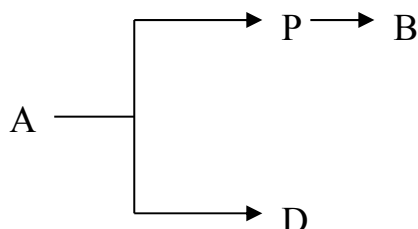


Таким образом, полная схема превращений оказалась состоящей из 20 простых реакций, из которых только 5 стехиометрически независимы.

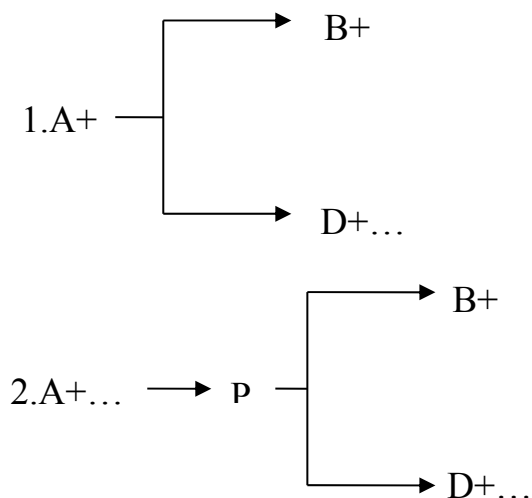
**Кинетический метод.** Для установления схемы превращения органических продуктов используют кинетический метод.

#### Пример:

Для подтверждения схемы:



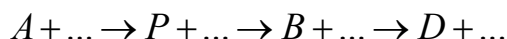
Можно провести реакцию без добавления или с добавлением в исходную смесь предполагаемого промежуточного вещества Р. При правильности гипотезы скорость образования продукта В при этом должна увеличиваться, а для продукта D должна оставаться неизменной. Для установления схем превращений иногда используется способ предварительного анализа экспериментально найденных кинетических кривых. Так при параллельном образовании веществ В и D по двум различным схемам: экстраполируют отношение скоростей ( $r_B/r_D$ ) к нулевому времени реакции.





Если эти реакции идут по принятой гипотезе, то отношение ( $r_B/r_D$ ) должно быть положительной величиной отличной от нуля и от бесконечности.

При последовательном превращении веществ:



в начальный момент времени скорости образования веществ В и D=0, поэтому соотношение ( $r_B/r_P$ ) экстраполированное к нулевому времени должно быть равно нулю. Это должно быть справедливо и для соотношения ( $r_D/r_B$ ). Таким образом, дифференцируя кинетические кривые находят производные  $dC_i/dt$  или  $dx_i/d(V/F_{A,0})$  и их соотношения. Экстраполируя последнее к  $t_0$  или  $V/F_{A,0} = 0$  можно установить параллельные или последовательные схемы превращения. Очевидно, и соотношение:

$$\frac{dC_B}{dt} : \frac{dC_i}{dt} = \frac{dC_B}{dC_i}.$$

Поэтому то же самое можно сделать по кривым  $C_B - C_i$  или  $x_B - x_i$  построенным на основании экспериментальных данных.

### Пример:

Из реагента А образуются продукты Р, В и D. По кинетическим кривым, приведенным на рисунке 3.8, составить вероятную схему превращений.

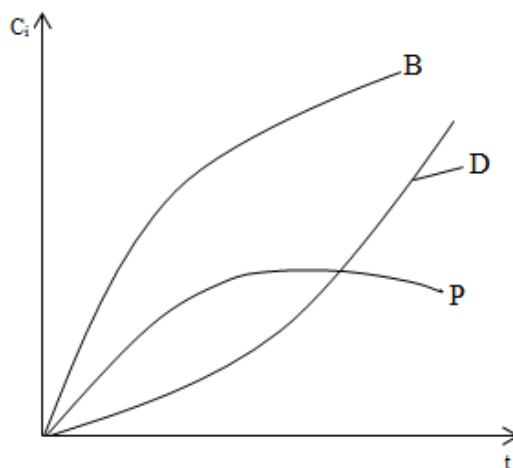


Рисунок 3.8 – Установление схемы превращений по кинетическим кривым для сложных реакций

На основе рисунка 3.8 строим следующий график (рисунок 3.9). Дифференцируем каждый из реагентов по времени.

По виду кривых можно полагать, что вещество Р является промежуточным. Вещество В образуется параллельно с веществом Р, а вещество D последовательно из вещества Р.

При экстраполяции  $t = 0$  убеждаемся, что  $(r_D/r_P) \rightarrow 0$  и  $(r_D/r_B) \rightarrow 0$ , а  $(r_B/r_P)$  отсекает на оси координат отрезок, не равный нулю. Отсюда следует вероятность такой схемы реакции:

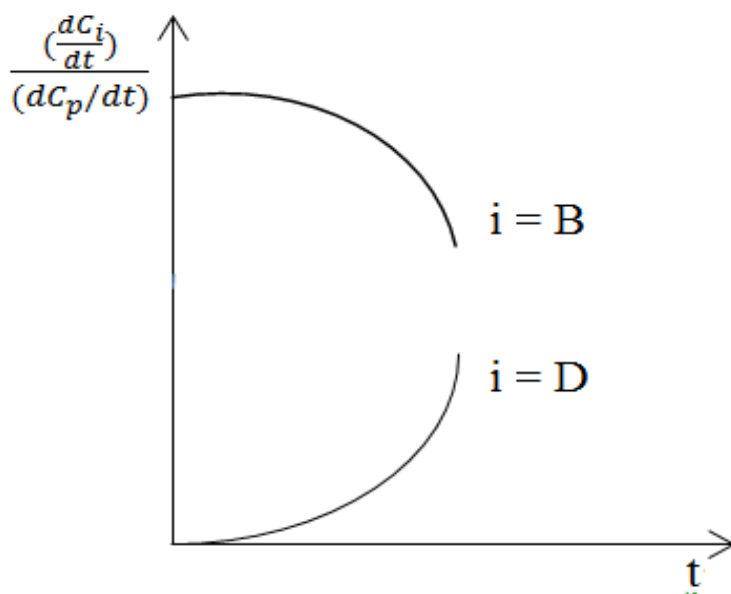
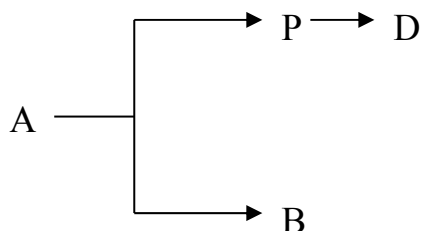
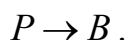


Рисунок 3.9 – Установление схемы превращений по кривым соотношения скоростей для сложных реакций

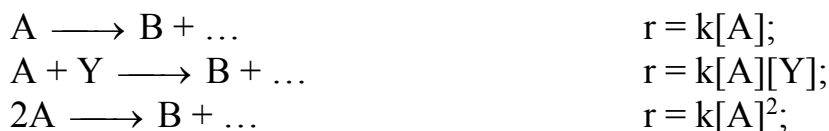


Однако экспериментальные данные не исключают возможность частичного превращения:



### 3.4 Механизм и кинетика элементарных реакций

Элементарные реакции протекают в одну необратимую стадию без образования каких-либо промежуточных частиц или комплексов. К ним не относятся переходные состояния или активированный комплекс, через которые идет любая элементарная реакция. В элементарных реакциях применим закон действующих масс и их скорость пропорциональна концентрации каждого реагента в степени равной его стехиометрическому коэффициенту. По числу молекул, принимающих участие в элементарной реакции, они бывают моно-, би-, и тримолекулярными.



где  $k$  – константа скорости;  $[A]$  и  $[Y]$  – равновесные концентрации или парциальные давления.

Порядок реакции по какому-либо веществу равен показателю степени, в который его концентрация входит в кинетическое уравнение, а суммарный порядок равен сумме этих показателей. Таким образом, для элементарной реакции порядок, молекулярность и стехиометрические коэффициенты совпадают.

Размерность констант скорости может быть найдена делением размерности скорости на размерность произведения концентраций или парциальных давлений. Для гомогенных жидкофазных реакций размерность констант скорости будет:

1-й порядок:

$$\frac{\text{моль}}{\text{л} \times \text{время}} : \frac{\text{моль}}{\text{л}} = \text{время}^{-1};$$

2-й порядок:

$$\frac{\text{моль}}{\text{л} \times \text{время}} : \frac{\text{моль}^2}{\text{л}^2} = \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{время}^{-1};$$

n-й порядок:

$$\frac{\text{моль}}{\text{л} \times \text{время}} : \frac{\text{моль}^n}{\text{л}^n} = \text{л}^{n-1} \cdot \text{моль}^{1-n} \cdot \text{время}^{-1}.$$

Для жидкофазной гетерогенно-каталитической реакции получим общее выражение для константы скорости реакции (n-й порядок):

$$\frac{\text{моль}}{\text{масса} \times \text{время}} : \frac{\text{моль}^n}{\text{л}^n} = \text{л}^n \cdot \text{моль}^{1-n} \cdot \text{время}^{-1} \cdot \text{масса}^{-1}.$$

Для газофазной гомогенной реакции (n-й порядок):

$$\frac{\text{моль}}{\text{л} \times \text{время}} : \text{МПа}^n = \text{л}^{-1} \cdot \text{моль} \cdot \text{время}^{-1} \cdot \text{МПа}^{-n}.$$

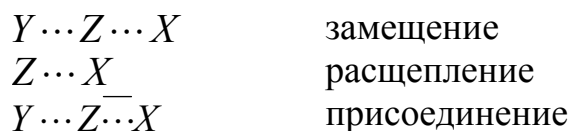
Для газофазной гетерогенной реакции (n-й порядок):

$$\frac{\text{моль}}{\text{масса} \times \text{время}} : \text{МПа}^n = \text{масса}^{-1} \cdot \text{моль} \cdot \text{время}^{-1} \cdot \text{МПа}^{-n}.$$

Такие же размерности констант и для соответствующих неэлементарных реакций.

Рассмотрим основные положения теории элементарной реакции. Известно, что каждая элементарная реакция протекает через переходное состояние, как активированный комплекс, в котором происходит образование новых химических связей и ослабление прежних связей.

Для элементарных реакций замещения, расщепления, присоединения. Принято эти переходные состояния изображать следующим образом:



Представим графически энергетическую диаграмму химической реакции на рисунке 3.10:

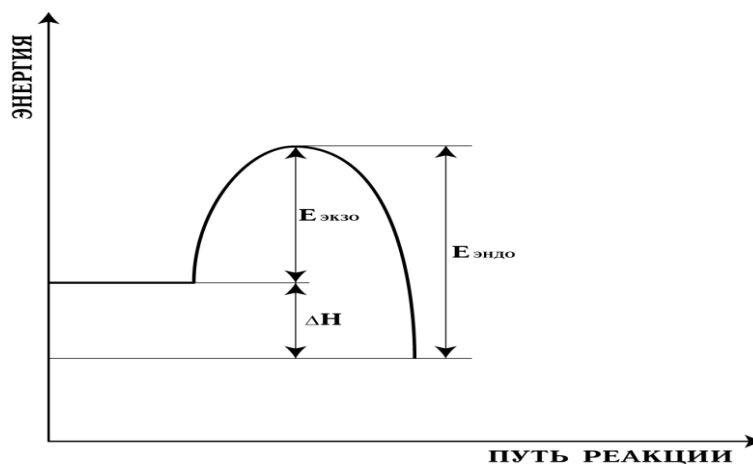


Рисунок 3.10 – Энергетическая диаграмма элементарной реакции

На диаграмме переходному состоянию соответствует максимум энергии системы, а разность между ней и энергией начального состояния равна энергетическому барьеру, который должны преодолевать реагенты. Эта разность и есть энергия активации элементарной реакции. А разность между начальной и конечной энергией равна энтальпии реакции  $\Delta H$ .

Для обратимых реакций справедливо соотношение:

$$E_{\text{эндо}} = E_{\text{экзо}} + \Delta H.$$

В теории абсолютных скоростей реакции Эйринг и Поляни приняли, что активированный комплекс находится в обычном, термодинамическом равновесии с исходными реагентами. Это равновесие можно охарактеризовать активационными параметрами: свободной энергией активации  $\Delta G^*$ , энтропией активации  $\Delta S^*$  и энтальпией активации  $\Delta H^*$  между которыми осуществляется термодинамическая связь.

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S;$$

уравнение равновесия активированного комплекса:

$$\Delta G^* = -R \cdot T \cdot \ln K^*.$$

Уравнение скорости мономолекулярного распада этого комплекса в продукты реакции:

$$r = \frac{k \times T}{h} C^*,$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $h$  – постоянная Планка.

Уравнение Аррениуса приводят к выражению для константы скорости элементарной реакции:

$$k = e \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-E/RT}. \quad (3-31)$$

Из сравнения уравнения (2-32) с обычной формой уравнения Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}.$$

Видно, что предэкспоненциальный множитель  $k_0$  последнего уравнения, являются функцией энтропии реакции т.е.:

$$k_0 = e \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{\Delta S^*/R}; \quad (3-32)$$

$$k_0 = f(\Delta S^*).$$

Энтропия дает некоторое представление о механизме элементарной реакции. Она связана с изменением упорядоченности системы при образовании активированного комплекса. Для бимолекулярных реакций эта упорядоченность возрастает, а энергия активации имеет отрицательное значение. Наоборот, для мономолекулярных реакций переходное состояние из-за удлинения рвущихся связей становится менее упорядоченным, и энтропия активации приобретает положительное значение. Рассмотренные представления имеют более важные значения для реакции в газовой фазе.

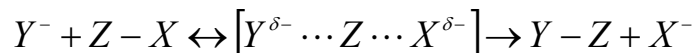
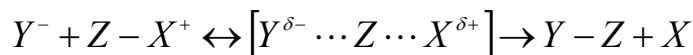
Для жидкофазных реакций ситуация существенно ускоряется из-за взаимодействия реагентов и активированного комплекса со средой и объединяемых понятием *сольватация*. Сольватация может быть *неспецифической*, обусловленной электростатическим взаимодействием реагентов и активированного комплекса с растворителем.

*Специфическая сольватация* определяется образованием химических связей реагентов и переходного комплекса со средой. В том и другом случае различие сольватации реагентов и активированного комплекса приводят к изменению:

$$\Delta G^* = k;$$

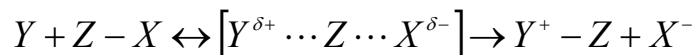
*Рассмотрим неспецифическую сольватацию:*

При взаимодействии между двумя ионами или ионом и нейтральной молекулой в активированном комплексе происходит распределение зарядов:



В результате комплекс становится менее способным к электростатической сольватации, чем исходные реагенты. Величина  $\Delta G^*$  увеличивается при переходе к более полярным растворителям, а константа скорости уменьшается.

В противоположность этому при взаимодействии двух нейтральных молекул



переходное состояние более полярно и сильно сольватируется, чем исходные реагенты и при повышении диэлектрической постоянной среды константа скорости увеличивается. Графическая зависимость  $\ln k$  от диэлектрической проницаемости представлена на рисунке 3.11.

$$\epsilon_{\text{воды}} = 80;$$

$$\epsilon_{\text{метилацетамиа}} = 200.$$

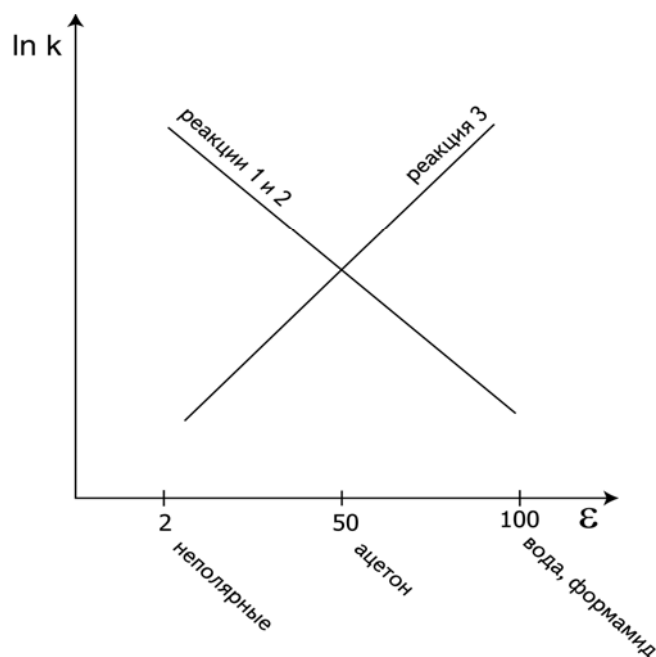
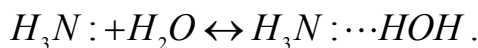
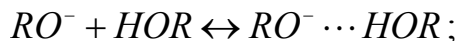


Рисунок 3.11 – Влияние диэлектрической проницаемости растворителя на скорость реакции

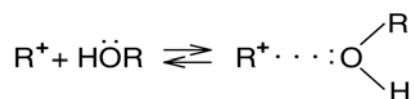
*Специфическая сольватация* нередко проявляется сильнее, чем электростатическая и бывает обусловлена главным образом кислотно-основным взаимодействием реагентов с растворителем. Так положительно заряженные ионы обычно сольватированны основаниями (вода, спирты), анионы-молекулами растворителя, способными к образованию водородных связей.

**Пример:**

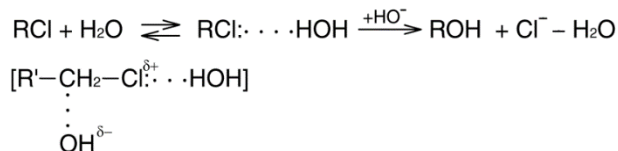


Во втором случае для последней реакции показано, что сольватации подвергаются и нейтральные молекулы содержащие атомы с неподеленной электронной парой электронов.

Пример сольватации катионов:

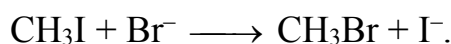


Если в реагенте происходит разрыв, каких либо связей, то его специфическая сольватация может ускорять его реакцию:



В других случаях специфическая сольватация снижает активность реагента из-за рассредоточения заряда или уменьшения электронной плотности на реакционном центре. Этот эффект особенно сказывается на реагентах-анионах.

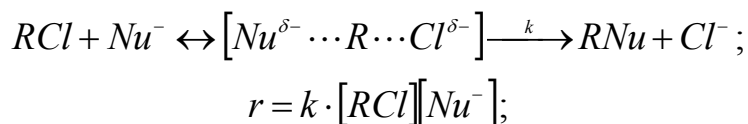
В качестве примера можно рассмотреть реакцию замещения:



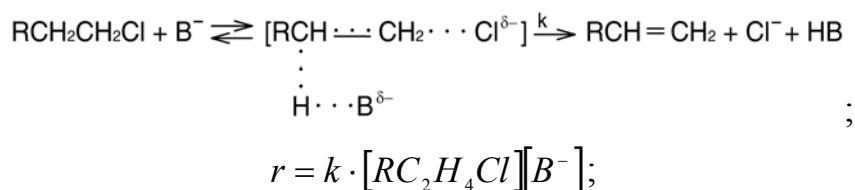
Эта реакция может ускоряться или замедляться. При сольватации бромид-иона метанола реакция протекает в 5800 раз медленнее, чем в диметилформамиде имеющий ту же диэлектрическую проницаемость.

Примеры элементарных реакций:

$S_N2$  – замещение:



$E2$  – отщепление:



где  $Nu^- = HO^-, RO^-, HS^-, CN^-$  – нуклеофил;  $B^- = HO^-$  – основание.



### 3.5 Механизм и кинетика сложных реакций

Сложные реакции состоят из элементарных реакций. Примером сложной реакции является параллельное превращение RCl в спирт и олефин по механизмам S<sub>N</sub>2 и E2 (см. в конце предыдущего раздела). Под элементарной стадией реакции понимают необратимое или обратимое превращение, протекающее через единственное переходное состояние. Совокупность элементарных реакций и есть механизм сложной реакции. Возможные маршруты сложных реакций приведем на рисунке 3.12:

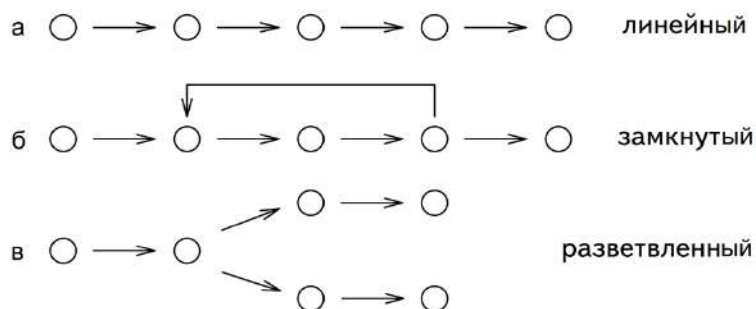


Рисунок 3.12 – Схема линейного (а), замкнутого (б), и разветвленного маршрутов элементарных реакций

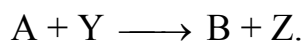
Гипотезу о механизме элементарной реакции выдвигают на основе имеющихся теоретических представлений. С этой же целью используют физико-химические методы идентификации промежуточных частиц или комплексов. Современные методы исследования это ЭПР, ЯМР, УФ, ИК – спектроскопия.

Необходимое условие правильности составления механизма состоит в том, что при суммировании уравнений всех стадий промежуточные частицы и комплексы должны сокращаться, давая в итоге стехиометрическое уравнение реакции.

Из гипотезы о механизме реакции выводят её кинетическое уравнение. Наиболее общий подход к кинетическому описанию процесса состоит в его представлении, как системы дифференциальных уравнений для скоростей превращения ключевых веществ данной совокупности элементарных стадий. Для этого в начале проводят стехиометрический анализ системы, определяют число элементарных стадий (реакций) и выбирают ключевые молекулы, комплексы или частицы. Для последних записывают скорости превращения через скорость элементарных стадий по типу:

$$r = \sum v_{i,j} \cdot r_j \quad (3-33)$$

Рассмотрим в качестве примера двухстадийную реакцию:



Эта реакция протекает по механизму:



Здесь имеются две независимые реакции и два ключевых вещества. Это А или В, и Х. Для них скорость превращения записывается:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_2[X][Y];$$
$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[X][Z] - k_2[X][Y]. \quad (3-35)$$

При большом числе элементарных стадий такое описание кинетики оказывается очень сложным. В действительности же для большинства элементарных реакций по промежуточным комплексам или частицам устанавливается так называемый стационарный режим. Он характеризуется тем, что скорость изменения их концентраций ( $d[X]/dt$ ) пренебрежимо мала по сравнению со скоростью самой химической реакции:

$$\frac{d[X]}{dt} \ll -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}.$$

Это же самое можно сказать по-другому. Время жизни активных частиц или комплексов ничтожно по сравнению со временем самой реакции. В случае производные  $(d[X]/dt) = 0$ , тогда можно найти стационарную концентрацию вещества Х и подставить её в кинетическое уравнение реакции:

$$k_1[A] - k_{-1}[X][Z] - k_2[X][Y] = 0;$$

$$[X] = \frac{k_1[A]}{k_{-1}[Z] + k_2[Y]}.$$

Поставив значение  $[X]$  в уравнение накопления вещества:

$$r = k_1[X][Y] = \frac{k_1 k_2 [A][Y]}{k_{-1}[Z] + k_2[Y]}. \quad (3-36)$$

Такой способ построения кинетических уравнений неэлементарных реакции предложен Боденштейном и Семеновым и называется методом стационарных концентраций. Этот метод позволяет исключить из кинетического описания процесса неизвестные концентрации промежуточных комплексов или частиц и получить, как правило, одно дифференциальное уравнение скорости.

Проанализируем кинетическое уравнение (3-36) – это уравнение выводят из (3-34). В знаменателе уравнения (3-36) находится двучлен, содержащий скорости расходования промежуточной частицы X без её концентрации. Уравнение (3-36) справедливо при сравнимых скоростях обеих стадий, но часто бывает, что одна из стадий самая медленная и её тогда называют лимитирующей стадией. Так, при

1)  $k_{-1}[Z] \gg k_2[Y]$  можем принять  $k_2[Y] = 0$ , тогда скорость реакции будет равна:

$$r = \frac{k_1 k_2 [A][Y]}{k_{-1}[Z]} = K_1 k_2 \frac{[A][Y]}{[Z]}. \quad (3-37)$$

Вторая лимитирующая стадия:

2) Если  $k_{-1}[Z] \ll k_2[Y]$  можем принять  $k_{-1}[Z] = 0$ , тогда скорость реакции будет равна:

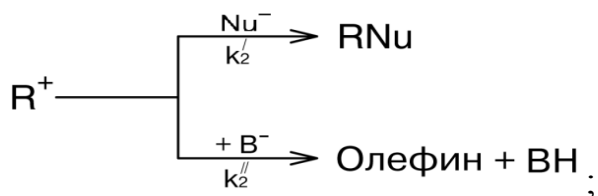
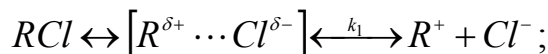
$$r = \frac{k_1 k_2 [A][Y]}{k_2[Y]} = k_1 [A]. \quad (3-38)$$

Здесь скорость определяется первой стадией и не зависит от константы  $k_2$  и концентрации реагента 2-й стадии (реакция имеет нулевой порядок по Y).

Примерами неэлементарных реакций являются нуклеофильные процессы  $S_N1$  - замещения и  $E1$  - отщепления.

Эти реакции протекают по схеме аналогично (3-34).

Рассмотрим  $S_N1$  и  $E1$ :



$$\frac{d[R^+]}{dt} = k_1[RCl] - k_{-1}[R^+][Cl^-] - k_2'[R^+][Nu^-] - k_2''[R^+][B^-] = 0;$$

$$[R^+] = \frac{k_1[RCl]}{k_{-1}[Cl^-] + k_2'[Nu^-] + k_2''[B^-]};$$

$$r' = \frac{d[RNu]}{dt} = k_2'[R^+][Nu^-] = \frac{k_1 k_2' [RCl][Nu^-]}{k_{-1}[Cl^-] + k_2'[Nu^-] + k_2''[B^-]};$$

Стадия отщепления определяется уравнением:

$$r'' = \frac{d[\text{олеф}]}{dt} = k_2''[R^+][B^-] = \frac{k_1 k_2'' [RCl][B^-]}{k_{-1}[Cl^-] + k_2'[Nu^-] + k_2''[B^-]}.$$

При  $S_N1$  и  $E1$  лимитирующей стадией является первая стадия:

$$k_{-1}[Cl] \ll \{k'_2[Nu^-] + k''_2[B^-]\};$$

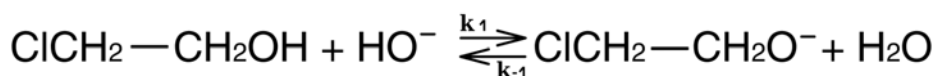
$$r' = \frac{k_1 k'_2 [RCl][Nu^-]}{k'_2 [Nu^-] + k''_2 [B^-]};$$

$$r'' = \frac{k_1 k''_2 [RCl][B^-]}{k'_2 [Nu^-] + k''_2 [B^-]}.$$

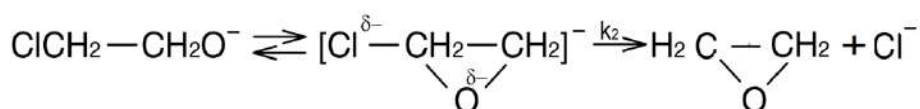
Общая скорость  $r$  определяется суммой частных скоростей:

$$r = r' + r'' = k_1 [RCl].$$

Рассмотрим пример реакции  $E1_{св}$  – сопряжённое основание:



Образовавшееся сопряженное состояние стабилизируется:



На первой стадии устанавливается равновесие:

$$r = k_2 [ClCH_2-CH_2O^-];$$

2-я стадия:

$$[ClCH_2-CH_2O^-] = k_1 [ClC_2H_4OH][OH^-];$$

$$r = k_1 k_2 [ClC_2H_4OH][OH^-];$$

До сих пор мы рассматривали маршруты реакций, состоящих из линейной последовательности стадий, когда при построении уравнений устраняются концентрации всех промежуточных частиц. В случае замкнутых маршрутов характерных для каталитических и цепных реакций одна из концентраций промежуточных частиц остаётся неизвестной. Для её нахождения составляется уравнение баланса по разным формам катализатора или другой промежуточной частицы. Рассмотрим пример, когда необходимо сведение баланса по разным формам катализатора или реагента. В выведенных ранее уравнениях величина  $[A_i]$  означает действующую концентрацию или парциальное давление вещества именно в той форме, которая заключается в квадратной скобке, когда вещество находится в единственной форме, то  $[A_i] = C_i$  или  $P_i$  и тогда например кинетическое уравнение (3-36) можно записать иначе:

$$r = \frac{k_1 k_2 C_A C_Z}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y}. \quad (3-39)$$

Иногда реагенты находятся в разных формах:



где  $X$  – активная форма комплекса;  $AY$  – неактивная форма комплекса.

$$r = k_2[X].$$

Через выражение для константы равновесия  $k_1$  находим  $X$ :

$$\begin{aligned} [X] &= k_1[A][Y]; \\ r &= k_1k_2[A][Y]. \end{aligned} \quad (3-41)$$

Если комплексы  $X$  и  $AY$  аналитически определяются вместе с исходными продуктами  $A$  и  $Y$ , то концентрации исходных форм реагентов в уравнении (2-40) выражают через суммарные концентрации. Они связаны уравнениями баланса по всем формам реагентов.

