

А. Н. Евдокимов, А. В. Курзин

**ОСНОВЫ  
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ  
РАСЧЕТОВ ПРОЦЕССОВ  
ПРОИЗВОДСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ  
ВЕЩЕСТВ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

**Санкт-Петербург  
2014**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ»

---

А. Н. Евдокимов, А. В. Курзин

**ОСНОВЫ**  
**ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ**  
**расчетов процессов**  
**производства органических**  
**веществ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Санкт-Петербург  
2014

УДК 66.02.011.2 (075.8)

ББК 35.50/78

Е 155

Евдокимов А. Н., Курзин А. В. Основы химико-технологических расчетов процессов производства органических веществ: учебное пособие / СПбГТУРП. — СПб. 2014. — 105 с.

В учебном пособии приведены термодинамические и кинетические расчёты, изложены общие принципы и методы расчёта тепловых балансов некоторых процессов химической технологии органических веществ. В приложениях представлены необходимые для расчётов справочные данные.

Пособие подготовлено по дисциплинам «Теория химических процессов органического синтеза» и «Основы проектирования и оборудование предприятий органического синтеза» для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавров 240100.62 / 18.03.01 «Химическая технология».

Рецензенты:

д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии СПбГТИ(ТУ)

А. А. Слободов;

канд. техн. наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии СПбГТУРП Н. П. Мидуков.

Утверждено к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия.

Редактор и корректор Т. А. Смирнова

Технический редактор Л. Я. Титова

Темплан 2014 г., поз. 119

---

Подп. к печати 18.12.14. Формат 60×84/16. Бумага тип. №1.

Печать офсетная. Объём 6.75 печ. л., 6.75 уч. изд. л. Изд. №119. Тираж 50 экз.

Цена «С». Заказ

---

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д.4

- © Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 2014
- © А. Н. Евдокимов, А. В. Курзин, 2014

# Введение

Любая технологическая схема химического производства может рассматриваться как комплекс последовательных стадий, включающих реакционную, тепло- и массообменную аппаратуру. Важнейшей является стадия химического взаимодействия, существенно влияющая на расходные коэффициенты.

При проектировании химического производства и специалист, и студент часто испытывают определённые затруднения, поскольку для выполнения проекта требуются знания многих дисциплин химического профиля. Так, например, для расчёта равновесного состава смеси и теплового баланса производства необходимы термодинамические характеристики, такие как теплоёмкости, энтальпии или теплоты образования веществ и фазовых переходов и др.

В ряде справочников даны таблицы стандартных термодинамических функций некоторых веществ, но для всех органических соединений, число которых слишком велико, невозможно привести такие данные. Кроме того, реальный химический процесс часто протекает в условиях, далёких от стандартных, в этой связи надо учитывать переход от стандартных к реальным условиям. Всё это требует расчётов с использованием приближённых методов или эмпирических формул.

При составлении пособия учитывалось, что студенты прослушали курсы «Органическая химия», «Физическая химия», «Общая химическая технология», «Процессы и аппараты химической технологии» и имеют навыки работы с современной вычислительной техникой. Приведены примеры расчёта термодинамических функций индивидуальных веществ, а также кинетических и тепловых расчётов, достаточных для подбора оборудования.

Настоящее пособие предназначено для студентов 3 – 4 курсов химико-технологического факультета, выполняющих расчетно-графические, курсовые и выпускные квалификационные работы по направлению подготовки бакалавров 240100.62 / 18.03.01 «Химическая технология».

## Условные обозначения

$C_p^\circ, \Delta C_p^\circ$  — стандартная теплоёмкость вещества и изменение теплоёмкости системы во время реакции, Дж/(моль·К);

$\Delta G_T^\circ, \Delta H_T^\circ, \Delta S_T^\circ$  — энергия Гиббса, энтальпия и энтропия реакции при температуре  $T$ , Дж/моль (кДж/моль) и Дж/(моль·К);

$G_i$  — массовый расход  $i$ -го вещества (потока), кг/ч;

$\Delta H_{об}^\circ, \Delta H_{ст}^\circ, \Delta H_{и}^\circ, \Delta H_{к}^\circ$  — энтальпии образования, сгорания, испарения и конденсации вещества, Дж/моль (кДж/моль, кДж/кг);

$K^\circ, K_p, K_N$  — стандартная константа и константы равновесия, выраженные через парциальные давления и мольные доли компонентов;

$M_i$  — молярная масса  $i$ -го вещества, кг/кмоль;

$S^\circ$  — стандартная энтропия образования вещества, Дж/(моль·К);

$T, t$  — температура, К и °С;

$V$  — объём, м<sup>3</sup>;

$W$  — объёмная скорость потока, м<sup>3</sup>/ч;

$c_i$  — концентрация  $i$ -го вещества, кмоль/м<sup>3</sup>;

$k$  — константа скорости реакции, (конц.)<sup>(1-n)</sup>/(вр);

$n$  — порядок реакции;

$p^\circ, p, p_i$  — стандартное, общее и парциальное давления, МПа;

$q$  — теплота, кДж/кг;

$r$  — скорость реакции, кмоль/(м<sup>3</sup>·с);

$W$  — массовая доля или концентрация вещества, мас. %;

$x_i, y_i$  — в кинетике — степень превращения  $i$ -го реагента и выход  $i$ -го продукта, мольная доля; в равновесии «жидкость-пар» — мольные доли  $i$ -го компонента в жидкой и паровой фазах;

$\alpha$  — степень абсорбции или экстракции, доля;

$\beta_i$  — начальное мольное отношение реагента к ключевому компоненту;

$\gamma_i$  — коэффициент летучести  $i$ -го вещества, доля;

$\varepsilon$  — коэффициент изменения объёма, доля;

$\varepsilon_i$  — энергия разрыва химической связи, кДж/моль;

$\nu_i$  — стехиометрический коэффициент  $i$ -го вещества;

$\rho$  — массовая концентрация вещества, кг/м<sup>3</sup>;

$\tau$  — время, с (ч);

$\varphi_i, \Phi_1$  — дифференциальная и интегральная селективности по  $i$ -му продукту, мольная доля.

# 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

## 1.1. Расчёт стандартных термодинамических функций

Для газов и паров за стандартное принято состояние вещества в виде идеального газа, а для жидкости — в виде реальной жидкости при стандартном давлении (0,101325 МПа) и любой температуре. Термодинамические функции веществ в стандартном состоянии называют стандартными и отмечают верхним индексом «°» ( $\Delta H_{00}^{\circ}$ ,  $S^{\circ}$ ,  $C_p^{\circ}$  и т. д.). В термодинамических таблицах их обычно приводят при 298 К. Под стандартным изменением термодинамической функции понимают её изменение в результате такой химической реакции, когда реагенты и продукты находятся в стандартном состоянии. Расчёт стандартных термодинамических функций вещества в жидком состоянии на основе таковых для состояния идеального газа не вызывает затруднений, если известны теплота испарения и давление насыщенного пара вещества. Итак, для термодинамического расчёта реального химического процесса в первую очередь необходимо знать термодинамические функции веществ — участников химического процесса в состоянии идеального газа. В случае отсутствия таковых в справочной литературе их можно рассчитать, используя универсальные методы расчёта: метод структурных групп и метод Бенсона [1, 2].

### Метод структурных групп

Первоначально расчёт по методу структурных групп строился на основе величин термодинамических функций девяти основных веществ: метана, циклопентана, бензола, нафталина, метил-, диметил-, триметиламина, диметилового эфира и формамида, лежащих в основе соответствующих гомологических рядов, и термодинамических поправок на удлинение углеродной цепи путём замещения атома водорода метильной группой и на замещение простых связей сложными и метильных групп функциональными. В дальнейшем было установлено, что более надёжные результаты получают в том случае, когда в качестве исходного (основного) выбирают вещество близкого строения, из которого минимальным числом замещений можно получить структурную формулу рассматриваемого органического соединения. Таким образом, нет необходимости использовать в качестве основных веществ метан, циклопентан, бензол и нафталин и поправки на первичное замещение в них атома водорода метальной группой, поскольку для их ближайших гомологов известны термодинамические функции [2]. Итак, расчёт по методу структурных групп включает:

- выбор наиболее близкого по структуре вещества, для которого известны термодинамические функции, с учётом того, что при введении в молекулу функциональной группы необходимо заместить столько метильных групп (одну или две), какова кратность её связи с атомом углерода;
- определение числа и типа замещений с соответствующими поправками на термодинамические функции;
- суммирование значений термодинамических функций выбранного вещества и поправок при всех замещениях.

Величина поправки зависит от типа замещения и природы функциональной группы. При замещении атома водорода металлической группой различают первичные и вторичные замещения. Под первичным замещением понимают первое замещение атома водорода метильной группой у любого атома углерода основного вещества. Только для диметилового эфира первичное замещение не предусмотрено. Следовательно, в метиламине и в формамиде можно сделать по одному первичному замещению, а в диметил- и триметиламине — соответственно по два и три равноценных первичных замещения. Для циклогексана, бензола и нафталина первые замещения у всех углеродных атомов являются первичными, но величины поправок на замещение зависят от относительного расположения заместителей. Все остальные замещения атомов водорода металлической группой называют вторичными, для них величина поправки зависит от типовых чисел двух атомов углерода: А — атома углерода, у которого проводят замещение, и В — соседнего с ним наиболее замещённого атома углерода. Типовое число атома углерода в алканах равно числу его связей с другими атомами углерода, а в бензоле и нафталине оно равно пяти. При замене простых связей кратными также следует учитывать типовые числа атомов углерода, между которыми заменяют связь. На этом этапе расчёта учитывают дополнительные поправки при наличии в молекуле кумулированных, сопряжённых и смежных с ароматическим кольцом двойных связей.

В Приложении 1 приведены таблицы исправленных значений термодинамических функций основных веществ и поправок при различных замещениях [2], необходимых для расчёта методом структурных групп (табл. П.1 – П.4).

**Пример 1.1.** Рассчитать стандартные термодинамические функции стирола методом структурных групп.

**Решение.** Термодинамические функции стирола можно рассчитать исходя из этилбензола, толуола и пропана, поскольку для этих веществ известны термодинамические данные [3]. В табл. 1.1 – 1.3 приведены результаты трёх вариантов расчёта термодинамических функций стирола.

Теплоёмкости стирола при 700 К, рассчитанные по уравнению  $C_{p,700}^{\circ} = a_i + 0.7b_i + 0.49c_i$  с использованием коэффициентов, приведённых в табл. 1.1 – 1.3, составили, соответственно 238.69, 241.32 и 240.44. Таким образом, сравнивая расчётные и справочные величины, можно отметить, что ошибка расчёта термодинамических функций стирола не превышает 1 %.

Таблица 1.1

**Расчёт термодинамических функций стирола, исходя из  
этилбензола**

Этапы расчёта	$\Delta H_{06,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения		
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
1. Этилбензол	29.79	360.45	-15.61	548.82	-220.37
2. Замена простой связи на двойную (1=2)	125.14	-3.75	6.98	-63.77	29.65
Поправка на двойную связь, смежную с бензольным кольцом	-7.85	-11.49	0.91	7.19	-9.60
Итого	147.08	345.21	-7.72	492.24	-200.32
Справочные данные	147.23	345.89	*	*	*

\* Теплоёмкости стирола приведены при разных температурах [1], например, Дж/(моль·К):  $C_{p,700}^{\circ} = 239.37$ .

Таблица 1.2

**Расчёт термодинамических функций стирола, исходя из толуола**

Этапы расчёта	$\Delta H_{06,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения		
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
1. Толуол	50.00	320.66	-21.59	476.85	-190.33
2. Замещение Н на СН <sub>3</sub> (A=1, B=5)	-19.82	43.59	3.52	80.82	-32.30
3. Замена простой связи на двойную (1=2)	125.14	-3.75	6.98	-63.77	29.65
Поправка на двойную связь, смежную с бензольным кольцом	-7.85	-11.49	0.91	7.19	-9.60
Итого	147.47	349.01	-10.18	501.09	-202.58

## Расчёт термодинамических функций стирола исходя из пропана

Этапы расчёта	$\Delta H_{06,298}^{\circ}$ ,	$S_{298}^{\circ}$ ,	Коэффициенты уравнения		
	кДж/моль	Дж/(моль·К)	$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
1. Пропан	-103.85	269.91	1.72	270.75	-94.48
2. Замена $\text{CH}_3$ на $\text{C}_2\text{H}_5$	134.126	90.86	-22.24	289.90	-129.09
3. Замена простой связи на двойную (1=2)	125.14	-3.75	6.98	-63.77	29.65
Поправка на двойную связь, смежную с бензольным кольцом	-7.85	-11.49	0.91	7.19	-9.60
Итого	147.60	345.53	-12.63	504.07	-203.62

## Метод Бенсона

Этот метод основан на том, что в реакции диспропорционирования ( $ABA + CVC \rightarrow 2ABC$ , где А, В, С — атомы или группы) изменение термодинамических функций системы связано только с изменением симметрии. Это обстоятельство позволяет рассчитывать термодинамические функции органических веществ путём суммирования термодинамических величин фрагментов или групп, составляющих молекулу.

Группой называют центральный атом вместе с лигандами, например, атом углерода в алкане, связанный с тремя атомами водорода и одним атомом углерода ( $\text{C}-(\text{H})_3(\text{C})$ ). Атомы углерода ароматических соединений, алкенов и алкинов отмечают нижними индексами:  $C_b, C_d, C_t$ . Для атома азота в различных соединениях приняты следующие обозначения: N — азот с простыми связями;  $N_l$  — азот с двойной связью в иминах;  $N_l-(C_b)$  — азот в пиридине;  $N_a$  — азот с двойной связью в азосоединениях.

Было установлено, что расчёт термодинамических функций органических веществ предполагает введение дополнительных поправок в случаях:

- разветвления молекулы — при расчёте  $\Delta H_{06}^{\circ}$  алканов, алкенов, нафтендов, эфиров и алифатических азотсодержащих соединений;
- цис-конфигурации — при расчёте  $\Delta H_{06}^{\circ}$ ,  $\Delta S$ ,  $C_p^{\circ}$  алкенов и нафтендов;
- орто-конфигурации — при расчёте  $\Delta H_{06}^{\circ}$ ,  $\Delta S$ ,  $C_p^{\circ}$  ароматических и полициклических ароматических соединений;
- стерических затруднений и циклов — при расчёте  $\Delta H_{06}^{\circ}$ ,  $\Delta S$ ,  $C_p^{\circ}$  циклических алканов и алкенов и полициклических ароматических соединений.

В табл. П.5 – П.8 Приложения 1 приведены термодинамические функции для составляющих молекулы групп и дополнительных поправок, необходимые для расчёта по методу Бенсона термодинамических функций соединений, наиболее часто встречающихся в технологии органических веществ. Более полные данные приведены в монографии [1].

**Пример 1.2.** Рассчитать стандартные термодинамические функции диафена ФП (N-изопропил-N'-фенил-n-фенилендиамина) методом Бенсона.

**Решение.** Молекула диафена ФП состоит из 9 групп  $C_b - (H)$ , трёх групп  $C_b - (N)$ , двух групп  $C_b - (H)_3(C)$  и групп  $C - (N)(C)_2(H)$ ,  $N - (C_b)(C)(H)$ ,  $N - (C_b)_2(H)$ . При расчёте необходимо учесть одну дополнительную поправку на разветвлённость алкильной группы. Результаты расчёта приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4

**Расчёт стандартных термодинамических функций диафена ФП методом Бенсона**

Группа	$\Delta H_{об,298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения			
			300	500	700	1000
1. $C_b - (H)$	124.29	434.16	122.13	205.56	283.95	316.71
2. $C_b - (N)$	-6.27	-121.62	49.59	74.55	81.96	82.32
3. $C_b - (H)_3(C)$	84.34	254.40	51.80	78.66	108.96	123.60
4. $C - (N)(C)_2(H)$	-21.76	-48.95	19.54	31.96	40.00	42.80
5. $N - (C_b)(C)(H)$	62.34	-	15.98	23.89	30.08	32.34
6. $N - (C_b)_2(H)$	68.20	-	9.04	17.28	28.28	32.97
7. Поправка	3.35	-	-	-	-	-
Итого	145.81	517.99	268.08	431.90	573.23	630.74

**Пример 1.3.** Рассчитать стандартные термодинамические функции стирола методом Бенсона.

**Решение.** Молекула стирола состоит из групп  $C_d - (H)_2$ ,  $C_b - C_d$ ,  $C_d s - C_b (H)$  и пяти групп  $C_b - (H)$ . Результаты расчёта приведены в табл. 1.5.

## 1.2. Расчёт газофазных реакций

К газофазным относятся и парофазные реакции, которые характерны для технологии органических веществ. В зависимости от состояния реакционной смеси её можно считать идеальной или реальной. Если каждый компонент реакционной смеси подчиняется законам идеальных газов, то термодинамические расчёты наиболее просты.

### Расчёт для состояния идеальных газов

Стандартное изменение термодинамических функций в результате протекания химической реакции рассчитывают по формулам

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum \nu_i \Delta H_{об,298}^\circ, \quad (1.1)$$

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum \nu_i S_{об,298}^\circ, \quad (1.2)$$

**Расчёт стандартных термодинамических функций стирола  
методом Бенсона**

Группа	$\Delta H_{06,298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения			
			300	500	700	1000
1. $C_d - (H)_2$	26.19	115.52	21.34	31.42	42.13	47.15
2. $C_{d's} - C_b$ (H)	28.37	26.69	18.66	28.24	34.94	37.61
3. $C_b - C_d$	23.77	-32.64	15.02	18.33	22.09	23.47
4. $C_b - (H)$	69.05	241.20	67.85	114.20	157.75	175.95
Итого	147.38	350.77	122.87	192.19	256.91	284.18

$$\Delta C_p^\circ = \sum \nu_i \Delta C_{p,i}^\circ, \quad (1.3)$$

$$\Delta G_{298}^\circ = \sum \nu_i \Delta G_{06,298}^\circ, \quad (1.4)$$

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - 298 \cdot \Delta S_{298}^\circ. \quad (1.5)$$

Все термодинамические функции веществ и их изменения в результате химической реакций зависят от температуры. Так, зависимость теплоёмкости вещества от температуры представляют в виде уравнения

$$\Delta C_p^\circ = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}. \quad (1.6)$$

Стандартные изменения термодинамических функций при любой температуре можно рассчитать по следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT = \Delta H_{298}^\circ + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b(T^2 - 298^2)}{2} + \\ + \frac{\Delta c(T^3 - 298^3)}{3} - \Delta c'(T^{-1} - 298^{-1}), \end{aligned} \quad (1.7)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta \frac{C_p^\circ}{T} dT = S_{298}^\circ + \Delta a \ln \left( \frac{T}{298} \right) + \Delta b(T - 298) + \\ + \frac{\Delta c(T^2 - 298^2)}{2} - \Delta c' \left( \frac{T^{-2} - 298^{-2}}{2} \right), \end{aligned} \quad (1.8)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \\ + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}), \end{aligned} \quad (1.9)$$

$$K^\circ = e^{-\Delta G_T^\circ / RT}, \quad (1.10)$$

где  $\Delta a = \sum \nu_i a$ ;  $\Delta b = \sum \nu_i b$ ;  $\Delta c = \sum \nu_i c$ ;  $\Delta c' = \sum \nu_i c'$ ;  $M_0, M_1, M_2, M_{-2}$  — интегралы Тёмкина-Шварцмана, определяемые по формулам

$$M_0 = \left(\frac{298}{T}\right) - \ln\left(\frac{298}{T}\right) - 1, \quad M_1 = \frac{(T - 298)^2}{2T}$$

$$M_2 = \frac{T^2}{6} + \frac{298^3}{3T} - \frac{298^2}{2}, \quad M_{-2} = \left(\frac{T - 298}{\sqrt{2T \cdot 298}}\right)^2.$$

Для характеристики обратимой химической реакции, протекающей в идеальной газовой фазе, обычно используют константы равновесия  $K_p$  и  $K_N$ , выраженные соответственно через равновесные парциальные давления и мольные доли компонентов:

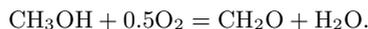
$$K_p = \prod p_i^{\nu_i} = K^\circ (p^\circ)^{\sum \nu_i}, \quad (1.11)$$

$$K_N = \prod N_i^{\nu_i} = K_p p^{-\sum \nu_i} = K^\circ \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^{\sum \nu_i} \quad (1.12)$$

Константы равновесия реакции  $K^\circ$  и  $K_N$  всегда безразмерны, а константа равновесия  $K_p$  безразмерна только при  $\sum \nu_i = 0$ .

**Пример 1.4.** Определить константы равновесия реакции окислительного дегидрирования метанола в формальдегид при 900 К и атмосферном давлении.

**Решение.** При окислительном дегидрировании метанола образуются формальдегид и вода по реакции



Стандартные термодинамические функции веществ в состоянии идеального газа приведены в табл. 1.6.

Таблица 1.6

**Стандартные термодинамические функции веществ, участвующих в реакции окислительного дегидрирования метанола**

Вещество	$\Delta H_{06,298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения			
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
Метанол	-201000	239.76	15.28	105.20	-31.04	-
Кислород	0	205.04	31.46	3.39	-	-3.77
Формальдегид	-115090	218.78	18.82	58.38	-15.61	-
Вода	-241810	188.72	30.00	10.71	-	0.33

Определим по приведённым выше формулам энтальпию и энтропию реакции в стандартных условиях, интегралы Тёмкина-Шварцмана,  $\Delta a$ ,  $\Delta b \cdot 10^3$ ,  $\Delta c \cdot 10^6$ ,

$\Delta c' \cdot 10^{-5}$ ,  $\sum \nu_i$ , энергию Гиббса реакции при 900 К и константы равновесия реакции:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = (-115900 - 241810) - (-201000 + 0) = -156710,$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = (218.78 + 188.72) - (239.76 + 0.5 \cdot 205.04) = 65.22,$$

$$M_0 = \frac{298}{900} - \ln \frac{298}{900} - 1 = 0.4361,$$

$$M_1 = \frac{(900 - 298)^2}{2 \cdot 900} = 0.2012 \cdot 10^3,$$

$$M_2 = \frac{900^2}{6} + \frac{298^3}{3 \cdot 900} - \frac{298^2}{2} = 0.1004 \cdot 10^6,$$

$$M_{-2} = \left( \frac{900 - 298}{\sqrt{2} \cdot 900 \cdot 298} \right)^2 = 0.2521 \cdot 10^{-5},$$

$$\Delta a = (18.82 + 30.00) - (15.28 + 0.5 \cdot 31.46) = 17.81,$$

$$\Delta b \cdot 10^3 = (58.38 + 10.71) - (105.20 + 0.5 \cdot 3.39) = -37.805,$$

$$\Delta c \cdot 10^6 = -15.61 + 31.04 = 15.43,$$

$$\Delta c' \cdot 10^{-5} = 0.33 - (-0.5 \cdot 3.77) = 2.215,$$

$$\sum \nu_i = 2 - 1.5 = 0.5,$$

$$\Delta G_{900}^{\circ} = -156710 - 900 \cdot 65.22 - 900 \cdot (17.81 \cdot 0.4361 - 37.805 \cdot 0.2012 + 15.43 \cdot 0.1004 + 2.215 \cdot 0.2521) = -217449,$$

$$K^{\circ} = e^{217449/(8.314 \cdot 900)} = 4.296 \cdot 10^{12},$$

$$K_p = 4.296 \cdot 10^{12} \cdot 0.1013^{0.5} = 1.348 \cdot 10^{12},$$

$$K_N = 4.296 \cdot 10^{12} \cdot (0.1013/0.1013)^{0.5}.$$

## Расчёт для состояния реальных газов

Чем выше давление и ниже температура, тем менее вероятно идеальное состояние газовой смеси. Следовательно, при проведении химического процесса при повышенном давлении (синтез метанола, гидратация этилена в этиловый спирт, гидрирование бензола и др.) реакционную смесь нельзя считать идеальной. Для реальной газовой смеси коэффициенты летучести компонентов, характеризующие отклонение реальной смеси от идеальной, не равны единице.

Константа равновесия реакции для состояния реальных газов связана со стандартной константой равновесия следующим соотношением:

$$K_N = \frac{K^{\circ}}{K_{\gamma}} \left( \frac{p^{\circ}}{p} \right)^{\sum \nu_i}, \quad (1.13)$$

где  $K_{\gamma} = \prod \gamma_i^{\sum \nu_i}$ .

Коэффициенты летучести веществ находят по принципу соответственных состояний, согласно которому значения  $\gamma_i$  считаются одинаковыми, если вещества находятся при одних и тех же приведённых температуре ( $\tau = T/T_{кр}$ ) и давлении ( $\pi = p/p_{кр}$ ). Для водорода вместо критических параметров используют  $p_{кр} + 0.8$

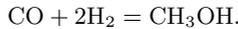
МПа и  $T_{кр} + 8$  К. Критические параметры веществ находят в справочнике [3] или рассчитывают по эмпирическим формулам (Приложение 2).

Итак, приближённый расчёт константы равновесия  $K_N$  для реальной газовой смеси включает следующие этапы:

- расчёт  $\Delta G_T^\circ$  и  $K^\circ$  по данным стандартных термодинамических функций веществ, участвующих в реакции (см. раздел на стр. 9);
- расчёт  $\gamma_i$  для каждого компонента реакционной смеси при условии, что он находится при давлении и температуре реакции;
- расчёт констант  $K_\gamma$  и  $K_N$ .

**Пример 1.5.** Рассчитать константу равновесия реакции образования метанола из синтез-газа при 550 К и 10 МПа.

**Решение.** Стехиометрическое уравнение реакции синтеза метанола следующее:



Стандартные термодинамические функции веществ в состоянии идеального газа [3] приведены в табл. 1.7. Определим энтальпию и энтропию реакции, интегралы Тёмкина-Шварцмана,  $\Delta a$ ,  $\Delta b \cdot 10^3$ ,  $\Delta c \cdot 10^6$ ,  $\Delta c' \cdot 10^{-5}$ ,  $\sum \nu_i$ , энергию Гиббса реакции при 550 К и стандартную константу равновесия реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= -201000 - (-110530 + 0) = -90470, \\ \Delta S_{298}^\circ &= 239.76 - (197.55 + 2 \cdot 130.52) = -218.83, \\ M_0 &= \frac{298}{550} - \ln \frac{298}{550} - 1 = 0.1546, \\ M_1 &= \frac{(550 - 298)^2}{2 \cdot 550} = 0.0577 \cdot 10^3, \\ M_2 &= \frac{550^2}{6} + \frac{298^3}{3 \cdot 550} - \frac{298^2}{2} = 0.0221 \cdot 10^6, \\ M_{-2} &= \left( \frac{550 - 298}{\sqrt{2} \cdot 550 \cdot 298} \right)^2 = 0.1182 \cdot 10^{-5}, \\ \Delta a &= 15.28 - (28.41 + 2 \cdot 27.28) = -67.69, \\ \Delta b \cdot 10^3 &= 105.20 - (4.10 + 2 \cdot 3.26) = 94.58, \\ \Delta c \cdot 10^6 &= -31.04, \\ \Delta c' \cdot 10^{-5} &= 0 - (-0.46 + 2 \cdot 0.50) = 0.54, \\ \sum \nu_i &= 1 - 3 = -2, \\ \Delta G_{550}^\circ &= -90470 - 550 \cdot (-218.83) - 550 \cdot ((-67.69) \cdot 0.1546 + \\ &\quad + 94.58 \cdot 0.0577 - 31.04 \cdot 0.0221 - 0.54 \cdot 0.1182) = 33053.1, \\ K^\circ &= e^{-33053.1/(8.314 \cdot 550)} = 7.23 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

В табл. 1.8 приведены критические параметры веществ [3].

Таблица 1.7

**Стандартные термодинамические функции веществ,  
участвующих в синтезе метанола**

Вещество	$\Delta H_{06,298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения			
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
Оксид углерода (II)	-110530	197.55	28.41	4.10	-	-0.46
Водород	0	130.52	27.28	3.26	-	0.50
Метанол	-201000	239.76	15.28	105.20	-31.04	-

Таблица 1.8

**Критические параметры веществ, участвующих в синтезе  
метанола**

Критические параметры	Вещество		
	оксид углерода (II)	водород	метанол
$T_{кр}$ , К	132.9	33.2	512.6
$P_{кр}$ , МПа	3.50	1.32	8.10

Рассчитаем приведённые параметры веществ:

$$\begin{aligned} \tau_{CO} &= \frac{550}{132.9} = 4.14, & \pi_{CO} &= \frac{10}{3.5} = 2.86, \\ \tau_M &= \frac{550}{512.6} = 1.07, & \pi_M &= \frac{10}{8.10} = 1.23, \\ \tau_{вод} &= \frac{550}{33.2 + 8} = 13.35, & \pi_{вод} &= \frac{10}{1.32 + 0.8} = 4.72. \end{aligned}$$

С учётом приведённых параметров и табличных данных [3] коэффициенты летучести оксида углерода, водорода и метанола при 550 К и 10 МПа, определённые методом интерполяции, соответственно составили 1.04, 1.04 и 0.65. Тогда

$$K_\gamma = \frac{0.65}{1.04 \cdot 1.04^2} = 0.578, \quad K_N = \frac{7.23 \cdot 10^{-4}}{0.578} \left( \frac{0.1013}{10} \right)^{-2} = 12.19.$$

**Пример 1.6.** Рассчитать критические параметры 1,4-диоксана и сравнить их с табличными, если  $T_K = 343.45$  К,  $T_{кр} = 585.2$  К и  $P_{кр} = 5.14$  МПа.

**Решение.** Молекула 1,4-диоксана представляет собой шестичленный цикл, содержащий 4 атома углерода, 8 атомов водорода и 2 атома кислорода. Паракор 1,4-диоксана, учитывая данные (прил. 3, табл. 3.1), составит

$$P = (4 \cdot 16.00 + 8 \cdot 27.56 + 2 \cdot 35.20 + 1.42) \cdot 10^{-7} = 356.3 \cdot 10^{-7}.$$

Критические параметры определим по формулам (Приложение 2):

$$T_{кр} = 1.027T + 159 = 1.027 \cdot 343.45 + 159 = 542.53,$$

$$p_{кр} = \frac{2.107T_{кр}}{[(0.212P \cdot 10^7 + 11)^{1.25} - 8]} =$$

$$= \frac{2.107 \cdot 542.53}{[(0.212 \cdot 356.3 \cdot 10^{-7} \cdot 10^7 + 11)^{1.25} - 8]} = 4.47.$$

Ошибки в определении значений критической температуры и давления соответственно составили 7.92 и 13.04 %.

## Расчёт равновесного состава газофазных реакций

Для простой реакции  $\nu_A A + \nu_B B + \nu_C C = \nu_D D + \nu_E E + \nu_F F$  связь константы равновесия, выраженной через равновесные мольные доли реагирующих веществ, с равновесным составом представляют в виде

$$K_N = \prod N_i^{\nu_i} = \frac{N_D^{\nu_D} N_E^{\nu_E} N_F^{\nu_F}}{N_A^{\nu_A} N_B^{\nu_B} N_C^{\nu_C}} =$$

$$= \frac{\left(\beta_D + \frac{\nu_D}{\nu_A} x\right)^{\nu_D} \left(\beta_E + \frac{\nu_E}{\nu_A} x\right)^{\nu_E} \left(\beta_F + \frac{\nu_F}{\nu_A} x\right)^{\nu_F}}{(1-x)^{\nu_A} \left(\beta_B - \frac{\nu_B}{\nu_A} x\right)^{\nu_B} \left(\beta_C - \frac{\nu_C}{\nu_A} x\right)^{\nu_C} \left(1 + \sum \beta_i + \frac{\sum \nu_i}{\nu_A} x\right)^{\sum \nu_i}}, \quad (1.14)$$

где  $\beta_i = n_{i,0}/n_{A,0}$  — начальное мольное отношение  $i$ -го компонента к ключевому компоненту А;  $x$  — равновесная степень превращения компонента А;  $\sum \beta_i = \beta_B + \beta_C + \beta_D + \beta_E + \beta_F$ ;  $\sum \nu_i = \nu_D + \nu_E + \nu_F - \nu_A - \nu_B - \nu_C$ .

Для реакций с меньшим числом компонентов (от 2 до 5) аналогичную связь между  $K_N$  и  $N_i$  можно получить из уравнения (1.14), принимая для отсутствующих компонентов  $\beta_i$ , и  $\nu_i$  равными нулю. Так, для реакций  $\nu_A A + \nu_B B = \nu_D D + \nu_E E$  имеем

$$K_N = \frac{\left(\beta_D + \frac{\nu_D}{\nu_A} x\right)^{\nu_D} \left(\beta_E + \frac{\nu_E}{\nu_A} x\right)^{\nu_E}}{(1-x)^{\nu_A} \left(\beta_B - \frac{\nu_B}{\nu_A} x\right)^{\nu_B} \left(1 + \sum \beta_i + \frac{\sum \nu_i}{\nu_A} x\right)^{\sum \nu_i}}. \quad (1.15)$$

Если исходная смесь является стехиометрической ( $\beta_B = \nu_B/\nu_A$ ) и в ней нет продуктов реакции ( $\beta_D = \beta_E = 0$ ), то уравнение (1.15) становится более простым:

$$K_N = \frac{\left(\frac{\nu_D}{\nu_A} x\right)^{\nu_D} \left(\frac{\nu_E}{\nu_A} x\right)^{\nu_E}}{(1-x)^{\nu_A} \left(\frac{\nu_B}{\nu_A} (1-x)\right)^{\nu_B} \left(1 + \frac{\nu_B}{\nu_A} + \frac{\sum \nu_i}{\nu_A} x\right)^{\sum \nu_i}} =$$

$$= \frac{\nu_D^{\nu_D} \nu_E^{\nu_E} x^{\nu_D + \nu_E}}{\nu_A^{\nu_A} \nu_B^{\nu_B} (1-x)^{(\nu_A + \nu_B)} (\nu_A + \nu_B + \sum \nu_i x)^{\sum \nu_i}}. \quad (1.16)$$

Некоторые частные случаи уравнения (1.16) приведены в табл. 1.9.

**Уравнения для расчёта равновесной степени превращения  
ключевого компонента, когда исходная смесь является  
стехиометрической и не содержит продуктов реакции**

Реакция	Расчетные уравнения	
1. $A = D, \sum \nu_i = 0$ (изомеризация)	$K_N = \frac{x}{1-x}$	$x = \frac{K_N}{K_N+1}$
2. $2A = D, \sum \nu_i = -1$ (димеризация)	$K_N = \frac{x(2-x)}{4(1-x)^2}$	$x = 1 - \frac{1}{\sqrt{4K_N+1}}$
3. $A = D + E, \sum \nu_i = 1$ (крекинг, дегидрирование и др.)	$K_N = \frac{x^2}{1-x^2}$	$x = \sqrt{\frac{K_N}{K_N+1}}$
4. $A + B = D, \sum \nu_i = -1$ (алкилирование, гидратация и др.)	$K_N = \frac{x(2-x)}{(1-x)^2}$	$x = 1 - \frac{1}{\sqrt{K_N+1}}$
5. $A + B = D + E, \sum \nu_i = 0$ (гидрокрекинг парафинов, галогенирование бензола и др.)	$K_N = \frac{x^2}{(1-x)^2}$	$x = \frac{K_N - \sqrt{K_N}}{K_N+1}$
6. $A + 3B = D, \sum \nu_i = -3$ (гидрирование бензола и др.)	$K_N = \frac{x(4-3x)^3}{27(1-x)^4}$	подбор
7. $A = 3D + E, \sum \nu_i = 3$ (дегидрирование шестичленных нафтенов)	$K_N = \frac{27x^4}{(1-x)(1+3x)^3}$	подбор
8. $A + B + C = D + E, \sum \nu_i = -1$ (сульфохлорирование парафинов)	$K_N = \frac{x^2(3-x)}{(1-x)^3}$	подбор
9. $A + 1.5B + C = D + 3E, \sum \nu_i = 0.5$ (окислительный аммонолиз пропилена)	$K_N = \frac{12\sqrt{3}x^4}{(1-x)^{3.5}\sqrt{7+x}}$	подбор

**Пример 1.7.** Для газофазной реакции  $2A = D$ , протекающей при давлении 0.125 МПа, рассчитать равновесный состав смеси, если константа равновесия  $K_N$  равна 1.65 и в исходной смеси отсутствуют продукт реакции и посторонние разбавители.

**Решение.** Из табл. 1.9 для данной реакции находим равновесную степень превращения:

$$x = 1 - \frac{1}{\sqrt{4K_N + 1}} = 1 - \frac{1}{\sqrt{4 \cdot 1.65 + 1}} = 0.63473.$$

Если принять, что реагирует 1 моль вещества А, то при равновесии имеем

$$n_A = n_{A,0}(1-x) = 1 \cdot (1 - 0.6373) = 0.3627,$$

$$n_D = n_{A,0} \frac{\nu_D}{\nu_A} x = 1 \cdot 0,5 \cdot 0.6373 = 0.3187,$$

$$\begin{aligned}\sum n_i &= n_A + n_D = 0.3627 + 0.3187 = 0.6814, \\ N_A &= \frac{n_A}{\sum n_i} = \frac{0.3627}{0.6814} = 0.5323, \\ N_D &= \frac{n_D}{\sum n_i} = \frac{0,3187}{0.6814} = 0.4677 \\ K_N &= \frac{N_D}{\sum N_A^2} = \frac{0.4677}{0.5323^2} = 1.651.\end{aligned}$$

Равновесный состав смеси, выраженный через равновесные парциальные давления (МПа), можно рассчитать по уравнению

$$p_i = N_i p,$$

$$\text{тогда } p_A = 0.5323 \cdot 0.125 = 0.0665, \quad p_D = 0.4677 \cdot 0.125 = 0.0585.$$

**Пример 1.8.** Рассчитать для газофазной реакции  $A + 2B = C$  равновесный состав смеси, выраженный через парциальные давления (МПа), если  $K^\circ = 4$ ,  $\beta_B = 3$ ,  $p = 0,16$  МПа и исходная смесь не содержит продуктов реакции и посторонних разбавителей.

**Решение.** Считая реакционную смесь идеальной, определим  $\sum \nu_i$ ,  $K_p$ , коэффициент изменения объёма ( $\varepsilon$ ) и начальное парциальное давление ключевого компонента по формулам

$$\begin{aligned}\sum \nu_i &= \nu_C - \nu_A - \nu_B = 1 - 1 - 2 = -2, \\ K_p &= K^\circ (p^\circ)^{\sum \nu_i} = 4 \cdot (0,1013)^{-2} = 389.9, \\ \varepsilon &= \frac{\sum \nu_i}{1 + \beta_B} = \frac{-2}{1 + 3} = -0.5, \\ p_{A,0} &= \frac{p}{1 + \beta_B} = \frac{0,16}{1 + 3} = 0,04.\end{aligned}$$

С учётом коэффициента изменения объёма выразим равновесные давления веществ через  $p_{A,0}$  и  $x$ :

$$\begin{aligned}p_A &= \frac{p_{A,0}(1-x)}{1+\varepsilon x}, \\ p_B &= \frac{p_{A,0}(\beta_B - \frac{\nu_B}{\nu_A}x)}{1+\varepsilon x} = \frac{p_{A,0}(3-2x)}{1+\varepsilon x}, \\ p_C &= \frac{p_{A,0}x}{1+\varepsilon x}.\end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned}K_p &= \prod p_i^{\nu_i} = \frac{p_C}{p_A p_B^2} = \frac{p_{A,0}x(1+\varepsilon x)(1+\varepsilon x)^2}{(1+\varepsilon x)p_{A,0}(1-x)p_{A,0}^2(3-2x)^2} = \\ &= \frac{x(1+\varepsilon x)^2}{p_{A,0}^2(1-x)(3-2x)^2} = \frac{x(1-0.5x)^2}{0.04^2(1-x)(3-2x)^2} = 389.8.\end{aligned}$$

## Расчёт равновесной степени превращения методом подбора

x	0.6	0.7	0.8	0.775	0.777
y	13.108	17.752	22.484	21.265	21.3629
z	11.383	17.023	22.660	21.252	21.3618

После преобразования последнее равенство можно представить в следующем виде:

$$x^2(43.9155 - 10.9789x) = 56.3891x - 22.4525,$$

из которого методом подбора  $x$  при условии сходимости левой ( $y$ ) и правой ( $z$ ) частей уравнения находят равновесную степень превращения (табл. 1.10).

Итак, равновесная степень превращения равна 0.777, тогда равновесные парциальные давления компонентов смеси составят, МПа:

$$p_A = \frac{0.04(1 - 0.777)}{1 - 0.5 \cdot 0.777} = 0.01459, \quad p_B = \frac{0.04(3 - 2 \cdot 0.777)}{1 - 0.5 \cdot 0.777} = 0.09459,$$

$$p_C = \frac{0.04 \cdot 0.777}{1 - 0.5 \cdot 0.777} = 0.05083.$$

Подставив полученные значения парциальных давлений в выражение константы равновесия, рассчитаем  $K_p$ :

$$K_p = \frac{p_C}{p_A p_B^2} = \frac{0.05083}{0.01459 \cdot 0.0959^2} = 389.35,$$

значение которой свидетельствует о достаточной точности расчёта равновесного состава смеси.

**Пример 1.9.** Рассчитать для параллельных реакций  $A = C$  и  $A = 2D$  равновесный состав смеси, выраженный через парциальные давления (МПа), если  $K_{P,1} = 10$ ,  $K_{P,2} = 0.5$ ,  $p = 0.12$  МПа и исходная смесь не содержит продуктов реакции и посторонних разбавителей.

**Решение.** Если равновесные выходы продуктов  $C$  и  $D$  обозначить через  $y_C$  и  $y_D$ , тогда имеем:

$$y_C = \frac{n_C}{n_{A,0}}, \quad y_D = \frac{n_D}{2n_{A,0}}, \quad \frac{n_A}{n_{A,0}} = 1 - y_C - y_D,$$

$$\sum \frac{n_i}{n_{A,0}} = 1 - y_C - y_D + y_C + 2y_D = 1 + y_D,$$

где  $n_i$  — равновесное число молей  $i$ -го компонента;  $n_{A,0}$  — начальное число молей ключевого компонента  $A$ .