Тогда получим:

$$C_A = [A] + [X] + [AY] = [A] + k_1[A][Y] + k_3[A][Y];$$

$$C_Y = [Y] + [X] + [AY] = [Y] + k_1[A][Y] + k_3[A][Y].$$

При сравнимых концентрациях  $A$  и  $Y$  решают совместно оба последних уравнения баланса. При этом получаются сложные выражения. Решение упрощается, когда один из реагентов в избытке.

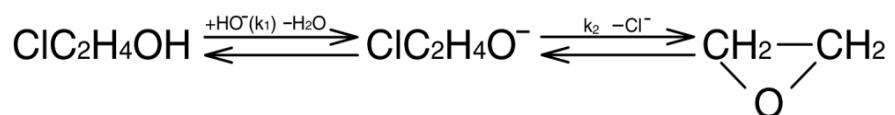
Например:  $Y$ , тогда  $[Y] \sim C_Y$ , если  $[Y] \gg [A]$ .

Это позволяет ограничиться балансом лишь по веществу  $A$ :

$$[A] = \frac{C_A}{1 + k_1C_Y + k_3C_Y};$$

$$r = \frac{k_1k_2C_AC_Y}{1 + k_1C_Y + k_3C_Y}.$$

Вернемся к гидролизу эпихлоргидрина. В этой реакции щёлочь и хлоргидрин находятся в 2-х формах:



Составим уравнение баланса для щёлочи и гидрина:

$$C_{\text{ЩЕЛ}} = [\text{OH}^-] + [\text{ClC}_2\text{H}_4\text{O}^-];$$

$$C_{\text{ХЛ.ГИД}} = [\text{ClC}_2\text{H}_4\text{O}^-] + [\text{Cl}_2\text{H}_4\text{OH}] = k_1[\text{OH}^-][\text{ClC}_2\text{H}_4\text{OH}] + [\text{ClC}_2\text{H}_4\text{OH}];$$

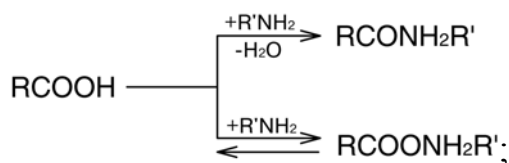
$$[\text{ClC}_2\text{H}_4\text{OH}] = \frac{C_{\text{ХЛ.ГИД}}}{1 + k_1[\text{OH}^-]};$$

$$C_{\text{ОСН}} = [\text{OH}^-] \Rightarrow$$

$$[\text{ClC}_2\text{H}_4\text{OH}] = \frac{C_{\text{ХЛ.ГИД}}}{1 + k_1 C_{\text{ОСН}}};$$

$$r = k_1 k_2 \frac{C_{\text{ХЛ.ГИД}} C_{\text{ЩЕЛ}}}{1 + k_1 C_{\text{ЩЕЛ}}}.$$

Другим примером таких реакций может быть реакция амидирования тех же кислот:



$$r = k_1[\text{RCOOH}][\text{RCOONH}_2^+];$$

$$C_{\text{RCOOH}} = [\text{RCOOH}] + [\text{RCOONH}_3\text{R}];$$

$$C_{\text{R'NH}_2} = [\text{R'NH}_2] + [\text{RCOONH}_3\text{R}].$$

Эти примеры показывают, что после построения первичных кинетических уравнений методом стационарных концентраций всегда требуется оценить возможность существования реагентов и катализаторов в разных формах и получить уточненный вид кинетического уравнения.

Во все предыдущие кинетические уравнения входят константы скорости элементарных реакций, которые нередко называют истинными. В ряде случаев число констант слишком велико и не все они могут быть определены из кинетических исследований, тогда их объединяют в некоторые комбинации констант, которые называют эффективными:

$$r = \frac{k_1 k_2 C_A C_Y}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y}. \quad (3-42)$$

Если знаменатель и числитель разделим на  $k_2$  получим:

$$r = \frac{k_1 C_A C_Y}{(k_{-1}/k_2) C_Z + C_Y}.$$

Тогда  $k_{-1}/k_2$  – эффективная константа =  $k_{\text{эф}}$ :

$$r = \frac{k_1 C_A C_Y}{k_{\text{эф}} C_Z + C_Y}. \quad (3-43)$$

В уравнении (3-37) имеются две константы  $k_1$  и  $k_2$  и произведения их можно объединить в  $k_{эф}$ :

$$r = K_1 k_2 C_A C_Y;$$

$$k_1 k_2 = k_{эф}.$$

Для таких эффективных констант так же находят из эксперимента эффективные предэкспоненты, энтропии и энергии активации, но из их величин нельзя делать определенных выводов о механизме реакций т.к. они являются комбинацией соответствующих значений для истинных констант скорости и равновесия. Эффективными называют и константы, включающие постоянные в условиях опытов концентрации реагентов, находящихся в большом избытке или концентрации гомогенных катализаторов. Так в уравнении (3-36) при большом избытке  $Y$  его вводят константу  $k_2$  и получают:

$$r = \frac{k_1 k'_2 C_A}{k_{-1} C_Z + k'_2}.$$

Разделим числитель и знаменатель этого уравнения на  $k'_2$  и получим:

$$r = \frac{k_1 C_A}{1 + (k_{-1}/k'_2) C_Z} = \frac{k_1 C_A}{1 + k_{эф} C_Z}. \quad (3-44)$$

Из этого уравнения выпала концентрация избыточного реагента, который в действительности влияет на скорость, но из-за его большого избытка реакция имеет по нему псевдонулевой порядок.

### 3.6 Основы обработки кинетических данных

При обработке кинетических данных наблюдается следующая последовательность:

1. нахождение численных значений констант кинетических уравнений;
2. проверка адекватности уравнений эксперименту;
3. проверка гипотез о механизме реакций. Дискриминация других гипотез;
4. нахождение доверительных интервалов найденных констант уравнений.

Поиск констант уравнений проводится по методу наименьших квадратов (МНК). МНК имеет две разновидности: линейные и нелинейные МНК.

Решение кинетических уравнений обычно нелинейно в отношении своих констант. Поэтому при использовании линейного МНК уравнение преобразуют в линейную форму вида:

$$y = b_0 x_0 + b_1 x_1 + \dots, \quad (3-45)$$

где  $y$  – некоторая функция;  $x_i$  – параметры уравнения, являющиеся независимыми переменными;  $b_i$  – искомые параметры уравнения.



Поиск констант ведут по уравнению (3-45), минимизируя суммы квадратов отклонений, найденных экспериментально, и вычисленных значений функции  $y$ , т.е находят:

$$\min \sum (y_i - \hat{y}_i)^2.$$

**Пример:**

Имеем реакцию первого порядка:

$$r_A = -k_A C_A.$$

Подставим вместо  $r_A$  его значение:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt};$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_A C_A.$$

Затем разделим переменные:

$$t = - \int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{k_A C_A} = \frac{1}{k_A} \ln \left( \frac{C_{A,0}}{C_A} \right).$$

Его можно преобразовать как:

$$\ln \frac{C_{A,0}}{C_A} = k_A t; \quad y = \ln \frac{C_{A,0}}{C_A}; \quad b = k; \quad x = t; \quad y = bx.$$

Рассмотрим линеаризованные формы уравнений с одной и двумя неизвестными.

Для уравнений с одной константой ( $y = b_1 x_1$ ) константу находят по уравнению:

$$b_1 = \frac{\sum (x_i y_i)}{\sum x_i^2}. \quad (3-46)$$

В случае 2-х неизвестных ( $y = b_0 + b_1 x_1$ ) используют уравнения:

$$b_1 = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)}{\sum (x_i - \hat{x}_i)^2}; \quad (3-47)$$

$$b_0 = \hat{y}_i - b_1 \hat{x}_i. \quad (3-48)$$

После нахождения значений констант необходимо убедиться в адекватности эксперимента принятым кинетическим уравнениям. Для предварительной оценки адекватности в первую очередь используют визуальный

метод. Так для линейаризованных форм уравнений, имеющих вид  $y = b_1x_1$  или  $y = b_0 + b_1x_1$  можно вычислить из экспериментальных данных значения  $y$  и  $x$  для каждой экспериментальной точки и построить график в соответствующих координатах (рисунок 3.12а):

Если экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую это делает вероятным, что уравнение адекватно описывает эксперимент. При этом отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует константе  $b_0$ , а тангенс угла наклона прямой – константа  $b_1$ . При одной неизвестной константа экстраполируется в начало координат.

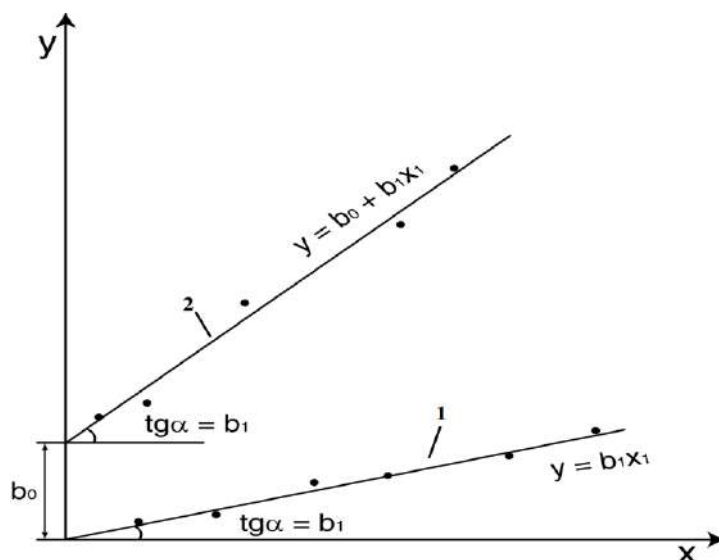


Рисунок 3.12а – Линеаризация экспериментальных данных для кинематических уравнений с одной(1) и двумя (2) неизвестными константами при обработке опытов с помощью линейного МНК

Таким способом можно предварительно оценить адекватность уравнения еще до нахождения констант, которые потом определяются описанным ранее способом, а не по отрезкам или не по тангенсам угла наклона на “глаз” проведенных прямых. Окончательная проверка адекватности проводится методом математической статистики. Один из распространенных методов состоит в сравнительной оценке дисперсии в опытах с варьированием параметров и в параллельных опытах. В последнем случае находят дисперсию воспроизводимости  $S^2_{\text{с}}$  или  $S^2_{\text{x}}$  [см. уравнение (3.14)]. Однако при расчетах по функциям требуется знать дисперсию воспроизводимости в этой функции. Для этого функцию  $y$  рассчитывают для параллельных опытов по уравнению:

$$S_y^2 = \frac{\sum_{p=1}^p \sum_{m=1}^{m_i} (y_i - \hat{y}_i)^2}{m - p},$$

где  $m$  – общее число параллельных опытов;  $m_i$  – число опытов в каждой серии;  $p$  – число определяемых констант уравнений.

При обработке эксперимента всегда рассчитывают сумму квадратов отклонений  $\sum (y_i - \hat{y}_i)^2$  или  $\sum (c_i - \hat{c}_i)^2$  между экспериментальными и вычисленными значениями функции  $y$  или концентрации  $C_i$ . Из них находят так называемую дисперсию адекватности:

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}_y^2 &= \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{m - p} \\ \hat{S}_c^2 &= \frac{\sum (c_i - \hat{c}_i)^2}{n - p} \end{aligned} \right\}, \quad (3-49)$$

где  $n$  – число опытов (экспериментальных точек) с варьируемыми параметрами;  $p$  – число определяемых из них констант уравнений;  $(n - p)$  – число степеней свободы при нахождении констант.

Если теперь разделить дисперсию адекватности на уже известную дисперсию воспроизводимости, то получим опытные значения критерия Фишера:

$$F_{\text{опт}} = \frac{\hat{S}_y^2}{S_y^2} = \frac{\hat{S}_c^2}{S_c^2}. \quad (3-50)$$

При адекватности выбранного значения эксперимента опытное значение критерия Фишера должно быть меньше табличного.

Табличное значение критерия Фишера зависит от числа степеней свободы и от числа опытов на воспроизводимость  $(m - 1)$  или  $(m - p)$ , а также от так называемого уровня значимости, под которым понимают вероятность отклонения эксперимента от модели. Для химических и химико-технологических исследований считается достаточным уровень значимости 0,05 или доверительная вероятность 95%. Если опытное значение критерия Фишера больше табличного, то выбранное кинетическое уравнение неадекватно эксперименту, в этом случае требуется уточнить первоначальную гипотезу о механизме реакции или выдвинуть другую.

Если получена кинетическая модель адекватна эксперименту, то для неё рассчитывают дисперсии параметров и доверительные интервалы найденных констант уравнений. Квадратный корень из дисперсии параметра дает среднеквадратичную ошибку, а доверительный интервал параметра вычисляют по формуле:

$$t_{S_k} = t \sqrt{\hat{S}_y^2} \pm \hat{S}_y^2, \quad (3-51)$$

где  $t$  – критерий Стьюдента.

Дисперсия константы для уравнения с одним неизвестным параметром равна дисперсии адекватности, умноженной на обратную величину вторых производных минимизируемой функции по этому параметру:

$$S_k^2 = \hat{S}_c^2 \left[ d^2 \sum (C_i - \hat{C}_i)^2 / dK^2 \right]^{-1}.$$

Его значения зависят от числа степеней свободы. Приведем значения  $t$  для уровня зависимости 0.05 в таблице 3.1:

Таблица 3.1

Значения критерия Стьюдента в зависимости от числа степеней свободы

$n - p$	1	2	8	30
$t$	12,7	4,3	2,3	2,04

С учетом найденного доверительного интервала из значения параметра (константы) исключают лишние значащие цифры и приводят это значение с указанием доверительного интервала.

Так, если  $k = 0,027683$  и  $t_{sk} = \pm 0,0003$ , то  $k = 0,0277 \pm 0,0003$ .

**Пример:**

$$k = 0,0673545;$$

$$t_{sk} = \pm 0,00004;$$

$$k = 0,06735 \pm 0,00004.$$

Когда доверительный интервал получится больше самого параметра последний принимается равный 0. Это равноценно отсутствию данного члена кинетического уравнения. Далее проводят пересчет параметров по измененной модели.

### 3.7 Интегральный метод обработки опытов по уравнениям с одним неизвестным параметром

Существует два способа обработки экспериментальных данных с использованием МНК: интегральный и дифференциальный.

Интегральный метод применяется в периодических условиях или в РИВ, когда в начале необходимо подставить выражение скорости в уравнения соответствующих реакторов и решить интегралы.

При дифференциальном методе обработку ведут прямо по дифференциальным кинетическим уравнениям, находя значение скоростей в безградиентных условиях или дифференцированием кинетических кривых.

К указанному типу относятся необратимые простые реакции, описываемые кинетическим уравнением (а также обратимые реакции с аналогичными уравнениями при известной константе равновесия):

$$r = k \prod C_i^{n_i},$$

где  $n_i$  – порядок реакции по  $i$ -му реагенту.

### 3.7.1 Необратимые простые реакции в периодических условиях

Для этих реакций кинетическое уравнение, построенное из механизма можно преобразовать, как реакцию концентраций основного реагента А. Так как обычно объем остается постоянным, то концентрацию второго реагента Y находят из материального баланса:

$$|r_A| = |v_A| r = |v_A| k C_A^{n_A} C_Y^{n_Y}; \quad (3-52)$$

$$|r_A| = \frac{dC_A}{dt};$$

$$C_Y = C_{Y,0} - \frac{v_Y}{v_A} (C_{A,0} - C_A)^{n_Y}.$$

Подставим  $C_Y$  в (3-51) и получим:

$$|r_A| = \frac{dC_A}{dt} = v_A k C_A^{n_A} \left[ C_{Y,0} - \frac{v_Y}{v_A} (C_{A,0} - C_A) \right]^{n_Y}.$$

Решения уравнений (3-52) для наиболее часто встречающихся порядков реакций приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Частные случаи решения кинетических уравнений

Кинетическое уравнение	Решение уравнения в интегральной форме
1. $r=k$	$\frac{C_{A,0} - C_A}{ v_A } = kt$
2. $r = k \cdot C_A$	$\frac{1}{v_A} \ln \frac{C_{A,0}}{C_A} = kt$
3. $r = k \cdot C_A^2$	$\frac{1}{v_A} \left( \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A,0}} \right) = kt$
4. $r = k \cdot C_A C_Y$ ( $\frac{1}{v_A} C_{A,0} = \frac{1}{v_Y} C_{Y,0}$ )	$\frac{1}{v_A} \left( \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{Y,0} - C_A} \right) = kt$
5. $r = k \cdot C_A C_Y$ ( $\frac{1}{v_A} C_{A,0} \neq \frac{1}{v_Y} C_{Y,0}$ )	$\frac{1}{ v_A  C_{Y,0} -  v_Y  C_{A,0}} \ln \frac{C_{A,0} C_Y}{C_{Y,0} C_A} = kt$
6. $r = k \cdot C_A^{n_A}$ (кроме $n_A=1$ )	$\frac{1}{ v_A } \cdot \frac{C_{A,0}^{1-n_A} - C_A^{1-n_A}}{1-n_A} = kt$

Для всех приведенных уравнений предварительная проверка их соответствия опыту достигается путем линеаризацией. Для этого левые части интегральных выражений откладывают против времени, получая прямую, выходящую из начала координат и имеющую тангенс угла наклона, равный константе скорости. Дальнейшую обработку опытов ведут по методу линейного МНК по уравнению:

$$y = bx.$$

### Пример:

Жидкофазная реакция:  $\text{Ar}_2\text{CHCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Ar}_2\text{CHON} + \text{NaCl}$  изучалась в периодических условиях при постоянной температуре и двух разных начальных концентрациях реагентов. Путем титрования непревращенной щелочи и пересчета по материальному балансу были получены следующие результаты:

Таблица 3.3

Результаты титрования

$C_{A,0}$ моль/л	$C_{Y,0}$ моль/л	$C_A$ при времени $t$ , моль/л				
		5 мин	10 мин	15 мин	25 мин	40 мин
0,4	0,4	0,320	0,245	0,201	0,122	0,065
0,2	0,3	0,165	0,120	0,105	0,060	0,038

При трех параллельных опытах среднее отклонение составило:

$$\frac{\sum (C_i - C_{i,0})}{m} = 0,002 \text{ моль/л.}$$

Дисперсия воспроизводимости  $S_C^2 = 6 \cdot 10^{-6}$ .

Требуется найти константу скорости, и ее доверительный интервал, используя линейный МНК.

Из литературных данных известно, что для превращения диарилхлорметана наиболее вероятен механизм  $S_N1$ . Поэтому предварительно проверяем соответствие результатов опытов с уравнением 2 из таблицы 3.2. путем их линеаризации в координатах  $\ln(C_{A,0}/C_A) - t$  (рисунок 3.13).

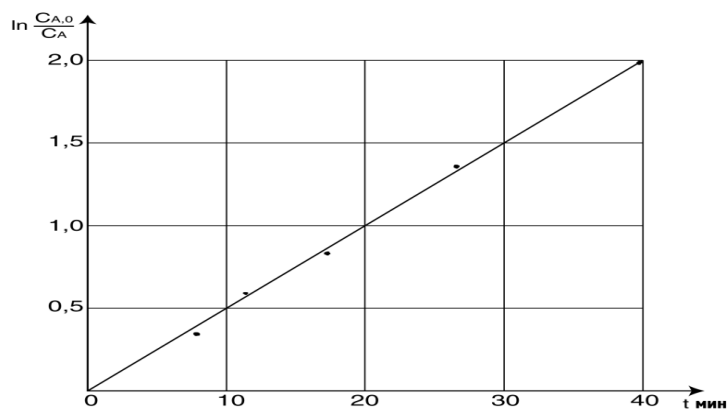


Рисунок 3.13 – Линеаризация опытов при интегральной обработке кинематических данных для реакции первого порядка, изучаемой в периодических условиях

Точки удовлетворительно уложились на прямую, из этого делаем вывод, что гипотеза принята, верно.

Поиск константы ведем по простейшему линейному уравнению:

$$y = bx,$$

где  $y = \ln(C_{A,0}/C_A)$ ;  $x = t$ ;  $b = k$ .

Для этого для каждой точки вычислим  $x_i^2$  и  $x_i y_i$  по уравнению (3-52), полученные данные представим в таблице 3.4

Таблица 3.4

Данные расчета

$x_i$	$y_i$	$x_i^2$	$x_i y_i$
5	0,2231	25	1,1157
10	0,4902	100	4,9021
15	0,6882	225	10,2324
25	1,1874	625	29,6861
40	1,8171	1600	72,6831
5	0,1924	25	0,9619
10	0,5108	100	5,1083
15	0,6444	225	9,6654
25	1,2040	625	30,0993
40	1,8018	1600	72,0724
		$\Sigma 5160$	$\Sigma 236,6167$

Для проверки адекватности рассчитываем для каждой точки  $y_{cp}$  по уравнению:

$$y_{cp} = 0,045945x_i.$$

Находим также значение  $(y_i - y_{i,cp})$  отклонения для каждого случая и  $(y_i - y_{i,cp})^2$  квадрата отклонения (таблица 3.5).

Таблица 3.5

Данные расчета

$x_i$	$y_{i,cp}$	$y_i - y_{i,cp}$	$(y_i - y_{i,cp})^2 \times 10^4$
5	0,2297	-0,0066	0,4356
10	0,4594	0,0308	9,4864
15	0,6892	-0,0010	0,0100
2	1,1486	0,0388	15,0544
40	1,8378	-0,0207	4,2849
5	0,2297	-0,0373	13,9129
10	0,4594	0,0514	26,4196
1	0,6892	-0,0448	20,0704
25	1,1488	0,0554	30,6916
40	1,8378	-0,0360	12,9600
			$\Sigma 133,3258 \times 10^{-4}$



Сумма квадратов отклонений равна  $133,3258 \times 10^{-4}$  и по этой величине определяем дисперсию адекватности  $\hat{S}_y^2$ :

$$\hat{S}_y^2 = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 1} = \frac{133,3258 \times 10^{-4}}{10 - 1} = 14,8 \times 10^{-4}.$$

Из приведенного в задании среднего отклонения в трех параллельных опытах  $\pm 0,002$  моль/л вычисляем среднее отклонение функции равное  $y = \ln(C_{A,0}/C_A)$  которое при  $\hat{C}_A = 0,15$  моль/л составляет  $(\Delta C_A / \hat{C}_A) = (\pm 0,002 / 0,15) = \pm 0,0133$ .

Дисперсия воспроизводимости этой функции равна:

$$S_y^2 = \frac{3 \cdot 0,0133^2}{3 - 1} = 2,65 \times 10^{-4}.$$

Определяем критерий Фишера:

$$F_{\text{опт}} = \frac{\hat{S}_y^2}{S_y^2} = \frac{14,8 \cdot 10^{-4}}{2,65 \cdot 10^{-4}} = 5,6;$$

$$F_{\text{опт}} = 5,6 < 19,38 = F_{\text{табл}}.$$

Находим среднеквадратичную ошибку в константе:

$$S_b = S_k = \sqrt{\frac{\hat{S}_y^2}{\sum (2x_i^2)}} = \sqrt{\frac{14,8 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 5150}} = \pm 0,00038;$$

$$tsk = \pm 0,00038 \cdot 2,3 = \pm 8,74 \cdot 10^{-4} = \pm 0,0009$$

Отбрасывая лишние значащие цифры в найденной величине, приходим к уравнению:

$$r = (0,0460 \pm 0,0009) C_A \text{ [моль/л} \cdot \text{мин]}.$$

### 3.7.2 необратимые простые реакции в условиях идеального вытеснения

Этот метод исследования кинетики применяют преимущественно для газофазных реакций зачастую идущих с изменением объема. В качестве независимой переменной выбирают степень конверсии основного реагента  $X_A$ , а для учета изменения объема коэффициент его изменения  $\varepsilon$ . Тогда кинетическое уравнение для необратимой простой реакции будет выглядеть так:

$$|r_A| = |v_A| \cdot r = |v_A| k P_A^{n_A} P_Y^{n_Y};$$

$$|r_A| = \frac{dX_A}{d(V/F_{A,0})} \text{ или } \frac{dX_A}{d(m_K/F_{A,0})} = |v_A| k [P_{A,0}(1 - X_A)]^{n_A} P_Y^{n_Y}; \text{ из уравнения (7-16)}$$

$$P_Y = P_{Y,0} - \frac{v_Y}{v_A} P_{A,0} X_A ;$$

$$\beta_Y = \frac{P_{Y,0}}{P_{A,0}} ;$$

$$P_{Y,0} = \frac{\beta_Y}{P_{A,0}} ;$$

$$P_Y = \beta_Y P_{A,0} - \frac{v_Y}{v_A} P_{A,0} X_A = P_{A,0} \left( \beta_Y - \frac{v_Y}{v_A} X_A \right) ;$$

$$|r_A| = |v_A| k [P_{A,0} (1 - X_A)]^{n_A} \left[ P_{A,0} \left( \beta_Y - \frac{v_Y}{v_A} X_A \right) \right]^{n_Y} = |v_A| k P_{A,0}^{n_A + n_Y} (1 - X_A)^{n_A} \left( \beta_Y - \frac{v_Y}{v_A} X_A \right)^{n_Y} \quad (3-53)$$

$$\varepsilon = \frac{\sum F_{\text{KOH}} - \sum F_{\text{HAc}}}{\sum F_{\text{HAc}}} ;$$

$$\frac{dX_A}{d(V/F_{A,0})} = |v_A| k P_{A,0}^{n_A + n_Y} \left( \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon X_A} \right)^{n_A} \left( \frac{\beta_Y - \frac{v_Y}{v_A} X_A}{1 + \varepsilon X_A} \right)^{n_Y} . \quad (3-54)$$

Общий вид уравнения и его интегральное решение значительно упрощается, если  $\varepsilon = 0$ ;  $v_A = v_Y$ ;  $n_Y = 0$ .

Некоторые из наиболее распространенных примеров решения приведены в таблице 3.6

Для этого случая проверка адекватности принятого уравнения проводится путем линеаризации в координатах левой части уравнения, во второй колонке, против условного времени контакта.