Равновесные парциальные давления веществ можно рассчитать по следующим формулам

$$p_A = \frac{pn_A}{\sum n_i} = \frac{p(1 - y_C - y_D)}{1 + y_D}, \quad p_C = \frac{pn_C}{\sum n_i} = \frac{py_C}{1 + y_D},$$

$$p_D = \frac{pn_D}{\sum n_i} = \frac{2py_D}{1 + y_D}.$$

Подставив равновесные парциальные давления в выражения констант равновесия параллельных реакций, получим

$$K_{p,1} = 10.0 = \frac{p_C}{p_A} = \frac{py_C(1 + y_D)}{p(1 + y_D)(1 - y_C - y_D)} = \frac{y_C}{1 - y_C - y_D},$$

$$K_{p,2} = 0.5 = \frac{p_D^2}{p_A} = \frac{4p^2y_D^2(1 + y_D)}{p(1 + y_D)^2(1 - y_C - y_D)} = \frac{4py_D^2}{(1 + y_D)(1 - y_C - y_D)}.$$

Из первого уравнения выразим  $y_C$  через  $y_D$  и подставим его во второе уравнение, тогда получим квадратное уравнение

$$0.5 = \frac{4 \cdot 0.12y_D^2}{(1 + y_D)(1 - \frac{10(1 - y_D)}{11} - y_D)} = \frac{4 \cdot 0.12 \cdot 11y_D^2}{(1 + y_D)(1 - y_D)},$$

действительным корнем которого является  $y_D = 0.294$ , тогда

$$y_C = \frac{10(1 - y_D)}{11} = \frac{10(1 - 0.294)}{11} = 0.642,$$

$$x = \sum y_i = y_C + y_D = 0.294 + 0.642 = 0.936.$$

Равновесные парциальные давления веществ составят, МПа:

$$p_A = \frac{0.12(1 - 0.642 - 0.294)}{1 + 0.294} = 0.00594,$$

$$p_C = \frac{0.12 \cdot 0.642}{1 + 0.294} = 0.0595, \quad p_D = \frac{2 \cdot 0.12 \cdot 0.294}{1 + 0.294} = 0.0545.$$

### 1.3. Расчёт жидкофазных реакций

#### Расчёт для состояния идеального раствора

Идеальным считают раствор, когда для газовой фазы справедливы законы идеального газа, а для каждого компонента раствора выполняется закон Рауля:

$$p_i = p_i^\circ N_i^{\text{ж}}, \quad (1.17)$$

где  $p_i$ ,  $p_i^\circ$  — давление насыщенного пара  $i$ -го компонента над раствором и чистым компонентом;  $N_i^{\text{ж}}$  — мольная доля  $i$ -го компонента в растворе.

Расчёты энтальпий, констант равновесия и равновесных составов для реакций в жидкой фазе можно выполнять, используя приводимые в таблицах стандартные

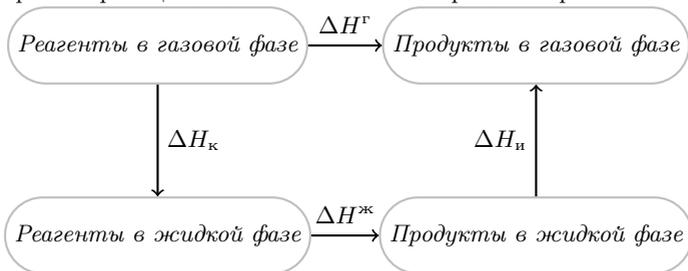
термодинамические функции участников реакции (веществ) как в жидком, так и в газообразном состоянии.

Так, например, энтальпию реакции в жидкой фазе ( $\Delta H^{\text{ж}}$ ) можно рассчитать на основе закона Гесса по энтальпиям образования или сгорания компонентов в жидком стандартном состоянии:

$$\Delta H^{\text{ж}} = \sum (\nu_{\text{пр}} \Delta H_{\text{об,пр}}^{\text{ж}}) - (\nu_{\text{исх}} \Delta H_{\text{об,исх}}^{\text{ж}}), \quad (1.18)$$

$$\Delta H^{\text{ж}} = \sum (\nu_{\text{пр}} \Delta H_{\text{сг,пр}}^{\text{ж}}) - (\nu_{\text{исх}} \Delta H_{\text{сг,исх}}^{\text{ж}}). \quad (1.19)$$

Энтальпию реакции в жидкой фазе можно рассчитать и по энтальпии той же газофазной реакции на основе схемы изобарно-изотермического процесса:



$$\begin{aligned} \Delta H^{\text{ж}} &= \Delta H^{\Gamma} - \sum (\nu_{\text{исх}} \Delta H_{\text{к,исх}}) - \sum (\nu_{\text{пр}} \Delta H_{\text{и,пр}}) = \\ &= \Delta H^{\Gamma} + \sum (\nu_{\text{исх}} \Delta H_{\text{и,исх}}) - \sum (\nu_{\text{пр}} \Delta H_{\text{и,пр}}), \end{aligned} \quad (1.20)$$

где  $\Delta H^{\Gamma}$  — энтальпия реакции при протекании в газовой и паровой фазах в стандартных условиях;  $\Delta H_{\text{к}}$ ,  $\Delta H_{\text{и}}$  — энтальпии конденсации и испарения компонента; исх, пр — исходные вещества и продукты реакции.

Энтальпию реакции в жидкой фазе при любой температуре рассчитывают по уравнению

$$\Delta H_T^{\text{ж}} = \Delta H_{298}^{\text{ж}} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\text{ж}} dT. \quad (1.21)$$

Поскольку для большинства веществ в жидком состоянии зависимость теплоёмкости от температуры не определена, то в расчётах интеграл заменяют произведением средней теплоёмкости в интервале температур  $298 - T$  на разность температур  $(T - 298)$  или в отсутствие данных по теплоёмкостям в широком диапазоне температур — произведением теплоёмкости вещества в стандартном состоянии на разность температур:

$$\Delta H_T^{\text{ж}} = \Delta H_{298}^{\text{ж}} + C_{\text{сп}}^{\text{ж}}(T - 298), \quad (1.22)$$

$$\Delta H_T^{\text{ж}} = \Delta H_{298}^{\text{ж}} + C_{298}^{\text{ж}}(T - 298), \quad (1.23)$$

где  $C_{\text{сп}}^{\text{ж}}$ ,  $C_{298}^{\text{ж}}$  — средняя теплоёмкость и теплоёмкость в стандартных условиях вещества в жидком состоянии;  $T$  — температура реакции, К.

Расчёт равновесия реакции в идеальном растворе включает следующие этапы:

- расчёт константы равновесия той же реакции, проводимой в газовой (паровой) фазе при тех же давлении и температуре;
- расчёт давлений насыщенного пара каждого компонента ( $p_i^\circ$ ) при температуре и давлении реакции;
- расчёт условной константы по формуле

$$K_{p^\circ} = \prod (p_i^\circ)^{\nu_i}, \quad (1.24)$$

где  $\nu_i$  — стехиометрический коэффициент с положительным знаком для продуктов реакции и отрицательным — для реагентов;

- расчёт константы равновесия в жидкой фазе

$$K_N^{\text{жк}} = \frac{K_p}{K_{p^\circ}}; \quad (1.25)$$

- расчёт равновесной степени превращения и равновесного состава (см разд. на стр. 15).

Соотношения, связывающие равновесные составы для реакции, проводимой в газовой и жидкой фазах при одинаковых температуре и давлении, следующие:

$$N_i^{\text{жк}} = N_i \frac{\sum (N_i^{\text{жк}} p_i^\circ)}{p_i^\circ}, \quad (1.26)$$

$$N_i = \frac{N_i^{\text{жк}} p_i^\circ}{\sum (N_i^{\text{жк}} p_i^\circ)} \quad (1.27)$$

$$\sum N_i^{\text{жк}} = \sum N_i = 1, \quad (1.28)$$

где  $N_i$ ,  $N_i^{\text{жк}}$  — мольные доли  $i$ -го компонента в паре и жидкости.

Если заданы  $N_i$  и  $p_i^\circ$ , то можно определить  $N_i^{\text{жк}}$ , при этом мольную долю  $i$ -го компонента в жидкой фазе лучше представить в виде

$$N_i^{\text{жк}} = N_A^{\text{жк}} \frac{N_i^{\text{жк}} p_A^\circ}{N_A^{\text{жк}} p_i^\circ}, \quad (1.29)$$

где  $N_A^{\text{жк}}$ ,  $p_A^\circ$  — мольная доля в жидкой фазе и давление насыщенного пара ключевого компонента А.

Если состав жидкой фазы определяют по стандартной константе равновесия, то необходим итерационный метод расчёта, так как давление, при котором устанавливается равновесие, неизвестно. На первой итерации при температуре реакции и выбранном общем давлении  $p^{(1)}$  находят равновесные парциальные давления компонентов газофазной реакции  $p_i^{(1)}$ , а по ним и давлениям насыщенных паров компонентов ( $p_i^\circ$ ) определяют мольные доли в равновесном растворе:  $N_i^{\text{жк}(1)} = p_i^{(1)}/p_i^\circ$ . Если  $\sum N_i^{\text{жк}(1)} \neq 1$ , переходят ко второй итерации, приняв давление в системе больше или меньше предыдущего, если  $\sum N_i^{\text{жк}(1)} < 1$  или  $\sum N_i^{\text{жк}(1)} > 1$  соответственно.

**Пример 1.10.** Рассчитать равновесный состав стехиометрической реакции  $A \rightarrow D + E$ , протекающей в жидкой фазе при температуре  $T$  и давлении  $p$  в отсутствие продуктов в исходной смеси, если  $K^\circ = 10$ ,  $p_A^\circ = 3p^\circ$ ,  $p_D^\circ = 4p^\circ$ ,  $p_E^\circ = 6p^\circ$ .

**Решение.** Для приведённой реакции имеем

$$\sum \nu_i = 1, \quad K_N = K^\circ(p^\circ/p)^{\sum \nu_i} = K^\circ(p^\circ/p),$$

$$x = \sqrt{\frac{K_N}{K_N + 1}}, \quad p_A = \frac{p(1-x)}{1+x}, \quad p_D = p_E = \frac{px}{1+x}.$$

На первом этапе расчёта допустим, что общее давление в системе равно  $5p^\circ$ . Тогда

$$K_N^{(1)} = 10 \frac{p^\circ}{5p^\circ}, \quad x^{(1)} = \sqrt{\frac{2}{2+1}} = 0.8165,$$

$$p_A^{(1)} = \frac{5p^\circ(1-0.8165)}{1+0.8165} = 0.5051p^\circ,$$

$$p_D = p_E = \frac{5p^\circ \cdot 0.8165}{1+0.8165} = 2.2475p^\circ,$$

$$N_A^{ж(1)} = \frac{p_A^{(1)}}{p_A^\circ} = \frac{0.5051p^\circ}{3p^\circ} = 0.1684,$$

$$N_D^{ж(1)} = \frac{p_D^{(1)}}{p_D^\circ} = \frac{2.2475p^\circ}{4p^\circ} = 0.5619,$$

$$N_E^{ж(1)} = \frac{p_E^{(1)}}{p_E^\circ} = \frac{2.2475p^\circ}{6p^\circ} = 0.3746,$$

$$\sum N_i^{ж(1)} = 0.1684 + 0.5619 + 0.3746 = 1.105.$$

Поскольку на первом этапе расчёта  $\sum N_i^{ж(1)} > 1$ , то на втором этапе надо принять давление меньше предыдущего. Пусть  $p^{(2)} = 4p^\circ$ , тогда

$$K_N^{(2)} = \frac{10}{4} = 2.5, \quad x^{(2)} = \sqrt{\frac{2.5}{2.5+1}} = 0.8452,$$

$$N_A^{ж(2)} = \frac{4 \cdot 0.1548}{3 \cdot 1.8452} = 0.1119, \quad N_D^{ж(2)} = \frac{4 \cdot 0.8452}{4 \cdot 1.8452} = 0.4581,$$

$$N_E^{ж(2)} = \frac{4 \cdot 0.8452}{6 \cdot 1.8452} = 0.3054, \quad \sum N_i^{ж(2)} = 0.8754.$$

Результаты полного расчёта приведены в табл. 1.11.

Итак, можно считать, что равновесие реакции в жидкой фазе при рассматриваемой температуре устанавливается при давлении в системе около 4.55 стандартного давления (0.4609 МПа) и составе жидкой фазы, определённом на пятой итерации (табл. 1.11).

## Расчёт для состояния реального раствора

Раствор считается неидеальным (реальным), если для компонентов раствора закон Рауля не выполняется. Энтальпию, энтропию и энергию Гиббса реакции, протекающей в реальном растворе, можно определить так же, как для состояния идеального раствора, при этом можно использовать термодинамические функции веществ как в жидком, так и в газообразном состоянии. Для реальных растворов справедливы следующие положения:

Таблица 1.11

**Результаты расчёта равновесного состава итерационным методом**

Номер итерации	$p/p^\circ$	$K_N$	$x$	$N_A^*$	$N_D^*$	$N_E^*$	$\sum N_i^*$
1	5	2.0	0.8165	0.1684	0.5619	0.3746	1.105
2	4	2.5	0.8452	0.1119	0.4581	0.3054	0.8754
3	4.5	2.2222	0.8305	0.1389	0.5104	0.3403	0.9896
4	4.6	2.1739	0.8276	0.1448	0.5208	0.3472	1.0128
5	4.55	2.1978	0.8290	0.1418	0.5156	0.3437	1.0011

- энтальпия реакции слабо зависит от давления, и её можно рассчитать по уравнению (1.20) с учётом энтальпии той же реакции, проводимой в газовой фазе;
- зависимость энтальпии реакции от температуры определяется законом Кирхгофа (уравнение (1.21));
- расчёт энергии Гиббса реакции можно вести по данным о термодинамических функциях веществ как в жидком, так и в газообразном состояниях;
- при расчёте константы равновесия и равновесного состава учитывают неидеальность раствора и газовой фазы.

Известно соотношение  $K_a^* = K_a^r K_{f^\circ}$ ,

где  $K_a^*$  — константа равновесия реакции в реальном растворе, выраженная через активности компонентов;  $K_a^r$  — константа, характеризующая химическое равновесие в реальной газовой смеси, находящейся в равновесии с реальной жидкостью;  $K_{f^\circ}$  — константа, определяемая по летучестям индивидуальных веществ при температуре реакции и давлении их насыщенного пара.

Это соотношение даёт принципиальную возможность расчёта равновесия в реальном растворе, хотя имеются определённые трудности на этом пути. Как правило, равновесный состав реакционной смеси, представляющей собой реальный раствор, определяют экспериментально по причине большой ошибки расчёта.

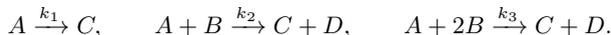
## 1.4. Кинетические расчёты химических процессов

Кинетика химического процесса позволяет рассчитать выход целевого продукта и определить оптимальные условия проведения процесса, то есть выбрать тип реакционного узла и рассчитать оптимальную температуру, начальные концентрации или парциальные давления, соотношение реагентов, степень превращения и т. д. С точки зрения механизма все реакции можно разделить на элементарные и неэлементарные. К элементарным реакциям полностью применим закон действующих масс, согласно которому скорость реакции пропорциональна концентрации каждого реагента в степени, равной его стехиометрическому коэффициенту.

Кинетика неэлементарных реакций, состоящих из ряда элементарных стадий, может быть существенно более сложной, чем кинетика элементарных реакций. При выводе общего кинетического уравнения неэлементарной реакции часто используют принцип стационарных концентраций и метод маршрутов.

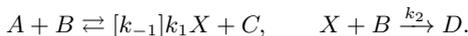
## Кинетика элементарных и неэлементарных реакций

**Пример 1.11.** Определить кинетические уравнения следующих элементарных реакций:



**Решение.** Согласно закону действующих масс скорости указанных реакций равны:  $r_1 = k_1[A]$ ,  $r_2 = k_2[A][B]$ ,  $r_3 = k_3[A][B]^2$ .

**Пример 1.12.** Определить кинетическое уравнение неэлементарной реакции  $A + B \rightarrow C + D$ , описываемой следующим образом:



Известно, что реагенты и продукты не дают каких-либо комплексов, а концентрация промежуточной частицы мала.

**Решение.** Из условия задачи следует, что аналитически определяемые концентрации реагентов и продуктов реакции практически совпадают с действующими концентрациями, то есть:  $c_A = [A]$ ,  $c_B = [B]$ ,  $c_C = [C]$ ,  $c_D = [D]$ .

Согласно принципу стационарных концентраций можно записать

$$\frac{d[X]}{d\tau} = k_1[A][B] - k_{-1}[X][C] - k_2[X][B] = 0,$$

откуда концентрация промежуточной частицы и скорость реакции равны:

$$[X] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1}[C] + k_2[B]},$$

$$r = k_2[X][B] = \frac{k_1k_2[A][B]^2}{k_{-1}[C] + k_2[B]} = \frac{k_1k_2c_Ac_B^2}{k_{-1}c_C + k_2c_B}.$$

**Пример 1.13.** Преобразовать кинетическое уравнение из примера 1.12 как функцию степени превращения ключевого компонента ( $x_A$ ).

**Решение.** Текущие концентрации реагентов А и В и продукта реакции С как функции степени превращения при  $\varepsilon = 0$  имеют вид:

$$c_A = c_{A,0}(1 - x_A), \quad c_B = c_{A,0}(\beta_B - x_A), \quad c_C = c_{C,0} + c_{A,0}x_A.$$

Тогда уравнение скорости реакции составит

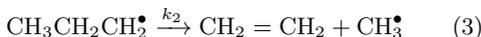
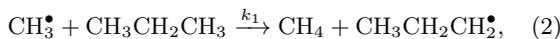
$$r = \frac{k_1k_2c_{A,0}^3(1 - x_A)(\beta_B - x_A)^2}{k_{-1}(c_{C,0} + c_{A,0}x_A) + k_2c_{A,0}(\beta_B - x_A)}.$$

При  $c_{A,0} = 0$  кинетическое уравнение имеет следующее выражение:

$$r = \frac{k_1k_2c_{A,0}^2(1 - x_A)(\beta_B - x_A)^2}{k_{-1}x_A + k_2(\beta_B - x_A)}.$$

**Пример 1.14.** При термическом крекинге пропана обрыв цепи возможен на стенке реакционного сосуда. Написать элементарные стадии процесса и составить кинетическое уравнение.

**Решение.** Термический крекинг пропана протекает по гомолитическому механизму и состоит из элементарных стадий зарождения, роста и обрыва цепи (реакции 1-4):



Для стационарно протекающего процесса скорость образования свободных радикалов на стадии зарождения цепи равна скорости обрыва цепи:  $2k_0[\text{C}_3\text{H}_8] = k_t[\text{C}_3\text{H}_7^\bullet]$ . Из этого равенства можно определить стационарную концентрацию свободных радикалов по уравнению

$$[\text{C}_3\text{H}_7^\bullet] = \frac{2k_0[\text{C}_3\text{H}_8]}{k_t}.$$

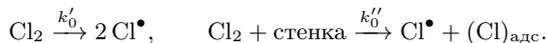
Поскольку скорость процесса равна скорости одной из стадий роста цепи (реакция 2 или 3), то термический крекинг пропана можно описать следующим уравнением:

$$r = \frac{2k_0k_2[\text{C}_3\text{H}_8]}{k_t}.$$

**Пример 1.15.** При газофазном хлорировании непредельного соединения А получается дихлорпроизводное по реакции  $\text{A} + \text{Cl}_2 = \text{ACl}_2$ . Установить механизм реакции, если процесс хлорирования описывается кинетическим уравнением  $r = k[\text{Cl}_2]^{1.5}$ .

**Решение.** Чтобы решить задачу, необходимо написать все варианты возможных механизмов реакции хлорирования, вывести для каждого случая кинетическое уравнение и выбрать тот вариант, для которого уравнение скорости совпадает с приведённым выше кинетическим уравнением.

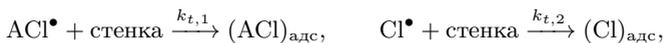
При газофазном хлорировании органических веществ происходит распад молекулы хлора на стадии зарождения цепи с образованием одного или двух атомов хлора:

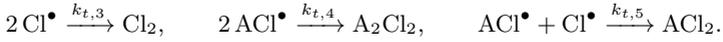


Независимо от способа образования радикала рост цепи состоит из следующих элементарных реакций:



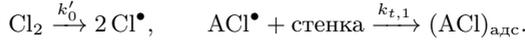
Обрыв цепи возможен с участием радикалов  $\text{ACl}^\bullet$  и  $\text{Cl}^\bullet$  по линейному, квадратичному и перекрёстному механизмам:





Рассмотрим возможные варианты протекания реакции газофазного хлорирования, отличающиеся механизмами зарождения и обрыва цепи.

**Вариант 1.** Зарождение и обрыв цепи протекают по схеме:

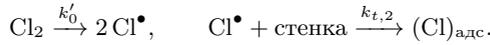


Тогда для стационарно протекающего процесса имеем

$$2k'_0[\text{Cl}_2] = k_{t,1}[\text{ACl}^\bullet], \quad [\text{ACl}^\bullet] = \frac{2k'_0[\text{Cl}_2]}{k_{t,1}},$$

$$r = r_2 = k_2[\text{ACl}^\bullet][\text{Cl}_2] = \frac{2k'_0k_2[\text{Cl}_2]^2}{k_{t,1}}.$$

**Вариант 2.** Зарождение и обрыв цепи протекают по схеме



По аналогии с вариантом 1 можно записать

$$2k'_0[\text{Cl}_2] = k_{t,2}[\text{Cl}^\bullet], \quad [\text{Cl}^\bullet] = \frac{2k'_0[\text{Cl}_2]}{k_{t,2}},$$

$$r = r_1 = k_1[\text{A}][\text{Cl}^\bullet] = \frac{2k'_0k_1[\text{A}][\text{Cl}_2]}{k_{t,2}}.$$

**Вариант 3.** Зарождение и обрыв цепи протекают по схеме:



Тогда можно записать следующие уравнения:

$$2k'_0[\text{Cl}_2] = k_{t,3}[\text{Cl}^\bullet]^2, \quad [\text{Cl}^\bullet] = \sqrt{\frac{2k'_0[\text{Cl}_2]}{k_{t,3}}},$$

$$r = r_1 = k_1[\text{A}][\text{Cl}^\bullet] = k_1 \sqrt{\frac{2k'_0}{k_{t,3}}} [\text{A}] \sqrt{[\text{Cl}_2]}.$$

**Вариант 4.** Зарождение и обрыв цепи протекают по схеме:



Следовательно, полученные уравнения будут следующими:

$$2k'_0[\text{Cl}_2] = k_{t,4}[\text{ACl}^\bullet]^2, \quad [\text{ACl}^\bullet] = \sqrt{\frac{2k'_0[\text{Cl}_2]}{k_{t,4}}},$$

$$r = r_2 = k_2[\text{ACl}^\bullet][\text{Cl}_2] = k_2 \sqrt{\frac{2k'_0}{k_{t,4}}} \sqrt{[\text{Cl}_2]^3}.$$

Если  $k = k_2 \sqrt{\frac{2k'_0}{k_{t,4}}}$ , то кинетическое уравнение процесса хлорирования по варианту 4 совпадает с исходным уравнением, то есть механизм реакции по варианту 4 удовлетворяет приведённому уравнению.

Если зарождение цепи происходит на стенке сосуда, а квадратичный обрыв цепи — на радикалах  $ACl^\bullet$  (вариант 5), то такой механизм реакции хлорирования непредельного соединения также удовлетворяет данному уравнению. Итак, варианты 4 и 5 описываются кинетическим уравнением  $r = k[Cl_2]^{1.5}$ .

## Обработка экспериментальных данных и определение параметров реакции

Нахождение параметров уравнений реакций основано на принципе максимума правдоподобия, согласно которому наилучшими оценками параметров являются те, которые при подстановке в уравнения вместе с параметрами процесса в каждой опытной точке обеспечивают наибольшую сходимость расчётных значений с экспериментальными результатами. Обычно поиск констант уравнений сводится к методу наименьших квадратов (МНК).

Из многих способов определения порядка реакции можно отметить графический и аналитический методы. Поскольку в большинстве случаев скорость реакции описывается степенным уравнением вида  $r = kc_A^{n_A} c_i^{n_i}$ , то при логарифмировании этого уравнения получаем линейный многочлен:  $\ln r = \ln k + n_A \ln c_A + n_i \ln c_i$ , по которому обрабатывают экспериментальные результаты методом наименьших квадратов. В некоторых случаях (при отсутствии или избытке вторых реагентов и при известном или легко предсказуемом порядке  $n_i$ ) возможна линеаризация эксперимента на плоскости, так как уравнения будут иметь вид

$$\ln r = \ln k + n_A \ln c_A \quad \text{и} \quad \ln \frac{r}{c_i^{n_i}} = \ln k + n_A \ln c_A. \quad (1.30)$$

Откладывая по оси ординат значения  $\ln r$  или  $\ln \frac{r}{c_i^{n_i}}$  а по оси абсцисс — значения  $\ln c_A$ , получим прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок  $\ln k$  и имеющую тангенс угла наклона, равный  $n_A$ .

Этот способ определения порядка реакции называется графическим. Аналитический способ сводится к расчету порядка реакции по формуле

$$n_i = \frac{\Delta \ln r}{\Delta \ln c_i} = \frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{\ln \frac{c_{i,2}}{c_{i,1}}}. \quad (1.31)$$

Так можно рассчитать порядок и константу скорости реакции, если известны значения скоростей при разных концентрациях, например, при исследовании процесса в дифференциальном реакторе или в реакторе идеального смешения, а также при обработке результатов, полученных в интегральных реакторах (РПД и РИВ), дифференциальным методом.

Константы скорости и равновесия реакции зависят от температуры. Эти зависимости описываются известными уравнениями

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad K = K_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}}, \quad (1.32)$$

где  $k, K$  — константы скорости и равновесия реакции;  $k_0, K_0$  — предэкспоненциальные множители;  $E, \Delta H$  — энергия активации и энтальпия реакции (Дж/моль);  $R$  — газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(моль · К).

После логарифмирования этих уравнений получают линейную связь между  $\ln k$  ( $\ln K$ ) и обратной температурой, следовательно, можно определить энергию активации, энтальпию реакции и предэкспоненциальные множители:

$$E = 8.314 \cdot \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad \Delta H = 8.314 \cdot \frac{\ln \frac{K_2}{K_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3}}, \quad k_0 = \frac{k}{e^{-\frac{E}{RT}}}, \quad K_0 = \frac{K}{e^{-\frac{\Delta H}{RT}}}. \quad (1.33)$$

Обработку экспериментальных результатов часто проводят по линейному методу наименьших квадратов. Для уравнения с одной константой ( $y = bx$ ) её значение и доверительный интервал определяют по следующим формулам:

$$\hat{b} = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}, \quad \pm \Delta b = t_s \sqrt{\frac{\sum (y - \hat{y})^2}{(n-1) \sum x_i^2}}, \quad (1.34)$$

где  $\Delta b$  — доверительный интервал;  $n$  — число опытов;  $\hat{y} = \hat{b}x_i$  — расчётное значение функции;  $t_s$  — критерий Стьюдента, который находят с учётом числа степеней свободы ( $n - m$ ):

$n - m$	1	2	4	6	10
$t_s$	12.7	4.3	2.8	2.45	2.3

Для уравнения с двумя константами ( $y = a + bx$ ) их значения и доверительные интервалы определяют по следующим формулам:

$$\hat{a} = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{z}, \quad \hat{b} = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{z}, \quad (1.35)$$

$$\pm \Delta a = t_s \sqrt{\frac{\sum (y - \hat{y})^2 \sum x^2}{(n-2)z}}, \quad \pm \Delta b = t_s \sqrt{\frac{n \sum (y - \hat{y})^2}{(n-2)z}}, \quad (1.36)$$

где  $z = n \sum x^2 - (\sum x)^2$ .

**Пример 1.16.** При повышении температуры от 450 до 480 К константа скорости реакции увеличилась в 3.1 раза. Вычислить энергию активации этой реакции.

**Решение.** Энергию активации (Дж/моль) можно определить аналитическим способом по формуле

$$E = 8.314 \cdot \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 8.314 \cdot \frac{\ln 3.1}{\frac{1}{450} - \frac{1}{480}} = 67700.$$

**Пример 1.17.** Определить константу скорости реакции, описываемой уравнением первого порядка ( $r = kc$ ), если при постоянной температуре получены следующие результаты:

$c$ , моль/л	0.215	0.484	0.613	0.828	0.964
$r$ , моль/(л · ч)	0.111	0.249	0.314	0.421	0.498

**Решение.** Для расчёта константы скорости реакции и её доверительного интервала по линейному МНК необходимо определить следующие величины, входящие в расчётные формулы:

$$\sum x_i^2 = 0.046225 + 0.234256 + 0.375769 + 0.685584 + 0.929296 = 2.271130,$$

$$\sum x_i y_i = 0.023865 + 0.120516 + 0.192482 + 0.348588 + 0.480072 = 1.165523,$$

$$\sum (y - \hat{y})^2 = (4.382 + 3.736 + 3.500 + 154.41 + 107.26) \cdot 10^{-7} = 2.733 \cdot 10^{-5},$$

$$k = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2} = \frac{1.165523}{2.271130} = 0.5132,$$

$$\pm \Delta b = t_s \sqrt{\frac{n \sum (y - \hat{y})^2}{(n-1) \sum x_i^2}} = 2.8 \sqrt{\frac{2.733 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 2.271130}} = 0.00486,$$

где  $x = c$ ;  $y = r$ ;  $t_s = 2.8$  при  $n - m = 4$ .

После округления получим

$$k = 0.5132 \pm 0.0049 \quad \text{или} \quad k = 0.513 \pm 0.005.$$

**Пример 1.18.** Рассчитать энергии активации и предэкспоненциальный множитель, используя следующие экспериментальные результаты:

Температура, К	613	633	653	673	693
Константа скорости, $\text{с}^{-1}$	0.27	0.39	0.60	0.86	1.21

**Решение.** Для определения энергии активации реакции и предэкспоненциального множителя используем линейное уравнение с двумя константами:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad \text{или} \quad y = a + bx,$$

где  $y = \ln k$ ;  $x = \frac{1}{T}$ ;  $a = \ln k_0$ ;  $b = -\frac{E}{RT}$ .

Для расчёта констант уравнения с двумя неизвестными необходимо определить величины, входящие в расчётные формулы:

$$\sum x = \sum \frac{1}{T} = 7.67137 \cdot 10^{-3}, \quad \sum y = \sum \ln k = -2.72197,$$

$$\sum x^2 = \sum \left(\frac{1}{T}\right)^2 = 11.7921 \cdot 10^{-6}, \quad \sum xy = \sum \frac{\ln k}{T} = -4.3547 \cdot 10^{-3},$$

$$\left(\sum x\right)^2 = \left(\sum \frac{1}{T}\right)^2 = 58.84992 \cdot 10^{-3}, \quad \sum (y - \hat{y})^2 = 1.34948 \cdot 10^{-3}.$$

Тогда значения констант и их доверительных интервалов будут:

$$\hat{a} = \frac{11.7921 \cdot 10^{-6} \cdot (-2.72197) - 7.67137 \cdot 10^{-3} \cdot (-4.3547 \cdot 10^{-3})}{5 \cdot 11.7921 \cdot 10^{-6} - 58.84992 \cdot 10^{-6}} = 11.835526,$$

$$\hat{b} = \frac{5 \cdot (-4.3547 \cdot 10^{-3}) - 7.67137 \cdot 10^{-3} \cdot (-2.72197)}{5 \cdot 11.7921 \cdot 10^{-6} - 58.84992 \cdot 10^{-6}} = \frac{-0.892261 \cdot 10^{-3}}{0.11058 \cdot 10^{-6}} = -8068.92,$$

$$\pm \Delta a = 3.4 \sqrt{\frac{11.7921 \cdot 10^{-6} \cdot 1.34948 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 0.11058 \cdot 10^{-6}}} = \pm 0.7447,$$

$$\pm b = 3.4 \sqrt{\frac{3 \cdot 1.34948 \cdot 10^{-3}}{0.11058 \cdot 10^{-6}}} = \pm 650.60.$$

В нашем случае критерий Стьюдента приблизительно равен 3.4 при  $n - m = 3$ . После округления до сотых долей логарифмическое уравнение будет иметь вид

$$\ln k = 11.84 \pm 0.75 - \frac{8068.92 \pm 650.60}{T}.$$

Тогда предэкспоненциальный множитель и энергия активации составят  $k_0 = 138690$  и  $E = 67053$  Дж/моль.

**Пример 1.19.** Определить порядок реакции по ключевому компоненту и константу скорости, если при изучении реакции  $A = C + D$  установлена следующая зависимость начальной скорости от начальной концентрации:

$c_{A,0}$ , моль/л	0.893	0.612	0.557	0.516	0.484	0.331	0.308
$r_0$ , моль/(л·ч)	0.59	0.35	0.31	0.29	0.24	0.16	0.14

**Решение.** Поскольку скорость реакции зависит от начальной концентрации реагента А следующим образом:  $r_0 = kc_{A,0}^n$  — то обработку результатов с помощью линейного МНК проводим по логарифмическому уравнению

$$\ln r_0 = \ln k + n \ln c_{A,0} \quad \text{или} \quad y = a + bx,$$

где  $y = \ln r_0$ ;  $a = \ln k$ ;  $b = n$ ;  $x = \ln c_{A,0}$ .

Для расчёта констант уравнения с двумя неизвестными необходимо определить величины, входящие в расчётные формулы:

$$\sum x = -4.859993, \quad \sum y = -9.2123228, \quad \sum x^2 = 4.1700397,$$

$$\sum xy = 7.45679, \quad \left(\sum x\right)^2 = 23.619532, \quad \sum (y - \hat{y})^2 = 7.25168 \cdot 10^{-3}.$$

Тогда значения констант и их доверительных интервалов будут

$$\hat{a} = \frac{4.1700397 \cdot (-9.2123228) - (-4.859993) \cdot 7.45679}{7 \cdot 4.1700397 - 23.619532} = \frac{-2.1758046}{5.5707459} = -0.3905768,$$

$$\hat{b} = \frac{7 \cdot 7.45679 - (-4.859993) \cdot (-9.2123228)}{5.5707459} = 1.333,$$

$$\pm \Delta a = 2.6 \sqrt{\frac{7.25168 \cdot 10^{-3} \cdot 4.1700397}{5 \cdot 5.5707459}} = \pm 0.0856685,$$

$$\pm b = 2.6 \sqrt{\frac{7 \cdot 7.25168 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 5.5707459}} = \pm 0.1109941.$$

В нашем случае критерий Стьюдента приблизительно равен 2.6 при  $n - m = 5$ . После округления найденных констант и их доверительных интервалов до тысячных долей логарифмическое уравнение будет иметь вид

$$\ln r_0 = (-0.391 \pm 0.086) + (1.333 \pm 0.111) \cdot \ln c_{A,0}.$$

Тогда порядок и константа скорости равны 1.333 и 0.677.

**Пример 1.20.** Определить порядок реакции, энергию активации и предэкспоненциальный множитель, если при исследовании реакции на проточно-циркуляционной установке получены результаты, представленные в табл.1.12. Записать уравнение скорости с учётом найденных величин.

Таблица 1.12

**Исходные данные**

613 К		633 К		653 К	
$c_A$	$r$	$c_A$	$r$	$c_A$	$r$
0.09	0.11	0.10	0.23	0.08	0.33
0.16	0.20	0.14	0.33	0.24	0.95
0.25	0.30	0.27	0.65	0.33	1.30
0.28	0.34	0.35	0.80	0.40	1.65
0.50	0.60	0.45	1.00	0.55	2.20
0.65	0.77	0.55	1.26	0.64	2.50
0.85	1.01	0.80	1.80	0.77	3.10

**Решение.** По аналогии с примером 1.19 для нахождения порядка реакции и константы скорости обработку результатов проводим с помощью линейного МНК по уравнению  $y = a + bx$ , где  $y = \ln r$ ;  $a = \ln k$ ;  $b = n$ ;  $x = \ln c_A$ . Но так как константа скорости зависит от температуры, то обработку результатов по указанному уравнению надо проводить для каждой температуры отдельно.

Величины, входящие в расчётные формулы, и значения констант уравнения при трёх температурах приведены в табл. 1.13.

Итак, порядок реакции при всех температурах близок к единице, а константы скорости реакции при 613, 633 и 653 К соответственно равны 1.183, 2.251 и 3.956.

При большом количестве констант скорости реакции энергию активации и предэкспоненциальный множитель можно определить с помощью линейного метода наименьших квадратов. Из-за небольшого числа констант ( $n - m = 3 - 2 = 1$ ) это делать нецелесообразно, поэтому эти параметры реакции лучше рассчитать по уравнению (1.33). Результаты расчёта представлены в табл. 1.14.

С учётом найденных величин кинетическое уравнение реакции имеет следующий вид:

$$r = 4.28 \cdot 10^8 e^{\left(\frac{-100351}{8.314 \cdot T}\right)} c_A$$

Таблица 1.13

Расчётные величины	Температура реакции, К		
	613	633	653
$\sum x$	-8.1862361	-8.2473416	-7.2832872
$(\sum x)^2$	67.014462	68.018644	53.046272
$\sum x^2$	13.391249	13.028794	11.109580
$\sum y$	-6.8617353	-2.413366	2.4393338
$\sum y^2$	11.771824	6.0927813	0.9476468
$\hat{a}$	0.1676275	0.8112005	1.3752441
$\hat{b}$	0.9825361	0.9811368	0.9868775

Таблица 1.14

### Результаты расчёта энергии активации и предэкспоненциального множителя

$E$ , Дж/моль	103765	100424	96865	$E_{cp} = 100351$
$k_0 \cdot 10^{-8}$ , $c^{-1}$	4.24884	4.33977	4.25257	$k_{0,cp} = 4.28 \cdot 10^8$

## 1.5. Выход продукта в сложных химических процессах

Любая технологическая схема может рассматриваться как комплекс последовательных стадий, включающих тепло-, массообменную и реакционную аппаратуру, из которых наиболее важной является стадия химического взаимодействия, существенно влияющая на расходные коэффициенты.

Для решения уравнений, полученных при анализе структуры ряда основных показателей экономической эффективности химико-технологического процесса, необходимо количественное выражение зависимости выхода продукта от степени превращения сырья. Поскольку в химической кинетике указанная зависимость, как правило, даётся в неявном виде, возникает необходимость систематизации и вывода уравнений, связывающих селективность и выход продукта со степенью превращения.

Тип реактора (интегральный, дифференциальный или промежуточный) выбирают по характеру изменения дифференциальной селективности по целевому продукту от степени превращения ключевого компонента. В теории химических реакторов к интегральному реактору относят идеальный периодический реактор (РПД) и непрерывный реактор идеального вытеснения (РИВ), к дифференциальному — непрерывный реактор идеального смешения (РИС), к промежуточному — каскад реакторов идеального смешения (КР) и сочетания из РИС и РИВ: РИС–РИВ, РИВ–РИС.

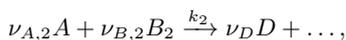
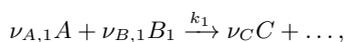
Найти функциональную зависимость дифференциальной селективности от степени превращения — задача непростая, а расчёт по кинетическим данным выхода целевого продукта в интегральном реакторе в большинстве случаев становится затруднительным. В связи с этим рассмотрим часто встречающиеся в технологии органических веществ химические процессы, состоящие из обратимых и необратимых параллельных и последовательных реакций.

## Необратимые параллельные реакции

Параллельные реакции при проведении сложного химического процесса возможны тогда, когда исходные реагенты содержат разные реакционноспособные группы или катализатор имеет неоднородную поверхность, либо разные по природе активные компоненты. По этой причине число параллельных реакций при поведении селективного процесса, как правило, не превышает четырёх.

В случае, когда селективность по целевому продукту значительно выше суммарной селективности по побочным продуктам, при анализе дифференциальной селективности как функции степени превращения можно ограничиться двумя параллельными реакциями. Например, при окислении пропилена в акролеин на селективном катализаторе параллельно образуются акролеин, акриловая кислота, продукты глубокого окисления и уксусная кислота в соотношении 90:2:6:2. Тогда для определения характера изменения дифференциальной селективности по акролеину от степени превращения пропилена можно учесть только две параллельные реакции: целевую реакцию образования акролеина и суммарную реакцию образования побочных продуктов, считая условно, что в этом процессе параллельно образуются только акролеин и продукты глубокого окисления в соотношении 90:10.

Для химического процесса, состоящего из двух параллельных реакций, можно записать в общем случае следующие стехиометрические уравнения:



где  $A$  — общий реагент или ключевой компонент;  $B_1$  и  $B_2$  — вторые реагенты;  $k_1$  и  $k_2$  — константы скоростей параллельных реакций.

В частном случае вторые реагенты могут отсутствовать или присутствовать не во всех параллельных реакциях.

Дифференциальная селективность по любому продукту параллельных реакций — это отношение скорости его образования к скорости расходования ключевого компонента с учётом стехиометрических коэффициентов реакции образования данного продукта. Так, дифференциальные селективности по продуктам  $C$  и  $D$  в общем виде будут

$$\varphi_C = \frac{r_C}{\nu_C} \div \frac{r_A}{\nu_{A,1}} = \frac{r_1}{\frac{(\nu_{A,1}r_1 + \nu_{A,2}r_2)}{\nu_{A,1}}} = \frac{1}{1 + \frac{\nu_{A,2}r_2}{\nu_{A,1}r_1}}, \quad (1.37)$$

$$\varphi_D = \frac{r_D}{\nu_D} \div \frac{r_A}{\nu_{A,2}} = \frac{r_2}{\frac{(\nu_{A,1}r_1 + \nu_{A,2}r_2)}{\nu_{A,2}}} = \frac{1}{1 + \frac{\nu_{A,1}r_1}{\nu_{A,2}r_2}}, \quad (1.38)$$

где  $r_C, r_D, r_A$  — скорости образования продуктов С и D и расходования ключевого компонента А по всем направлениям;  $r_1, r_2$  — инвариантные скорости параллельных реакций.