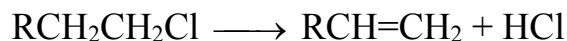
Таблица 3.6

Примеры решения кинетических уравнений

$r = k$	$\frac{1}{v_A} (P_{A,0} - P_A) = kV / F_{A,0}$
$r = kP_A$	$\frac{1}{ v_A  P_{A,0}} [ -(\varepsilon + 1) \ln(1 - X_A) - \varepsilon X_A ] = kV / F_{A,0}$
$r = kP_A^2$	$\frac{1}{ v_A  P_{A,0}^2} \left[ (\varepsilon + 1)^2 \frac{X_A}{1 - X_A} + 2\varepsilon(\varepsilon + 1) \ln(1 - X_A) + \varepsilon^2 X_A \right] = kV / F_{A,0}$

Пример простой необратимой реакции в РИВ:

Газофазную необратимую реакцию пиролиза хлорпроизводного



изучали в змеевиковом реакторе близком к модели идеального вытеснения. Температура в реакторе постоянная, общее давление 0,1 МПа. Одну серию опытов проводили без разбавителя, а другую с разбавлением инертным газом в соотношении 1:1. Полученные результаты приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7

Результаты эксперимента

$P_{A,0}$ , МПа	$X_A$ при $V/F_{A,0}$ (л×мин/моль)			
	10	20	50	100
0,1	0,165	0,292	0,540	0,743
0,05	0,092	0,170	0,362	0,572

Требуется найти кинетическое уравнение, константу скорости и ее доверительный интервал, используя линейный МНК. Установить адекватность уравнения опыту. Зная, что среднее отклонение в  $X_A$  в четырех последних опытах составляет 0,0015, дисперсия воспроизводимости  $S_{X_A}^2 = 3.0 \times 10^{-6}$ . Из литературных данных известно, что пиролиз хлорпроизводных протекает по реакции первого порядка. Проверяем эту гипотезу, обрабатывая экспериментальные данные по уравнению (2) из таблицы 3.6:

$$\frac{1}{|v_A|P_{A,0}} [-(\varepsilon + 1)\ln(1 - X_A) - \varepsilon X_A] = kV / F_{A,0}.$$

Кинетические данные обрабатываются с использованием МНК по уравнению  $y = bx$ :

$$x = V/F_{A,0}; \quad b = k.$$

$$\text{Для первой серии опытов } \varepsilon_1 = \frac{2-1}{1} = 1.$$

$$\text{Для второй серии опытов } \varepsilon_2 = \frac{3-2}{2} = 0,5.$$

Рассчитываем для каждого опыта функцию  $y$ :

$$\frac{1}{0,1} [-(1+1)\ln(1 - 0,165) - 0,165] = 1,95.$$

Полученные результаты представлены в таблице 3.8 и на рисунке 3.14.

Таблица 3.8

Результаты расчетов

$x_i$	$y_i$	$x_i^2$	$x_i y_i$
10	1,95	100	19,5
20	3,99	400	79,8
60	10,13	3600	506,5
100	19,74	10000	1974,0
10	1,974	100	19,74
20	3,88	400	77,6
60	9,85	3600	493
100	19,92	10000	1992,0
		$\Sigma 26000$	5162,18

Линеаризация кинетических данных (рисунок 3.14) свидетельствует о вероятной адекватности уравнения принятому эксперименту. А если это так, то обрабатывают по уравнению  $y = kbx$ .

После этого аналогичным способом находят дисперсию адекватности, которая равна 0,0100.

Для оценки адекватности уравнения требуется найти среднее отклонение в функции  $y$ :

$$y = \frac{1}{P_{A,0}} [-(\epsilon + 1) \ln(1 - X_A) - \epsilon X_A].$$

Дифференцируем:

$$dy = \frac{1}{P_{A,0}} \frac{1 + \epsilon X_A}{1 - X_A} dX_A;$$

$$P_{A,0} = 0,075; \quad \epsilon_{CP} = 0,75; \quad X_{A,CP} = 0,45; \quad \Delta X_A = 0,0015.$$

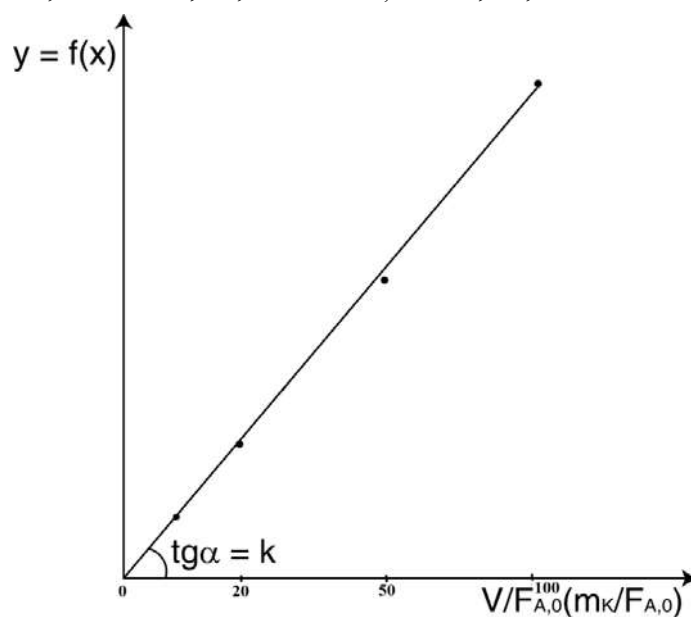


Рисунок 3.14 - Линеаризация опытов при интегральной обработке кинематических данных для газообразной реакции первого порядка, изучаемой в условиях идеального вытеснения

$$\Delta y = \frac{1}{0,075} \frac{1 + 0,75 \times 0,45}{0,55} - 0,0015 = \pm 0,048 ;$$

$$S_y^2 = \frac{4 \times 0,048^2}{3} = 0,00307 ; F_{\text{оп}} = \frac{0,01000}{0,00307} = 3,3 .$$

Табличное значение критерия Фишера  $F = 8,89$  при  $F_{\text{оп}}$  меньше табличного значения критерия Фишера, поэтому находим среднее отклонение в константе. Прежним способом находим дисперсию константы, её среднюю ошибку и доверительный интервал:

$$S_K^2 = 0,000000375; \quad S_K = \pm 0,00062; \quad tS_K = \pm 0,015;$$

$$r = (0,1985 \pm 0,015) P_{\text{RCl}}; \text{ моль/}(\text{л} \times \text{мин}).$$

### 3.7.3 Обратимые реакции в интегральных условиях

Обратимые реакции при известной константе равновесия в их кинетических уравнениях имеют только одну неизвестную константу  $k_1$  – это может быть или элементарная или эффективная константа. Из-за термодинамического соответствия кинетики обратной и прямой реакций эти кинетические уравнения имеют вид:

$$\frac{dC_i}{v_i dt} = k_1 \left( \prod C^{n_i} - \frac{1}{K_c} \prod C^{v_i + n_i, 1} \right); \quad (3-55)$$

$$\frac{dX_A}{v_A d(V/F_{A,0})} = k_1 \left( \prod P^{n_i, 1} - \frac{1}{K_p} \prod P^{v_i + n_i, 1} \right), \quad (3-56)$$

где  $n_{i,1}$  – порядок прямой реакции;  $v_i$  – стехиометрические коэффициенты с соответствующим знаком.

Кинетику обратимых реакций можно изучать с помощью изолирования, т.е. по начальным скоростям или в условиях, далеких от равновесия, когда можно пренебречь скоростью обратной реакции. Определив из приведенных опытов  $k_1$  и  $n_{i,1}$  и зная  $K_r$  легко получить общее кинетическое уравнение реакции. Более общее и достоверное решение состоит в обработке опытов, проведенных до достаточно высоких степеней конверсии, по интегральным формам уравнений (2-55) и (2-56). Обычно  $P_i$  заменяют через  $P_{A,0}$ ;  $X_A$ ;  $\beta_y$ ;  $\varepsilon$ . Один из распространенных способов решения состоит в преобразовании кинетического уравнения как функции обратимой реакции т.е.  $(C_A - C_{A,\text{CP}})$  или  $(X_{A,\text{CP}} - X_A)$ , где  $C_{A,\text{CP}}$  и  $X_{A,\text{CP}}$  – равновесные концентрации, степени конверсии.

Для примера рассмотрим реакцию:  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$  имеющую 1-й порядок в обоих направлениях. Имеем, что скорость изменения концентрации вещества:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_{-1} C_B;$$

$$k_1 C_A - k_{-1} (C_{A,0} - C_A) = (k_1 + k_{-1}) \left( C_A - \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} C_{A,0} \right) =$$

$$(k_1 + k_{-1}) \left( C_A - \frac{1}{K_0 + 1} C_{A,0} \right);$$

$$K_0 = \frac{C_{A,CP}}{C_A} = \frac{C_A - C_{A,0}}{C_A};$$

$$C_{A,CP} = \frac{C_{A,0}}{K_0 + 1};$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_{-1}) (C_A - C_{A,CP}).$$

Аналогично выводят такие уравнения и для других реакций. Решение некоторых интегралов для периодических условий и реакции, в которых порядки совпадают со стехиометрическими коэффициентами, приводятся в таблице 3.9.

Таблица 3.9

Решения интегралов для периодических условий

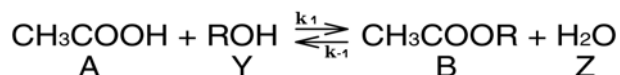
Реакция	Интегральное уравнение	k'
$A \rightleftharpoons B$	$\ln \left( \frac{C_{A,0} - C_{A,CP}}{C_A - C_{A,CP}} \right) = k't$	$k_1 + k_{-1}$
$A \rightleftharpoons B + Z$		$k_{-1}$
$A \rightleftharpoons 2B$	$\frac{1}{ v_A  (C_{A,CP} - C'_{A,CP})} \cdot \ln \left  \frac{C_{A,0} - C_{A,CP}}{C_{A,0} - C'_{A,CP}} \cdot \frac{C_A - C'_{A,CP}}{C_A - C_{A,CP}} \right  = k't$	$4k_{-1}$
$A + Y \rightleftharpoons B$		$k_1$
$A + Y \rightleftharpoons B + Z$		$k_1 - k_{-1}$
$A + Y \rightleftharpoons 2B$		$k_1 - 4k_{-1}$
$2A \rightleftharpoons B$		$2k_1$
$2A \rightleftharpoons B + Z$		$2k_1 - (k_{-1}/2)$

Аналогичные уравнения можно вывести и для газофазных реакций в условиях идеального вытеснения. Для реакции (1) это уравнение будет совпадать с приведенным в таблице решением, но с заменой концентрации на парциальное давление, а времени t на  $(V/F_{A,0}) P_{A,0}$  или  $(m_K/F_{A,0}) P_{A,0}$ .

В других случаях (реакция (2)) необходимо учитывать изменение объема во время реакции. Если представлять экспериментальные данные в координатах уравнений из таблицы 3.9, то при правильности исходной гипотезы получим прямые, по которым предварительно проверяем адекватность уравнения опытным данным. Обработка экспериментальных данных ведется с помощью линейного МНК с нахождением приведенных выше констант или их комбинаций. Зная константу равновесия легко рассчитать  $k_1$  и  $k_{-1}$ .

### Пример:

Обратимую реакцию этерификации:



с константой равновесия  $K_p = 4$  изучали в жидкой фазе в периодических условиях при постоянной температуре и концентрации гомогенного катализатора. Для случая, когда  $C_{B,0} = C_{Z,0} = 0$  были получены экспериментальные данные, представленные в таблице 3.10.

Таблица 3.10

Экспериментальные данные

$C_{A,0}$ моль/л	$C_{Y,0}$ моль/л	$C_A$ при $t$ (мин)				
		10	20	40	60	80
2,00	1,00	1,852	1,729	1,581	1,440	1,357
1,00	2,00	0,861	0,728	0,550	0,459	0,373

Обосновать механизм, кинетические уравнения и определить константы прямой и обратной реакции, а также их доверительные интервалы. Если при четырех параллельных опытах среднее отклонение составляло  $\pm 0,005$  моль/л, а дисперсия воспроизводимости  $S_c^2 = 0,35 \cdot 10^{-4}$ .

Из литературы известно, что для реакций гидролиза и этерификации сложных эфиров наибольшее распространение имеет кинетическое уравнение со вторым порядком в обоих направлениях:

$$r = k_1 C_A C_Y - k_{-1} C_B C_Z,$$

где  $k_1$  и  $k_{-1}$  - эффективные константы.

Для такого кинетического уравнения обработку ведут по уравнению (5) из таблицы 3.9:

$$\frac{1}{|v_A|(C_{A,cp} - C'_{A,cp})} \cdot \ln \left| \frac{C_{A,0} - C_{A,cp}}{C_{A,0} - C'_{A,cp}} \cdot \frac{C_A - C'_{A,cp}}{C_A - C_{A,cp}} \right| = \kappa' t.$$

Из уравнения для константы равновесия находим  $C_{A,cp}$  и  $C'_{A,cp}$ :



$$K_c = \frac{C_{B,CP} - C_{Z,CP}}{C_{A,CP} C_{Y,CP}} = \frac{(C_{A,0} - C_{A,CP})^2}{C_{A,CP} (C_{Y,0} - C_{A,0} + C_{A,CP})};$$

$$C_{A,CP} = \frac{-[K_c (C_{Y,0} - C_{A,0}) + 2C_{A,0}] \pm \sqrt{[K_c (C_{Y,0} - C_{A,0}) + 2C_{A,0}]^2 + 4(K_c - 1)C_{A,0}^2}}{2(K_c - 1)};$$

при  $C_{A,0} = 2$   $C_{Y,0} = 1$ ; при  $C_{A,0} = 1$   $C_{Y,0} = 2$ .

Сроим график  $Y - t$  (рисунок 3.15). Путем линейного МНК по уравнению  $y = bx$  находят  $b = 0,006216$  л/(моль×мин) и  $S_y^2 = 0,000103$ ; Дисперсию воспроизводимости в функции  $y$  находят по среднему отклонению в параллельных опытах:

$$\Delta C_A = \pm 0,005;$$

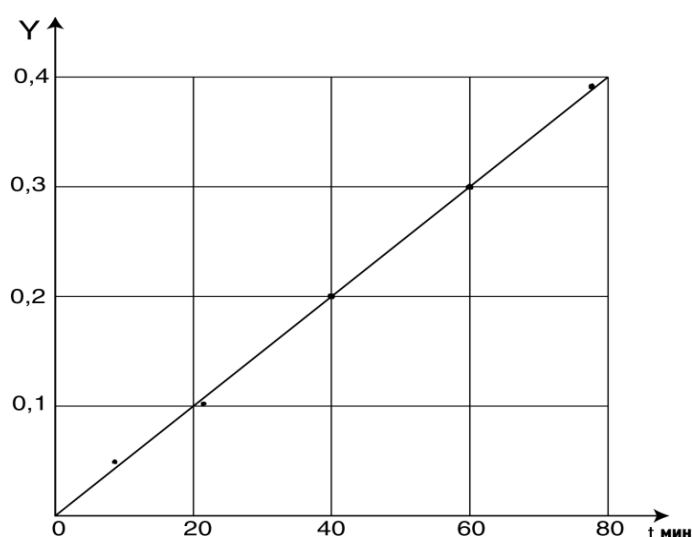


Рисунок 3.15 – Линеаризация опытов для интегральной обработки кинетических данных для обратимой реакции второго порядка, изучаемой в периодических условиях

Для этого дифференцируем функцию  $y$  и получаем:

$$dy = \frac{dC_A}{(C_A - C_{A,CP})(C_A - C'_{A,CP})}.$$

При средних значениях имеем:  $C_A = 1,22$ ;  $C_{A,CP} = 0,65$ ;  $C'_{A,CP} = -1,65$ :

$$dy = \frac{0,005}{(1,22 - 0,65)(1,22 + 1,65)} = 0,0031.$$

Отсюда вычисляем дисперсию воспроизводимости:

$$S_y^2 = \frac{4 \times (0,0031)^2}{3} = 12,8 \times 10^{-6}.$$

Находим опытное значение критерия Фишера:

$$F_{\text{оп}} = \frac{0,000103}{0,000017} = 7,9,$$

что меньше его табличного значения,  $F_{\text{табл}} = 8,89$ .

Находим среднеквадратичную ошибку и доверительный интервал.

Найдены константы уравнения:

$$S_y^2 = 0,414 \cdot 10^{-8}; S_b = \pm 0,0000657; tS_b = \pm 0,00015.$$

С учетом этого  $b = 0,0062 \pm 0,00015$  л/(моль×мин), поскольку  $b = k_1 - k_{-1}$ , а  $K = (k_1/k_{-1}) = 4,00$  получаем:

$$k_1 = 0,0083 \pm 0,0002;$$

$$k_{-1} = 0,0021 \pm 0,001;$$

$$r = (0,0083 \pm 0,0002)C_A C_Y - (0,0021 \pm 0,001)C_B C_Z \text{ [моль/л×мин]}.$$

### 3.8 Дифференциальный метод обработки для простых и обратимых реакций

В этом методе обработка данных ведется непосредственно по дифференциальному кинетическому уравнению:  $r = v_i[\theta_j, C_i(P_i)]$ .

Численные значения скорости при соответствующих значениях  $C_i(P_i)$  получают двумя способами:

1. дифференцированием кинетических кривых, полученных в периодических условиях:  $r_i = \frac{dC_i}{dt}$ ; или в РИВ, тогда:  $r_i = \frac{dX_A}{d(V/F_{A,0})} = \frac{dX_A}{d(m_K/F_{A,0})}$ ;

2. вычислением скоростей экспериментальных данных полученных в безградиентных условиях (РПС).

В первом случае дифференцирование проводят графически или численно в нескольких точках кинетических кривых.

Это почти всегда связано с некоторыми ошибками. Поэтому после установления адекватного опыту кинетического уравнения численные значения констант, надежнее уточнять интегральным методом. Во втором случае скорости превращения веществ при варьируемых параметрах процесса вычисляют непосредственно из экспериментальных данных. Для этого используют выведенные ранее уравнения для РПС (3-28) и (3-29), из которых при жидкофазных реакциях с постоянным объемом находят:

$$r = \frac{W_0}{V} \times \frac{C_{A,0} - C_A}{|v_A|} = \frac{C_{A,0} - C_A}{|v_A| \tau} = \frac{W_0}{m_K} \times \frac{C_{A,0} - C_A}{|v_A|}.$$

Это выражение получают из уравнения (3-27).

Для газофазных реакций имеем:

$$r = \frac{F_{A,0} X_A}{v_A V} = \frac{F_{A,0} X_A}{v_A m_K}.$$

В обоих случаях первичные опытные данные пересчитывают и сводят в таблицу, где для каждой точки дифференцирования кинетических кривых или для каждого опыта в безградиентных условиях, сопоставляют текущие концентрации или парциальные давления компонентов смеси и соответствующую им скорость превращения вещества. Парциальное давление для простых и обратимых реакций вычисляют из степени конверсии с учетом коэффициента изменения объема во время реакции.

**Например:**

$$P_A = \frac{P_A (1 - X_A)}{1 + \varepsilon X_A}.$$

Обработка опытов для уравнений с одной неизвестной константой может проводиться двумя способами:

1. Если предполагается, что кинетика простой реакции описывается уравнением  $r = k \prod C_i^{n_i}$ , с неизвестными порядком реакции, то его логарифмируют и преобразовывают в линейный многочлен  $\ln r = \ln k + n_A \ln C_A + \dots$ , по которому линейным МНК находят  $\ln k$  и  $n_i$ . При наличии в правой части логарифмической формы уравнений только двух членов ( $\ln r = \ln k + n_A \ln C_A$ ) возможна линеаризация экспериментальных данных на графике зависимости  $\ln r - \ln C_A$ , с предварительной оценкой значений  $\ln k$  и  $n_A$ , но в последствии требуется уточнение их при помощи МНК. Если при обработке опытов  $n_i$  получилось близким к 0,  $\pm 1$  или 2, (а для радикальных реакций возможно  $\pm 0,5$  или 1,5), их округляют до соответствующих величин и находят кинетические уравнения, по которым значения констант уточняют вторым способом. Иногда при обработке исходных данных некоторые из значения  $n_i$  могут получиться существенно отличными от указанных выше (например, 0,3; 0,7 и т. д.). Такие порядки реакции называют кажущимися, и соответствующие им уравнения скорости обычно описывают процесс только в небольшом интервале варьирования параметров. Они указывают, что реакция должна описываться уравнением с многочленным знаменателем.

2. Способ обработки опытов для реакции с простым типом кинетического уравнения применяют для уточнения константы скорости при округлении предварительно найденных порядков реакции. В этих реакциях значение  $r_i$  откладывают на графике против значений  $\prod C_i^{n_i}$ . При правильности исходной гипотезы получают прямую, выходящую из начала координат. Константу  $k$  находят по простейшему линейному уравнению  $y = bx$ .

Оба способа обработки годятся и для обратимых реакций при известной константе равновесия. При термодинамическом соответствии кинетика прямой и обратной реакций неизвестны только константы скорости и порядок прямой реакции, что позволяет преобразовать уравнение в логарифмическую форму. Когда в уравнении скорости содержится две или более неизвестные константы, его также преобразуют в линейную форму. Так, для обратимой реакции с неизвестной константой равновесия и термодинамическим соответствием кинетики обеих реакций, описываемых уравнением:

$$r = k_1 \prod C_i^{n_i,1} - k_{-1} \prod C_i^{n_i,-1} = k_1 \prod C_i^{n_i,1} - k_{-1} \prod C_i^{n_i,1+v_i};$$

$$\frac{r_i}{v_i \prod C_i^{n_i,1}} = k_1 - k_{-1} \prod C_i^{v_i}.$$

Из этого уравнения с помощью МНК находят  $k_1$  и  $k_{-1}$ , а затем и константу равновесия  $K_p = k_1/k_{-1}$ . Аналогично поступают и с другими уравнениями, содержащими многочлен в числителе.

Для кинетических уравнений, содержащий многочлен в знаменателе преобразование в линейную форму достигается путем их обращения.

Например: для реакции скорость, которой описывается уравнением

$$r = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A},$$

Получим линейную форму:

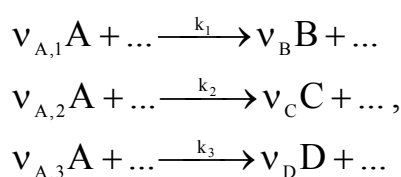
$$r = \frac{C_A}{1/k_1 + (k_2/k_1)C_A};$$

$$\frac{C_A}{r} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} C_A.$$

Последнее уравнение позволяет его линеаризовать на плоскости. С помощью МНК находят  $(1/k_1) = b_0$  и  $(k_2/k_1) = b_1$ . Откуда определяют  $k_1$  и  $k_2$ . Для газофазных реакций в уравнения вместо  $C_i$  подставляют  $P_i$ .

### 3.9 Интегральные методы исследования параллельных реакций

Для любой системы параллельных реакций, например,



можно записать общее дифференциальное уравнение:

$$\frac{dn_i}{dn_B} = \frac{dF_i}{dF_B} = \frac{r_i}{r_B} = \frac{\sum v_{ij} r_j}{\sum v_{Bj} r_j}. \quad (3-57)$$

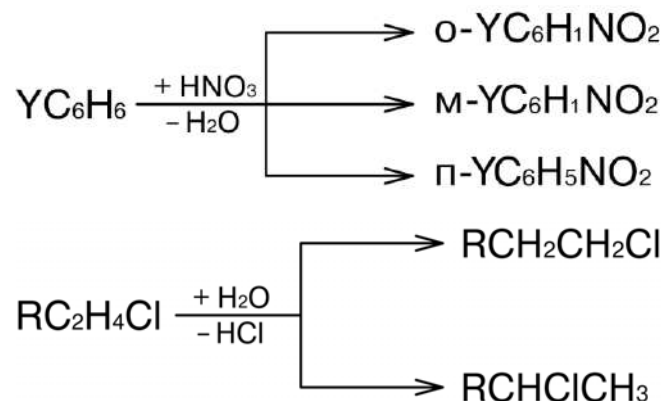
Когда рассматриваются ключевые вещества, образующиеся по единственной необратимой параллельной реакции получаем:

$$\frac{\frac{1}{v_i} dn_i}{\frac{1}{v_B} dn_B} = \frac{\frac{1}{v_i} dF_i}{\frac{1}{v_B} dF_B} = \frac{r_j}{r_1}. \quad (3-58)$$

При делении скоростей реакции переменная времени сокращается и, следовательно соотношение количества образующихся продуктов оказывается функцией не времени, а степени конверсии. Кроме того, в уравнениях (3-57) и (3-58) содержатся не сами константы скорости, а их соотношение  $(k_j/k_1) = \tan \alpha$ .

### 3.9.1 Параллельные необратимые реакции одинакового порядка

К ним относятся многие реакции с одинаковыми исходными реагентами, например, замещение в разные положения молекул (образование изомеров). Это видно на следующем примере:



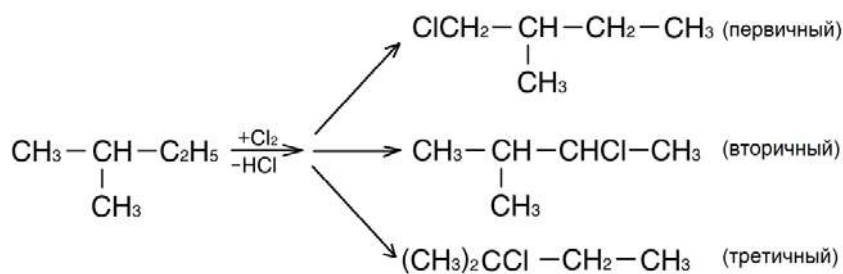
Для таких реакций зависимость скорости от концентрации реагента одинакова. Выражения концентраций при делении сокращаются, что после интегрирования и замены количества веществ или мольных потоков их концентрациями дает выражение:

$$\frac{\frac{1}{v_i} (C_i - C_{i,0})}{\frac{1}{v_B} (C_B - C_{B,0})} = \frac{k_j}{k_1}. \quad (3-59)$$

Соответственно принадлежность любой пары параллельных реакций к этому типу устанавливают из эксперимента по линейной зависимости между концентрациями или выходами образующихся продуктов. Причем тангенс угла наклона прямой равен соотношению констант скорости данных параллельных реакций. Изложенный метод широко используют для нахождения относительной реакционной способности разных атомов или групп одной и той же молекулы по отношению к общему реагенту.

### Пример:

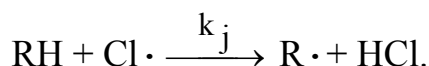
При хлорировании изопентана образуется 4-моно-хлорпроизводные:



Относительная реакционная способность разных атомов водорода была найдена с учетом их числа  $v_i$  в молекуле изопентана по концентрациям образовавшихся изомеров:

$$R_{\text{втор}} = k_{\text{втор}}/k_{\text{пер.}}$$

В соответствии с радикально цепным механизмом реакции эти величины показывают относительную способность разных атомов водорода к атаке атомарным хлором:



Аналогичные данные тем же методом получены для окисления, нитрования, сульфирования, ароматических соединений и парафинов. Имея такие данные можно количественно описать состав образующихся продуктов. Так, при хлорировании или других реакциях замещения любых радикалов в отсутствии последовательных превращений получены мольные доли монозамещенных продуктов:

$$N_{\text{пер}} = \frac{C_{\text{пер}}}{\sum C_i} = \frac{v_{\text{пер}} R_{\text{пер}}}{v_{\text{пер}} R_{\text{пер}} + v_{\text{втор}} R_{\text{втор}} + v_{\text{трет}} R_{\text{трет}}};$$

$$N_i = \frac{v_i R_i}{\sum v_i R_i}.$$

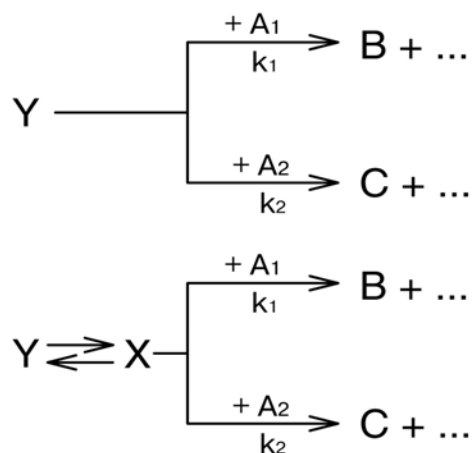
Если по изложенной методике определено соотношение констант скорости параллельных реакций одинакового порядка, то кинетическая об-

работка опытов сводится к поиску суммы констант и концентрационных функций по единственному дифференциальному уравнению расходования основного реагента А:

$$\frac{dn_A}{Vdt} = \frac{dF_A}{dV} = \left( \sum v_{Aj} k_j \right) f[C_i(P_i)]. \quad (3-60)$$

### 3.9.2 Метод конкурирующих реакций

Метод конкурирующих реакций применяют для изучения относительной реакционной способности разных веществ  $A_1$  и  $A_2$  по отношению к общему реагенту  $Y$ :



При наиболее часто встречающемся одинаковом порядке реакций по  $Y$  при 1-ом порядке по  $A_1$  и  $A_2$  имеем:

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{dC_{A1}}{dC_{A2}} = \frac{k_1 C_{A1}}{k_2 C_{A2}}.$$

Решение интеграла при неизменном объеме смеси дает:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\ln(C_{A1,0} / C_{A1})}{\ln(C_{A2,0} / C_{A2})}. \quad (3-61)$$

При большом избытке  $A_1$  и  $A_2$  по отношению к  $Y$ , когда  $C_{A1}$  и  $C_{A2}$  практически постоянны, решение интеграла следующее:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{1 - C_{A1} / C_{A1,0}}{1 - C_{A2} / C_{A2,0}}. \quad (3-62)$$

Если анализ ведут по продуктам В и С, то можно заменить:

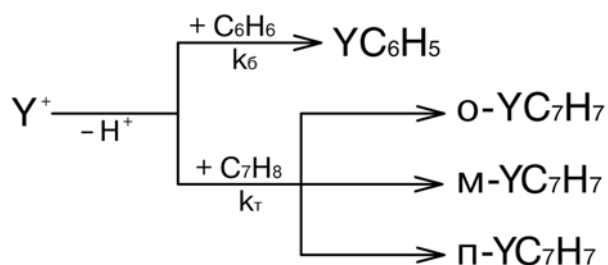
$$C_{A1} = C_{A1,0} - C_B \text{ и } C_{A2} = C_{A2,0} - C_C.$$



Истинное соотношение констант, т. е. реакционная способность получится только для гомогенных условий проведения процесса или для реакций, протекающих в той же фазе, в какой находятся реагенты  $A_1$  и  $A_2$ . В противном случае накладывается влияние не одинаковой сорбции  $A_1$  и  $A_2$  на гетерогенном катализаторе или влияние разной их растворимости в фазе  $Y$ , где протекает реакция.

### Например:

При какой либо реакции замещения в ароматическое ядро, проведенной на смеси бензола и толуола, можно определить концентрацию всех образовавшихся веществ:



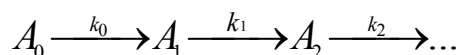
По количеству замещенного бензола, в сумме производных толуола и по уравнениям (2.61) и (2.62), можно найти суммарное соотношение констант скорости. Если это соотношение обозначить через  $R_{\text{тол}}$ , то с учетом наличия в молекуле толуола 2-х орто- и метоположений и одного пароположения, а также шести одинаковых центров замещения в молекуле бензола, вычисляют реакционную способность каждого из положений молекулы толуола:

$$f_i = \frac{k_{T,i}}{k_0} = R_{\text{тол}} \frac{6C_i}{v_i \sum C_i},$$

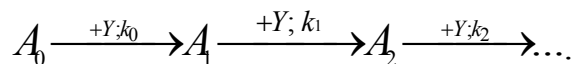
где  $v_i$  и  $C_i$  – число соответствующих положений и концентрации изомеров замещенного толуола. Эти величины называют факторами парциальной скорости замещения в орто- мета- и пароположения ( $f_o$ ;  $f_m$ ;  $f_p$ ).

### 3.10 Интегральные методы исследования последовательных реакций

Из необратимых реакций этого типа наиболее интересны реакции первого порядка:



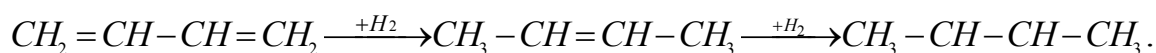
и последовательно-параллельные превращения, имеющие общий второй реагент:



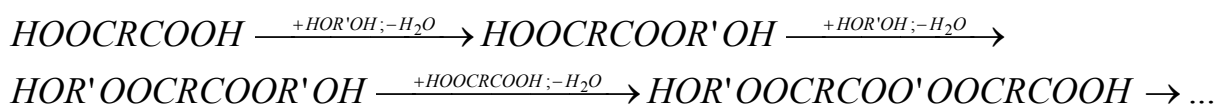
К последовательно-параллельным реакциям относятся и реакции последовательного замещения атомов водорода при хлорировании, алкилировании и т.д:



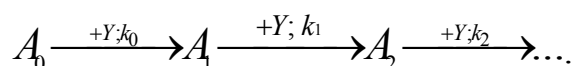
Сюда же относят реакции последовательного присоединения к полиолефинам и ароматическим соединениям:



Последовательное удлинение молекулярной цепи при олигомеризации:



Рассмотрим кинетику последовательно-параллельных превращений имеющий общий второй реагент:



Если стехиометрические коэффициенты и порядок реакции по реагентам каждой стадии для этой реакции равны единице, то при их необратимости получим для первого промежуточного продукта, что селективность равна:

$$\phi_i^A = -\frac{dC_1}{dC_0} = \frac{k_0 C_0 C_Y - k_1 C_1 C_Y}{k_0 C_0 C_Y} = 1 - \frac{k_1 C_1}{k_0 C_0} \quad (3-63)$$

где  $C_A$  и  $C_B$  – текущие концентрации исходного реагента и первого промежуточного продукта.

Последнее выражение надо проинтегрировать. Для этого вводим вспомогательную переменную:

$$U = C_1/C_0; \quad C_1 = UC_0.$$

Интегрируем  $C_1$  относительно  $C_0$ :

$$\frac{dC_1}{dC_0} = \frac{U dC_0 - dUC_0}{dC_0} = U + C_0 \frac{dU}{dC_0};$$

Приравняем правые части последнего уравнения и уравнения (3-63):

$$U + C_0 \frac{dU}{dC_0} = -1 + \frac{k_1}{k_0}.$$

Из последнего равенства получаем:

$$\frac{dC_0}{C_0} = -\frac{dU}{1 - (k_1/k_0 - 1)U}.$$

Опустим минус для удобства, а потом его учтем. Проинтегрируем правую часть уравнения, приняв в ней, что  $(k_1/k_0) - 1 = \alpha$ , тогда:

$$\begin{aligned} \frac{dU}{(1-\alpha)U} &= \frac{dU}{\alpha((1/\alpha)-U)} = \frac{1}{\alpha} \times \frac{dU}{(1/\alpha)-U} = -\frac{1}{\alpha} \int_{U_0}^U \frac{d(U-(1/\alpha))}{U-(1/\alpha)} = -\frac{1}{\alpha} \ln(U-(1/\alpha)) \Big|_{U_0}^U = \\ &= -\left[ \frac{1}{\alpha} \ln(U-(1/\alpha)) - \frac{1}{\alpha} \ln(U_0-(1/\alpha)) \right] = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{U+(1/\alpha)}{-(1/\alpha)} = -\frac{1}{\alpha} \ln(-U\alpha+1) = \\ &= -\frac{1}{\alpha} \ln(1-U\alpha) = -\frac{1}{(k_1/k_0)-1} \ln[1 - ((k_1/k_0)-1)(C_1/C_0)]; \end{aligned}$$

$$\int_{C_{0,0}}^{C_0} \frac{dC_0}{C_0} = \ln \frac{C_0}{C_{0,0}};$$

$$\ln \frac{C_0}{C_{0,0}} = \frac{1}{(k_1/k_0)-1} \ln[1 - ((k_1/k_0)-1)(C_1/C_0)].$$

Избавимся от логарифма:

$$\frac{C_0}{C_{0,0}} = [1 - ((k_1/k_0)-1)(C_1/C_0)]^{1/[(k_1/k_0)-1]}.$$

Возведем левую и правую части уравнения в степень  $(k_1/k_0) - 1$ :

$$\left( \frac{C_0}{C_{0,0}} \right)^{(k_1/k_0)-1} = [1 - ((k_1/k_0)-1)(C_1/C_0)];$$

$$\frac{C_1}{C_0} = \left[ \left( \frac{C_0}{C_{0,0}} \right)^{(k_1/k_0)-1} - 1 \right] \frac{1}{(k_1/k_0)-1};$$

$$\frac{C_1}{C_0} = \left[ \left( \frac{C_0}{C_{0,0}} \right)^{k_1/k_0} \left( \frac{C_0}{C_{0,0}} \right)^{-1} - 1 \right] \frac{1}{(k_1/k_0)-1}.$$

Умножим обе части уравнения на  $(C_0/C_{0,0})$ :

$$\frac{C_1}{C_{0,0}} = \left[ \frac{C_0}{C_{0,0}} - \left( \frac{C_0}{C_{0,0}} \right)^{k_1/k_0} \right] \frac{1}{(k_1/k_0)-1}. \quad (3-64)$$

Заменим  $(C_0/C_{0,0})$  на  $(1 - X_0)$  и  $(C_1/C_{0,0})$  на  $x_1^0$ :

$$x_1^0 = \frac{1}{(k_1/k_0) - 1} \left[ (1 - X_0) - (1 - X_0)^{k_1/k_0} \right]; \quad (16-3)$$

$$\Phi_1^0 = \frac{x_1^0}{X_0} = \frac{1}{[(k_1/k_0) - 1]X_0} \left[ (1 - X_0) - (1 - X_0)^{k_1/k_0} \right]. \quad (16-4)$$

Таким образом, выход первого промежуточного продукта зависит от доли непревращенного исходного реагента или от  $(1 - X_A)$  и от соотношения констант скоростей соответствующих реакций. Это уравнение справедливо если  $(k_1/k_0) \neq 1$ .

Если  $(k_1/k_0) = 1$ , то справедливо другое выражение. Последовательно-параллельные реакции имеют некоторые важные особенности. Для них часто бывает, что второй реагент вначале превращается в активную промежуточную частицу (радикал или катион), которая атакует каждый из последующих образующих продуктов реакции. Причем эта элементарная стадия и определяет соотношение продуктов. В результате независимо от вида кинетического уравнения реакций оказываются справедливыми выведенные выше уравнения. Проиллюстрируем эти уравнения рисунком 3.16.

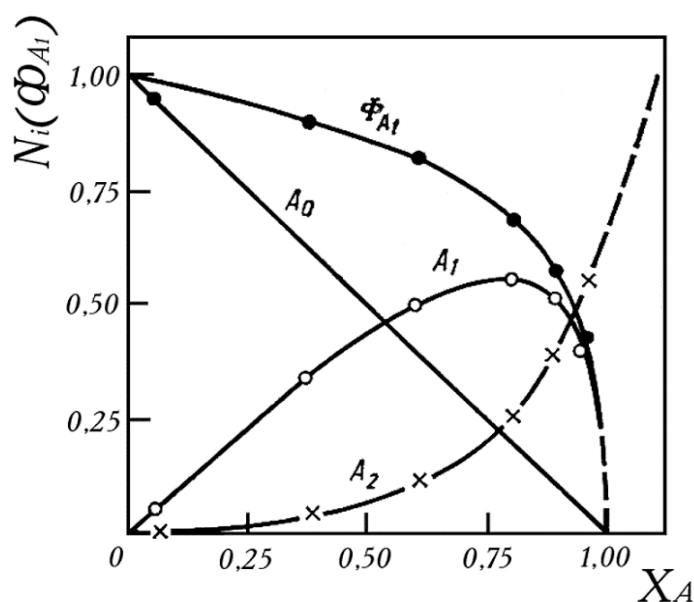


Рисунок 3.16 – Зависимость состава продуктов и селективности последовательных реакций от степени конверсии

Анализ полученной зависимости показывает, что по первому промежуточному продукту при  $X_A \rightarrow 0$ , селективность  $\Phi_1^A \rightarrow 1$ , что является доказательством последовательной схемы превращения.

### 3.11 Исследование влияния температуры

Влияние температуры на состав продукта, селективность и скорость реакции проявляется через зависимость от нее параметров реакций, т.е. констант скоростей, равновесия, адсорбционных коэффициентов, коэффициентов диффузии.

Уравнение зависимости константы скорости от температуры:

$$k_j = k_{j,0} e^{-E_j/RT}.$$

Зависимость константы равновесия от температуры:

$$K_j = K_{j,0} e^{-\Delta H_j/RT}.$$

Зависимость адсорбционных коэффициентов от температуры:

$$b_i = K_{i,0} e^{-\Delta H_i/RT}.$$

В этих реакциях величины  $k_{j,0}$ ;  $K_{j,0}$ ;  $b_{i,0}$  – предэкспоненциальные множители;  $K_{j,0}$  и  $b_{i,0}$  – постоянные интегрирования, не имеющие физического смысла.

Для полной характеристики процесса при его исследовании необходимо найти предэкспоненциальные множители, энергию активации или энтальпии всех параметров, входящих в кинетическую модель. Последовательность исследований следующая:

1. В начале описанными выше методами при некоей температуре находят концентрационные зависимости скорости и ее константы.

2. Считая, что модель сохраняет свой вид и при других температурах, проводят опыты при 2-х – 4-х других температурах, определяя соответствующие параметры.

3. После нахождения констант при нескольких температурах находят активационные параметры или энтальпию процесса по линеаризованной форме приведенных выше уравнений типа Аррениуса:

$$\ln k_{j,T} = \ln k_{j,0} - E_j/RT;$$

$$\ln K_{j,T} = \ln K_{j,0} - \Delta H_j/RT; \quad (3-65)$$

$$\ln b_{i,T} = \ln b_{i,0} - \Delta H_i/RT.$$

Эти уравнения в координатах  $(\ln k_{j,0} - 1/T)$ ;  $(\ln K_{j,0} - 1/T)$ ;  $(\ln b_{i,T} - 1/T)$  дают линейную зависимость с тангенсом угла наклона  $-E_j/R$ ,  $-\Delta H_j/R$  (рисунок 3.17)

Расчет значений  $\ln k_{j,0}$ ;  $\ln K_{j,0}$ ;  $\ln b_{i,0}$  проводят при помощи линейного МНК.

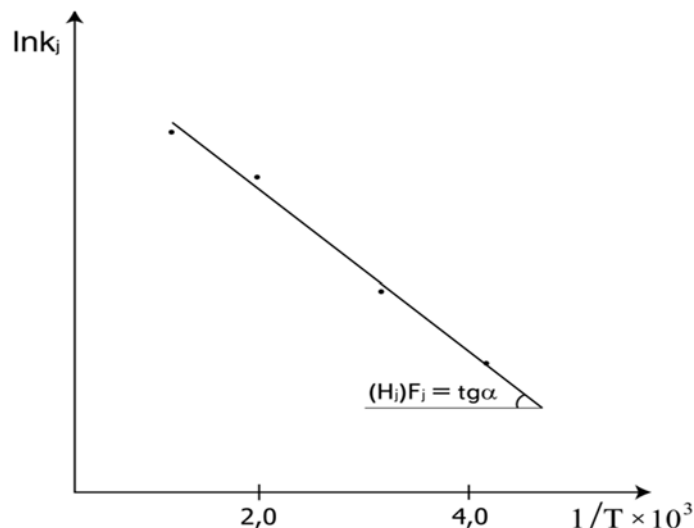


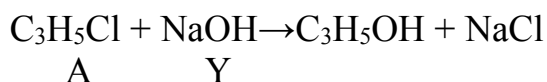
Рисунок 3.17 – Линеаризация уравнения Аррениуса

Доверительный интервал искомых величин находят обычным образом, устраняя в них лишние значащие цифры из предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса, затем можно найти энергию активации.

### 3.12 Примеры решения задач

#### Пример 1.

При щелочном гидролизе аллилхлорида



получены следующие кинетические данные:

Время, мин	0	6,6	19,0	26,2	42,8	66,9
$C_A$ , моль/л	0,1214	0,1148	0,1064	0,1020	0,0945	0,0871
$C_Y$ , моль/л	0,0515	0,0449	0,0365	0,0321	0,0246	0,0175

Определить константу скорости реакции.

Решение:

Предположим, что реакция идет по механизму  $S_N2$  и поэтому описывается кинетическим уравнением  $r=kC_A C_Y$ . Поскольку  $(\frac{1}{V_A} C_{A,0} \neq \frac{1}{V_Y} C_{Y,0})$  обрабатываем кинетические данные по интегральному уравнению 5 (см. таблицу 3.2):

$$\frac{1}{C_{Y,0} - C_{A,0}} \ln \frac{C_{A,0} \cdot C_Y}{C_{Y,0} \cdot C_A} = kt.$$

Проверяем адекватность кинетических данных уравнению 5 (см. таблицу 3.2) путем их линеаризации в координатах  $\frac{1}{C_{Y,0} - C_{A,0}} \ln \frac{C_{A,0} \cdot C_Y}{C_{Y,0} \cdot C_A}$  (рисунок 3.18).

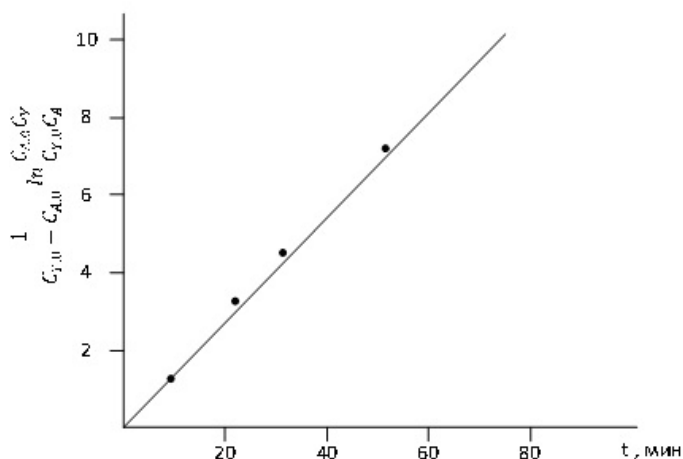


Рисунок 3.18 – Линеаризация опытов при интегральной обработке кинетических данных для реакции второго порядка

Точки удовлетворительно уложились на прямую, что делает принятую гипотезу вероятной. Поиск константы скорости реакции ведем по простейшему линейному уравнению  $y=b \cdot x$ , где  $y = \frac{1}{C_{Y,0} - C_{A,0}} \ln \frac{C_{A,0} \cdot C_Y}{C_{Y,0} \cdot C_A}$ ,  $b=k$  и  $x=t$ , для чего для каждой точки вычисляем  $x_i^2$  и  $x_i y_i$ . Результаты расчетов сводим в таблицу 3.11.

Следовательно, по уравнению (3-46):

$$b = k = 1191.5955/7398.45 = 0.161 \text{ л/моль*мин}.$$

Таблица 3.11

Результаты расчетов

$x_i = \tau, \text{мин}$	$C_A, \text{моль/л}$	$C_Y, \text{моль/л}$	$y = \frac{1}{C_{Y,0} - C_{A,0}} \ln \frac{C_{A,0} \cdot C_Y}{C_{Y,0} \cdot C_A}$	$x_i^2$	$x_i y_i$
0	0,1214	0,0515	-	-	-
6,6	0,1148	0,0449	1,1617	43,56	7,6672
19,0	0,1064	0,0265	3,0384	361,00	57,7296
26,2	0,1020	0,0321	4,2719	686,44	111,9238
42,8	0,0945	0,0246	6,9863	1831,84	299,0136
66,9	0,0871	0,0175	10,6915	4475,61	715,2614
				$\sum 7398,45$	1191,5955



### Пример 2.

В реакторе периодического действия для реакции  $A \rightarrow \dots$  получены следующие экспериментальные данные:

Время, мин	0	5	10	15	20
$C_A$ , моль/л	0,200	0,164	0,131	0,105	0,083
Время, мин	25	30	40	50	
$C_A$ , моль/л	0,067	0,053	0,035	0,022	

Определить константу скорости и порядок реакции дифференциальным методом.

### Решение:

Кинетические данные для реакции  $A \rightarrow \dots$  обрабатываем по дифференциальному уравнению  $r_A = k_A \cdot C_A^{n_A}$ , которое после логарифмирования имеет вид  $\ln|r_A| = \ln k_A + n_A \cdot \ln C_A$ . Проверяем адекватность кинетических данных принятому уравнению путем линеаризации в координатах  $\ln|r_A|$  -  $\ln C_A$  (таблица 3.12, рисунок 3.19).

Точки удовлетворительно уложились на прямую, что позволяет обработать экспериментальные данные по линейному уравнению с двумя неизвестными константами  $y = b_0 + b_1 x$ , где  $y = \ln|r_A| = \ln \frac{C_{Ai} - C_{Ai-1}}{\tau_i - \tau_{i-1}}$ ;  $x = \ln C_{Ai}$ ;

$b_0 = \ln k_A$ ;  $b_1 = n_A$ .

Значения  $b_0$  и  $b_1$  находим по МНК с помощью уравнений (3-47) и (3-48). Результаты вычислений, необходимые для нахождения констант кинетического уравнения, приводятся в таблице 3.12. По данным таблицы 3.12

$$b_1 = n_A = 2,6616/2,7370 = 0,97 \approx 1,0.$$

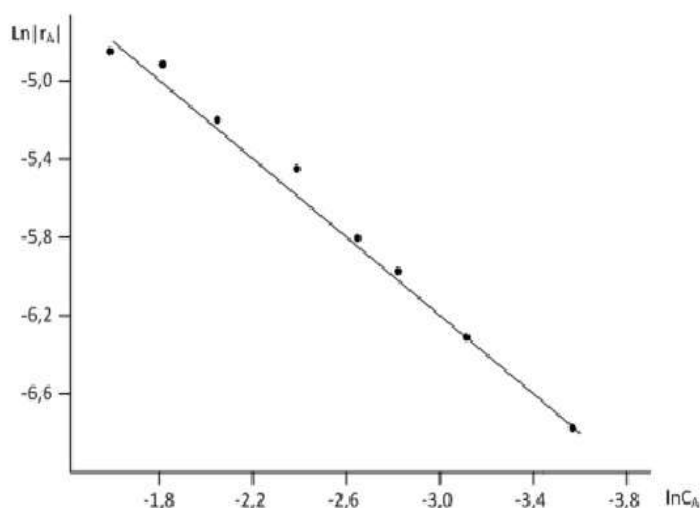


Рисунок 3.19 – Линеаризация опытов при дифференциальной обработке кинетических данных по уравнению МНК с двумя неизвестными константами

Таблица 3.12

Результаты расчетов

$\tau$ , мин	$C_A$ , моль/л	$ r_A  = (C_{A,i} - C_{A,i-1}) / (\tau_i - \tau_{i-1})$	$C_{A,ср} = (C_{A,i} + C_{A,i-1}) / 2$	$y = \ln r_A $	$x = \ln C_{A,ср}$	$\Delta y = y_i - y_{i,ср}$	$\Delta x = x_i - x_{i,ср}$	$\Delta y \cdot \Delta x$	$\Delta x^2$
0	0.200	-	-	-	-	-	-	-	-
5	0.164	0.0072	0.182	-4.93	-1.7037	0.7198	-0.8219	-0.59	0.676
10	0.131	0.0066	0.1475	-5.02	-1.9139	0.6328	-0.6117	-0.39	0.374
15	0.105	0.0052	0.118	-5.26	-2.1371	0.3944	-0.3887	-0.15	0.151
20	0.083	0.0044	0.094	-5.43	-2.3645	0.2274	-0.1611	-0.04	0.026
25	0.067	0.0032	0.075	-5.75	-2.5903	-0.0911	0.0647	-0.006	0.004
30	0.053	0.0028	0.060	-5.89	-2.8134	-0.2246	0.2878	-0.06	0.083
40	0.035	0.0018	0.044	-6.32	-3.1236	-0.6665	0.5980	-0.4	0.358
50	0.022	0.0013	0.0285	-6.65	-3.5579	-0.9919	1.0323	-1.02	1.066
				$y_i, \text{ср} = -5,65$	$x_i, \text{ср} = 2,5265$			$\Sigma -2,66$	$\Sigma 2,737$

Следовательно, реакция  $A \rightarrow \dots$  протекает по первому порядку. Тогда:

$$b_0 = \ln k_A = -5,6535 - 1(-2,5256) = -3,15;$$

$$k_A = \frac{1}{e^{3,15}} = 0,0429 \text{ мин}^{-1}.$$

Таким образом, кинетическое уравнение реакции  $A \rightarrow \dots$ :

$$r_A = r = 0,0429 C_A \text{ моль/(л*мин)}.$$

### Пример 3.

В реакторе периодического действия при постоянной температуре идет омыление уксусноэтилового эфира щелочью в водном растворе при этом  $C_{0,эф}(C_{A,0}) = C_{0,шел}(C_{Y,0}) = 0,02$  моль/л и получены следующие данные:

Время, с	0	300	1380	3300	7200
$C_A$ , моль/л	0,02	0,01280	0,00540	0,00289	0,00138

Определить константу скорости и порядок реакции дифференциальным методом; уточнить константу скорости интегральным методом.

Решение:

Кинетические данные обрабатываем по дифференциальному уравнению  $r = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_Y^{n_Y}$ . Поскольку  $C_{A,0} = C_{Y,0}$ , последнее уравнение преобразуется к виду  $r_A = k_A C_A^{n_\Sigma}$ , где  $n_\Sigma = n_A + n_Y$  – суммарный порядок реакции. В логарифмической форме это уравнение имеет вид:

$$\ln|r_A| = \ln k_A + n_\Sigma \ln C_A.$$

Принимаем:  $y = \ln|r_A|$ ,  $b_0 = \ln k_A$ ,  $b_1 = n_\Sigma$ ,  $x = \ln C_A$ .

Для выяснения возможности линеаризации кинетических данных в координатах  $\ln|r_A|$  -  $\ln C_A$  составляем таблицу 3.13 и строим график зависимости в тех же координатах (рис. 3.20).

Из рисунка 3.20 видно, что кинетические данные линеаризуются в выбранных координатах, поэтому  $k_A$  и  $n_\Sigma$  рассчитываем по уравнению МНК с двумя неизвестными константами  $y = b_0 + b_1 x$ .

Значения  $b_0$  и  $b_1$  находим по МНК с помощью уравнений (3-47) и (3-48):

$$b_1 = n_\Sigma = 4,847/2,416 = 2,006.$$

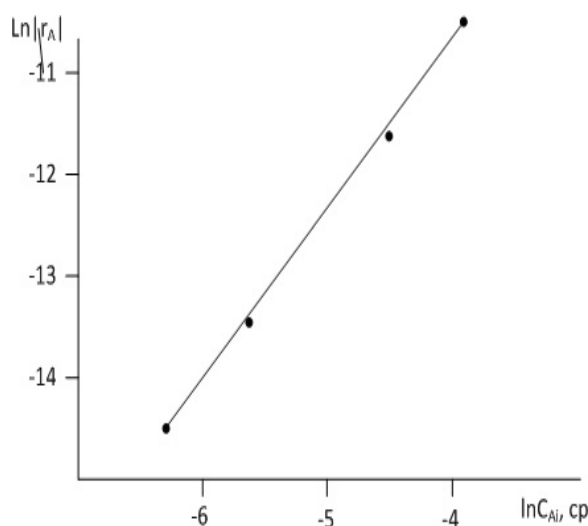


Рисунок 3.20 – Линеаризация кинетических данных дифференциальным методом по уравнению МНК с двумя неизвестными константами

Следовательно, реакция омыления уксусноэтилового эфира щелочью протекает по второму порядку. Тогда:

$$b_0 = \ln k_A = -12,705 - 2 \cdot (-5,112) = -2,481;$$

$$k_A = 1/e^{2,481} = 0,084 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Кинетическое уравнение реакции имеет вид  $r_A = r = 0,084 C_A^{n_A} C_Y^{n_Y}$  моль/(л\*с), в котором  $n_A + n_Y = 2,0$ .

Для уточнения константы скорости реакции омыления уксусноэтилового эфира  $k_A$  дифференциальным методом используем кинетическое уравнение  $r_A = k_A C_A^{n_A} \cdot C_Y^{n_Y}$ , в котором принимаем  $y = r_A$ ,  $x = C_A^{n_A} \cdot C_Y^{n_Y}$  и  $b = k_A$ . С учетом литературных данных и найденного суммарного порядка реакции  $n_{\Sigma} = 2$  принимаем  $n_A = n_Y = 1$ .

Обрабатываем кинетические данные МНК по уравнению с одним неизвестным  $y = b \cdot x$  (таблица 3.14). Значения  $r_{Ai}$  и  $C_{Ai, \text{cp}}$  взяты из таблицы 3.13. Константу скорости реакции  $k_A$  рассчитываем по уравнению (3-46):

$$b = k_A = 704,83 \cdot 10^{-11} / 795,924 \cdot 10^{-10} = 0,089 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Кинетические данные реакции линеаризуются в координатах  $r_A$ - $C_{Ai}^{ni}$  (рисунок 3.21), что свидетельствует об адекватности эксперимента кинетическому уравнению.