Для химического процесса, состоящего из трёх и более параллельных реакций, дифференциальная селективность по целевому продукту будет

$$\begin{aligned} \varphi_C &= \frac{r_C}{\nu_C} \div \frac{r_A}{\nu_{A,1}} = \frac{\nu_{A,1}r_1}{\nu_{A,1}r_1 + \nu_{A,2}r_2 + \nu_{A,3}r_3 + \dots} = \\ &= \frac{1}{1 + \frac{\nu_{A,2}r_2}{\nu_{A,1}r_1} + \frac{\nu_{A,3}r_3}{\nu_{A,1}r_1} + \dots}. \end{aligned} \quad (1.39)$$

Как следует из уравнений (1.37)–(1.39), дифференциальные селективности по продуктам зависят от кинетики процесса и стехиометрических коэффициентов при общем реагенте А во всех параллельных реакциях, а число уравнений дифференциальной селективности пропорционально количеству кинетических уравнений параллельных реакций. Если учесть, что порядки реакций могут быть любыми числами, то теоретически число таких уравнений становится неограниченным.

Нетрудно убедиться в том, что стехиометрические коэффициенты при А не влияют на характер изменения дифференциальной селективности от степени превращения. Для этого надо подставить в уравнения (1.37)–(1.39) кинетические уравнения параллельных реакций, выразив текущие концентрации реагентов через начальную концентрацию и степень превращения ключевого компонента.

Рассмотрим химические процессы, состоящие из двух параллельных реакций (рис. 1.1), когда кинетические порядки реакций равны единице.

Если реакционный объём не изменяется, то согласно приведённым схемам возможны следующие случаи:

– если  $r_1 = k_1c_A$  и  $r_2 = k_2c_A$  (рис. 1.1, а), то

$$\varphi_C = \frac{1}{1 + \frac{r_2}{r_1}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1}} = \frac{1}{1 + a}; \quad (1.40)$$

– если  $r_1 = k_1c_A^2$  и  $r_2 = k_2c_A$  (рис. 1.1, б), то

$$\varphi_C = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{2k_1c_A}} = \frac{1}{1 + \frac{a}{2c_{A,0}(1 - x_A)}}; \quad (1.41)$$

– если  $r_1 = k_1c_A$  и  $r_2 = k_2c_A^2$  (рис. 1.1, в), то

$$\varphi_C = \frac{1}{1 + \frac{2k_2c_A}{k_1}} = \frac{1}{1 + 2ac_{A,0}(1 - x_A)}; \quad (1.42)$$

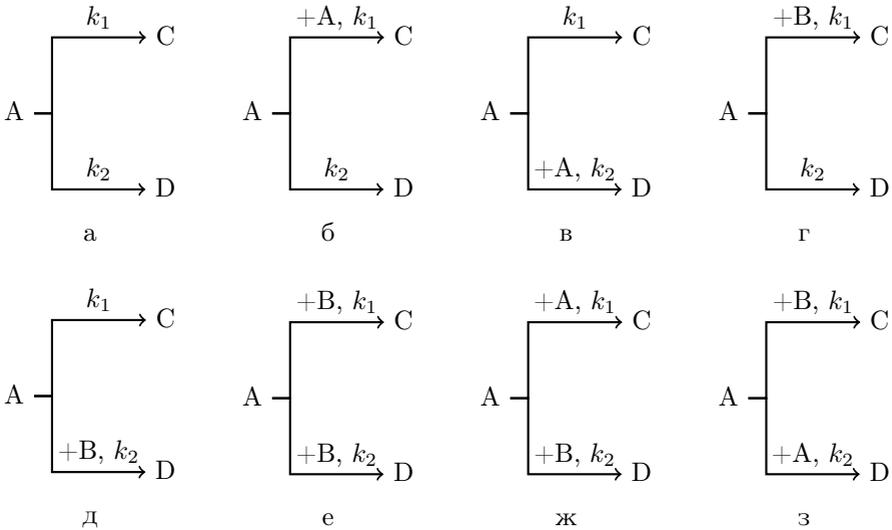


Рис. 1.1. Схемы химических процессов, состоящих из двух параллельных реакций

– если  $r_1 = k_1 c_A c_B$  и  $r_2 = k_2 c_A$  (рис. 1.1, г), то

$$\varphi_C = \frac{1}{1 + \frac{a}{c_B}} = \frac{1}{1 + \frac{a}{c_{A,0}(\beta_B - \Phi_c x_A)}}; \quad (1.43)$$

где  $a = \frac{k_2}{k_1} = k_2/k_1$ ;  $\beta_B$  – начальное мольное отношение второго реагента к ключевому компоненту;

– если  $r_1 = k_1 c_A$  и  $r_2 = k_2 c_A c_B$  (рис. 1.1, д), то

$$\varphi_C = \frac{1}{1 + a c_B} = \frac{1}{1 + a c_{A,0}(\beta_B - (1 - \Phi_c) x_A)}; \quad (1.44)$$

– если  $r_1 = k_1 c_A c_B$  и  $r_2 = k_2 c_A c_B$  (рис. 1.1, е), то

$$\varphi_C = \frac{1}{1 + \frac{r_2}{r_1}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1}}; \quad (1.45)$$

– если  $r_1 = k_1 c_A^2$  и  $r_2 = k_2 c_A c_B$  (рис. 1.1, ж), то

$$\varphi_C = \frac{1}{1 + \frac{a c_B}{2 c_A}} = \frac{1}{1 + \frac{a(\beta_B - (1 - \Phi_c) x_A)}{2(1 - x_A)}}; \quad (1.46)$$

– если  $r_1 = k_1 c_A c_B$  и  $r_2 = k_2 c_A^2$  (рис. 1.1, з), то

$$\varphi_C = \frac{1}{1 + \frac{2ac_A}{c_B}} = \frac{1}{1 + \frac{2a(1-x_A)}{\beta_B - \Phi_C x_A}}. \quad (1.47)$$

Из теории химических процессов известны три варианта проведения сложных химических процессов, дающих максимальный выход целевого продукта:

- в интегральном реакторе или каскаде реакторов, если дифференциальная селективность по целевому продукту падает с увеличением степени превращения ключевого компонента;
- в дифференциальном реакторе, если селективность растёт с увеличением степени превращения;
- в любом аппарате (лучше в интегральном или каскаде реакторов), если дифференциальная селективность не зависит от степени превращения.

Проведём анализ дифференциальной селективности по целевому продукту как функции степени превращения для случаев, рассмотренных выше, определим тип реактора для проведения химического процесса и установим связь между выходом целевого продукта и параметрами процесса

Из уравнений (1.40) и (1.45) видно, что дифференциальная селективность не зависит от степени превращения, следовательно, такой процесс можно проводить в любом реакторе. Поскольку дифференциальная и интегральная селективности в этом случае равны, то выход целевого продукта можно определить по уравнению

$$y_C = \Phi_C x_A = \varphi_C x_A = \frac{x_A}{1+a}. \quad (1.48)$$

Уравнения (1.42), (1.44) и (1.47) показывают, что с увеличением степени превращения ключевого компонента дифференциальная селективность по целевому продукту растёт. В этой связи химический процесс следует проводить в дифференциальном реакторе, а выход продукта рассчитывать по уравнению

$$y_C = \Phi_C x_A = \varphi_C x_A.$$

Следовательно, для схем превращений (рис. 1.1, в, д, з) выход продукта можно определить соответственно по следующим уравнениям:

$$y_C = \frac{x_A}{1 + 2ac_{A,0}(1-x_A)}, \quad (1.49)$$

$$y_C = \frac{x_A}{1 + ac_{A,0}(\beta_B - (1 - \Phi_C)x_A)} = \frac{x_A}{1 + ac_{A,0}(\beta_B - x_A + y_C)},$$

откуда

$$y_C = \frac{\sqrt{f^2 + 4hx_A} - f}{2h}, \quad (1.50)$$

где  $y_C = \Phi_C x_A$ ;  $h = ac_{A,0}$ ;  $f = 1 + ac_{A,0}(\beta_B - x_A)$ ,

$$y_C = \frac{x_A}{1 + 2a(1-x_A)(\beta_B - y_C)},$$

откуда

$$y_C = \frac{f - \sqrt{f^2 + 4\beta_B x_A}}{2}, \quad (1.51)$$

где  $f = 2a(1 - x_A) + \beta_B + x_A$ .

Когда дифференциальная селективность по целевому продукту описывается уравнениями (1.41), (1.43), (1.46), то химический процесс следует проводить в интегральном реакторе, а выход продукта в соответствии со схемами превращения (рис. 1.1, б, г, ж) можно определить по следующим уравнениям:

$$y_C = \int_0^{x_A} \varphi_C dx_A = x_A + \frac{a}{2c_{A,0}} \ln \left( \frac{a + 2ac_{A,0}(1 - x_A)}{a + 2ac_{A,0}} \right), \quad (1.52)$$

$$\varphi_C = \frac{dy_C}{dx_A} = \frac{1}{1 + \frac{a}{c_{A,0}(\beta_B - y_C)}} = \frac{c_{A,0}(\beta_B - y_C)}{a + c_{A,0}(\beta_B - y_C)},$$

откуда

$$y_C - \frac{a}{c_{A,0}} \ln \frac{\beta_B - y_C}{\beta_B} = x_A, \quad (1.53)$$

$$\varphi_C = \frac{dy_C}{dx_A} = \frac{1}{1 + \frac{a(\beta_B - x_A + y_C)}{2(1 - x_A)}} = \frac{2}{2 + \frac{a(\beta_B - x_A + y_C)}{1 - x_A}} = \frac{2}{2 + au},$$

где  $u = (y_C + \beta_B - x_A)/(1 - x_A) = \frac{y_C + \beta_B - x_A}{1 - x_A}$  — вспомогательная переменная.

После дифференцирования уравнения  $u(1 - x_A) = y_C + \beta_B - x_A$ , замены производной  $dy_C/dx_A$  на  $f(u)$ , определения постоянной интегрирования ( $x_A = 0$ ,  $y_C = 0$ ) и преобразования уравнения получим

$$\left( \frac{y_C + \beta_B - x_A}{\beta_B} \right)^{\frac{a-2}{2}} = \frac{(y_C + \beta_B - x_A)(a\beta_B + 2 - a)}{\beta_B(ay_C + a\beta_B + 2 - a - 2x_A)}. \quad (1.54)$$

Выход целевого продукта, как правило, определяют методом подбора. Только при  $a = 1$  можно получить зависимость  $y_C$  от  $x_A$  в виде квадратного уравнения:

$$\left( \frac{y_C + \beta_B - x_A}{\beta_B} \right)^{-1} = \frac{(y_C + \beta_B - x_A)(\beta_B + 1)}{\beta_B(y_C + \beta_B + 1 - 2x_A)},$$

откуда

$$y_C = \frac{\sqrt{f^2 - 4hg} - f}{2h}, \quad (1.55)$$

где  $f = 2(\beta_B + 1)(\beta_B - x_A) - \beta_B^2$ ;  $g = (\beta_B + 1)(\beta_B - x_A)^2 - \beta_B^2(\beta_B + 1 - 2x_A)$ ;  $h = \beta_B + 1$ .

Если  $a = 2$ , то проведя аналогичные процедуры как при выводе уравнения (1.54), получим

$$\frac{1 - x_A}{y_C + \beta_B - x_A} - \frac{1}{\beta_B} = \ln \frac{y_C + \beta_B - x_A}{\beta_B}. \quad (1.56)$$

**Пример 1.21.** Рассчитать выход продукта С в зависимости от степени превращения (рис. 1.1, ж), если  $\beta_B = 0.5$ ,  $a = 1$  и  $a = 2$ .

**Решение.** При  $a = 1$  выход вычисляют по уравнению (1.55), где  $b = 1.25 - 3x_A$ ;  $d = 1.5x_A^2 - x_A$ ;  $h = 1.5$ :

$$y_C = \frac{\sqrt{25 - 24x_A} - (5 - 12x_A)}{12}.$$

Если  $a = 2$ , то выход продукта определяют методом подбора (см. пример 1.8) по уравнению

$$\frac{1 - x_A}{y_C + 0.5 - x_A} - 2 = \ln(2y_C + 1 - 2x_A).$$

Результаты расчёта выхода продукта в зависимости от степени превращения при  $a = 1$  и  $a = 2$  приведены в табл. 1.15.

Таблица 1.15

**Выход продукта С в зависимости от степени превращения**

$x_A$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	0.9	1.0
$y_C, a = 1$	0	0.158	0.310	0.455	0.584	0.637	0.667
$y_C, a = 2$	0	0.132	0.259	0.380	0.492	0.539	0.565

**Пример 1.22.** Для химического процесса, протекающего в реакторе идеального смешения и состоящего из двух параллельных реакций (рис. 1.1, з), найти селективность по продукту С и его выход при разных степенях превращения, если  $\beta_B = 0.8$  и  $a = 1.5$ .

**Решение.** Выход продукта можно определить по уравнению (1.51), а селективность — по уравнению  $\Phi_{C(\text{РИС})} = y_{C(\text{РИС})}/x_A$ . С учётом известных параметров уравнение для расчёта выхода продукта будет

$$y_{C(\text{РИС})} = \frac{3.8 - 2x_A - \sqrt{(3.8 - 2x_A)^2 - 3.2x_A}}{2}.$$

Результаты расчёта выхода продукта и селективности в зависимости от степени превращения приведены в табл. 1.16.

При нулевой степени превращения селективность определили по уравнению (1.47), приняв  $x_A = 0$ ,  $c_A = c_{A,0}$ ,  $c_B = c_{B,0}$ ,  $\beta_B = c_{B,0}/c_{A,0}$ :

$$\Phi_{C(\text{РИС})} = \varphi_C = \frac{1}{1 + \frac{2ac_A}{c_B}} = \frac{1}{1 + \frac{2ac_{A,0}}{c_{B,0}}} = \frac{1}{1 + \frac{2a}{\beta_B}} = \frac{1}{1 + \frac{3}{0.8}} = 0.2105.$$

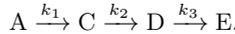
**Зависимость выхода продукта С и селективности от степени превращения**

$x_A$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	0.9	1.0
$y_{C(\text{РИС})}$	0	0.0477	0.1108	0.2000	0.3450	0.4708	0.8000
$\Phi_{C(\text{РИС})}$	0.2115	0.2386	0.2769	0.3333	0.4313	0.5232	0.8000

### Необратимые последовательные реакции

Если химический процесс состоит из двух или нескольких последовательных реакций, то кинетика его описывается системой дифференциальных уравнений, решение которой в общем случае может быть получено лишь методами численного интегрирования. В некоторых более простых случаях дифференциальные уравнения могут быть проинтегрированы в квадратурах, например, когда они описывают кинетику любой совокупности последовательных реакций первого порядка.

Рассмотрим сначала химический процесс, состоящий из трёх последовательных реакций первого порядка, когда стехиометрические коэффициенты во всех реакциях равны единице:



При проведении химического процесса в дифференциальном реакторе, в котором дифференциальная и интегральная селективности равны, селективность и выход каждого продукта можно рассчитать по уравнениям:

$$\varphi_C = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = 1 - \frac{k_2 c_C}{k_1 c_A} = 1 - \frac{a c_{A,0} x_A \Phi_C}{c_{A,0}(1 - x_A)} = \Phi_{C(\text{РИС})},$$

откуда

$$\Phi_{C(\text{РИС})} = \frac{1 - x_A}{a x_A + 1 - x_A} = \frac{z}{a x_A + z}, \quad (1.57)$$

$$y_{C(\text{РИС})} = \Phi_{C(\text{РИС})} x_A = \frac{z x_A}{a x_A + z}, \quad (1.58)$$

$$\varphi_D = \frac{r_2 - r_3}{r_1} = \frac{k_2 c_C - k_3 c_D}{k_1 c_A} = \frac{x_A (a \Phi_{C(\text{РИС})} - b \Phi_{D(\text{РИС})})}{1 - x_A} = \Phi_{D(\text{РИС})},$$

откуда

$$\Phi_{D(\text{РИС})} = \frac{a x_A z}{(a x_A + z)(b x_A + z)}, \quad (1.59)$$

$$y_{D(\text{РИС})} = \Phi_{D(\text{РИС})} x_A = \frac{a z x_A^2}{(a x_A + z)(b x_A + z)}, \quad (1.60)$$

$$\varphi_E = \frac{r_3}{r_1} = \frac{k_3 c_D}{k_1 c_A} = \frac{b x_A \Phi_{D(\text{РИС})}}{1 - x_A} = \Phi_{E(\text{РИС})},$$

откуда

$$\Phi_{E(\text{РИС})} = \frac{a b x_A^2}{(a x_A + z)(b x_A + z)}, \quad (1.61)$$

$$y_{E(\text{РИС})} = \Phi_{E x_A} = \frac{abx_A^3}{(ax_A + z)(bx_A + z)}, \quad (1.62)$$

где  $r_1, r_2, r_3$  — инвариантные скорости отдельных реакций;  $a = r_2/r_1$ ;  $b = r_3 \div r_1$ ;  $z = 1 - x_A$ .

В интегральном реакторе (РИВ) выход первого промежуточного продукта при любой степени превращения, его максимальный выход и степень превращения, при которой он достигается, выходы продуктов D и E можно определить по формулам

$$y_{C(\text{РИВ})} = \frac{z - z^a}{a - 1}, \quad (1.63)$$

$$y_{C(\text{max})} = a \left( \frac{a}{1 - a} \right), \quad (1.64)$$

$$x_{A(\text{max})} = 1 - a \left( \frac{a}{1 - a} \right), \quad (1.65)$$

$$y_{D(\text{РИВ})} = a \left( \frac{z}{(a - 1)(b - 1)} + \frac{z^a}{(a - 1)(a - b)} + \frac{z^b}{(b - 1)(a - b)} \right), \quad (1.66)$$

$$y_{E(\text{РИВ})} = a \left( \frac{abx_A}{(a - 1)(b - 1)} + \frac{b(z^a - 1)}{(a - 1)(a - b)} + \frac{a(z^b - 1)}{(b - 1)(a - b)} \right). \quad (1.67)$$

Рассмотрим химический процесс, состоящий из двух последовательных реакций разных порядков ( $A \xrightarrow{k_1} C \xrightarrow{k_2} D$ ), и установим зависимость выхода промежуточного продукта от степени превращения в идеальных реакторах. Выход второго продукта D можно определить по формуле

$$y_D = x_A - y_C.$$

**Случай 1.** Если  $r_1 = k_1 c_A^n$  и  $r_2 = k_2 c_C$ , то селективность по продукту C и его выход в дифференциальном реакторе (РИС) можно определить по уравнениям

$$\varphi_C = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = 1 - \frac{ac_C}{c_A^n} = 1 - \frac{ac_{A,0}^{1-n} x_A \Phi_C}{(1 - x_A)^n} = \Phi_{C(\text{РИС})},$$

откуда

$$\Phi_{C(\text{РИС})} = \frac{z^n}{z^n + ac_{A,0}^{1-n} x_A}, \quad (1.68)$$

$$y_{C(\text{РИС})} = x_A \cdot \frac{z^n}{z^n + ac_{A,0}^{1-n} x_A}. \quad (1.69)$$

Так как дифференциальная селективность по промежуточному продукту падает с ростом степени превращения, то химический процесс следует проводить в интегральном реакторе. Расчётные формулы для определения селективности в РИС и выхода продукта в РИВ приведены в табл. 1.17.

**Случай 2.** Если  $r_1 = k_1 c_A^n$  и  $r_2 = k_2 c_C^2$ , то селективность по продукту C и его выход в дифференциальном реакторе (РИС) можно определить по уравнениям

$$\varphi_C = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = 1 - \frac{ac_C^2}{c_A^n} = 1 - \frac{ac_{A,0}^{2-n} x_A^2 \Phi_C^2}{(1 - x_A)^n} = \Phi_{C(\text{РИС})},$$

Таблица 1.17

**Зависимость  $\Phi_{C(\text{РИС})}$  и  $y_{C(\text{РИВ})}$  от  $x_A$  при проведении последовательной реакции типа  $A \rightarrow C \rightarrow D$ , когда вторая реакция описывается уравнением первого порядка**

Порядок первой реакции	$\Phi_{C(\text{РИС})}$	$y_{C(\text{РИВ})}$
0	$\frac{1}{1+ac_{A,0}x_A}$	$\frac{1 - e^{ac_{A,0}x_A}}{ac_{A,0}}$
0.5	$\frac{\sqrt{z}}{\sqrt{z+ax_A}\sqrt{c_{A,0}}}$	$\frac{1}{t^2}(t\sqrt{z} + 0.5 - (t + 0.5)e^{2t(\sqrt{z}-1)})$
1.0	$\frac{z}{z+ax_A}$	$\frac{z - z^a}{a - 1}$
2.0	$\frac{c_{A,0}z^2}{c_{A,0}z^2+ax_A}$	$\frac{1}{2}(e^{-fx_A} + gze^{-f}(E_i(f) - E_i(g)))$

Примечание.  $a = k_2/k_1$ ;  $z = 1 - x_A$ ;  $t = a\sqrt{C_{A,0}}$ ;  $g = ac_{A,0}$ ;  $f = g/z$ ;  $E_i(x)$  — интегральная показательная функция.

откуда

$$\Phi_{C(\text{РИС})} = \frac{\sqrt{1+4h} - 1}{2h}, \quad (1.70)$$

$$y_{C(\text{РИС})} = \frac{x_A\sqrt{1+4h} - 1}{2h}, \quad (1.71)$$

где  $h = ac_{A,0}^{2-n}x_A^2/z^n$ .

Расчётные формулы для определения селективности в РИС и выхода продукта С в РИВ при разных порядках первой реакции приведены в табл. 1.18.

**Случай 3.** Если  $r_1 = k_1c_A$  и  $r_2 = k_2c_Ac_C$ , то селективность по продукту С и его выход в дифференциальном (РИС) и интегральном (РИВ) реакторах можно определить по уравнениям

$$\varphi_C = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = 1 - ac_C = 1 - ac_{A,0}x_A\Phi_C = \Phi_{C(\text{РИС})},$$

откуда

$$\Phi_{C(\text{РИС})} = \frac{1}{1 + ac_{A,0}x_A}, \quad (1.72)$$

$$y_{C(\text{РИС})} = \frac{x_A}{1 + ac_{A,0}x_A}, \quad (1.73)$$

$$y_{C(\text{РИВ})} = \frac{e^{ac_{A,0}x_A} - 1}{ac_{A,0}e^{ac_{A,0}x_A}}. \quad (1.74)$$

Для химических процессов  $2A \rightarrow C \rightarrow D$  и  $A + B \rightarrow C \rightarrow D$  расчёт дифференциальной селективности и выхода продукта в РИС не представляет затруднений, а формулы для расчёта выхода продукта в РИВ включают интегральную показательную функцию или интегральный логарифм [4].

**Зависимость  $\Phi_{C(\text{РИС})}$  и  $y_{C(\text{РИВ})}$  от  $x_A$  при проведении последовательной реакции типа  $A \rightarrow C \rightarrow D$ , когда вторая реакция описывается уравнением второго порядка**

Порядок первой реакции	$\Phi_{C(\text{РИС})}$	$y_{C(\text{РИВ})}$
0	$\frac{\sqrt{1+4t}-1}{2t}$	$\frac{1 - e^{-2\sqrt{a}c_{A,0}x_A}}{\sqrt{a}c_{A,0}(1 + e^{-2\sqrt{a}c_{A,0}x_A})}$
1.0	$\frac{\sqrt{1+4s}-1}{2s}$	Решение уравнения Бесселя
2.0	$\frac{\sqrt{1+4\nu}-1}{2\nu}$	$\frac{2z(1-z^m)}{(m+1)z^m+m-1}$

Примечание.  $a = k_2/k_1$ ;  $z = 1 - x_A$ ;  $t = ac_{A,0}^2x_A^2$ ;  $s = ac_{A,0}x_A^2/z$ ;  $\nu = ax_A^2/z^2$ ;  $m = \sqrt{4a+1}$ .

**Пример 1.23.** Сравнить выходы продукта D в РИС и РИВ, образующегося в результате протекания необратимых последовательных реакций первого порядка, если  $a = 1.2$ ,  $b = 0.15$  и  $x_A = 0.7$ .

**Решение.** Для расчёта выходов продукта D в РИС и РИВ можно использовать уравнения (1.60), (1.66). Тогда

$$y_{D(\text{РИС})} = \frac{1.2 \cdot (1 - 0.7) \cdot 0.7^2}{(1.2 \cdot 0.7 + 1 - 0.7)(0.15 \cdot 0.7 + 1 - 0.7)} = 0.382,$$

$$y_{D(\text{РИВ})} = 1.2 \cdot \left( \frac{0.3}{0.2 \cdot (-0.85)} + \frac{0.3^{1.2}}{0.2 \cdot 1.05} + \frac{0.3^{0.15}}{(-0.85) \cdot 1.05} \right) = 0.350.$$

**Пример 1.24.** Для химического процесса, состоящего из двух последовательных реакций, когда порядки первой и второй реакций соответственно равны 0.5 и 1.0, определить зависимость выхода конечного продукта в РИВ от  $a$ , если  $c_{A,0} = 4$  и  $x_A = 0.4$ .

**Решение.** Выход продукта C в РИВ определим по уравнению, приведённому в табл. 1.17, а продукта D — по формуле  $y_D = x_A - y_C$ . Результаты расчёта представлены в табл. 1.19.

**Пример 1.25.** Для химического процесса, состоящего из двух последовательных реакций второго порядка, сравнить выходы продукта C в РИС и РИВ, если  $a = 0.11$ ,  $x_A = 0.8$  и  $x_A = 0.9$ .

**Решение.** По приведённым в табл. 1.18 уравнениям определим выходы продукта C в РИС и РИВ:

$$y_{C(\text{РИС})} = \Phi_{C(\text{РИВ})}x_A = \frac{x_A(\sqrt{1+4\nu}-1)}{2\nu},$$

**Зависимость выхода продукта D в РИВ от  $a$  при проведении химического процесса  $A \rightarrow C \rightarrow D$ , когда порядки первой и второй реакций равны 0.5 и 1.0**

$a$	0.05	0.1	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0
$y_{C(\text{РИВ})}$	0.391	0.382	0.365	0.333	0.259	0.179	0.101
$y_{D(\text{РИВ})}$	0.009	0.018	0.035	0.067	0.141	0.221	0.299

$$y_{C(\text{РИВ})} = \frac{2z(1 - z^m)}{(m + 1)z^m + m - 1}.$$

При  $x_A = 0.8$  и  $a = 0.11$  следует:

$$\nu = \frac{ax_A^2}{z^2} = 0.11 \cdot \left(\frac{0.8}{0.2}\right)^2 = 1.76,$$

$$m = \sqrt{4a + 1} = \sqrt{4 \cdot 0.11 + 1} = 1.2,$$

$$y_{C(\text{РИС})} = \frac{0.8 \cdot (\sqrt{1 + 4 \cdot 1.76} - 1)}{2 \cdot 1.76} = 0.417,$$

$$y_{C(\text{РИВ})} = \frac{2 \cdot 0.2 \cdot (1 - 0.2^{1.2})}{(1.2 + 1) \cdot 0.2^{1.2} + 1.2 - 1} = 0.659.$$

При  $a = 0.9$  и  $a = 0.11$  следует:

$$\nu = \frac{ax_A^2}{z^2} = 0.11 \cdot \left(\frac{0.9}{0.1}\right)^2 = 8.91,$$

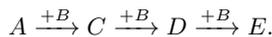
$$m = \sqrt{4a + 1} = \sqrt{4 \cdot 0.11 + 1} = 1.2,$$

$$y_{C(\text{РИС})} = \frac{0.9 \cdot (\sqrt{1 + 4 \cdot 8.91} - 1)}{2 \cdot 8.91} = 0.255,$$

$$y_{C(\text{РИВ})} = \frac{2 \cdot 0.1 \cdot (1 - 0.1^{1.2})}{(1.2 + 1) \cdot 0.1^{1.2} + 1.2 - 1} = 0.553.$$

### Необратимые последовательно-параллельные реакции

Реакции называются последовательно-параллельными, если одно из исходных веществ участвует во всех реакциях:



В технологии органических веществ преимущественно встречаются последовательно-параллельные реакции второго порядка со стехиометрическими коэффициентами, равными единице, для которых дифференциальные уравнения селективностей по продуктам совпадают с аналогичными уравнениями для последовательных реакций первого порядка. Следовательно, выход любого продукта в этом случае можно определить по уравнениям (1.63), (1.66), (1.67).

Одной из наиболее важных задач при анализе последовательно-параллельных реакций является определение условий для получения максимального выхода того или иного продукта. Эта задача может быть решена путём изменения мольного соотношения исходных реагентов. Действительно, при недостатке общего реагента степень превращения ключевого компонента не может превышать некоторой величины, определяемой материальным балансом системы.

Из условия, что к моменту достижения максимального выхода промежуточного продукта, являющегося целевым, общий реагент должен полностью прореагировать, то его необходимо взять таким, чтобы выполнялось равенство

$$\beta_B = nx_{A(\max)} - (n-1)y_1 - (n-2)y_2 - \dots - y_{n-1}, \quad (1.75)$$

где  $\beta_B$  — начальное мольное отношение общего реагента к ключевому компоненту;  $n$  — количество последовательно-параллельных реакций (стадий процесса);  $y_1, y_2, y_{n-1}$  — выходы первого, второго и последнего продуктов, один из которых должен быть максимальным.

Рассмотрим варианты расчёта при проведении химического процесса, состоящего из трёх последовательно-параллельных реакций второго порядка, для которого выполняется равенство

$$\beta_B = 3x_{A(\max)} - 2y_C - y_D. \quad (1.76)$$

Допустим, что целевым является первый промежуточный продукт, выход которого должен быть максимальным. В этом случае химический процесс следует проводить в интегральном реакторе, а расчёт  $y_{C(\max)}, x_{A(\max)}, y_D$  и  $\beta_B$  проводить по уравнениям (1.64)-(1.66), (1.76), приняв в уравнении (1.66)  $z = 1 - x_{A(\max)}$ . Результаты расчёта  $\beta_B$  при некоторых значениях  $a$  и  $b$  приведены в табл. 1.20.

Таблица 1.20

**Зависимость оптимального отношения  $\beta_B$  от  $a$  и  $b$ , когда целевым является первый промежуточный продукт**

$a$	$b$	$\beta_B$	$x_{A(\max)}$	$y_{C(\max)}$	$y_D$
0.1	0.2	1.10	0.9226	0.7743	0.1217
0.1	1.2	1.16	0.9226	0.7743	0.0563
0.6	0.2	1.00	0.7211	0.4648	0.2324
0.6	1.2	1.08	0.7211	0.4648	0.1505
1.1	0.2	0.2	0.6145	0.3505	0.2452
1.1	1.2	1.2	0.6145	0.3505	0.1752
1.6	0.2	0.2	0.5431	0.2855	0.2424
1.6	1.2	1.2	0.5431	0.2855	0.1829

Если целевым является второй промежуточный продукт D, то в зависимости от типа реактора выбирают одно из уравнений (1.60), (1.66) и по нему определяют методом подбора  $z_{(\max)}$ , при котором выход целевого продукта достигает

максимального значения, после чего рассчитывают  $y_C$  и  $\beta_B$  по уравнениям

$$y_{C(\text{РИС})} = \frac{z_{\max}[1 - z_{\max}]}{a[1 - z_{\max}] + z_{\max}}, \quad (1.77)$$

$$y_{C(\text{РИВ})} = \frac{z_{\max} - z_{\max}^a}{a - 1}, \quad (1.78)$$

$$y_{C(\text{РИС-РИВ})} = \frac{z_{\max}}{a - 1} \left\{ 1 - \frac{\left[ \frac{z_{\max}}{z_1} \right]^{(a-1)}}{ax_1 + z_1} \right\}, \quad (1.79)$$

$$\beta_B = 3 - z_{\max} - 2y_C - y_{D(\max)} \quad (1.80)$$

где  $1/(\sqrt{a} + 1)$ ;  $z_1 = 1 - x_1$ .

В табл. 1.21 приведены результаты расчёта  $\beta_B$  при некоторых значениях  $a$  и  $b$  для случая, когда химический процесс проводят в РИВ и целевым является второй промежуточный продукт.

Если целевым является конечный продукт, то начальное мольное отношение общего реагента к ключевому компоненту должно равняться количеству последовательно-параллельных реакций.

Таблица 1.21

**Зависимость оптимального отношения  $\beta_B$  от  $a$  и  $b$ , когда целевым является второй промежуточный продукт**

$a$	$b$	$\beta_B$	$x_{A(\max)}$	$y_C$	$y_{D(\max)}$
1.6	0.05	2.05	0.9830	0.0259	0.8411
1.6	0.45	1.98	0.9000	0.1248	0.4709
1.6	0.85	1.82	0.8400	0.1779	0.3405
4.5	0.05	2.04	0.9700	0.0086	0.8527
4.5	0.45	1.84	0.8200	0.0513	0.5132
4.5	0.85	1.69	0.7410	0.0733	0.3878
6.5	0.05	2.03	0.9640	0.0065	0.8536
6.5	0.45	1.82	0.8031	0.0358	0.5171
6.5	0.85	1.67	0.7200	0.0509	0.3933

**Пример 1.26.** Рассчитать выход продукта С в РИС и отношение  $\beta_B$  при условии достижения выхода продукта D максимального значения 0.2, если  $a = 0.5$  и  $b = 0.1$ .

**Решение.** Подставив в уравнение (1.60) принятые параметры, получим

$$0.2 = \frac{0.5x_A^2(1 - x_A)}{(1 - 0.5x_A)(1 - 0.9x_A)},$$

откуда

$$x_A^3 = 0.82x_A^2 + 0.56x_A - 0.4.$$

Принимая  $y_1 = x_A^3$  и  $y_2 = 0.82x_A^2 + 0.56x_A - 0.4$ , определим методом подбора  $x_{A(\max)}$ . Результаты расчёта приведены в табл. 1.22.

Таблица 1.22

**Определение  $x_{A(\max)}$  методом подбора**

$x_{A(\max)}$	0.3	0.5	0.6	0.55	0.56	0.57	0.569
$y_1$	0.027	0.1250	0.2160	0.1664	0.1756	0.1852	0.1842
$y_2$	-0.158	0.0850	0.1310	0.1561	0.1707	0.1856	0.1841

После определения  $z_{\max} = 1 - x_{A(\max)} = 0.431$  рассчитываем  $y_{C(\text{РИВ})}$  и  $\beta_B$ :

$$y_{C(\text{РИВ})} = \frac{0.431 \cdot 0.569}{0.5 \cdot 0.569 + 0.431} = 0.343,$$

$$\beta_B = 3x_{A(\max)} - 2y_C - y_{D(\max)} = 3 \cdot 0.569 - 2 \cdot 0.343 - 0.2 = 0.821.$$

## Системы необратимых реакций

При одновременном протекании в реакторе трёх и более реакций возможен более сложный механизм процесса, представляющий собой различные комбинации рассмотренных выше параллельных и последовательных реакций.

Наиболее простые системы необратимых параллельных и последовательных реакций получаются в том случае, когда в реакторе одновременно протекают три реакции первого порядка. Если процесс протекает в реакторе идеального смешения, то определить селективность и выход продуктов довольно легко, поскольку в этом случае  $\Phi_C = \varphi_C$  и  $y_C = \Phi_C x_A$ .

Расчётные формулы для определения селективности в РИС и выхода продуктов в РИВ приведены в табл.1.23.

Рассмотрим более сложную систему параллельных и последовательных реакций первого порядка, из которой можно получить менее сложные схемы, исключая те реакции, которые не протекают при осуществлении реального химического процесса.

Известны уравнения выходов первых трёх промежуточных продуктов при протекании химического процесса, состоящего из параллельных и последовательных реакций первого порядка [4-8], но вид этих уравнений не позволяет установить общие закономерности для вывода уравнений выхода любого продукта в указанной системе реакций, поскольку комбинированные коэффициенты являются сложными.

Таблица 1.23

Зависимость  $\Phi_{i(\text{РИС})}$  и  $y_{i(\text{РИВ})}$  от  $x_A$  для систем трёх реакций первого порядка

Схема процесса	$\Phi_{i(\text{РИС})}$	$y_{i(\text{РИВ})}$
	$\Phi_C = \frac{z}{(b+1)z + ax_A}$ $\Phi_D = \frac{ax_A}{(b+1)[(b+1)z + ax_A]}$ $\Phi_E = \frac{b}{b+1}$	$y_C = \frac{z - z^e}{a - b - 1}$ $y_D = \frac{ex_A + z^e - 1}{a - b - 1}$ $y_E = \frac{bx_A}{b+1}$
	$\Phi_C = \frac{z}{(b+1)z + ax_A}$ $\Phi_D = \frac{ax_A}{(b+1)[(b+1)z + ax_A]}$ $\Phi_E = \frac{b}{b+1}$	$y_C = \frac{z - z^e}{a - b - 1}$ $y_D = \frac{ex_A + z^e - 1}{a - b - 1}$ $y_E = \frac{bx_A}{b+1}$
	$\Phi_C = \frac{z}{(b+1)z + ax_A}$ $\Phi_D = \frac{b + x_A(a - b)}{(b+1)[(b+1)z + ax_A]}$	$y_C = \frac{z - z^e}{a - b - 1}$ $y_D = \frac{(a - b)x_A + z^e - 1}{a - b - 1}$

Примечание.  $a = k_2/k_1$ ;  $b = k_3/k_1$ ;  $e = k_2/(k_1 + k_3)$ ;  $z = 1 - x_A$ .

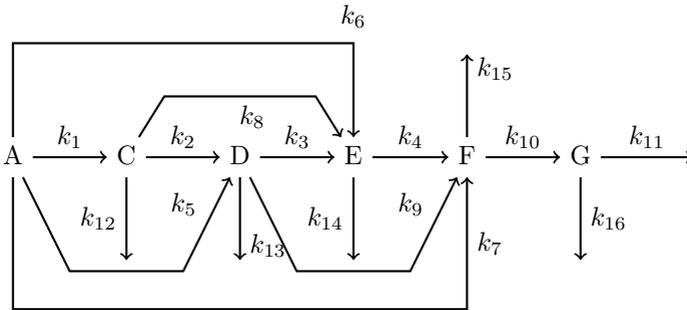


Рис. 1.2. Схема протекания сложного химического процесса

Основным методом получения уравнений выхода продукта в интегральном реакторе при протекании одновременно последовательных и параллельных реакций первого порядка является решение линейного дифференциального уравнения

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x),$$

где  $y$  — выход продукта;  $x$  — степень превращения ключевого компонента;  $dy/dx$  — дифференциальная селективность по продукту, равная отношению скорости накопления продукта к суммарной скорости расходования ключевого компонента;  $P(x)$ ,  $Q(x)$  — некоторые функции степени превращения.

Решением этого уравнения является интеграл

$$y = \frac{1}{M(x)} \left( \int Q(x)M(x)dx + C \right), \quad (1.81)$$

где  $M(x) = \exp(\int P(x)dx)$ ;  $C$  — постоянная интегрирования, определяемая из условия:  $y = 0$  при  $x = 0$ .

Чтобы установить основные закономерности, влияющие на форму уравнения выхода продукта, сначала необходимо представить схему протекания химического процесса таким образом, чтобы целевой продукт в этой схеме получался по самой длинной цепочке [12]. Например, если при превращении исходного реагента А образуются продукты С, D, E и F по следующим реакциям:  $A \rightarrow C$ ;  $A \rightarrow D$ ;  $A \rightarrow F$ ;  $C \rightarrow D$ ;  $D \rightarrow E$ ;  $E \rightarrow F$ , то правильным вариантом следует считать схему получения продукта F, включающую длинную цепочку  $A \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F$ .

Анализ уравнений выходов продуктов С, D, E, F, полученных по уравнению (1.81), позволяет установить следующее:

- в зависимости от схемы протекания химического процесса продукт образуется по одному и более маршрутам;
- маршрутом является совокупность  $n$  реакций, в результате которых образуется данный продукт ( $n \geq 1$ );
- выход продукта является суммой его приращений в каждом маршруте, поэтому уравнение выхода состоит из блоков или слагаемых, равных числу маршрутов, по которым образуется данный продукт;
- приращением выхода в формульном варианте является произведение коэффициента на алгебраическую сумму, заключённую в квадратные скобки;
- коэффициентом перед квадратной скобкой может быть отдельная константа ( $k_{iA}$ ), если продукт частично или полностью образуется непосредственно из ключевого компонента А, или произведение констант тех реакций, из которых состоит данный маршрут:  $(\prod_{i=1}^n k_{iA})$ ;
- слагаемыми алгебраической суммы являются отношения, в числителях которых стоит  $z$  в степени  $k_{jA}$ , а в знаменателях — произведение разностей констант  $k_{jA}$ ;
- индекс  $j$  соответствует обозначению вещества, включённого в маршрут, причём для показателей степени он изменяется в обратном порядке образования продуктов, а в знаменателях — в прямом, например для продукта E, образующегося по маршруту  $A \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$ , константа скорости  $k_{jA}$  для первого и последующих слагаемых равна  $k_{EA}$ ,  $k_{DA}$ ,  $k_{CA}$ ,  $k_{AA}$  ( $k_{AA} = 1$ ),

- а произведения разностей в знаменателях указанных слагаемых будут следующими:  $(1-k_{EA})(k_{CA}-k_{EA})(k_{DA}-k_{EA})$ ,  $(1-k_{DA})(k_{CA}-k_{DA})(k_{DA}-k_{EA})$ ,  $(1-k_{CA})(k_{CA}-k_{DA})(k_{CA}-k_{EA})$ ,  $(1-k_{CA})(1-k_{DA})(1-k_{EA})$ ;
- слагаемые располагают с чередованием знака (+, - и т. д.);
  - число множителей в коэффициенте перед квадратной скобкой и в знаменателях слагаемых равно  $n$ , а число слагаемых на единицу больше.