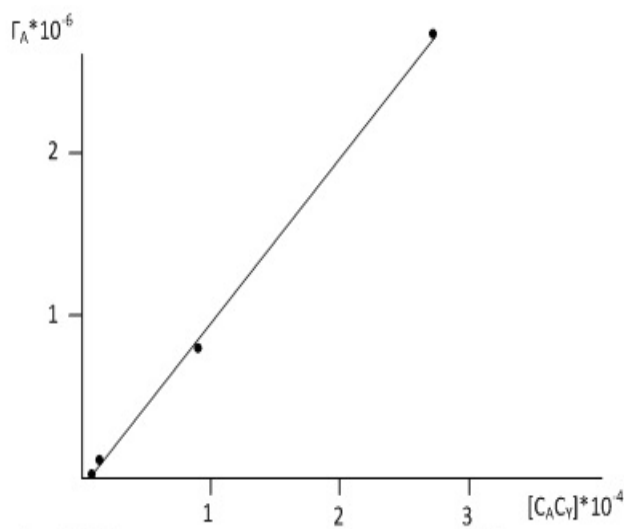


Рисунок 3.21 – Линеаризация кинетических данных дифференциальным методом по уравнению МНК с двумя неизвестными константами

Таблица 3.13

Результаты расчета

$\tau$ , мин	$C_A$ , моль/л	$ r_A  = (C_{A,i} - C_{A,i-1}) / (\tau_i - \tau_{i-1})$	$C_{A,i, \text{cp}} = (C_{A,i} + C_{A,i-1}) / 2$	$y = \ln r_A $	$x = \ln C_{A,i, \text{cp}}$	$\Delta y = y_i - y_{i-1}$	$\Delta x = x_i - x_{i-1}$	$\Delta y \cdot \Delta x$	$\Delta x^2$
0	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-
300	0,01280	$2,400 \cdot 10^{-5}$	0,0164	-10,637	-4,110	2,068	1,002	2,072	1,004
1380	0,00540	$0,685 \cdot 10^{-5}$	0,0091	-11,899	-4,699	0,806	0,413	0,333	0,171
3300	0,00289	$0,131 \cdot 10^{-5}$	0,0042	-13,553	-5,473	-0,848	-0,361	0,306	0,130
7200	0,00138	$0,039 \cdot 10^{-5}$	0,0021	-14,732	-6,166	-2,027	-1,054	2,136	1,111

Таблица 3.14

Результаты расчета

$Y = r_A$	$C_{Ai, \text{cp}}$	$X = C_A C_Y = C_{Ai, \text{cp}}^2$	$X_i^2$	$X_i Y_i$
$2.400 \cdot 10^{-5}$	0.0164	$2.690 \cdot 10^{-4}$	$723.600 \cdot 10^{-10}$	$645.600 \cdot 10^{-11}$
$0.685 \cdot 10^{-5}$	0.0091	$0.830 \cdot 10^{-4}$	$68.890 \cdot 10^{-10}$	$56.855 \cdot 10^{-11}$
$0.131 \cdot 10^{-5}$	0.0042	$0.180 \cdot 10^{-4}$	$3.240 \cdot 10^{-10}$	$2.358 \cdot 10^{-11}$
$0.039 \cdot 10^{-5}$	0.0021	$0.044 \cdot 10^{-4}$	$0.194 \cdot 10^{-10}$	$0.017 \cdot 10^{-11}$
$\Sigma 795,924 \cdot 10^{-10} \mid 704,830 \cdot 10^{-11}$				

Как указывалось ранее, наиболее точные результаты при расчете констант скорости реакций, дает интегральный метод. Поэтому уточним интегральным методом  $k_A$  реакции омыления уксусноэтилового эфира.

Для этого используем уравнение  $r_A = k_A C_A^{n_A} C_Y^{n_Y}$ , принимая, что  $n_A = n_Y = 1$ . Учитывая также, что  $C_{A,0} = C_{Y,0}$  имеем  $r_A = k_A C_A^2$ . Интегральная форма этого уравнения  $1/C_A - 1/C_{A,0} = k_A t$  (см. таблицу 3.2).

$$\text{Принимаем: } x = t, b = k_A, y = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A,0}} = \frac{C_{A,0} - C_A}{C_A \cdot C_{A,0}}.$$

Обрабатываем кинетические данные по уравнению с одним неизвестным  $y = b \cdot x$ .

Рассчитанные значения «у» приводим в таблице 3.15. Для выяснения возможности линеаризации строим график зависимости  $y = f(x)$  (рисунок 3.22), из которого видно, что экспериментальные данные адекватны принятому кинетическому уравнению.

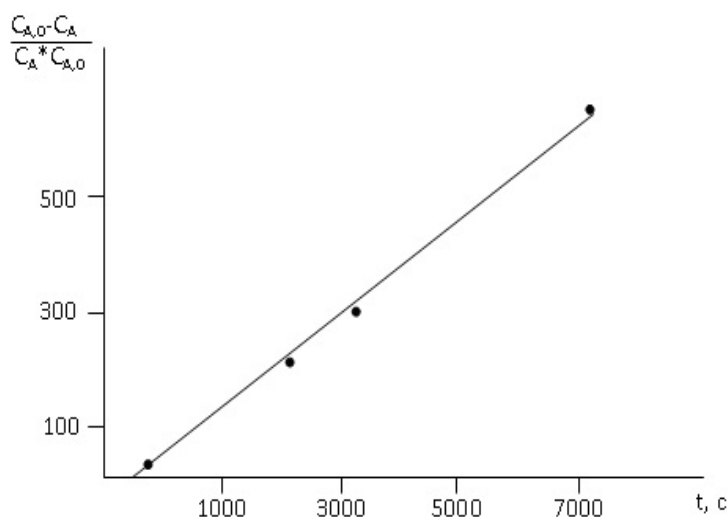


Рисунок 3.22 – Линеаризация кинетических данных интегральным методом по уравнению 3

По МНК находим  $k_A$ , используя уравнение (3.46). Результаты расчетов приводятся в таблице 3.15.

$$b = k_A = 602,9 \cdot 10^4 / 647,24 \cdot 10^5 = 0,093 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ с}^{-1}.$$

Сопоставляя значения константы скорости реакции омыления уксусно-этилового эфира  $k_A$ , найденные двумя дифференциальными методами и интегральным и составляющими соответственно 0,084; 0,089 и 0,093 л\*моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, отметим, что различные методы дают достаточно близкие результаты.

Для константы скорости реакции  $k_A$ , определенной интегральным методом, найдем доверительный интервал. Для этого определяем дисперсию адекватности в функции «у» по уравнению:

$$\bar{S}y^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2}{n - p},$$

где  $(y_i - \bar{y}_i)^2$  – сумма квадратов отклонений между экспериментальными и вычисленными значениями функции «у», n – число опытов (экспериментальных точек) с варьирующими параметрами, p – число определяемых констант уравнений. Значения  $(y_i - \bar{y}_i)^2$  и  $\sum (y_i - \bar{y}_i)^2$  рассчитаны и приведены в таблице 3.15.

$$\bar{S}y^2 = \frac{190,639}{4 - 1} = 63,546.$$

Дисперсию адекватности в константе определяем по уравнению:

$$Sk^2 = \frac{\bar{S}y^2}{\sum 2x_i^2} = \frac{63,546}{2 \cdot 647,2 \cdot 10^5} = 0,491 \cdot 10^{-5}.$$

Доверительный интервал в константе  $k_A$  определяется с учетом критерия Стьюдента t [2, с. 91]:

$$t\Delta k = \pm 3,55 \sqrt{0,491 \cdot 10^{-6}} = \pm 0,0025.$$

Получаем следующее кинетическое уравнение:

$$r = (0,0930 \pm 0,0025) \cdot C_A \cdot C_Y \text{ моль/(л·с)}.$$

Таблица 3.15

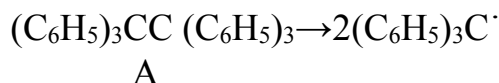
Данные расчета

$x = t, \text{с}$	$C_A, \text{моль/л}$	$y = 1/C_A - 1/C_{A,0}$	$x^2$	$x_i y_i$	$y' = 0,093x$	$\Delta y = y_i - y_{i, \text{ср}}$	$\Delta y^2$
0	0.02000	-	-	-	-	-	-
300	0.01280	28.125	$0.9 \cdot 10^5$	$0.8 \cdot 10^4$	27.9	0.225	0.0506
1380	0.0540	135.185	$19.0 \cdot 10^5$	$18.7 \cdot 10^4$	128.34	6.845	46.854
3300	0.0289	296.021	$108.9 \cdot 10^5$	$97.7 \cdot 10^4$	306.9	-10.879	118.353
7200	0.0138	574.638	$518.4 \cdot 10^5$	$485.7 \cdot 10^4$	669.6	5.038	25.381
							$\Sigma = 190,639$





Задача 5 Распад гексафенилэтана на два свободных радикала:

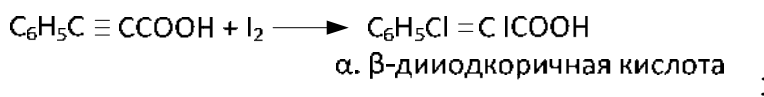


протекает в присутствии окиси азота. Получены следующие кинетические данные:

время, мин	0	0,5	1,05	2,20	3,65	5,50	9,45
С <sub>А</sub> , моль/л	0,1	0,0934	0,0867	0,0733	0,060	0,0465	0,0265

Определить порядок реакции и величину константы скорости реакции дифференциальным методом. Уточнить константу скорости интегральным методом. Для константы скорости реакции найдите доверительный интервал.

Задача 6. За ходом иодирования β-фенилоксипропионовой кислоты, протекающего при постоянной температуре по уравнению:



свели по скорости расщования иода (концентрацию иода определили титрованием раствора тиосульфатом натрия) С<sub>А,0</sub> = С<sub>У,0</sub>.

Время, мин	0	114	273	405	1388	1780	2790
С <sub>У</sub> , моль/л	0,0251	0,0213	0,0177	0,0155	0,0079	0,0066	0,0046

Используя дифференциальный метод, определить порядок реакции и константу скорости. Уточнить константу скорости интегральным методом. Для константы скорости реакции найдите доверительный интервал.

Задача 7. При изучении реакции между нитробензолом и SO<sub>3</sub> была получена следующая зависимость начальной скорости от начальной концентрации триоксида серы:

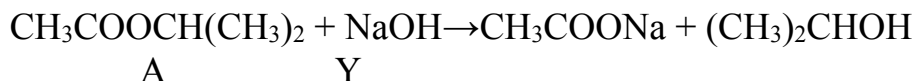
[SO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> , моль/л	0,893	0,612	0,557	0,516	0,484	0,331	0,308
г <sub>0</sub> , усл. ед.	0,59	0,35	0,31	0,29	0,24	0,16	0,14

Определите константу скорости и порядок реакции по SO<sub>3</sub>, используя дифференцированный метод.

Задача 8. Определите порядок реакции и константу скорости на основании зависимости времени превращения на 25% от начального давления вещества, используя дифференцированный метод.

p <sub>0</sub> · 10 <sup>-4</sup> , Па	1,06	1,19	1,43	1,64
Время превращения на 25%, мин	14	13	12	8

Задача 9. Омыление изопропилацетата щелочью протекает при 25°C:

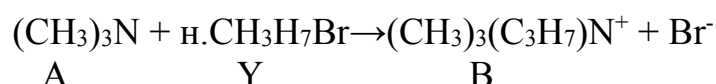


В результате исследования получены следующие данные:

время, мин	0	3	4	8	16	20	41
$C_A$ , моль/л	0,01874	0,01664	0,01432	0,01092	0,00680	0,00424	0,00144
$C_Y$ , моль/л	0,02744	0,02534	0,02302	0,01962	0,01550	0,01294	0,01014

Определить интегральным методом порядок реакции и константу скорости реакции. Для константы скорости реакции найдите доверительный интервал.

Задача 10. Жидкофазную реакцию между бромистым пропилом и триметиламином

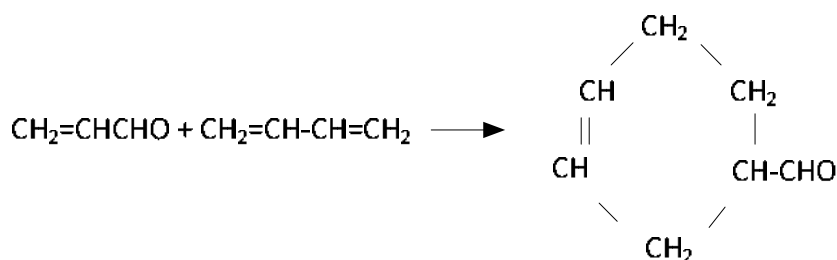


проводили при температуре 139°C,  $C_{A,0} = C_{Y,0} = 0,1$  моль/л. Получены следующие экспериментальные данные:

время, мин	13	34	59	120
$C_B$ , моль/л	0,0112	0,0257	0,0367	0,0552

Используя дифференциальный метод, определить порядок реакции и константу скорости. Уточнить константу скорости реакции интегральным методом. Для константы скорости найдите доверительный интервал.

Задача 11. Реакция между акролеином и бутадиеном:



изучалась по изменению давления. Начальное давление бутадиена  $3,2 \cdot 10^4$  Па, акролеина –  $5,57 \cdot 10^4$  Па. В результате исследования были получены следующие данные:

время, мин	1,05	3,02	6,40	9,00	12,40	15,40	19,10	22,90	27,10	33,30
$\Delta p \cdot 10^{-3}$ , Па	0,79	2,29	4,41	5,96	7,78	9,22	10,81	12,21	13,69	15,44

Определить интегральным методом порядок реакции и константу скорости реакции. Для константы скорости реакции найдите доверительный интервал.

**Задача 12.** Для реакции  $2A + B \rightarrow \dots$  определите порядок реакции и константу скорости  $k_A$ , исходя из следующих кинетических данных:

время, мин	0	70	130	272	335	339
$C_A$ , моль/л	0,0234	0,0193	0,0171	0,0139	0,0130	0,0122

$C_{A,0} = C_{Y,0}$ . Используйте дифференциальный метод. Для константы скорости реакции определите доверительный интервал.

**Задача 13.** При изучении зависимости начальной скорости распада ацетальдегида от давления были получены следующие данные:

$p_0 \cdot 10^{-4}$ , Па	0,88	1,08	1,60	2,93	3,49	5,05
$r_0$ , Па/мин	110	151	263	700	810	1397

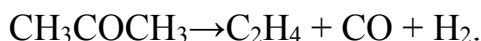
Определите порядок реакции и константу скорости, используя дифференциальный метод. Для константы скорости реакции найдите доверительный интервал.

**Задача 14.** При изучении распада н-бромистого пропила была получена следующая зависимость скорости распада от степени превращения  $X$  при начальном давлении  $1,24 \cdot 10^4$  Па и  $436^\circ\text{C}$ :

$X$ , %	4,22	5,84	7,10	8,70	11,60	13,80	16,20	18,90	22,0	24,80	
$r$ , Па/мин	38,0	36,7	35,1	33,9	31,3	28,9	27,1	24,3	21,7	20,0	

С использованием дифференциального и интегрального методов определить порядок реакции и константу скорости.

**Задача 15.** Термический распад ацетона протекает по уравнению:



Кинетика распада ацетона при температуре  $504^\circ\text{C}$  изучалась манометрическим способом:

время, с	0	390	777	1195	3150	$\infty$
$p$ , мм.рт.ст.	312	408	488	562	779	931

Определите порядок реакции и константу скорости. Для константы скорости реакции найдите доверительный интервал.

**Задача 16.** Для реакции  $A \rightarrow B + \dots$ , изучаемой в периодических условиях, получены следующие кинетические данные:

время, мин	0	3	5	7	10	15	20	30	40
$C_A$ , моль/л	0,400	0,296	0,243	0,198	0,147	0,089	0,054	0,020	0,0073

Дифференциальным и интегральным методами определить порядок и константу скорости реакции.

Задача 17. Для реакции  $A \rightarrow B + \dots$ , изучаемой в периодических условиях, получены следующие кинетические данные:

время, с	0	45	75	105	160	175	210	235	275	450
$C_A$ , моль/л	0,500	0,410	0,336	0,275	0,204	0,184	0,151	0,136	0,101	0,068

Дифференциальным и интегральным методами определить порядок и константу скорости реакции. Для константы скорости реакции найдите доверительный интервал.

Задача 18. По кинетикой реакции  $A \rightarrow B + \dots$  следили по изменению давления:

время, мин	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
$p \cdot 10^{-4}$ , Па	2,36	2,64	2,87	3,07	3,23	3,36	3,47	3,56	3,63	3,68	3,73	3,77

Дифференциальным и интегральным методами определить порядок и константу скорости реакции. Для константы скорости реакции найдите доверительный интервал.

Задача 19. При исследовании кинетики реакции димеризации бутадиена получены следующие данные:

время, мин	$p \cdot 10^{-4}$ , Па	время, мин	$p \cdot 10^{-4}$ , Па	время, мин	$p \cdot 10^{-4}$ , Па
5	8,14	40	6,85	120	5,76
10	7,89	50	6,63	140	5,61
15	7,65	60	6,45	180	5,39
20	7,45	70	6,30	220	5,20
25	7,27	80	6,16	260	5,08
30	7,11	90	6,04	300	4,96
35	6,98	100	5,93	340	4,85

Дифференциальным и интегральным методами определить порядок и константу скорости реакции. Для константы скорости реакции найдите доверительный интервал.

**Задача 20.** За кинетикой реакции между катионом дифенила и ионом  $\text{Cl}^-$  при импульсном облучении следили по изменению концентрации катионов дифенила  $[\text{A}]$ . Были получены следующие данные:

время* $10^3$ , с	$[\text{A}]*10^6$ .моль/л	время* $10^3$ , с	$[\text{A}]*10^6$ .моль/л	время* $10^3$ , с	$[\text{A}]*10^6$ .моль/л
0,0	3,45	6,5	0,66	11,7	0,31
1,3	2,44	7,8	0,56	13,0	0,27
2,6	1,52	9,1	0,46	14,3	0,22
3,9	1,15	10,4	0,38	15,6	0,19
5,2	0,88				

Начальная концентрация ионов  $\text{Cl}^-$   $4.5*10^{-6}$  моль/л. Рассчитайте порядок и константу скорости реакции дифференциальным и интегральным методами.

**Задача 21.** В реакторе периодического действия для реакции  $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$  получены следующие кинетические данные:

время, с	0	60	100	140	200	300	400	600	800
$\text{C}_\text{A}$ , моль/м <sup>3</sup>	1200	888	728	596	442	268	162	58	22

Дифференциальным и интегральным методами определить порядок и константу скорости реакции. Для константы скорости реакции найдите доверительный интервал.

**Задача 22.** В реакторе периодического действия для реакции  $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$  получены следующие кинетические данные:

время, с	0	150	300	450	600	750	900	1200	1500
$\text{C}_\text{A}$ , моль/м <sup>3</sup>	2000	1640	1342	1015	816	666	545	341	222

Дифференциальным и интегральным методами определить порядок и константу скорости реакции. Для константы скорости реакции найдите доверительный интервал.

**Задача 23.** В реакторе периодического действия для реакции  $\text{A} + \text{Y} \rightarrow \text{B} + \text{C}$  получены следующие кинетические данные:

время, с	$\text{C}_\text{A}$ , моль/м <sup>3</sup>	$\text{C}_\text{Y}$ , моль/м <sup>3</sup>	время, с	$\text{C}_\text{A}$ , моль/м <sup>3</sup>	$\text{C}_\text{Y}$ , моль/м <sup>3</sup>
-	800	1000	420	241	435
50	656	850	470	218	420
100	540	740	640	162	360
210	440	630	900	108	315
330	327	545			

Дифференциальным и интегральным методами определить порядок и константу скорости реакции. Для константы скорости реакции найдите доверительный интервал.

### *3.14 Контрольные вопросы*

1. Записать уравнение для скорости превращения веществ для гомогенных и гетерогенных процессов в периодических условиях.
2. Записать уравнение для скорости превращения веществ для гомогенных и гетерогенных процессов в непрерывных условиях.
3. Записать размерность скорости превращения веществ для гетерогенно-каталитических процессов.
4. Записать размерность скорости превращения веществ для гомогенных реакций.
5. Перечислить параметры химической реакции.
6. Перечислить параметры химического процесса.
7. Записать уравнение связывающие скорость и полноту реакции для сложной системы превращений.
8. Уравнение для определения дисперсии воспроизводимости.
9. Что называют кинетической моделью процесса в стационарных условиях.
10. Перечислить основные этапы кинетического исследования.
11. Записать характеристическое уравнение для периодического реактора для гомогенных реакций в общем виде.
12. Записать характеристическое уравнение для периодического реактора для гетерогенных условий в общем виде.
13. Записать характеристическое уравнение для периодического реактора для гомогенных реакций в концентрационном виде.
14. Записать характеристическое уравнение для периодического реактора для гетерогенных условий в концентрационном виде.
15. Записать характеристическое уравнение для РИВ в общем виде для гомогенных реакций.
16. Записать характеристическое уравнение для РИВ в общем виде для гетерогенных условий.
17. Записать характеристическое уравнение для РИВ в концентрационной форме для гомогенных реакций.
18. Записать характеристическое уравнение для РИВ в концентрационной форме для гетерогенных реакций.
19. Записать характеристическое уравнение для реактора полного смешения в общем виде для гомогенных реакций.
20. Записать характеристическое уравнение для реактора полного смешения в общем виде для гетерогенных реакций.
21. Записать характеристическое уравнение для реактора полного смешения в концентрационной форме для гомогенных реакций.
22. Записать характеристическое уравнение для реактора полного смешения в концентрационной форме для гетерогенных условий.
23. Объяснить дифференциальный способ обработки кинетических данных.
24. Объяснить интегральный метод обработки экспериментальных данных с одним неизвестным параметром.
25. Сформулировать преимущества и недостатки линейного и нелинейного МНК при обработке экспериментальных данных.
26. Расскажите о влиянии неспецифической и специфической сольватации на константу скорости реакции, используя примеры.

## 4 ПРИМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ВЫБОРА И ОПТИМИЗАЦИИ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### 4.1 Удельная производительность реакторов и их сочетаний

Кинетические уравнения, полученные при исследовании реакций, используются для выбора оптимальных условий процесса и для расчета реакторов.

Здесь рассматриваются следующие вопросы:

1. удельная производительность и выбор реактора;
2. выбор температуры;
3. выбор начальных концентраций исходных продуктов и степени конверсии;
4. экономические критерии оптимизации процессов и основы их применения.

*Удельная производительность реакторов* – это съём целевого продукта с единицы реакционного объема в единицу времени.

Размерность этой величины в технологии:

$$\frac{\text{кг(г)}}{\text{л(м}^3\text{)} \cdot \text{ч}};$$

в кинетике:

$$\frac{\text{моль(кмоль)}}{\text{л(м}^3\text{)} \cdot \text{с(мин, ч)}}.$$

Для гетерогенно-каталитических процессов удельную производительность относят к единице объема или массы катализатора.

Для непрерывно действующих реакторов в стационарных условиях удельная производительность определяется соотношением:

$$G_B = \frac{F_B}{V}; \text{ (гомогенные условия)}$$
$$G_B = \frac{F_B}{m_K}. \text{ (гетерогенные условия)}$$
(4-1)

Для периодических реакторов часть времени тратится на загрузку и выгрузку, подогрев, охлаждение и другие операции. Поэтому к чистому времени реакции  $t$  необходимо добавить некоторое время непроизводительных затрат  $t_0$ :

$$G_B = \frac{F_B}{V(t + t_0)}.$$
(4-2)

Для простых реакций, не сопровождающихся образованием побочных продуктов, в формулах (4-1,4-2)  $F_B$  и  $n_B$  можно выразить через степень конверсии, например:

$$G_B = \frac{F_B}{V} = \frac{v_B^I}{v_A^I} \cdot \frac{F_{A,0} \cdot X_A}{V} \quad (4-3)$$

Для сложных реакций в уравнении (4-3) учитывают селективность:

$$G_B = \frac{v_B'}{v_A'} \cdot \frac{F_{A,0} \cdot X_A}{V} \Phi_B^A.$$

Для расчета размеров реакторов и сравнения их удельной производительности используют характеристические уравнения, выраженные через концентрации или степени конверсии основного реагента А:

$$t_{\text{ИПР}} = \int_{n_{A,0}}^{n_A} \frac{dn_A}{V \cdot r_A} = \left( \int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A} \right)_{V=\text{const}}; \quad (4-4)$$

$$\frac{V_{\text{РИВ}}}{F_{A,0}} \left( \text{или} \frac{m_K}{F_{A,0}} \right) = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|} = \left( \int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_{A,0} \cdot r_A} \right)_{W=\text{const}}; \quad (4-5)$$

$$\frac{V_{\text{РИС}}}{F_{A,0}} \left( \text{или} \frac{m_K}{F_{A,0}} \right) = \frac{X_A}{|r_A|}; \quad \tau_{\text{РИС}} = \left( \frac{C_{A,0} - C_A}{|r_A|} \right)_{W=\text{const}}. \quad (4-6)$$

где  $r_A = \sum v_{Aj} \cdot r_j$  – уравнение скорости превращения субстрата А в j-ых реакциях.

По приведенным формулам (4-4 – 4-6) зная кинетику процесса, можно рассчитать реакционные объемы, время реакции или время контакта, а также сравнить удельные производительности идеальных реакторов разного типа. Вначале сделаем это для реакторов РИВ и ИПР.

Для любой реакции можно записать:

$$G_{B,\text{РИВ}} = \frac{F_B}{V_{\text{РИВ}}} = \frac{v_B^I}{|v_A^I|} \cdot \frac{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_B^A}{V_{\text{РИВ}}} = \frac{v_B^I}{|v_A^I|} \cdot \frac{X_A \cdot \Phi_B^A}{\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A}};$$

$$G_{B,\text{ИПР}} = \frac{n_B}{V_{\text{ИПР}} (t_{\text{ИПР}} + t_0)} = \frac{v_B^I}{|v_A^I|} \cdot \frac{n_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_B^A}{V_{\text{ИПР}} (t_{\text{ИПР}} + t_0)} = \frac{v_B^I}{|v_A^I|} \cdot \frac{X_A \cdot \Phi_B^A}{\frac{V_{\text{ИПР}}}{n_{A,0}} \int_0^{X_A} \frac{n_{A,0} dX_A}{V_{\text{ИПР}} |r_A|} + t_0} =$$

$$= \frac{v_B^I}{|v_A^I|} \cdot \frac{X_A \cdot \Phi_B^A}{\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|} + t_0}.$$



Как видим, удельная производительность идеальных реакторов ИПР и РИВ различаются только временем непроизводительных затрат. Оно особенно заметно сказывается для быстропротекающих реакций. Поэтому периодические аппараты сохранили своё значение только для большой продолжительности (время реакции 3-5 часов и более), а также при малых масштабах производства или при выпуске на установках попеременно то одного, то другого продукта.

**Реакторы ИПР.** Периодические реакторы в основном применяют для жидкофазных реакций. Типы периодических реакторов приведены на рисунке 4.1. Их выполняют в виде аппаратов с мешалкой и теплообменом за счет рубашки и внутренних змеевиков, пустотелых аппаратов с перемешиванием жидкости за счет ее циркуляции через выносной теплообменник или реакционных колонн с перемешиванием за счет барботирования газа - реагента и внутренним либо выносным теплообменником.