В качестве иллюстрации приведено уравнение выхода продукта F:

$$\begin{aligned}
 y_F = & \frac{k_{7A}}{1-k_{FA}}(z^{k_{FA}} - z) + k_{6A}k_{4A} \left( \frac{z^{k_{FA}}}{(1-k_{FA})(k_{EA}-k_{FA})} - \right. \\
 & \left. - \frac{z^{k_{EA}}}{(1-k_{EA})(k_{EA}-k_{FA})} + \frac{z}{(1-k_{EA})(1-k_{FA})} \right) + \\
 & + k_{5A}k_{9A} \left( \frac{z^{k_{FA}}}{(1-k_{FA})(k_{DA}-k_{FA})} - \frac{z^{k_{DA}}}{(1-k_{DA})(k_{DA}-k_{FA})} + \frac{z}{(1-k_{DA})(1-k_{EA})} \right) + \\
 & + k_{1A}k_{8A}k_{4A} \left( \frac{z^{k_{FA}}}{(1-k_{FA})(k_{CA}-k_{FA})(k_{EA}-k_{FA})} - \frac{z^{k_{EA}}}{(1-k_{EA})(k_{CA}-k_{EA})(k_{EA}-k_{FA})} + \right. \\
 & \left. + \frac{z^{k_{CA}}}{(1-k_{CA})(k_{CA}-k_{EA})(k_{CA}-k_{FA})} - \frac{z}{(1-k_{CA})(1-k_{DA})(1-k_{FA})} \right) + \\
 & + k_{5A}k_{3A}k_{4A} \left( \frac{z^{k_{FA}}}{(1-k_{FA})(k_{DA}-k_{FA})(k_{EA}-k_{FA})} - \frac{z^{k_{EA}}}{(1-k_{EA})(k_{DA}-k_{EA})(k_{EA}-k_{FA})} + \right. \\
 & \left. + \frac{z^{k_{DA}}}{(1-k_{DA})(k_{DA}-k_{EA})(k_{DA}-k_{FA})} - \frac{z}{(1-k_{DA})(1-k_{EA})(1-k_{FA})} \right) + \\
 & + k_{1A}k_{2A}k_{3A}k_{4A} \left( \frac{z^{k_{FA}}}{(1-k_{FA})(k_{CA}-k_{FA})(k_{DA}-k_{FA})(k_{EA}-k_{FA})} - \right. \\
 & - \frac{z^{k_{EA}}}{(1-k_{EA})(k_{CA}-k_{EA})(k_{DA}-k_{EA})(k_{EA}-k_{FA})} + \\
 & + \frac{z^{k_{DA}}}{(1-k_{DA})(k_{CA}-k_{DA})(k_{DA}-k_{EA})(k_{DA}-k_{FA})} - \\
 & - \frac{z^{k_{CA}}}{(1-k_{CA})(k_{CA}-k_{DA})(k_{CA}-k_{EA})(k_{CA}-k_{FA})} + \\
 & \left. + \frac{z}{(1-k_{CA})(1-k_{DA})(1-k_{EA})(1-k_{FA})} \right), \quad (1.82)
 \end{aligned}$$

где  $x_A$  — степень превращения исходного реагента;  $k_{iA} = k_i/k_A$  — отношение константы скорости отдельной реакции к константе скорости расходования реагента A;  $z = 1-x_A$ ;  $k_A = k_1+k_5+k_6+k_7$ ;  $k_{CA} = (k_2+k_8+k_{12})/k_A$ ;  $k_{DA} = (k_3+k_9+k_{13})/k_A$ ;  $k_{EA} = (k_4+k_{14})/k_A$ ;  $k_{FA} = (k_{10}+k_{15})/k_A$ .

Итак, чтобы записать уравнение выхода какого-либо продукта в системе параллельных и последовательных реакций первого порядка, необходимо знать количество маршрутов, по которым образуется данный продукт, конкретные реакции, составляющие маршруты, и основные закономерности в формировании уравнения выхода.

Например, продукт G образуется по следующим маршрутам:  $A \rightarrow D \rightarrow G$ ;  $A \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow G$ ;  $A \rightarrow D \rightarrow F \rightarrow G$ ;  $A \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow F \rightarrow G$ ;  $A \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow G$ ;  $A \rightarrow C \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow G$ ;  $A \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow G$ . Тогда уравнение выхода продукта G будет содержать 7 блоков и слагаемых [8] и будет значительно сложнее уравнения выхода продукта F.

Для практического применения уравнения выхода продукта G его можно представить в виде

$$y_G = gz^{k_{GA}} - fz^{k_{FA}} + ez^{k_{EA}} - dz^{k_{DA}} + cz^{k_{CA}} - az, \quad (1.83)$$

но комбинированные коэффициенты  $g, f, e, d, c, a$  будут слишком сложными. Так, например, коэффициент уравнения (1.83) имеет вид

$$a = \frac{k_{10A}}{(1 - k_{CA})(1 - k_{DA})(1 - k_{EA})(1 - k_{FA})(1 - k_{GA})} \left[ k_{1A}k_{2A}k_{3A}k_{4A} - \right. \\ \left. - k_{5A}k_{3A}k_{4A}(1 - k_{CA}) - k_{1A}k_{8A}k_{4A}(1 - k_{DA}) - k_{1A}k_{2A}k_{9A}(1 - k_{EA}) + \right. \\ \left. + k_{6A}k_{4A}(1 - k_{CA})(1 - k_{DA}) + k_{5A}k_{9A}(1 - k_{CA})(1 - k_{EA}) - k_{7A}(1 - k_{CA})(1 - k_{DA})(1 - k_{EA}) \right].$$

Аналогичным образом можно записать уравнение выхода любого продукта в сложных химических процессах, описываемых кинетическими уравнениями первого порядка.

С другой стороны, на базе сложных уравнений можно получить более простые уравнения выходов продуктов в параллельных и последовательных реакциях первого порядка, приравняв к нулю константы скоростей тех реакций, которые отсутствуют в новой схеме (рис. 1.3).

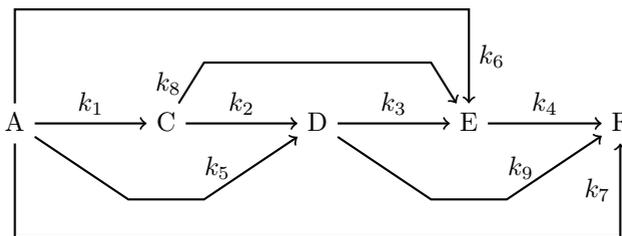


Рис. 1.3. Схема химического процесса

Избирательности по продуктам A, C, D, E и F в реакторе идеального смешения и их выход в реакторе идеального вытеснения можно определить по следующим уравнениям:

$$\Phi_{C(\text{PIS})} = \frac{k_{1A}z}{a_1}, \quad (1.84)$$

$$\Phi_{D(\text{РИС})} = z \cdot \frac{k_{5A}a_1 + k_{12}x_A}{a_1b_1}, \quad (1.85)$$

$$\Phi_{E(\text{РИС})} = z \cdot \frac{k_{6A}a_1b_1 + (k_{1A}k_{8A}b_1 + k_{3A}k_{5A}a_1)x_A + k_{13}x_A^2}{a_1b_1c_1}, \quad (1.86)$$

$$\Phi_{F(\text{РИС})} = k_{7A} + x_A \frac{k_{9A}\Phi_{D(\text{РИС})} + k_{4A}\Phi_{E(\text{РИС})}}{z}, \quad (1.87)$$

$$y_{C(\text{РИВ})} = k_{1A} \frac{z - z^{k_{CA}}}{c}, \quad (1.88)$$

$$y_{D(\text{РИВ})} = \frac{sz}{cd} - \frac{k_{12}z^{k_{CA}}}{cf} + \frac{hz^{k_{DA}}}{df}, \quad (1.89)$$

$$y_{E(\text{РИВ})} = \frac{lz}{cde} - \frac{mz^{k_{CA}}}{cfg} + \frac{k_{3A}hz^{k_{DA}}}{dfp} - \frac{nz^{k_{4A}}}{egp}, \quad (1.90)$$

$$y_{F(\text{РИВ})} = (k_{7A} + \frac{k_{9A}s}{cd} + \frac{k_{4A}e}{cde})x_A - \frac{k_{12}k_{9A}g + k_{4A}m}{k_{CA}cfd}(1 - z^{k_{CA}}) + \\ + h \frac{k_{3A}k_{4A} + k_{9A}p}{k_{DA}dfp}(1 - z^{k_{DA}}) - \frac{n}{egp}(1 - z^{k_{4A}}), \quad (1.91)$$

где  $k_A = k_1 + k_5 + k_6 + k_7$ ;  $k_C = k_2 + k_8$ ;  $k_D = k_3 + k_9$ ;  $k_{1A} = k_1/k_A$ ;  $k_{2A} = k_2/k_A$ ;  $k_{3A} = k_3/k_A$ ;  $k_{4A} = k_4/k_A$ ;  $z = 1 - x_A$ ;  $k_{CA} = k_C/k_A$ ;  $k_{DA} = k_D/k_A$ ;  $a_1 = 1 + cx_A$ ;  $b_1 = 1 + dx_A$ ;  $c_1 = 1 + ex_A$ ;  $c = k_{CA} - 1$ ;  $d = k_{DA} - 1$ ;  $e = k_{4A} - 1$ ;  $f = k_{DA} - k_{CA}$ ;  $g = k_{4A} - k_{CA}$ ;  $k_{12} = k_{1A}k_{2A}$ ;  $k_{13} = k_{1A}k_{2A}k_{3A}$ ;  $h = k_{12} - k_{5A}f$ ;  $l = k_{13} + c(k_{3A}k_{5A} + k_{6A}d) + k_{1A}k_{8A}d$ ;  $n = k_{13} - g(k_{3A}k_{5A} - k_{6A}p) - k_{1A}k_{8A}p$ ;  $p = k_{4A} - k_{DA}$ ;  $s = k_{12} + k_{5A}c$ ;  $m = k_{13} + k_{1A}k_{8A}f$ .

**Пример 1.27.** При исследовании процесса окисления этилена в оксид этилена при 260 °С в реакторе с псевдооживленным слоем серебряного катализатора (РИС) было установлено, что при степенях превращения этилена 0.3 и 0.4 селективности по оксиду этилена соответственно составили 0.7 и 0.68. Рассчитать выходы оксида этилена при разных степенях превращения.

**Решение.** При окислении этилена в избытке кислорода на серебряном катализаторе преимущественно образуются оксид этилена и побочные продукты, которые получают как из этилена, так и из оксида этилена. Схема процесса совпадает с последней схемой, приведённой в табл. 1.23.

Избирательность по оксиду этилена в РИС и его выход в РИВ можно рассчитать по уравнениям

$$\Phi_{C(\text{РИС})} = \frac{z}{(b+1)z + ax_A}, \quad y_{C(\text{РИВ})} = \frac{z - z^e}{a - b - 1}.$$

Подставив экспериментальные результаты в уравнение селективности, получим следующую систему:

$$\begin{cases} 0.3a + 0.7b = 0.3, \\ 0.4a + 0.6b = 0.2824, \end{cases}$$

**Выход оксида этилена в РИВ при разных степенях превращения**

$x_A$	0	0.2	0.5	0.7	0.8	0.85	0.9	0.95	1.0
$y_C$	0	0.146	0.352	0.472	0.519	0.536	0.545	0.533	0

из которой можно определить коэффициенты  $a$ ,  $b$  и  $e$ :

$$b = 1.2 - 3 \cdot 0.2824 = 0.353,$$

$$a = \frac{0.3 - 0.7 \cdot 0.353}{0.3} = 0.176,$$

$$e = \frac{a}{b + 1} = \frac{0.176}{1.353} = 0.1301.$$

С учётом коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $e$  получим уравнение для расчёта выхода оксида этилена в РИВ

$$y_{C(\text{РИВ})} = \frac{z^{0.1301} - z}{1.177}.$$

Результаты расчёта приведены в табл. 1.24.

**Пример 1.28.** Для химического процесса, состоящего из трёх последовательных реакций первого порядка, когда стехиометрические коэффициенты во всех реакциях равны единице, получить уравнение выхода конечного продукта  $E$  в РИВ из уравнения (1.90).

**Решение.** Чтобы перейти к последовательной схеме из трёх реакций от схемы, изображённой на рис. 1.3, необходимо исключить реакции 4-9, а константы скоростей этих реакций приравнять к нулю.

При  $k_4 = k_5 = k_6 = k_7 = k_8 = k_9 = 0$  определим коэффициенты уравнения (1.90):

$$k_A = k_1, \quad k_C = k_2, \quad k_D = k_3, \quad k_{1A} = \frac{k_1}{k_A} = 1, \quad k_{2A} = \frac{k_2}{k_A} = a,$$

$$k_{3A} = \frac{k_3}{k_A} = \frac{k_3}{k_1} = b, \quad k_{4A} = \frac{k_4}{k_A} = 0, \quad k_{CA} = \frac{k_C}{k_A} = \frac{k_2}{k_1} = a, \quad k_{DA} = \frac{k_D}{k_A} = \frac{k_3}{k_1} = b,$$

$$c = k_{CA} - 1 = a - 1, \quad d = k_{DA} - 1 = b - 1, \quad e = k_{4A} - 1 = 0 - 1 = -1,$$

$$f = k_{DA} - k_{CA} = b - a, \quad g = k_{4A} - k_{CA} = 0 - a = -a, \quad p = k_{4A} - k_{DA} = 0 - b = -b,$$

$$k_{12} = k_{1A}k_{2A} = a, \quad k_{13} = k_{1A}k_{2A}k_{3A} = ab, \quad h = k_{12} - k_{5A}f = a - 0 = a,$$

$$l = k_{13} + c(k_{3A}k_{5A} + k_{6A}d) + k_{1A}k_{8A}d = ab + 0 = ab, \quad m = k_{13} + k_{1A}k_{8A}f = ab + 0 = ab,$$

$$n = k_{13} - g(k_{3A}k_{5A} - k_{6A}p) - k_{1A}k_{8A}p = ab - 0 = ab,$$

$$\frac{l}{cde} = \frac{ab}{(a-1)(b-1)}, \quad \frac{m}{cfg} = \frac{ab}{(a-1)(b-a)(-a)} = \frac{-b}{(a-1)(b-a)},$$

$$\frac{k_{3A}h}{dfp} = \frac{ba}{(b-1)(b-a)(-b)} = \frac{-a}{(b-1)(b-a)}, \quad \frac{n}{egp} = \frac{ab}{(-1)(-a)(-b)} = -1.$$

При подстановке коэффициентов в уравнение (1.90) получим

$$y_{E(\text{РИВ})} = \frac{abz}{(a-1)(b-1)} - \frac{b(z^a - 1)}{(a-1)(a-b)} + \frac{a(z^b - 1)}{(b-1)(a-b)}.$$

Полученное уравнение выхода продукта E в последовательных реакциях первого порядка совпадает с уравнением (1.67), поэтому такой способ перехода от сложных уравнений к простым вполне оправдан.

**Пример 1.29.** При окислении изобутилового спирта в метакролеин на проточно-циркуляционной установке было установлено, что при 320 – 360 °С скорости образования продуктов описываются уравнениями первого порядка по окисляемому веществу. Схема протекания процесса может быть получена из схемы, изображённой на рис. 1.3, исключением трёх стадий ( $k_4 = k_7 = k_9 = 0$ ). Определены константы скоростей стадий при 340 °С:  $k_1 = 6.84$ ,  $k_2 = 1.65$ ,  $k_3 = 0.48$ ,  $k_5 = 0.83$ ,  $k_6 = 0.34$ ,  $k_8 = 0.12$ .

Рассчитать выходы метакролеина (продукта D) в РИВ при степенях превращения изобутилового спирта выше 0.9.

**Решение.** Определим коэффициенты уравнения (1.89):

$$\begin{aligned} k_A &= k_1 + k_5 + k_6 = 6.84 + 0.83 + 0.34 = 8.01, \\ k_C &= k_2 + k_8 = 1.65 + 0.12 = 1.77, \quad k_D = k_3 = 0.48, \\ k_{CA} &= \frac{k_C}{k_A} = \frac{1.77}{8.01} = 0.221, \quad k_{DA} = \frac{k_D}{k_A} = \frac{0.48}{8.01} = 0.06, \\ c &= k_{CA} - 1 = 0.221 - 1 = -0.779, \quad d = k_{DA} - 1 = 0.06 - 1 = -0.94, \\ f &= k_{DA} - k_{CA} = 0.06 - 0.221 = -0.161, \\ k_{12} &= \frac{k_1 k_A}{k_A^2} = \frac{6.84 \cdot 1.65}{8.01^2} = 0.1759, \\ h &= k_{12} - k_{5A} f = 0.1759 - \frac{0.83}{8.01} (-0.161) = 0.1926, \\ s &= k_{12} + k_{5A} c = 0.1759 + \frac{0.83}{8.01} (-0.779) = 0.0952, \\ \frac{s}{cd} &= \frac{0.0952}{(-0.779)(-0.94)} = 0.13, \\ \frac{k_{12}}{cf} &= \frac{0.1759}{(-0.779)(-0.161)} = 1.402, \\ \frac{h}{df} &= \frac{0.1926}{(-0.94)(-0.161)} = 1.273. \end{aligned}$$

При подстановке коэффициентов в уравнение (1.89) получим

$$y_{D(\text{РИВ})} = 0.13z - 1.402z^{0.221} + 1.273z^{0.06}.$$

В табл. 1.25 приведены результаты расчёта выхода продукта C при разных значениях  $z$  ( $z = 1 - x_A$ ).

**Выход метакролеина в реакторе идеального вытеснения при  
разных значениях  $z$**

$z$	0.1	0.05	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-12}$	$10^{-20}$	0
$y_C$	0.279	0.347	0.460	0.537	0.549	0.528	0.239	0.080	0

**Сложные реакции с обратимыми стадиями**

Химический процесс с обратимыми стадиями можно проводить двумя способами: в кинетическом режиме, когда состояние системы рассчитывается из кинетики процесса, и в режиме, близком к равновесному, когда можно рассчитать равновесные степень превращения, выход и селективность по целевому продукту. Сложные реакции с обратимыми стадиями можно условно разделить на 3 группы:

- реакции, в которых все стадии обратимы;
- реакции, в которых целевая реакция необратима, но обратимы побочные реакции;
- реакции, в которых целевая реакция обратима, а побочные нет.

На рис. 1.4 представлены схемы сложных реакций с обратимыми стадиями (исходное вещество — А).

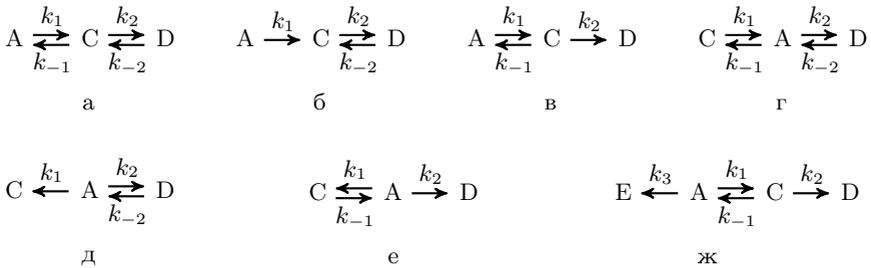


Рис. 1.4. Схемы сложных реакций с обратимыми стадиями: а, г — все стадии обратимы; б, д — только побочная реакция обратима; в, е, ж — целевая реакция обратима

Для первой группы возможны самые разнообразные варианты проведения процесса в зависимости от отношения констант скоростей реакций:  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$ ,  $k_{-2}$ . В тех случаях, когда термодинамические и кинетические факторы действуют в обратных направлениях, то максимальный выход целевого продукта можно получить при равновесии, если  $K_1/K_2 \gg k_1/k_2$ , или в кинетическом режиме при оптимальной степени превращения, если  $K_1/K_2 \ll k_1/k_2$ .

Для второй группы высокая селективность по целевому продукту возможна в кинетическом режиме, а при рецикле побочных продуктов она может составить 100 % при любой степени превращения ключевого компонента.

Для третьей группы селективность по целевому продукту падает при приближении к равновесию целевой реакции, причём само состояние равновесия постепенно смещается из-за расхождения А и В в побочные продукты, поэтому выход целевого продукта во всех случаях при определённой степени превращения имеет максимум, величина которого зависит от отношения констант скоростей стадий.