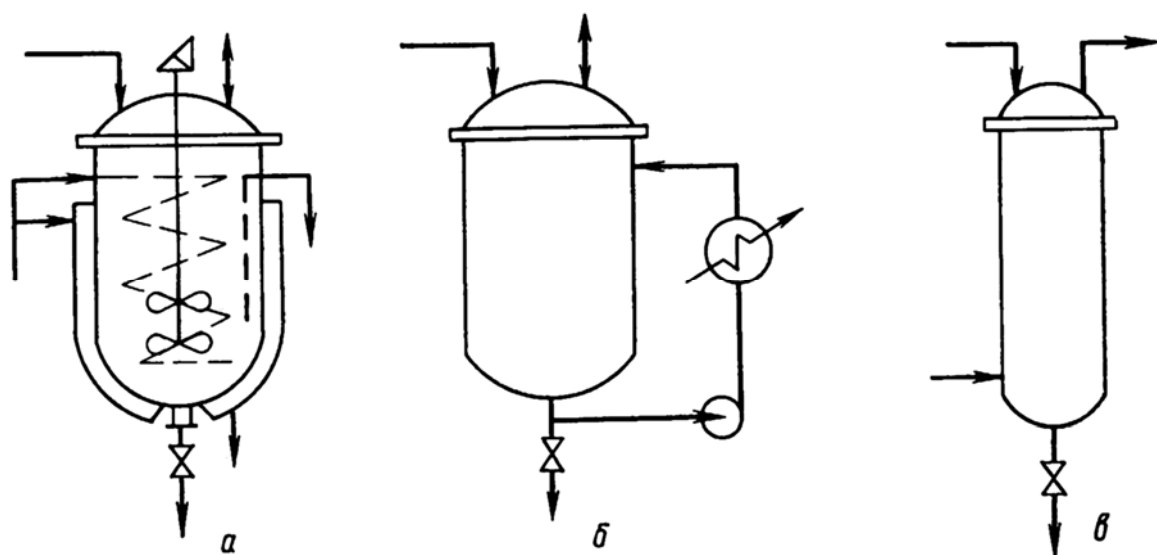


Рисунок 4.1 – Типы периодических реакторов:

- а – аппарат с мешалкой и внутренним теплообменом;
- б – аппарат с циркуляционным перемешиванием и внешним теплообменом;
- в – колонна с перемешиванием барботирующим газом

Вначале в такие реакторы загружают только один из реагентов и если требуется, катализатор и растворитель. Второй реагент подают постепенно или даже непрерывно во время реакции. Это особенно характерно для реакций в системе газ – жидкость. В этом случае реактор называют полупериодическим.

**Непрерывно-действующие реакторы.** Наибольшее распространение получили непрерывно действующие реакторы. Это объясняется стационарностью параметров их работы, более простым обслуживанием и управлением, лучшей возможностью автоматизации и следовательно, более высокой производительностью труда.

Сравним удельные производительности реакторов полного смешения и идеального вытеснения:

$$\frac{G_{\text{В,РПС}}}{G_{\text{В,РИВ}}} = \frac{\frac{v_B}{|v_A|} \cdot \frac{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_B^A}{V_{\text{РПС}}}}{\frac{v_B}{|v_A|} \cdot \frac{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_B^A}{V_{\text{РИВ}}}}$$

Подставим в это соотношение значения  $V_{\text{РПС}}$  и  $V_{\text{РИВ}}$  из уравнений (4-3) и (4-5) получим:

$$\frac{G_{\text{В,РПС}}}{G_{\text{В,РИВ}}} = \frac{|r_A|}{X_A} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}$$

Для реакции нулевого порядка  $|r_A| = v_A k$  и соотношение удельных производительностей оказывается равным единице.

Для реакций первого и второго порядка при  $\varepsilon = 0$  получим:

$$\frac{G_{\text{В,РПС}}}{G_{\text{В,РИВ}}} = \frac{|r_A|}{X_A} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|} = \frac{kC_{A,0}}{X_A} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_A} = \frac{kC_{A,0}(1-X_A)}{kX_A \cdot C_{A,0}} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1-X_A} =$$

$$\frac{1-X_A}{X_A} [-\ln(1-X_A)]$$

$$\frac{G_{\text{В,РПС}}}{G_{\text{В,РИВ}}} = \frac{|r_A|}{X_A} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|} = \frac{kC_{A,0}^2(1-X_A)^2}{kX_A \cdot C_{A,0}^2} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)^2} = 1-X_A$$

В обоих случаях при  $X_A > 0$  отношение удельных производительностей этих реакторов меньше единицы (рисунок 4.2). Отсюда следует, что для всех реакций с суммарным порядком  $> 0$ , реакторы вытеснения более производительны, чем реакторы полного смешения (РПС).

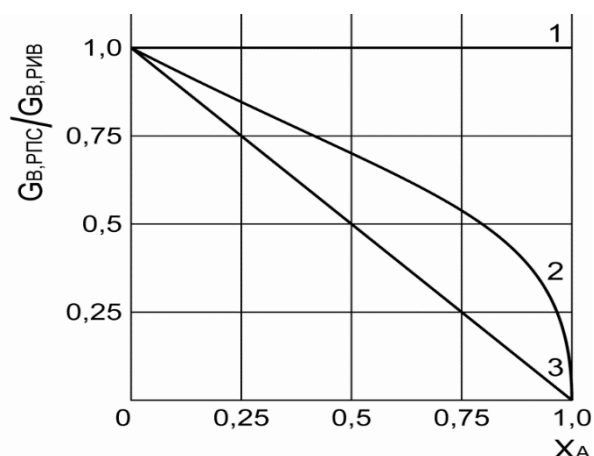


Рисунок 4.2 – Относительная эффективность аппаратов полного смешивания и идеального вытеснения:

1 – реакции нулевого порядка; 2 – реакции первого порядка; 3 – реакции второго порядка

Реакторы полного смешения особенно невыгодны при проведении процессов до высокой степени конверсии. Следовательно, с точки зрения удельной производительности предпочтительны реакторы, близкие к модели идеального вытеснения.

Реакторы идеального вытеснения. Типы промышленных реакторов, близких к модели РИВ приводятся на рисунке 4.3.

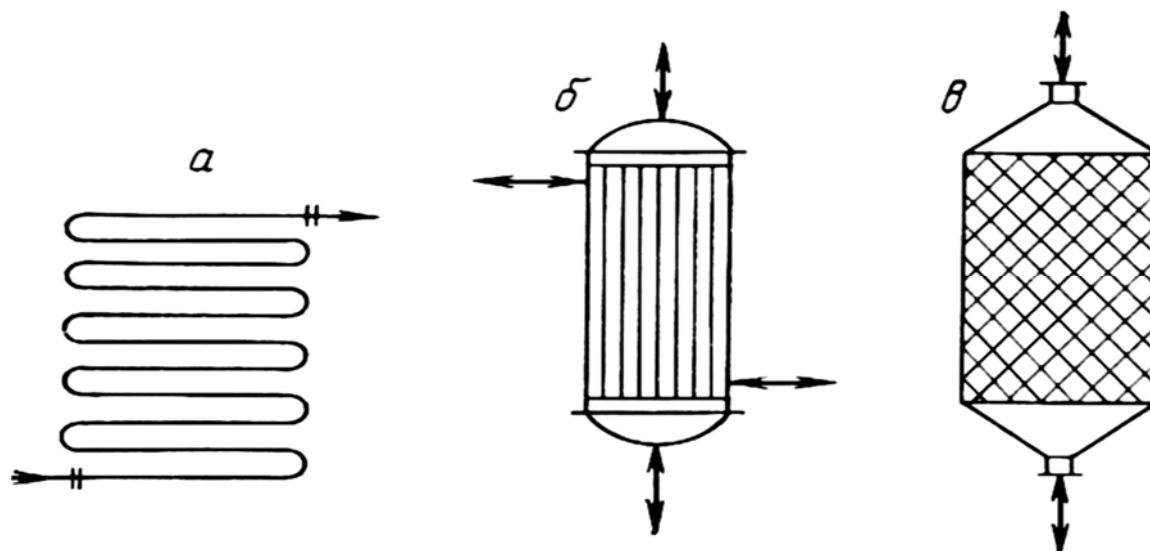


Рисунок 4.3 – Типы реакторов, близких к модели идеального вытеснения:  
а – змеевиковый; б – трубчатый ; в – аппарат с насадкой

Таковыми являются змеевиковые аппараты с охлаждением или нагреванием по типу теплообменников «труба в трубе», либо погружных; реакторы типа кожухотрубчатых теплообменников и аппараты с насадкой при условиях турбулентного движения потока и значительном отношении их длины к гидравлическому диаметру.

Реакторы типа «а», «б», «в» используются для гомогенных процессов в газовой или жидкой фазе, а реакторы «б» и «в» используются также для гетерофазных реакций в системах газ – жидкость или жидкость – жидкость и для гетерогеннокаталитических процессов. В последнем случае трубы кожухотрубного реактора заполняют гетерогенным катализатором. Практическая область применения реакторов «а-в» ограничена сравнительно быстрыми реакциями с временем контакта менее 1÷2 мин.

Трубчатые реакторы «а» применяют, например, при пиролизе, гидролизе, альдольной конденсации, полимеризации этилена и др. реакциях.

Кожухотрубчатые «б» и шахтные «в» применяются для гетерогеннокаталитических реакций со стационарным слоем катализатора, например, процессы риформинга, дегидрирования, парового гидрирования, окисления, гидратации, дегидратации и др.

Реакторы полного смешения. Типы реакторов, близкие к модели полного смешения, приводятся на рисунке 4.4.

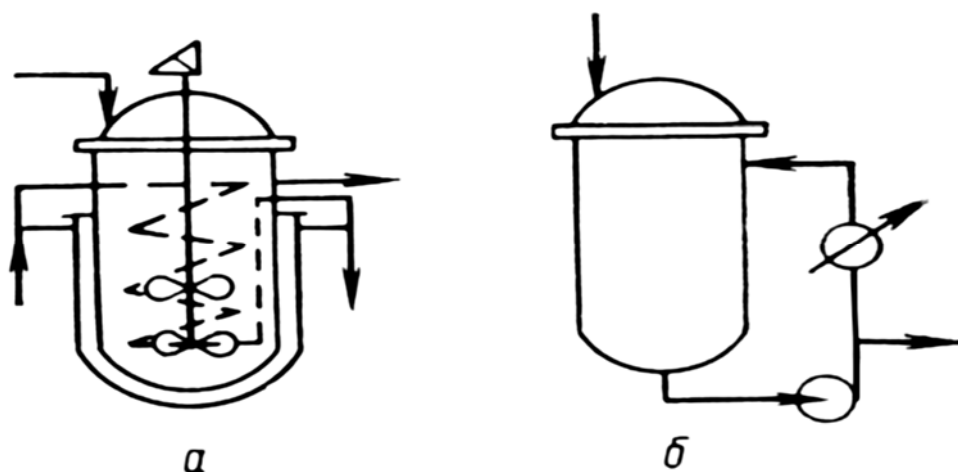


Рисунок 4.4 – Типы реакторов, близкие к модели полного смешения:  
 а – аппарат с мешалкой и внутренним теплообменом;  
 б – проточно-циркуляционный реактор с выносным теплообменом

Реакторы полного смешения, которые применяют в виде аппаратов с мешалкой или проточно-циркуляционных установок наименее производительны, особенно при высокой степени конверсии сырья. Однако РПС имеют преимущества при проведении очень быстрых и сильно экзотермических реакций. В этом случае при значительной концентрации реагентов на входе в реактор вытеснения выделяется слишком много тепла, и возможен перегрев смеси или даже взрыв. В РПС происходит моментальное разбавление реагентов в большом объеме реакционной смеси, и процесс идет при низкой концентрации реагентов в безопасных условиях.

РПС выгодно использовать для проведения газофазных реакций за пределами взрывоопасных концентраций.

Примерами использования РПС в технологии органических веществ являются процессы разложения гидроперекисей (производство фенола и ацетона), процессы окисления азотной кислотой (производство адипиновой кислоты), хлорирование, фторирование.

Секционированные реакторы и каскады реакторов. Для проведения медленных реакций в непрерывных условиях применяют каскады реакторов или секционированные реакторы. Структура потоков в этих системах реакторов отличается от идеальной (реальные реакторы).

Примеры каскада реакторов и секционированного реактора приведены на рисунке 4.5.

Рассмотрим каскад РПС, для каждого реактора каскада или секции (рисунок 4.6) можно записать уравнение:

$$\frac{V_i}{F_{A,0}} = \frac{X_{A,i} - X_{A,i-1}}{|r_A|_i}.$$

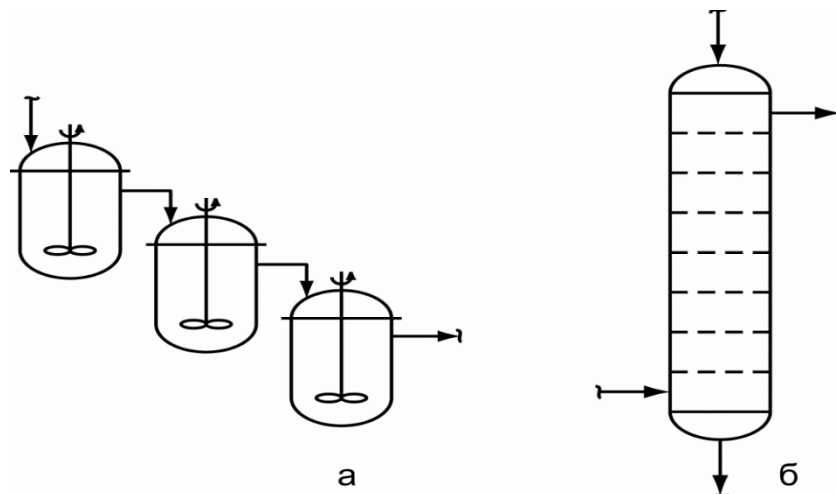


Рисунок 4.5 – Последовательность аппаратов полного смешения:  
а) каскад реакторов полного смешения; б) секционированная реакционная колонна

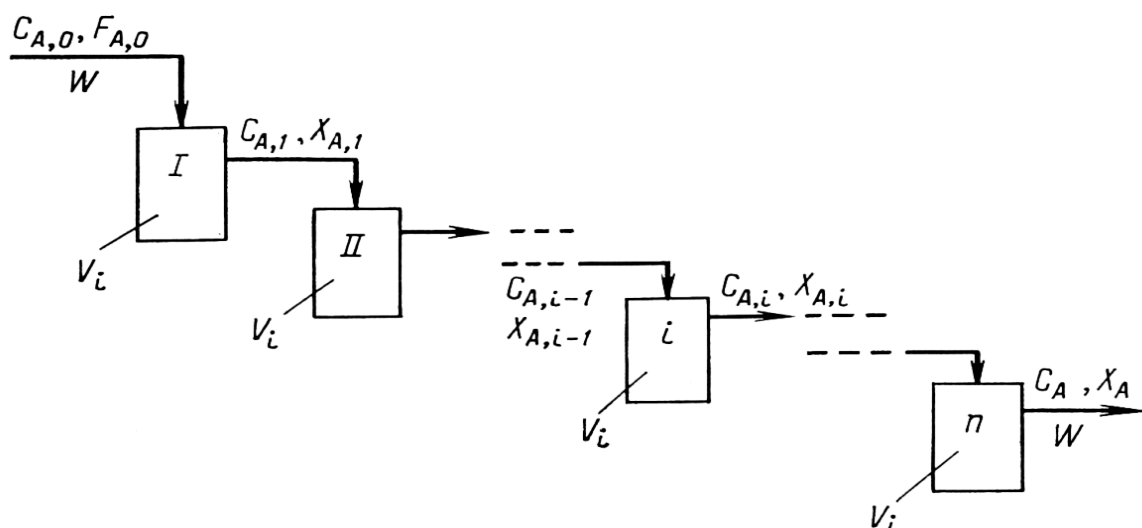


Рисунок 4.6 – Схема потоков в каскаде прямоточных реакторов полного смешения

Если умножить обе части этого уравнения на  $F_{A,0}$  и разделить на  $W$ , то получим:

$$\tau_i = \left( \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{|r_A|_i} \right)_{W=\text{const}} ; \quad (4-7)$$

где  $V_i$  и  $|r_A|_i$  – реакционный объем и скорость превращения в реакторе  $i$ -каскада;  $X_{A,i-1}$ ,  $X_{A,i}$ ,  $C_{A,i-1}$ ,  $C_{A,i}$  – степени конверсии и концентрации на входе и выходе реактора  $i$ -ого каскада;  $\tau_i$  – время контакта в аппарате  $i$ .

Система таких уравнений с учетом балансов по реагентам позволяет провести расчет каскада реакторов.

Сравним удельные производительности каскада реакторов с аппаратами РПС и РИВ для гомогенной реакции  $A \longrightarrow B$  с кинетическим уравнением  $r = kC_A$ .

При  $\varepsilon = 0$  получим:  
для первого реактора каскада:

$$\tau_1 = \frac{C_{A,0} - C_{A,1}}{kC_{A,1}},$$

откуда  $C_{A,1} = \frac{C_{A,0}}{1 + k\tau_1};$

для второго реактора каскада:

$$\tau_2 = \frac{C_{A,1} - C_{A,2}}{kC_{A,2}},$$

откуда  $C_{A,2} = \frac{C_{A,0}}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)};$

и для любого последующего реактора каскада:

$$C_{A,i} = \frac{C_{A,0}}{\prod_{i=1}^i (1 + k\tau_i)}.$$

Таким образом, для каскада реакторов полного смешения концентрации веществ падают ступенчато от  $C_{A,0}$  на входе в первый реактор до конечной  $C_A$  на выходе из каскада.

Если объем всех реакторов в каскаде одинаков,  $\tau_i = \text{const}$ , тогда имеем:

$$C_A = \frac{C_{A,0}}{(1 + k\tau_i)^n}; \text{ так как } \frac{C_A}{C_{A,0}} = (1 - X_A) \text{ то } 1 - X_A = (1 + k\tau_i)^{-n}.$$

Если возвести обе части уравнения в степень  $-1/n$  и умножить на  $n$ , то суммарное время контакта составит:

$$n \cdot \tau_i = \frac{nV_i \cdot C_{A,0}}{F_{A,0}} = \frac{n}{k} \left[ \sqrt[n]{1 - X_A} - 1 \right].$$

Отсюда находим удельную производительность каскада:

$$G_{B, \text{КРПС}} = \frac{v_B^I}{|v_A^I|} \cdot \frac{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_B^A}{n \cdot V_i} = \frac{v_B^I}{|v_A^I|} \cdot \frac{kC_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_B^A}{n \left[ \sqrt[n]{1 - X_A} - 1 \right]}.$$

В последнее уравнение подставляется значение  $V_i$  из предыдущего уравнения. Определим отношение удельных производительностей аппаратов КРПС и РИВ для реакции первого порядка:

$$G_{B,РИВ} = \frac{F_B}{V_{РИВ}} = \frac{v_B^I}{|v_A^I|} \cdot \frac{F_{A,0} \cdot X_A \cdot \Phi_B^A}{V_{РИВ}}; \quad (4-8)$$

$$\frac{V_{РИВ}}{F_{A,0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_A} = \frac{1}{kC_{A,0}} \int_0^{X_A} \frac{d(1-X_A)}{k(1-X_A)} = -\frac{1}{kC_{A,0}} \ln(1-X_A) \Big|_0^{X_A} = -\frac{1}{kC_{A,0}} \ln(1-X_A);$$

$$\frac{G_{B,КРПС}}{G_{B,РИВ}} = \frac{-\ln(1-X_A)}{n \left[ \sqrt[n]{1-X_A} - 1 \right]}.$$

Рассчитаем значения относительных эффективностей каскада для степени конверсии  $X_A = 0,95$  при разных  $n$ :

Число реакторов в каскаде	$n = 1$	$n = 2$	$n = 4$	$n = 8$
$G_{B,КРПС} / G_{B,РИВ}$	0,157	0,428	0,672	0,807

Из полученных данных видно, что каскад РПС значительно эффективнее единичного РПС. Причем, с увеличением числа реакторов в каскаде его удельная производительность приближается к РИВ.

На практике число реакторов в каскаде составляет от  $2 \div 4$  до  $8 \div 10$ , но бывает и больше, особенно для секционированных реакторов.

Физический смысл выведенных зависимостей показан на рисунке 4.7.

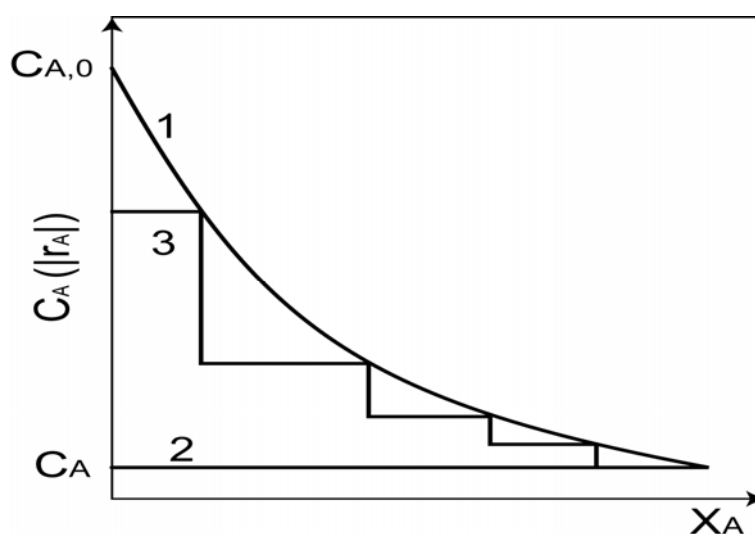


Рисунок 4.7 – Профили концентраций и скоростей:  
1 – в РИВ; 2 – в РПС; 3 – в КРПС

Для РИВ концентрации и скорости реакций падают постепенно по некоторой кривой. В единичном РПС концентрация падает сразу до конечной величины, обуславливая низкую скорость реакции и удельную производительность. В каскаде РПС концентрации и скорости падают ступенчато, обеспечивая промежуточное значение его удельной производительности.

Такая закономерность в удельной производительности связана с продольным перемешиванием реагентов. В РИВ продольное перемешивание отсутствует, в РПС оно является полным, а в КРПС – частичным. Отсюда следует вывод: с увеличением степени перемешивания потока удельная производительность падает. Этим объясняется применение каскадов, так и секционирование реальных реакторов непрерывного действия перегородками или тарелками, поперечными потоку реакционной массы.

Сочетания реакторов. Кроме каскадов РПС используются другие сочетания различных идеальных реакторов. Наибольшее значение имеют каскады РИВ→РИВ, РИВ→РПС, РПС→РИВ, представленные на рисунке 3.8.

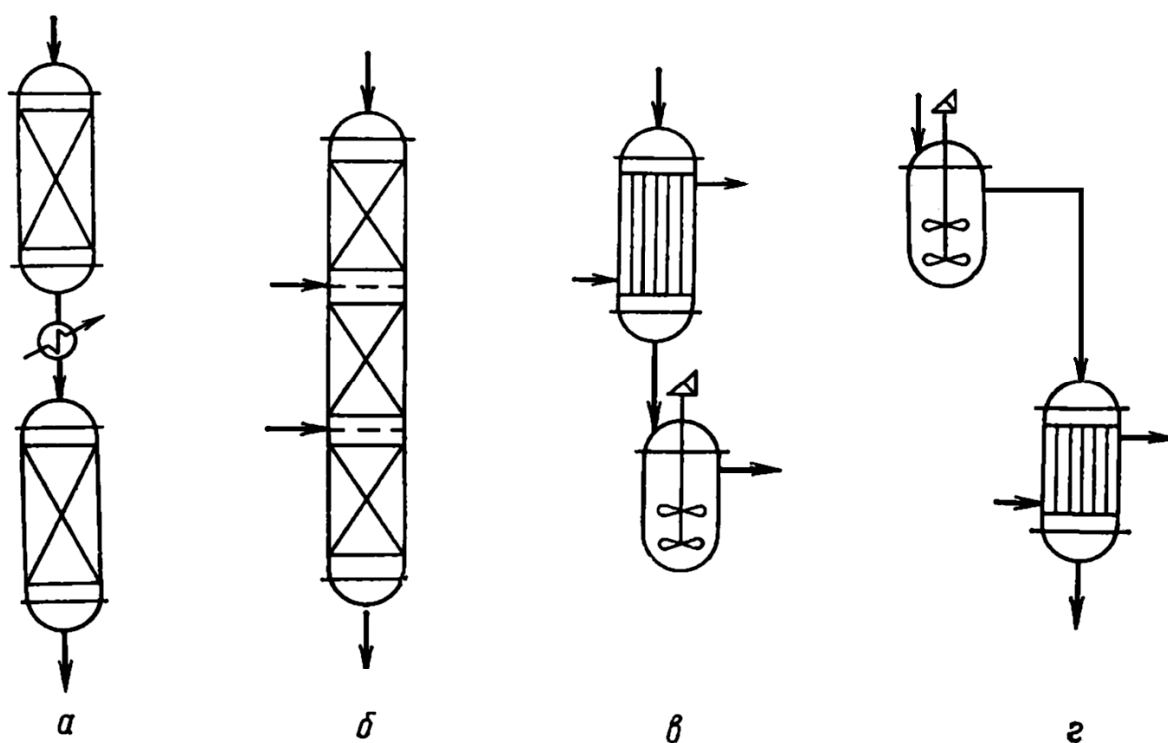


Рисунок 4.8 – Примеры сочетаний реакторов:  
а) сочетание 2-х РИВ с промежуточным теплообменом;  
б) РИВ с промежуточным введением компонентов;  
в) сочетание РИВ → РПС; г) сочетание РПС → РИВ

Первую схему применяют при необходимости промежуточного подогрева или охлаждения реакционной смеси. Схему (б) применяют при введении в реакционную смесь дополнительных компонентов, например процессы оксисинтеза. Последовательность РИВ → РПС применяют редко. По удельной производительности эта схема уступает единичному РИВ с тем же объемом.



Большее значение имеет сочетание аппаратов РПС → РИВ. Эта комбинация реакторов часто применяется в промышленности. Для оценки возможностей такого сочетания используют графический метод, основанный на изображении кинетических данных в координатах  $|r_A|^{-1} - X_A$  (рисунок 4.9).

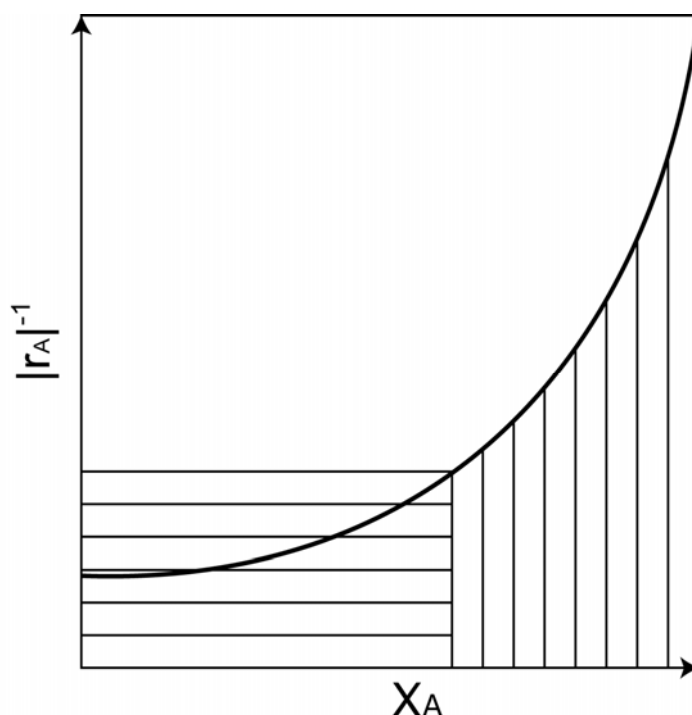


Рисунок 4.9 – Графический способ оценки удельной производительности реакторов и их сочетаний – реакция с падающей кривой скорости по степени конверсии

В соответствии с уравнением (4-5) для РИВ величина  $V/F_{A,0}$  равна площади, ограниченной кривой обратной скорости, осью абсцисс и ординатами начальной и конечной степени конверсии. Для РПС величина  $V/F_{A,0}$  равна площади, прямоугольника, стороны которого ограничены начальной и конечной степенью конверсии, осью абсцисс и значением обратной скорости конечной степени конверсии. Очевидно, что при прочих равных условиях, чем меньше эти площади, тем выше удельная производительность аппаратов или их последовательностей. Как видно из рисунка 3.9 для обычных реакций с падающей кривой скорости и соответственно растущей кривой обратной скорости удельная производительность системы РПС → РИВ меньше, чем для РИВ, но больше чем для РПС. Применение таких комбинаций реакторов имеет смысл:

1. Для быстрых и сильно экзотермических реакций, когда первый, самый интенсивный (или взрывоопасный) период реакции проводится в условиях смешения (РПС), или на проточно-циркуляционной установке, а заключительный в трубчатом реакторе вытеснения. РИВ позволяет эффективно достичь высокой степени конверсии.

2. Для реакций имеющих индукционный период, который проходит в условиях смешения (РПС). Например, для автокаталитических реакций, кривая обратной скорости имеет вид, изображенный на рисунке 4.10. Здесь начальный участок снижения обратной скорости (увеличения скорости) обусловлен накоплением продукта, автокатализирующего реакцию, а конечный – снижением концентрации реагентов. Причем, в некоторой точке достигается минимум обратной скорости (максимум скорости).

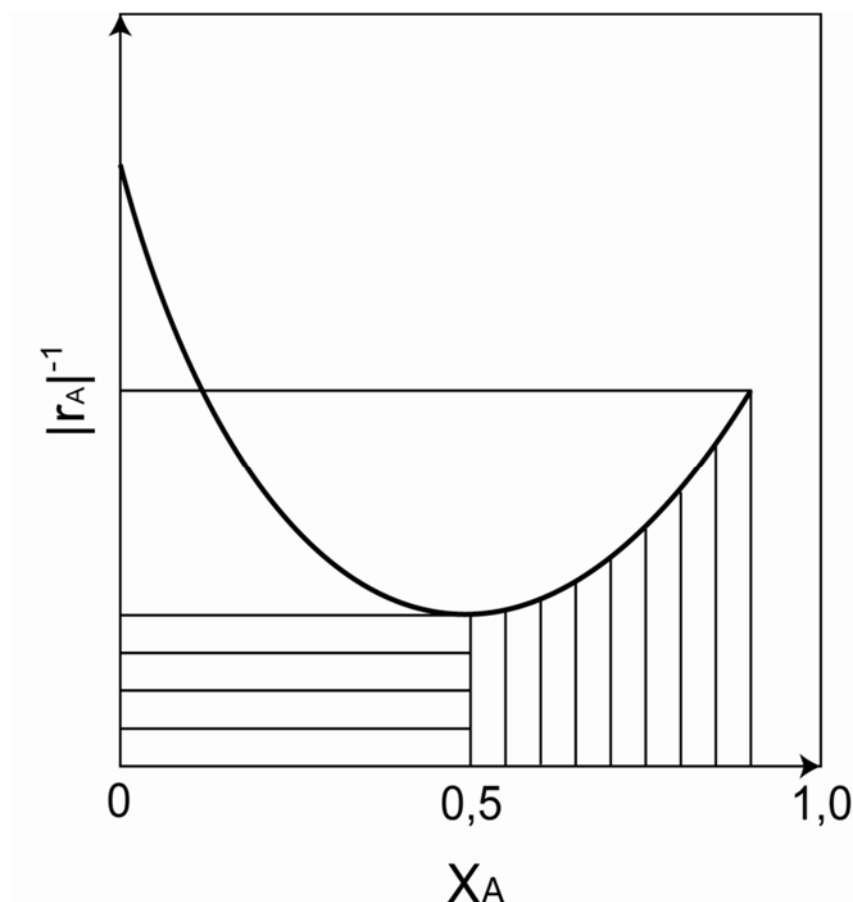


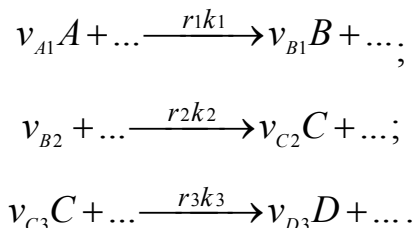
Рисунок 4.10 – Графический способ оценки удельной производительности реакторов и их сочетаний – автокаталитическая реакция

Из рисунка 4.10 (заштрихованная площадь) следует, что наименьший реакционный объем (или максимальная удельная производительность) для такого процесса достигается при осуществлении первого его периода (до минимума обратной скорости) в РПС и последующего периода в РИВ. При этом точку минимума легко найти из производной  $d|r_A| / dX_A$ , приравнивая её к нулю.

Известен другой способ интенсификации реакций, имеющих индукционный период разного происхождения. Этот способ состоит в добавлении в исходную смесь продуктов, ускоряющих процесс, например, гидроперекиси при окислении кумола.

## 4.2 Оптимизация процессов

### 4.2.1 Параллельные необратимые реакции



Дифференциальная селективность по первому продукту определяется из уравнения:

$$\varphi_B^A = \frac{v_{A1}r_B}{v_{B1}r_A} = \frac{v_{A1}}{v_{B1}} \cdot \frac{v_{B1}r_1 + v_{B2}r_2}{v_{A1}r_1} = 1 + \frac{v_{B2}}{v_{B1}} \cdot \frac{r_2}{r_1} = 1 - \frac{|v_{B2}|k_2}{v_{B1}k_1} \prod C_i^{n_{i,2} - n_{i,1}} \quad (4-9)$$

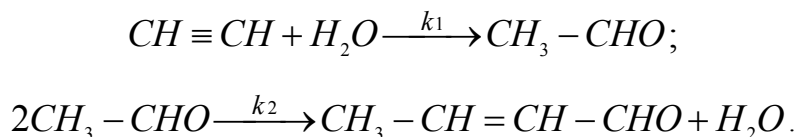
Рассмотрим влияние на селективность начальной концентрации или парциального давления реагентов. Оно проявляется в двух случаях:

1. Этот случай проявляется при разных вторых реагентах, если их концентрации влияют на скорость реакции:



2. Проявляется при разных порядках реакции по веществам А и В.

Рассмотрим первый случай на примере парофазной гидратации ацетилена:



Дифференциальная селективность здесь определяется соотношением:

$$\varphi_{CH_3CHO}^{C_2H_2} = 1 - \frac{2k_2}{k_1} \cdot \frac{p_{CH_3CHO}^n}{p_{C_2H_2} \cdot p_{H_2O}}.$$

Здесь селективность при прочих равных условиях и общем атмосферном давлении растет с увеличением избытка водяного пара по отношению к ацетилену.

Рассмотрим второй случай. При разных порядках целевой и побочной реакции по веществам А и В в случае отсутствия вторых реагентов и при  $\varepsilon = 0$ , и  $v_{B2} = v_{B1}$  получим следующее выражение для селективности:

$$\varphi_B^A = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_B^{n_{B,2}}}{C_A^{n_{A,1}}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} C_{A,0}^{n_{B,2} - n_{A,1}} \cdot \frac{(X_A \Phi_B)^{n_{B,2}}}{(1 - X_A)^{n_{A,1}}};$$

В соответствии с этим выражением при прочих равных условиях для повышения селективности надо увеличивать  $C_{A,0}$  или  $P_{A,0}$ , если порядок реакции  $n_{A1} > n_{B2}$  и снижать  $C_{A,0}$  ( $P_{A,0}$ ) если  $n_{A1} < n_{B2}$ . Если  $n_{A1} = n_{B2}$  то  $C_{A,0}$  или  $P_{A,0}$  не оказывает влияния на селективность.

Существенное влияние на селективность последовательных реакций оказывает конверсия исходного продукта, что проиллюстрировано кривыми (рисунок 4.11).

1. При  $X_A \rightarrow 0$  селективность по первому промежуточному продукту равна 1 так как в смеси еще отсутствует вещество В и поэтому  $r_2 = 0$ .

2. При  $X_A \rightarrow 1$  селективность стремится к нулю. Для подтверждения этого утверждения решим уравнение (3-8) для РПС, когда вторые реагенты отсутствуют или порядки по ним равны  $n_{i,2} = n_{i,1}$ , при этом  $n_{A,1} = n_{B,2} = 1$ ,  $n_{B,1} = n_{A,2} = 0$  и все стехиометрические коэффициенты равны единице.

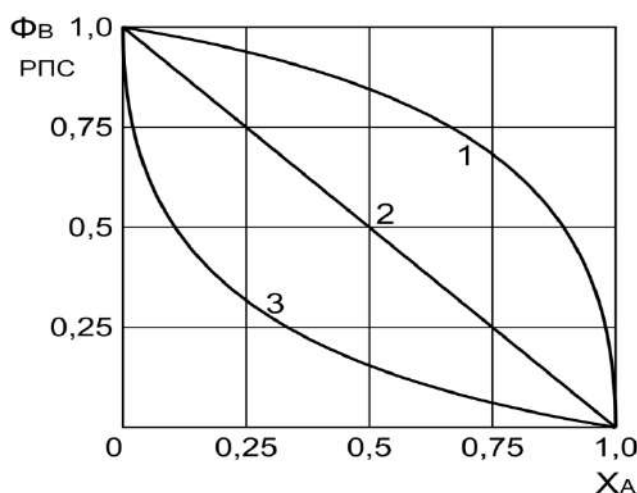


Рисунок 4.11 – Зависимость селективности последовательных реакций от степени конверсии в реакторе полного смешения

1.  $k_2/k_1 = 1/10$   $k_2 > k_1$ ; 2.  $k_2/k_1 = 1$   $k_2 = k_1$ ; 3.  $k_2/k_1 = 10$   $k_2 < k_1$ .

Исходя из уравнений баланса  $C_A = C_{A,0}(1 - X_A)$ ,  $C_B = C_{A,0}X_A\Phi_B^A$  получим:

$$\Phi_B^A = \Phi_{B,РПС} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_B}{C_A} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_{A,0}X_A\Phi_{B,РПС}^A}{C_{A,0}(1 - X_A)} \quad (4-10)$$

Это уравнение преобразуется в:

$$\Phi_{B,РПС}^A = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{X_A}{1 - X_A}}$$

Из полученного выражения видно, что при:

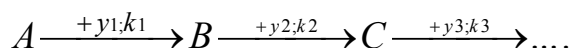
При  $X_A = 0 \Rightarrow \Phi_B^A = 1$ , а при  $X_A = 1 \Rightarrow \Phi_B^A = 0$ , это справедливо для любых типов реакторов и любых последовательных необратимых реакций.

Кривые рисунка 4.11 рассчитаны для уравнения селективности при разном соотношении констант. Чем больше  $k_2/k_1$  тем более резко падает селективность с увеличением степени конверсии. Очевидно, что при  $k_2/k_1 \ll 1$  допустима высокая степень конверсии, а при  $k_2/k_1 \gg 1$  она должна быть низкой.

Первый случай характерен для реакций сульфирования и нитрования ароматических углеводородов. Второй случай наблюдается при алкилировании аммиака, гидролиза хлорпроизводных и реакций  $\alpha$ -оксидов. Таким образом, стремление к получению более высокой селективности, является причиной неполной конверсии реагентов. Степень конверсии в органическом синтезе обычно регулируют временем реакции или условным временем контакта.

#### 4.2.2 Последовательно-параллельные реакции

Рассмотрим последовательно-параллельные реакции, в которых имеется общий для всех стадий второй реагент:



В таких реакциях порядки всех реакций по второму реагенту одинаковы, поэтому в уравнении селективности, концентрации второго реагента сокращаются:

$$\varphi_B^A = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_B C_Y}{C_A C_Y} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_B}{C_A}.$$

Тогда получается решение, дающее зависимость дифференциальной селективности от константы реакции. В результате селективность таких реакций зависит от соотношения  $C_B/C_A$ . В этом случае степень конверсии продукта А можно регулировать мольным соотношением вступившего в реакцию реагента Y ко всему взятому реагенту А, то есть величиной  $\beta_Y X_Y$ . Графически это может быть представлено на рисунке 4.12.

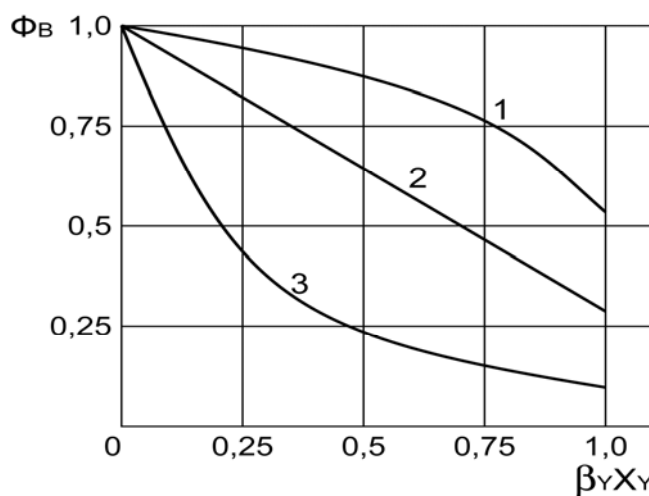
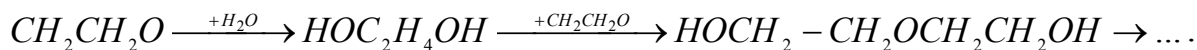
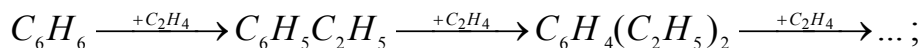


Рисунок 4.12 – Зависимость селективности последовательно параллельных реакций от степени конверсии в реакторе полного смешения

1.  $k_2/k_1 = 1/10$   $k_2 > k_1$ ; 2.  $k_2/k_1 = 1$   $k_2 = k_1$ ; 3.  $k_2/k_1 = 10$   $k_2 < k_1$ .

Рассмотренный прием регулирования селективности используется для следующих последовательно-параллельных реакций: алкилирования, хлорирования, оксиалкилирования.

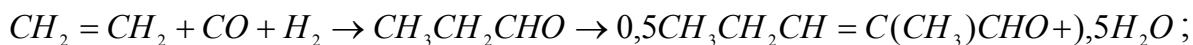


Для таких реакций селективность по первому промежуточному продукту увеличивается при недостатке второго реагента.

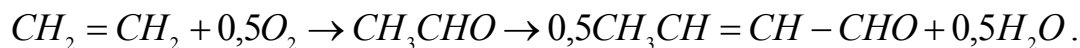
Рассмотрим другие способы регулирования селективности в последовательно параллельных реакциях.

Селективность можно регулировать снижая концентрацию целевого продукта в реакционной смеси, что приводит к уменьшению скорости его расходования на последующие реакции.

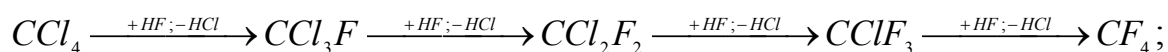
а) При взаимодействии газообразных реагентов с образованием жидкого целевого продукта. Последний можно разбавлять растворителем, например, реакция оксосинтеза:



б) При синтезе в жидкой фазе достаточно летучего вещества. Его можно выводить из реакционной массы избытком газообразного реагента, например, при получении ацетальдегида:



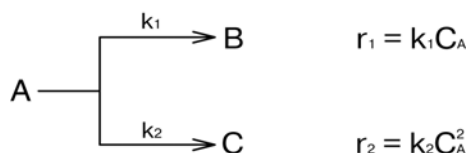
Этот же прием используют при получении d-оксидов:



Каждый следующий продукт обладает более высокой летучестью, поэтому давление синтеза подбирают таким образом, чтобы  $CCl_4$  и  $CCl_3F$  находились в жидкой фазе, а  $CCl_2F_2$  отгонялся из смеси по мере его образования.

#### 4.3 Влияние типа реакторов и способа введения реагентов на селективность процесса

Зависимость  $C_A(P_A) = f(\tau_i \cdot V/F_A)$ . Для любых сложных реакции, если уравнение дифференциальной селективности содержит концентрации или парциальные давления веществ, селективность должна зависеть от типа реактора. Исключением являются необратимые параллельные реакции одинакового порядка, где эта зависимость отсутствует. В то же время для идеальных реакторов ИПР и РИВ они дают одинаковую селективность.



Целевыми в одном случае является продукт В, в другом - С.

Рассмотрим реакции в РПС, где интегральная селективность равна дифференциальной.

$$\varphi_{\text{В,РПС}}^{\text{А}} = \Phi_{\text{В,РПС}}^{\text{А}} = \frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_2 C_A^2} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} [C_{\text{А,0}} (1 - X_{\text{А}})]} ;$$

$$\varphi_{\text{С,РПС}}^{\text{А}} = \Phi_{\text{С,РПС}}^{\text{А}} = \frac{r_2}{r_1 + r_2} = \frac{k_2 C_A^2}{k_1 C_A + k_2 C_A^2} = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_2} [C_{\text{А,0}} (1 - X_{\text{А}})]^{-1}} ;$$

$$\Phi_{\text{С,РПС}}^{\text{А}} = 1 - \Phi_{\text{В,РПС}}^{\text{А}} .$$

Интегральную селективность для РИВ находят интегрируя дифференциальную селективность. Покажем это для  $\varphi_{\text{В,РИВ}}^{\text{А}}$  :

$$\varphi_{\text{В,РИВ}}^{\text{А}} = \frac{dx_{\text{В}}^{\text{А}}}{dX_{\text{А}}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_{\text{А,0}} (1 - X_{\text{А}})} ;$$

$$z = \frac{k_2}{k_1} C_{\text{А,0}} (1 - X_{\text{А}}) ;$$

$$dz = -\frac{k_2}{k_1} C_{\text{А,0}} dX_{\text{А}} ;$$

$$dX_{\text{А}} = -\frac{1}{\frac{k_2}{k_1} C_{\text{А,0}}} dz ;$$

$$dx_{\text{В}}^{\text{А}} = -\frac{\frac{1}{\frac{k_2}{k_1} C_{\text{А,0}}} dz}{z} = \frac{1}{\frac{k_2}{k_1} C_{\text{А,0}}} \ln z + \ln C ;$$

$$C = 1 + \frac{k_2}{k_1} C_{\text{А,0}} ;$$

$$dx_B^A = \frac{1}{k_2/k_1 C_{A,0}} \ln \left( \frac{1 + k_2/k_1 C_{A,0}}{1 + k_2/k_1 C_{A,0} (1 - X_A)} \right);$$

$$\Phi_{B,РИВ}^A = \frac{X_B^A}{X_A} = \frac{1}{k_2/k_1 C_{A,0} X_A} \ln \left( \frac{1 + k_2/k_1 C_{A,0}}{1 + k_2/k_1 C_{A,0} (1 - X_A)} \right);$$

$$\Phi_{C,РИВ}^A = 1 - \Phi_{B,РИВ}^A.$$

Представим зависимость селективности по продуктам В и С по этим двум типам реакторов  $k_2/k_1 C_{A,0} = 10$ ,  $C_{A,0} = 1$  на рисунке 4.13:

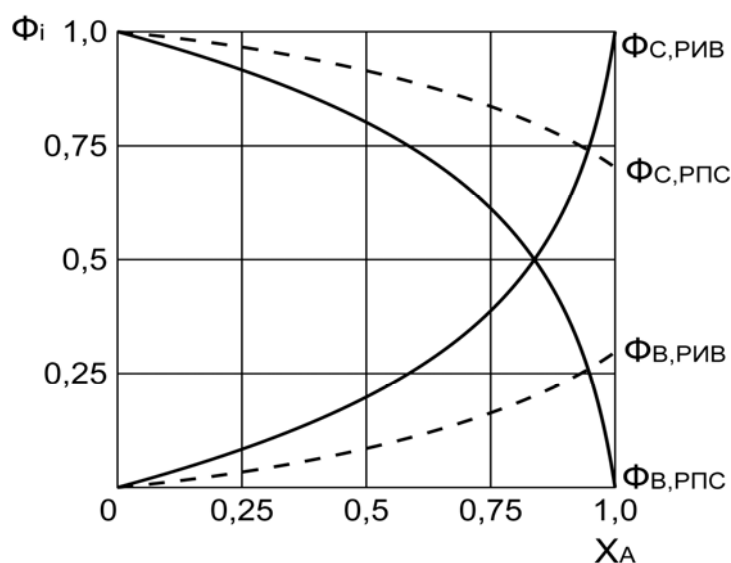


Рисунок 4.13 – Зависимость селективности от степени конверсии для параллельных реакций разных порядков в РПС и РИВ

Как видно из рисунка 4.13 для целевого синтеза вещества В, кроме высокой степени конверсии выгодно применение реактора полного смешения (РПС), а для целевого синтеза вещества С кроме пониженной степени конверсии выгодно использовать реактор вытеснения (РИВ). Обе реакции отличаются своим порядком, откуда следует общий вывод: для параллельных реакций, в которых целевой продукт образуется по реакции более высокого порядка, наиболее высокая селективность получается в РИВ или периодическом реакторе. РИВ или периодические реакторы более выгодны для реакции с падающей кривой селективности по степени конверсии, а РПС с возрастающей.

Кроме типа реакторов или их сочетаний на распределение концентраций по объему аппаратов, а, следовательно, и на селективность сложных реакций влияет способ введения реагентов или направление их потоков (рисунок 4.14).



Для систем параллельных превращений, где целевая реакция имеет более высокие порядки по обоим реагентам, для повышения селективности выгодны более высокие их концентрации. Поэтому в периодических условиях оба реагента следует загружать в реактор сразу (1а), а для непрерывных - применять реактор идеального вытеснения (1б) или каскад аппаратов смешения (1в) с прямотоком реагентов. Это же справедливо и для последовательных превращений. При последовательно-параллельных реакциях, в которых концентрация второго реагента не влияет на селективность, способ введения реагентов безразличен: загружать его в реакцию прямотоком, секционировано (3б) или в каждый аппарат каскада (3в), но с заменой А на У и У на А.

Тип реакции	а. Периодический аппарат	б. Реактор вытеснения	в. Реактор смешения
$1. A + Y \rightarrow \begin{cases} 1 \rightarrow B \\ 2 \rightarrow C \end{cases}$ $n_{A,1} \geq n_{A,2}; n_{Y,1} \geq n_{Y,2}$ $A \xrightarrow{(+Y)} B \xrightarrow{(+Y)} C$			
$2. A(+Y) \rightarrow \begin{cases} 1 \rightarrow B \\ 2 \rightarrow C \end{cases}$ $n_{A,1} < n_{A,2}; n_{Y,1} < n_{Y,2}$			
$3. A + Y \rightarrow \begin{cases} 1 \rightarrow B \\ 2 \rightarrow C \end{cases}$ $n_{A,1} < n_{A,2}; n_{Y,1} > n_{Y,2}$ $A \xrightarrow{+A} B \xrightarrow{+Y} C$			

Рисунок 4.14 – Способы введения реагентов в реакторы для различных сложных реакций, оптимальные для селективности соответствующих процессов

Для систем параллельных превращений, в которых целевая реакция имеет более низкие порядки по обоим реагентам, для повышения селективности выгодны их пониженные концентрации. Поэтому в периодических условиях целесообразно по степени вводить оба реагента (2а), чтобы они успевали прореагировать с невысокой текущей концентрацией в смеси. Для непрерывных условий то же достигается при секционированной подаче реагентов в реактор вытеснения (2б) или в аппарате полного смешения. В подобных случаях целесообразно использовать растворители или разбавители смеси.

Для параллельных реакций, в которых целевое превращение имеет более низкий порядок по одному из реагентов А и более высокий по другому – У, выгодна небольшая концентрация А и значительная концентрация У. Этого, кроме избытка второго реагента, можно достичь в периодических условиях за счет постепенного добавления реагента А ко всей загрузке реагента У (3а). Для непрерывных условий наиболее подходит аппарат идеального вытеснения с секционированной подачи реагента А (3б) или каскад реакторов смешения с введением этого реагента в каждый из аппаратов (3в).

#### *4.4 Экономические критерии и их применение для оптимизации процесса*

Кинематическая модель химического процесса позволяет предсказывать варианты решений по типу реакторов и параметрам процесса, наиболее выгодным с точки зрения удельной производительности и селективности. При варьировании каких-либо условий процесса удельная производительность и селективность часто изменяются в противоположных направлениях, либо появляются дополнительные затраты на стадиях подготовки реакционной смеси или разделения продуктов.

Так, снижение степени конверсии или применение избытка второго реагента часто способствует росту селективности и удельной производительности, но сопровождается повышенным расходом энергии на выделение и рециркуляцию непревращенных веществ. Повышение концентрации катализатора или инициатора увеличивает производительность, но это связано с дополнительными материальными затратами. Выбор оптимального типа реактора нередко сопровождается увеличением затрат на сооружение и эксплуатацию реакционного узла. Повышение давления газофазных процессов способствует росту производительности, селективности, но вызывает дополнительный расход электроэнергии.

Изменение температуры, благоприятное для того или иного процесса, может обусловить применение более дорогостоящих теплоносителей или конструкционных материалов. Поэтому оптимизация процесса по показателям: максимальный выход или селективность по целевому продукту, высокая удельная производительность, практически никогда не дает удовлетворительных результатов. Надежными критериями являются экономические факторы.

Одним из важных экономических показателей производства является заводская себестоимость продукции. Она складывается из четырех видов затрат, доля которых в промышленности следующая:

- сырье, основные и вспомогательные материалы (40-70%);
- энергетические ресурсы (10-40%);
- амортизационные отчисления (5-15%);
- заработная плата и другие денежные расходы (10-15%).

Минимум себестоимости – один из экономических критериев оптимизации производства. Перечисленные выше затраты складываются из расходов на всех стадиях производства, поскольку все стадии и узлы производства связаны в единую технологическую схему. Поэтому при комплексной оптимизации производства приходится учитывать все взаимозависимости, решать сложную задачу.

Следующим важным экономическим критерием является прибыль предприятия от производства данного продукта в единицу времени. Доход предприятия зависит и от мощности установки, следовательно, от тех условий реакции, которые повышают удельную производительность.

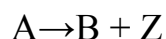
Наконец, при оценке методов производства, важным экономическим критерием являются минимум приведенных затрат.

Таким образом, с помощью математической модели процесса и математических критериев можно осуществить оптимизацию реакционного узла.

#### 4.5 Пример решения задач

##### Пример 1.

В периодическом реакторе при 300 К и давлении 5 атм. В изотермическом режиме и при постоянном давлении протекает газофазная реакция:



Начальный объем реакционной смеси  $0,5 \text{ м}^3$ , константа скорости  $k=1 \times 10^{14} \exp(-10000/T)$ , 1/час. Теплота реакции  $Q_A = -6280 \text{ кДж/кмоль}$ . Начальные концентрации В и Z равны нулю.

Рассчитать зависимость степени конверсии от времени и определить зависимость количества подводимого тепла от времени необходимого для поддержания условия изотермичности.

##### Решение:

Обозначим текущее количество молей вещества А через  $N_A$  и запишем характеристическое уравнение для периодического реактора, учитывая, что  $[A] = N_A/V$  (где  $V$  - объем реактора):

$$-dN_A/(Vdt) = r_A = k[A] = kN_A/V.$$

При проведении реакции в изотермическом режиме константа скорости реакции постоянна и равна по условию задачи для 300 К  $0.334 \text{ час}^{-1}$ . Интегрирование полученного дифференциального уравнения по времени дает следующее выражение:  $N_A = N_{A0} \exp(-0.334t)$ , откуда, учитывая, что  $N_A = N_{A0}(1 - X_A)$  получаем зависимость степени конверсии от времени:

$$X_A = 1 - \exp(-0.334t).$$

Количество тепла, поглощаемое в результате реакции, равно:

$$Q = Q_A N_{A0} X_A = Q_A N_{A0} (1 - \exp(-0.334t)).$$

Следовательно, ровно столько же тепла необходимо подводить для поддержания постоянной температуры в реакторе. Количество молей вещества А в начале реакции находим уравнению идеального газа:

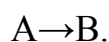
$$N_{A0} = PV_{A0}/(RT) = 5 \times 1,013 \times 10^5 \times 0,5 / (8,31 \times 300) = 101,58 \text{ моль.}$$

Следовательно, искомая зависимость количества подводимого тепла от времени выглядит так:

$$Q = 6280 \times 101,58 \times (1 - \exp(-0,334t)) = 637,92(1 - \exp(-0,334t)) \text{ кДж.}$$

### Пример 2.

В проточном реакторе идеального вытеснения проводят при постоянной температуре 60°C и давлении 4,75 атм газофазную реакцию:



На вход в реактор подается смесь, содержащая 50% мол компонента А и 50% мол инертного компонента со скоростью 4000 кг/час. Молекулярные массы А и инертного компонента равны соответственно  $M_A = 40$  и  $M_{ин} = 20$ . Константа скорости равна  $2000 \text{ ч}^{-1}$ .

Определить размер реактора для достижения степени конверсии вещества А равной 0,35.

### Решение:

Запишем характеристическое уравнение для проточного реактора идеального вытеснения:

$$-dF_A = r_A dV,$$

где  $F_A$  – мольный поток вещества А;  $r_A$  – скорость расходования вещества А.

В соответствии с размерностью константы скорости, реакция подчиняется кинетическому уравнению первого порядка:

$$r_A = kC_A = kC_{A,0}(1 - X_A).$$

Подставляя выражение для скорости реакции в характеристическое уравнение и учитывая, что  $F_A = F_{A,0}(1 - X_A)$ , после разделения переменных получим:

$$\frac{V}{F_{A,0}} = \int_0^{X_A} \frac{aX_A}{kC_{A,0}(1 - X_A)}.$$

Интегрирование правой части данного уравнения приводит к следующему выражению для объема реактора:

$$V = \frac{F_{A,0}}{(kC_{A,0})(-\ln(1 - X_A))}.$$

Откуда, с учетом равенства  $F_{A,0} = W_0 C_{A,0}$  (где  $W_0$  – объёмная скорость подачи реагентов на входе в реактор) получаем уравнение для расчета объема реактора:

$$W_0 = \frac{(F_{A,0} + F_{ин,0})RT}{P},$$

где  $F_{ин,0}$  - мольный поток инертного компонента.

Для вычисления значений  $F_{A,0}$  и  $F_{ин,0}$  запишем выражение для массовой скорости подачи реагентов (G):

$$G = 4000 \text{ кг/час.}$$

Так как по условию задачи  $F_{A,0} = F_{ин,0}$ , то из полученного уравнения вычисляем:  $F_{A,0} = F_{ин,0} = 66,7 \text{ кмоль / ч.}$

Следовательно, объёмная скорость составит:

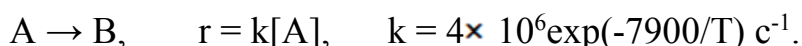
$$W_0 = \frac{(F_{A,0} + F_{ин,0})8,31 \times 333}{4,75 \times 1,013 \times 10^5} = 0,767 \text{ м}^3 / \text{ч.}$$

Подставляя полученное значение  $W_0$  в уравнение, рассчитаем искомый объём реактора:

$$V = \frac{0,767}{2000(-\ln[0,65])} = 0,000165 \text{ м}^3.$$

### Пример 3.

В периодическом реакторе объемом  $5 \text{ м}^3$ , имеющем змеевик  $F = 3,3 \text{ м}^2$ , проводят жидкофазную экзотермическую реакцию:



Начальная температура  $20^\circ\text{C}$ , максимально допустимая температура  $95^\circ\text{C}$ . В качестве теплоносителя можно использовать либо пар с температурой  $120^\circ\text{C}$  (при этом коэффициент теплопередачи  $Kq = 1360 \text{ Вт/(м}^2\text{K)}$ ), либо холодную воду с температурой  $15^\circ\text{C}$  (при этом коэффициент теплопередачи  $Kq = 1180 \text{ Вт/(м}^2\text{K)}$ ). Время заполнения и опорожнения реактора 10 и 15 мин соответственно. Энтальпия реакции  $\Delta H = -1670 \text{ кДж/кг}$ , теплоемкость реакционной массы  $C_p = 4,2 \times 10^6 \text{ Дж/(м}^3\text{*K)}$ , молекулярная масса вещества A составляет  $M_A = 100$ ; начальная концентрация  $C_{A,0} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ .

Рассчитать время самой реакции и полное время цикла при следующем режиме работы установки: предварительный подогрев до  $55^\circ\text{C}$ , затем адиабатический процесс до момента достижения либо температуры  $95^\circ\text{C}$ , либо конверсии выше 0,9, а затем охлаждение до  $45^\circ\text{C}$ .

Решение:

Вначале рассчитаем время нагрева до 55°C предполагая, что реакция при этом не происходит. Количество тепла, необходимое для подогрева от 20 до 55°C, находим следующим образом:

$$Q_{\text{нагр}} = V_p C_p (55 - 20) = 5 \times 4200000 \times 35 = 735 \text{ МДж.}$$

Вычислим среднюю разность температур для процесса нагрева:

$$\Delta t_{\text{CP}} = (\Delta t_{\text{Б}} - \Delta t_{\text{М}}) / \ln(\Delta t_{\text{Б}} / \Delta t_{\text{М}}) = (100 - 65) / \ln(100/65) = 81,25^\circ\text{C}.$$

Время, требуемое для подвода рассчитанного количества тепла при помощи пара, находим по уравнению теплопередачи:

$$t_{\text{нагр}} = Q_{\text{нагр}} / (KqF\Delta t_{\text{CP}}) = 735000000 / (1360 \times 3,3 \times 81,25) = 2015,6 \text{ с} = 34 \text{ мин.}$$

Оценим допустимость предположения о невозможности протекания реакции в процессе нагрева. Средняя температура реакционной массы при нагреве составляет:  $(20+55)/2 = 37,5^\circ\text{C}$ . При этой температуре константа скорости составит  $k = 3,6 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

Для данного значения константы скорости рассчитаем степень конверсии, достигаемую за время нагрева:

$$X_A = 1 - \exp(-k \times t_{\text{нагр}}) = 1 - \exp(-3,6 \times 10^{-5} \times 2015,6) = 0,069.$$

Полученное значение составляет 7,7 % от требуемой конечной степени конверсии, поэтому считаем сделанное допущение верным.

Вычислим адиабатический разогрев смеси при полной конверсии исходного реагента:

$$\Delta t_{\text{ад}} = \Delta H_{\text{MA}} C_{\text{A},0} / C_p = 1670 \times 100 \times 1 / 4200 = 39,8^\circ\text{C}.$$

Следовательно, при полной конверсии вещества А температура в реакторе достигнет значения:

$$55 + 39,8 = 94,8^\circ\text{C}.$$

Таким образом, в адиабатическом реакторе невозможно достичь требуемой по условию температуры 95°C даже при полной конверсии исходного реагента.

Рассчитаем конечную температуру для заданной конечной степени конверсии 0,9:

$$t_{\text{кон}} = t_{\text{н}} + \Delta t_{\text{ад}} \times 0,9 = 90,78^\circ\text{C}.$$

Время реакции рассчитываем, интегрируя кинетическое уравнение первого порядка:

$$t_p = \int_{C_{\text{A},0}}^{C_{\text{A}}} \frac{dC_{\text{A}}}{-r_{\text{A}}} = \int_0^{X_{\text{A}}} \frac{dX_{\text{A}}}{k(1-X_{\text{A}})} = \int_0^{0,9} \frac{dX_{\text{A}}}{4 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{7900}{273 + 90,78}\right)(1-X_{\text{A}})} = 1554 = 25,9 \text{ мин.}$$

Вычислим количество тепла, необходимое для охлаждения до 45°C:

$$Q_{\text{охл}} = V_p C_p (90,78 - 45) = 961,38 \text{ МДж.}$$

Средняя разность температур для стадии охлаждения составляет  $\Delta t_{\text{ср}} = 49,4^\circ\text{C}$ , тогда время охлаждения рассчитывается так:

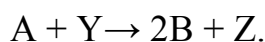
$$t_{\text{охл}} = 961380000 / (1180 \times 3,3 \times 49,4) = 4998 \text{ с} = 83,3 \text{ мин.}$$

Общее время цикла составит:

$$t_{\text{ц}} = t_{\text{нагр}} + t_p + t_{\text{охл}} = 34 + 25,9 + 83,3 = 143,2 \text{ мин} = 2 \text{ ч } 23 \text{ мин.}$$

#### Пример 4.

В проточном адиабатическом реакторе полного смешения объемом  $V_p = 2,6 \text{ м}^3$  протекает реакция:



Уравнение скорости реакции:

$$r = 4,8 \cdot 10^{11} \exp(-10200/T) [A] [B] \text{ кмоль}/(\text{м}^3 \text{ с}).$$

Эндотермический тепловой эффект реакции  $Q_{\text{хр}} = -1,8 \cdot 10^7 \text{ Дж/кмоль}$ , теплоемкость реакционной смеси  $C_p = 3050 \text{ Дж}/(\text{кг К})$ , плотность равна  $\rho = 1190 \text{ кг/м}^3$ . Начальные концентрации реагентов А и Y равны 6,5 и 10,5 кмоль/м, соответственно. Температура на входе в реактор  $T_0 = 38^\circ\text{C}$ .

Определить производительность по продукту В, если температура в реакторе составляет  $T = 15^\circ\text{C}$ .

#### Решение:

Используя уравнение теплового баланса адиабатического реактора:

$$\rho C_p (T - T_0) = Q_{\text{хр}} [A]_0 X_A,$$

рассчитаем степень конверсии вещества А соответствующую температуре, достигаемой в реакторе:

$$X_A = \rho C_p (T - T_0) / (Q_{\text{хр}} [A]_0) = 1190 \cdot 3050 (15 - 38) / (-1,8 \cdot 10^7 \cdot 6,5) = 0,71.$$

Концентрацию вещества Y в реакторе выразим с помощью мольного баланса через известные величины:

$$[Y] = [Y]_0 - ([A]_0 - [A]) = [Y]_0 - [A]_0 X_A = [A]_0 (\beta_Y - X_A),$$

где  $\beta_Y$  - начальный мольный избыток Y относительно А.

Скорость реакции в реакторе при этом составляет:

$$\begin{aligned} r &= 4,8 \cdot 10^{11} \exp(-10200/T) \cdot [A]_0^2 (1 - X_A) \cdot (\beta_Y - X_A) = \\ &= 4,8 \cdot 10^{11} \exp(-10200/(273+15)) 6,5^2 (1-0,71) (10,5/6,5-0,71) = 0,00221 \text{ кмоль}/(\text{м}^3 \text{ с}). \end{aligned}$$



Используя характеристическое уравнение для смешения рассчитаем производительность (мольный поток) по исходному веществу А:

$$F_{A,0} = rV_P/X_A = 0.00221 \cdot 2,6/0,71 = 0.0081 \text{ кмоль/с.}$$

Следовательно, производительность по продукту В составляет:

$$F_B = 2F_{A,0}X_A = 0.0115 \text{ кмоль/с.}$$

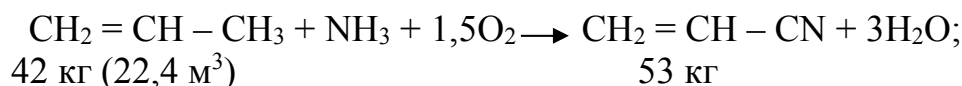
#### Пример 5.

Акрилонитрил получают окислительным аммонолизом пропилена в псевдоожигенном слое катализатора. В реактор, производительность которого по целевому продукту равна 5600 кг/ч, поступает газовая смесь, объемная доля пропилена в которой 8 %. При 450°C степень конверсии пропилена, равна 60 %, а селективность по акрилонитрилу составляет 75 %. Определить объем катализатора в реакторе, приняв для расчета константы скорости формулу:

$$k = 2,8 \cdot 10^5 \cdot e^{-80000/RT},$$

где  $e = 2,72$ .

#### Решение:



1) Расход пропилена на проведение процесса:  
теоретический: 22,4 м<sup>3</sup> – 53 кг  
                  х        -    5600 кг        х = 2367 м<sup>3</sup>/ч;

фактический: 2367 – 75 %  
                  х -    100 %        х = 3155,7 м<sup>3</sup>/ч;  
                  3155,7 м<sup>3</sup>/ч - 60 %  
                  х -    100 %        х = 5260 м<sup>3</sup>/ч.

2) Объемный расход газовой смеси на входе в реактор:  
Nс = 5260/3600 = 1,46 м<sup>3</sup>/с - 8 %  
                  х        - 100 %        х = 18,26 м<sup>3</sup>/с.

3) Определение k:  
 $k = 2,8 \cdot 10^5 \cdot 2,72^{-80000/8,314 \cdot 723} = 0,56 \text{ с}^{-1}.$

4) Реакция окислительного аммонолиза имеет первый порядок по пропилену и нулевой – по аммиаку.

Формула для расчета времени пребывания в реакционной зоне:

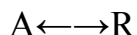
$$\tau = \frac{2,303}{k'} \lg \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{0,56} \lg \frac{100}{100-60} = 1,65 \text{ с.}$$

5)  $V_{kt} = V_{сырья} \cdot \tau = 18,3 \text{ м}^3/\text{с} \cdot 1,65 \text{ с} = 30 \text{ м}^3.$



#### 4.6 Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Обратимую реакцию:



проводят в периодическом реакторе при постоянной температуре. Константы прямой и обратной реакции составляют:

$$k_1 = 7 \exp(-5036/T) \text{ 1/сек}; k_{-1} = 5000 \exp(-10072/T) \text{ 1/сек}.$$

Плотность жидкой реакционной массы составляет 1000 кг/м<sup>3</sup>. Теплоемкость 4,187 кДж/(кг·К); Начальная мольная доля вещества А в смеси 0.5. Молекулярные массы А и инертного растворителя соответственно 100 и 20. Начальная концентрация продукта равна нулю. Максимально допустимая температура реакции 800 К.

Для степени конверсии 0.8 определить оптимальную температуру. Критерий оптимальности - минимальное время реакции.

Задача 2. В проточном реакторе идеального вытеснения (сечение трубки  $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ ) проводят последовательную реакцию:



На вход в реактор подают чистый реагент А с начальной концентрацией  $C_{A,0} = 0.05 \text{ кмоль/м}^3$ ; объемная скорость подачи 0,15 м<sup>3</sup>/час, константа скорости первой стадии  $k_1 = 172,5 \text{ 1/час}$ ; соотношение констант второй и первой стадий  $k_2/k_1 = 0,5$ .

Рассчитать длину трубки реактора, необходимую для получения максимального выхода вещества В. Вычислить концентрации на выходе из реактора А, В и С.

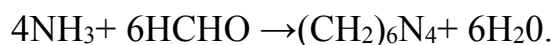
Задача 3. В проточном реакторе полного смешения проводят последовательную реакцию:



На вход в реактор подают чистый реагент А с начальной концентрацией  $C_{A,0} = 0.05 \text{ кмоль/м}^3$ ; объемная скорость подачи 0,15 м<sup>3</sup>/час, константа скорости первой стадии  $k_1 = 172,5 \text{ 1/час}$ ; соотношение констант скорости второй и первой стадий  $k_2/k_1 = 0,5$ .

Рассчитать объем реактора, необходимый для получения максимального выхода вещества В. Вычислить концентрации на выходе из реактора А, В и С.

Задача 4. В проточном реакторе полного смешения объемом 490 мл протекает жидкофазная реакция:



Скорость реакции описывается следующим уравнением:

$$r = 1,42 \cdot 10^3 \exp(-3090/T) [\text{NH}_3] [\text{HCHO}]^2 \text{ мол/л с.}$$

Реагенты подаются отдельно со скоростями 1,5 мл/сек; концентрация аммиака в питании 4,06 мол/л, а формальдегида - 6.32 мол/л. Температура в реакторе 36 °С. Рассчитать концентрации веществ в реакторе.

Задача 5. В проточном реакторе полного смешения объемом 10 м<sup>3</sup> при постоянной температуре проводят гидрирование олефинов. Скорость подачи реакционной массы 0,2 м<sup>3</sup>/с. Начальная концентрация двойных связей  $C_{A,0} = 13$  кмоль/м<sup>3</sup>. Скорость процесса подчиняется уравнению:

$$r_A = [A]/(1 + [A]^2) \text{ кмоль/(м}^3 \cdot \text{с)}.$$

Возможно ли при данных условиях существование нескольких стационарных состояний? Если да, то как необходимо изменить начальную концентрацию двойных связей, чтобы избежать этого?

Задача 6. В проточном трубчатом реакторе диаметром  $d = 0,05$  м при 275°С и давлении  $P = 3$  атм проводят обратимую реакцию:



Кинетическое уравнение реакции выглядит так:

$$r = kK_A(P_A - P_R P_S/K)/(1 + K_A P_A + K_R P_R + K_S P_S)^2.$$

Известны значения констант:  $k = 4,3593$  кмоль/(кг<sub>кат</sub>·ч),  $K = 0,589$  атм,  $K_A = 0,43039$  1/атм,  $K_R + K_S = 2,8951$  1/атм.

В исходной смеси в качестве инертного компонента содержится вода в мольном соотношении к реагенту А 0,155:1. Общий начальный поток 4,2 кмоль/ч, насыпной вес катализатора 1500 кг/м<sup>3</sup>. Рассчитать длину трубки реактора для достижения степени конверсии 0,4.

Задача 7. В проточном трубчатом реакторе диаметром  $d = 0,05$  м при 275°С и давлении  $P = 3$  атм проводят обратимую реакцию:



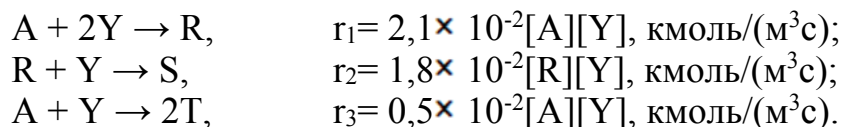
Кинетическое уравнение реакции выглядит так:

$$r = kK_A(P_A - P_R P_S/K)/(1 + K_A P_A + K_R P_R + K_S P_S)^2.$$

Известны значения констант:  $k = 4,3593$  кмоль/(кг<sub>кат</sub>·ч),  $K = 0,589$  атм,  $K_A = 0,43039$  1/атм,  $K_R + K_S = 2,8951$  1/атм.

В исходной смеси в качестве инертного компонента содержится вода в мольном соотношении к реагенту А 0,155:1. Общий начальный поток 4,2 кмоль/ч, насыпной вес катализатора 1500 кг/м<sup>3</sup>. Рассчитать длину трубки реактора для достижения степени конверсии 0,7.

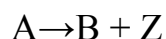
Задача 8. В проточном реакторе полного смешения протекают реакции:



Концентрации веществ на входе в реактор:  $[A]_0 = 2 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ ;  $[Y]_0 = 2,3 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ . Скорость подачи веществ на входе в реактор  $0,05 \text{ м}^3/\text{с}$ .

Вычислить производительность реактора по продукту R ( $F_R/V_p$ , где  $V_p$  - объем реактора) и концентрацию вещества Y на выходе из реактора, если концентрация T на выходе из реактора составляет  $0,2 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ .

Задача 9. Газофазную реакцию:



проводят в периодическом реакторе при постоянном давлении и в адиабатических условиях. Энтальпия реакции  $\Delta H = -6280 \text{ кДж}/\text{кмоль}$ ; Теплоемкости веществ A, B, Z составляют соответственно 125,6, 104,7 и 83,7 кДж/(кмольК); константа скорости равна  $k = 10^{14} \exp(-10000/T) \text{ 1/час}$ . Начальная температура 300 К, давление 5 атм, начальный объем реакционной смеси  $0,5 \text{ м}^3$ .

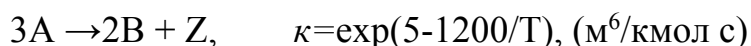
Рассчитать профиль температуры по времени.

Задача 10. В периодическом реакторе объемом  $5 \text{ м}^3$ , имеющем змеевик с площадью поверхности  $F = 3,3 \text{ м}^2$ , проводят жидкофазную экзотермическую реакцию:  $A \rightarrow B$ ,  $r = k[A]$ ,  $k = 4 \cdot 10^6 \exp(-7900/T) \text{ 1/сек}$

Начальная температура  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; максимально допустимая температура  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ . В качестве теплоносителя в змеевик можно подавать либо пар с температурой  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , (при этом коэффициент теплопередачи  $Kq = 1360 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К})$ ), либо холодную воду с температурой  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  (при этом коэффициент теплопередачи  $Kq = 1180 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К})$ ). Время заполнения и опорожнения реактора 10 и 15 минут соответственно. Энтальпия реакции  $\Delta H = -1670 \text{ кДж}/\text{кг}$ ; Теплоемкость смеси составляет  $4,2 \times 10^6 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \text{ К})$ ; Молекулярная масса вещества A составляет  $100 \text{ кг}/\text{кмоль}$ ; начальная концентрация вещества A составляет  $1 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ .

Рассчитать время самой реакции и полное время цикла при следующем режиме работы установки: нагрев до  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ , затем проведение реакции изотермически до достижения конверсии 0.9, а затем охлаждение до  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Задача 11. Эндотермическую газофазную реакцию:



проводят в периодическом реакторе таким образом: вначале реакционную смесь нагревают до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , а затем процесс проводят адиабатически. За время нагрева 10% вещества A вступает в реакцию. Тепловой эффект составляет  $-104670 \text{ кДж}/\text{кмоль}(A)$ , объем реактора равен  $1 \text{ м}^3$ . Теплоемкость реакционной массы  $2,47 \text{ кДж}/(\text{кг К})$ . Общая загрузка в реактор составляет  $0,950 \text{ кг}$ , начальное количество загруженного вещества A  $10,2 \text{ кмоль}$ .

Определить время достижения степени конверсии 0.7 с момента достижения реакционной массы температуры 400 °С.

Задача 12. В реактор, внутренний диаметр которого 2,2 м, поступает на дегидрирование до бутенов 13800 м<sup>3</sup> н-бутана в час. При 615<sup>0</sup>С степень конверсии н-бутана равна 39,2%. Определить высоту реактора, приняв для расчета константы скорости уравнение:

$$\lg k = 9,9 - \frac{45300}{4,575 \cdot T}.$$

Задача 13. В реактор на дегидрирование до бутенов поступает 12000 м<sup>3</sup> н-бутана в час при объемной скорости 520 ч<sup>-1</sup> (в расчете на газообразный н-бутан). Процесс проводят при 595<sup>0</sup>С, константа скорости описывается уравнением, приведенным в задаче 4. Определить вместимость реактора, время пребывания веществ в реакционной зоне и константу скорости реакции.

Задача 14. Производительность реактора окислительного пиролиза метана равна 45000 м<sup>3</sup> газов пиролиза в час при времени реакции 0,003 с. Определить диаметр реакционной зоны, если ее длина составляет 600 мм.

Задача 15. Производительность реактора одностадийного дегидрирования н-бутана составляет 72 т бутадиена в сутки. Определить объем катализатора в реакторе, если производительность катализатора по бутадиену равна 90 кг/м<sup>3</sup>·ч.

Задача 16. Массовый расход этилбензола в реакторе получения стирола равен 12,9 т/ч, а объемная скорость подачи жидкого этилбензола равна 0,5 ч<sup>-1</sup>. Плотность этилбензола равна 867 кг/м<sup>3</sup>. Определить высоту слоя катализатора в реакторе диаметром 5,5 м.

Задача 17. Массовый расход н-пентана в реакторе изомеризации равен 8,25 т/ч; плотность жидкого н-пентана равна 626 кг/м<sup>3</sup>. Определить объемную скорость подачи углеводорода в реактор, если объем катализатора составляет 12 м<sup>3</sup>.

Задача 18. Объемный расход метана, подаваемого в реактор газофазного хлорирования, равен 400 м<sup>3</sup>/ч; мольное отношение подаваемых метана и хлора равно 5:1, а объемная скорость подачи газов в реакционное пространство составляет 240 ч<sup>-1</sup>. Определить рабочий объем реактора.

Задача 19. Производительность установки гидрохлорирования ацетилена равна 1,2 т винилхлорида в час при производительности катализатора по винилхлориду 50 кг/м<sup>3</sup>·ч. Определить число реакторов, необходимых для обеспечения заданной производительности, если объем катализатора в каждом реакторе равен 6 м<sup>3</sup>.

Задача 20. Объемный расход синтез-газа в реакторе получения метанола равен 600 тыс. м<sup>3</sup>/ч, а объемная скорость подачи сырья составляет 10000 ч<sup>-1</sup>. Определить производительность катализатора, если производительность реактора равна 12 т метанола в час.

Задача 21. Объемная скорость подачи жидкого циклогексана в реактор окисления равна 2 ч<sup>3</sup>. Диаметр реактора 2,2 м, высота реакционной зоны 8 м. Определить массовый суточный расход циклогексана при его плотности 780 кг/м<sup>3</sup>.

Задача 22. Массовый расход ацетальдегида, подаваемого на окисление, равен 2,5 т/ч, а объемная доля ацетальдегида в исходной паро-воздушной смеси равна 25%. Определить диаметр реактора, если линейная скорость смеси в сечении аппарата равна 0,15 м/с.

#### *4.7 Контрольные вопросы*

1. Дать определение удельной производительности для периодических и непрерывно-действующих реакторов.
2. Сравнить относительную эффективность РИВ и РПС.
3. Привести примеры реакторов, приближающихся к модели идеального периодического реактора.
4. Дать определение удельной производительности для периодических реакторов. Объяснить области применения идеальных периодических реакторов.
5. Объяснить области применения РИВ.
6. Объяснить области применения РПС.
7. Объяснить области применения различных сочетаний реакторов.
8. Какие факторы влияют на удельную производительность реактора?
9. Перечислить виды затрат из которых складывается себестоимость целевого продукта.
10. Перечислить способы введения реагентов в реакторы для различных сложных реакций.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

### Основная

1. Козловский, И.А. Сборник задач по теории химических процессов и реакторов органического синтеза [Текст] / И.А. Козловский [и др.]. – Москва: РХТУ, 2006. – 246с.
2. Краткий справочник физико-химических величин [Текст] / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – 10-е изд., испр. и доп. – Санкт-Петербург: «Иван Федоров», 2003. – 240с.
3. Лебедев, Н.Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза [Текст] / Н.Н. Лебедев, М.Н. Манаков, В.Ф. Швец; под ред. Н.Н.Лебедева. – 2-е изд. перераб. – Москва: Химия, 1984. – 376с.
4. Новый справочник химика и технолога. Общие сведения. Строение вещества. Физические свойства важнейших веществ. Ароматические соединения. Химия фотографических процессов. Номенклатура органических соединений. Техника лабораторных работ. Основы технологии. Интеллектуальная собственность [Текст] / под ред. А.В. Москвина. – Санкт-Петербург: НПО «Профессионал», 2006. – 1464с.
5. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки [Текст]: учебник для вузов/ В.М. Потехин, В.В. Потехин. – 2-е изд., испр. и доп. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2007 – 944с.

### Дополнительная

1. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа [Текст]: учебник для вузов / С.А. Ахметов. – Уфа: «Гилем», 2002. – 672с.
2. Агаев, С.Г. Материальный баланс химических реакций и его характеристики [Текст]: методические указания / С.Г. Агаев. – Тюмень: ТюмГНГУ, 1995. – 32с.
3. Агаев, С.Г. Основы обработки кинетических данных необратимых простых реакций [Текст]: методические указания / С.Г. Агаев. – Тюмень: ТюмГНГУ, 1994. – 28с.
4. Гутник, С.П. Примеры и задачи по технологии органического синтеза [Текст] / С.П. Гутник, Г.Л. Кадоркина, В.Е. Сосонко. – Москва: Химия, 1984. – 192с.

5. Днепровский, А.С. Теоретические основы органической химии [Текст]: учебник для вузов / А.С. Днепровский, Т.И. Темникова. – 2-е изд., перераб. – Ленинград: Химия, 1991. – 560с.
6. Жоров, Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа [Текст] / Ю.М. Жоров. – Москва: Химия, 1985. – 464с.
7. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтез [Текст]: учебник для вузов/ Н.Н. Лебедев. – Москва: Химия, 1988. – 590с.
8. Магарил, Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти [Текст]: учебное пособие / Р.З. Магарил. – Москва: КДУ, 2008. – 280с.
9. Сарданашвили, А.Г. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа [Текст]/ А.Г. Сарданашвили, А.И. Львова. – Москва: Химия, 1973. – 272с.
10. Сталл, Д. Химическая термодинамика органических соединений / Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке; пер. с англ. В.А. Левицкий, В.М. Сахаров.- Москва: «Мир», 1971. – 806с.

*Учебное издание*

Составитель:  
ДЕРЮГИНА Ольга Павловна

**ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

*В авторской редакции*

Подписано в печать 07.06.2016. Формат 60х90 1/16. Печ. л. 10.  
Тираж 100 экз. Заказ № 462.

Библиотечно-издательский комплекс  
федерального государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Тюменский индустриальный университет».  
625000, Тюмень, ул. Володарского, 38.

Типография библиотечно-издательского комплекса  
625039, Тюмень, ул. Киевская, 52.