Найти зависимость селективности по целевому продукту от степени превращения в РИС для рассматриваемых систем, когда все реакции мономолекулярны, сравнительно просто. Так, для химических процессов с обратными реакциями первого порядка (рис. 1.4) селективность по продукту С в РИС при разных степенях превращения в соответствии с порядковым номером можно рассчитать по следующим уравнениям:

$$\Phi_{C(\text{РИС})} = \frac{g - \text{sqrt}tg^2 - 4cx_Ah}{2cx_A}, \quad (1.92)$$

$$\Phi_{C(\text{РИС})} = \frac{(e-1)x_A + 1}{(a+e-1)x_A + 1}, \quad (1.93)$$

$$\Phi_{C(\text{РИС})} = \frac{n - \text{sqrtn}^2 - cf}{2cx_A}, \quad (1.94)$$

$$\Phi_{C(\text{РИС})} = \frac{\sqrt{l^2 + (e-c)f - l}}{2(e-c)x_A}, \quad (1.95)$$

$$\Phi_{C(\text{РИС})} = \frac{\sqrt{m^2 + ef - m}}{2ex_A}, \quad (1.96)$$

$$\Phi_{C(\text{РИС})} = \frac{\sqrt{p^2 - cf - p}}{2cx_A}, \quad (1.97)$$

$$\Phi_{C(\text{РИС})} = \frac{\sqrt{v^2 - cf - v}}{2cx_A}, \quad (1.98)$$

где  $a = k_2/k_1$ ;  $b = k_3/k_1$ ;  $c = k_{-1}/k_1$ ;  $e = k_{-2}/k_1$ ;  $f = 4x_A(1 - x_A)$ ;  
 $g = (a + c + e - 1)x_A + 1$ ;  $h = (e - 1)x_A + 1$ ;  $l = a + 1 - (a + e - c + 1)x_A + 1$ ;  
 $m = a + 1 - (a + e + 1)x_A + 1$ ;  $n = (a + c - 1)x_A + 1$ ;  $p = (a - c + 1)x_A - (a + 1)$ ;  
 $v = (b - a - c + 1)x_A - (b + 1)$ .

Выход продукта С в РИС при разных степенях превращения вычисляют по формуле  $y_{C(\text{РИС})} = \Phi_{C(\text{РИС})}x_A$ . Значительно труднее получить зависимость выхода продукта от степени превращения в реакторе идеального вытеснения. Так, для схемы процесса, представленной на рис. 1.4в, имеем

$$\varphi_C = \frac{dy_C}{dx_A} = -\frac{dy_C}{dz} = \frac{k_1c_A - (k_2 + k_{-1})c_C}{k_1c_A - k_{-1}c_C} = \frac{1 - (a + c)u}{1 - cu},$$

$$\frac{dy_C}{dz} = \frac{udz + zdu}{dz} = \frac{zdu}{dz} + u = \frac{(a + c)u - 1}{1 - cu},$$

$$\frac{zdu}{dz} = \frac{cu^2 + (a + c - 1)u - 1}{1 - cu},$$

$$\int \frac{(1 - cu)du}{cu^2 + su - 1} = \int \frac{dz}{z} + C,$$

$$\frac{1}{t} \ln \left( \frac{2cu + s - t}{2cu + s + t} \right) - \frac{1}{2} \ln(cu^2 + su - 1) + \frac{s}{2t} \ln \left( \frac{2cu + s - 1}{2cu + s + 1} \right) = \ln z + C,$$

$$\ln \left( \frac{2cu + s - t}{2cu + s + t} \right)^{\frac{s+2}{2t}} = \ln \left( z \sqrt{cu^2 + su - 1} \right) + C.$$

Постоянную интегрирования находим при  $x_A = 0$ , когда  $z = 1$ ,  $y_C = 0$ ,  $u = 0$ :

$$C = \ln \left( \frac{s - t}{s + t} \right)^{\frac{s+2}{2t}} - \ln \sqrt{-1}.$$

Подставляя в уравнение постоянную интегрирования, получим

$$\ln \left( \frac{(2cu + s - t)(s + 1)}{(2cu + s + t)(s - 1)} \right)^{\frac{s+2}{2t}} = \ln \left( z \sqrt{\frac{cu^2 + su - 1}{-1}} \right) = \ln (z \sqrt{1 - su - cu^2}).$$

После преобразования последнего уравнения имеем

$$\frac{(s+t)y_C - 2z}{(s-t)y_C - 2z} = (z^2 - szy_C - cy_C^2)^{\frac{t}{s+2}}, \quad (1.99)$$

где  $a = k_2/k_1$ ;  $c = k_{-1}/k_1$ ;  $z = 1 - x_A$ ;  $u = y_C/z$ ;  $s = a + c - 1$ ;  $t = \sqrt{s^2 + 4ac}$ .

Аналогично получают зависимости выхода целевого продукта в РИВ от степени превращения для других систем обратимых реакций первого порядка, при этом, как правило, встречаются следующие интегралы:

$$\int \frac{xdx}{ax^2 + bx + c} = \frac{1}{2a} \ln(ax^2 + bx + c) - \frac{b}{2a} \int \frac{dx}{ax^2 + bx + c} + C,$$

$$\int \frac{dx}{ax^2 + bx + c} = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{2ax + b - t}{2ax + b + t} \right) + C,$$

где  $t = \sqrt{b^2 + 4ac}$ ;  $C$  — постоянная интегрирования.

**Пример 1.30.** Для последовательных обратимых реакций первого порядка (рис. 1.4, а) определить максимальные выходы продукта  $C$  и степени превращения при проведении процесса в кинетическом режиме в РИС и РИВ, а также при достижении равновесия, если  $a = 0.2$ ,  $c = 0.1$ ,  $e = 0.05$ .

**Решение.** С учётом уравнения (1.92) выход продукта  $C$  можно рассчитать по формуле

$$y_{C(\text{РИВ})} = \Phi_{C(\text{РИВ})} x_A = \frac{g - \sqrt{g^2 - 4cx_A h}}{2c_A} =$$

$$= \frac{1 - 0.65x_A - \sqrt{(1 - 0.65x_A)^2 - 4 \cdot 0.1 \cdot (1 - 0.95x_A)}}{2 \cdot 0.1} =$$

$$= \frac{1 - 0.65x_A - \sqrt{0.8025x_A^2 - 1.7x_A + 1}}{0.2},$$

где  $g = (a + c + e - 1)x_A + 1 = 1 - 0.65x_A$ ;  $h = (e - 1)x_A + 1 = 1 - 0.95x_A$ . Результаты приведены в табл. 1.26.

Таблица 1.26

**Выход продукта С в РИС при разных значениях  $x_A$** 

$x_A$	0.600	0.650	0.680	0.685	0.690	0.694	0.700	0.750
$y_C$	0.4572	0.4686	0.4712	0.4713	0.4713	0.4712	0.4709	0.4624

Таким образом, максимальный выход продукта С в РИС составляет 0.4713 при  $x_A = 0.685 - 0.690$ .

Выход продукта в РИВ при разных степенях превращения определим по уравнению (1.99) методом подбора:

$$\frac{2z - 0.2434y_{C(\text{РИВ})}}{2z + 1.6434y_{C(\text{РИВ})}} = (z^2 - 0.7zy_{C(\text{РИВ})} - 0.1y_{C(\text{РИВ})}^2)^{0.7257},$$

где  $z = 1 - x_A$ ;  $s = a + c - 1 = -0.7$ ;  $t = \sqrt{s^2 + 4ac} = 0.9434$ ;  $s + t = 0.2434$ ;  $s - t = -1.6434$ ;  $\frac{t}{s + 2} = 0.7257$ .

Результаты приведены в табл. 1.27

Таблица 1.27

**Выход продукта С в РИВ при разных значениях  $x_A$** 

$x_A$	0.600	0.700	0.750	0.790	0.795	0.800	0.810	0.850	0.900
$z$	0.400	0.300	0.250	0.210	0.205	0.200	0.190	0.150	0.100
$y_C$	0.535	0.594	0.618	0.629	0.629	0.629	0.627	0.622	0.575

Максимальный выход продукта С в РИВ составил 0.629 при степени превращения 0.79 – 0.80.

При равновесии выход продукта можно определить по методике, приведённой в примере 1.9:

$$K_1 = \frac{1}{c} = \frac{1}{0.1} = 10, \quad K_2 = \frac{a}{e} = \frac{0.2}{0.05} = 4,$$

$$y_C = \frac{n_C}{n_{A,0}}, \quad y_D = \frac{n_D}{n_{A,0}}, \quad \frac{n_A}{n_{A,0}} = 1 - y_C - y_D,$$

$$\sum \left( \frac{n_i}{n_{A,0}} \right) = 1 - y_C - y_D + y_C + y_D = 1,$$

$$p_A = p_0(1 - y_C - y_D), \quad p_C = p_0 y_C, \quad p_D = p_0 y_D.$$

Подставив равновесные парциальные давления в выражения констант равновесия последовательных реакций, получим

$$K_{p,1} = 10.0 = \frac{p_C}{p_A} = \frac{p_0 y_C}{p_0(1 - y_C - y_D)} = \frac{y_C}{1 - y_C - y_D},$$

$$K_{p,2} = 4 = \frac{p_D}{p_C} = \frac{p_0 y_D}{p_0 y_C} = \frac{y_D}{y_C}, \quad p_D = 4y_C, \quad 10.0 = \frac{y_C}{1 - 5y_C}$$

откуда  $y_C = \frac{10}{51} = 0.196$ ,  $x = \sum y_i = y_C + y_D = 5y_C = 5 \cdot 0.196 = 0.98$ . Из трёх вариантов проведения процесса максимальный выход продукта С наблюдается в реакторе идеального вытеснения.

## Расчёт реакционного объёма и времени контакта

Приведённые ранее (разд. 1.5) уравнения выходов продуктов позволяют установить тип реактора (РИС, РИВ) и оптимальную степень превращения, при которой выход целевого продукта достигает максимального значения.

Для нахождения реакционного объёма (объёма катализатора) непрерывнодействующего реактора используют несколько уравнений, в том числе

$$V = \tau W, \quad (1.100)$$

где  $V$  — реакционный объём или объём катализатора,  $\text{м}^3$ ;  $\tau$  — время контакта или пребывания, с;  $W$  — объёмная скорость смеси,  $\text{м}^3/\text{с}$ .

Объёмную скорость реакционной смеси определяют из производительности реактора (при расчете материального баланса), а время контакта — из кинетики процесса.

Для всех последовательных реакций, а также для параллельных и систем последовательных и параллельных реакций, когда кинетические уравнения расходования ключевого компонента по всем направлениям имеют одинаковые порядки, расчёт времени контакта аналогичен таковому для простых реакций.

Часто объёмная скорость остаётся постоянной во время реакции. Это типично для жидкофазных процессов, а также для газофазных процессов, когда реакция протекает без изменения числа молей веществ и без промежуточного разбавления смеси. Для таких процессов справедливы концентрационные формы уравнений.

Для идеальных газов парциальные давления пропорциональны их концентрациям ( $p_i = c_i RT$ ), следовательно, те же уравнения подходят для газофазных реакций.

Если химический процесс протекает в РИС без изменения объёмной скорости реакционной смеси, а кинетика расходования ключевого компонента описывается уравнением простого типа ( $k_A c_A^{n_A} c_B^{n_B}$ ), то время контакта и реакционный объём будут

$$\tau = \frac{c_{A,0} x_A}{r_A} = \frac{c_{A,0} x_A}{k_A c_A^{n_A} c_B^{n_B}} = \frac{c_{A,0}^{(1-n_A-n_B)} x_A}{k_A (1-x_A)^{n_A} (\beta_B - \frac{\nu_B}{\nu_A} x_A)^{n_B}}, \quad (1.101)$$

$$V_{\text{РИС}} = \frac{F_{A,0} x_A}{r_A} = \frac{F_{A,0} x_A}{k_A c_{A,0}^{(n_A+n_B)} (1-x_A)^{n_A} (\beta_B - \frac{\nu_B}{\nu_A} x_A)^{n_B}}, \quad (1.102)$$

где  $r_A$ ,  $k_A$  — скорость расходования ключевого компонента по всем направлениям,  $\text{кмоль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$  и её константа,  $(\text{м}^3/\text{кмоль})^{(n-1)}/\text{с}$ ;  $n = \sum n_i$  — общий порядок реакции;  $\beta_B$  — начальное мольное отношение второго реагента к ключевому компоненту, доля;  $F_{A,0}$  — начальный мольный поток ключевого компонента,  $\text{кмоль}/\text{с}$ . Если процесс протекает в реакторе идеального вытеснения без изменения объёмной скорости смеси, реакционный объём рассчитывают по следующему уравнению:

$$V_{\text{РИВ}} = F_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A} = \frac{F_{A,0}}{k_A c_{A,0}^{(n_A+n_B)}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^{n_A} (\beta_B - \frac{\nu_B}{\nu_A} x_A)^{n_B}}. \quad (1.103)$$

Для некоторых уравнений скоростей простых реакций даны решения интегралов [5, 6], в противном случае необходимо интегрировать уравнение (1.103) с учётом порядков реакции.

Более сложные соотношения существуют для реакций, протекающих с изменением объёмной скорости смеси. В этом случае следует учесть коэффициент изменения объёма, например,  $W = W_0(1 + \varepsilon x_A)$ . Тогда при проведении химического процесса с изменением объёмной характеристики реакционный объём идеальных реакторов составит

$$V_{\text{РИС}} = \frac{F_{A,0} x_A (1 + \varepsilon x_A)^{(n_A + n_B)}}{k_A c_{A,0}^{(n_A + n_B)} (1 - x_A)^{n_A} \left( \beta_B - \frac{\nu_B}{\nu_A} x_A \right)^{n_B}}, \quad (1.104)$$

$$V_{\text{РИВ}} = \frac{F_{A,0}}{k_A c_{A,0}^{(n_A + n_B)}} \int_0^{x_A} \frac{(1 + \varepsilon x_A)^{(n_A + n_B)} dx_A}{(1 - x_A)^{n_A} \left( \beta_B - \frac{\nu_B}{\nu_A} x_A \right)^{n_B}}. \quad (1.105)$$

Для параллельных реакций и систем последовательных и параллельных реакций, когда кинетические уравнения расходования ключевого компонента имеют разные порядки, объём реактора идеального смешения определить несложно. Так, например, для химического процесса, состоящего из трёх параллельных реакций разных порядков:  $r_1 = k_1 c_A^2$ ,  $r_2 = k_2 c_A c_B$ ,  $r_3 = k_3 c_A^{0.5} c_B^{1.5}$  — суммарная скорость расходования реагента А и реакционный объём составят

$$\begin{aligned} r_A = r_1 + r_2 + r_3 &= c_A^2 \left[ k_1 + k_2 \frac{c_B}{c_A} + k_3 \left( \frac{c_B}{c_A} \right)^{1.5} \right] = \\ &= \left[ \frac{c_{A,0}(1 - x_A)}{1 + \varepsilon x_A} \right]^2 \left[ k_1 + k_2 \frac{\beta_B - x_A}{1 - x_A} + k_3 \left( \frac{\beta_B - x_A}{1 - x_A} \right)^{1.5} \right], \\ V_{\text{РИС}} &= \frac{F_{A,0} x_A (1 + \varepsilon x_A)^2}{[c_{A,0}(1 - x_A)]^2 \left[ k_1 + k_2 \frac{\beta_B - x_A}{1 - x_A} + k_3 \left( \frac{\beta_B - x_A}{1 - x_A} \right)^{1.5} \right]}. \end{aligned} \quad (1.106)$$

Для аналогичных процессов, протекающих в реакторе идеального вытеснения, уравнения (1.103), (1.105) необходимо интегрировать с учётом кинетики расходования ключевого компонента.

**Пример 1.31.** Определить реакционные объёмы реакторов идеальных смешения и вытеснения, в которых происходит взаимодействие оксида этилена с водой, если мольный поток оксида этилена в исходной смеси (кмоль/с), константа скорости образования этиленгликоля ( $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ) и степень превращения оксида этилена (доля) соответственно равны 0.01, 0.0002 и 0.95. Принять 15-кратный мольный избыток воды по отношению к оксиду этилена.

**Решение.** Если не учитывать незначительную изомеризацию оксида этилена в ацетальдегид, то химический процесс представляет собой последовательно-параллельные реакции образования моно-, ди- и триэтиленгликоля, причём общим реагентом на каждой стадий является оксид этилена.

Скорость первой стадии описывается уравнением

$$r_1 = k_1 c_A c_B = k_1 c_{B,0}^2 (\beta_A - x_B)(1 - x_B),$$

где  $c_{B,0}$ ,  $x_B$  — начальная концентрация (кмоль/м<sup>3</sup>) и степень превращения (доля) оксида этилена;  $\beta_A$  — мольный избыток воды по отношению к оксиду этилена.

Процесс проводят в жидкой фазе без изменения объёмной скорости. При большом избытке воды в реакционной смеси принято допущение, что  $c_{B,0} = 1000/(16 \cdot 18) = 3.47$  и  $c_A = c_{B,0}(15 - x_B)$ . Тогда по уравнениям (1.102), (1.103) рассчитаем реакционные объёмы, м<sup>3</sup>:

$$V_{(\text{РИС})} = \frac{0.01 \cdot 0.95}{0.0002 \cdot 3.47^2 \cdot 0.05 \cdot 14.05} = 5.62,$$

$$V_{(\text{РИВ})} = \frac{F_{B,0}}{k_1 c_{B,0}^2} \int_0^{x_B} \frac{dx_B}{(1 - x_B)(15 - x_B)} = \frac{0.01}{0.0002 \cdot 3.47^2 \cdot 14} \cdot \ln \left( \frac{15 - x_B}{15(1 - x_B)} \right) = 0.87.$$

**Пример 1.32.** Определить объём катализатора, загруженного в реактор идеального вытеснения, и время контакта при нормальных условиях для процесса окисления этилена в оксид, если производительность реактора по этилену (кг/ч), константа скорости расщедования (с<sup>-1</sup>) и степень превращения этилена (доля) составили 4000, 0.17 и 0.4. Принять следующий состав парогазовой смеси на входе в аппарат, об. %: этилен — 5, углекислый газ — 9, кислород — 7, азот — 79.

**Решение.** Для увеличения селективности и выхода оксида этилена процесс проводят в двух последовательных реакторах с абсорбцией оксида этилена после первого реактора. Общая степень превращения этилена составляет около 90 %, а в первом реакторе — 30 – 40 %.

Схема протекания процесса совпадает с последней схемой, приведённой в табл. 1.23, причём кинетическое уравнение расщедования этилена без грубых ошибок можно упростить до уравнения первого порядка:  $r = (k_1 + k_2)c_A$ .

Можно принять, что объёмная скорость паровоздушной смеси во время реакции не изменяется, поскольку концентрация этилена в смеси небольшая.

Объём катализатора определим по уравнению (1.103) с учётом кинетики процесса:

$$V_{\text{кат}} = F_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A} = \frac{F_{A,0} [-\ln(1 - x_A)]}{k c_{A,0}} = \frac{W_0 [-\ln(1 - x_A)]}{k},$$

где  $k = k_1 + k_2$ ,  $W_0 = F_{A,0}/c_{A,0}$ .

Рассчитаем объёмную скорость паровоздушной смеси при нормальных условиях (м<sup>3</sup>/с), объём катализатора (м<sup>3</sup>) и время контакта (с):

$$W_0 = \frac{G \cdot 22.4 \cdot 100}{3600 \cdot \sum c_i M_i} = \frac{4000 \cdot 22.4 \cdot 100}{3600 \cdot (5 \cdot 28 + 7 \cdot 32 + 9 \cdot 44 + 79 \cdot 28)} = 0.837,$$

$$V_{\text{кат}} = \frac{0.837 \cdot (-\ln 0.6)}{0.17} = 2.514,$$

$$\tau = \frac{V_{\text{кат}}}{W_0} = \frac{2.514}{0.837} = 3.0.$$

## 2. ТЕПЛОВЫЕ РАСЧЕТЫ

### 2.1. Тепловой баланс

Тепловой баланс любого аппарата может быть представлен в виде уравнения, основанного на законе сохранения энергии и связывающего приход и расход теплоты:

$$\sum q_{\text{пр}} - \sum q_{\text{расх}} = 0, \quad \sum q_{\text{пр}} = \sum q_{\text{расх}}, \quad (2.1)$$

где  $\sum q_{\text{пр}}$ ,  $\sum q_{\text{расх}}$  — приход и расход теплоты в аппарате.

Тепловой баланс периодического аппарата рассчитывают на время отдельной операции (Дж, кДж), а для аппаратов непрерывного действия — на единицу времени (Вт, кВт).

Для составления теплового баланса нужны следующие данные:

- материальный баланс аппарата;
- тепловые эффекты химических реакций;
- энтальпии фазовых переходов (плавления, испарения, конденсации, растворения и др.);
- потери теплоты в окружающую среду;
- тепловая нагрузка (теплота, подводимая в аппарат через поверхность теплообмена или отводимая из него).

При расчёте теплообменной аппаратуры, как правило, определяют тепловую нагрузку. Если аппарат подобран, то иногда решают обратную задачу — определение температуры смеси на входе или выходе из адиабатического реактора, времени разогрева или охлаждения периодического реактора и др.

Для расчёта теплового баланса используют следующее уравнение, Дж (кДж) или Вт (кВт):

$$\sum q_i - \sum q_j \pm q_p \pm q_n - q_n = 0, \quad (2.2)$$

где  $\sum q_i$ ,  $\sum q_j$  — сумма теплосодержаний исходных и конечных веществ;  $q_p$  — теплота химического процесса (знаки + и – соответственно для экзо- и эндотермических процессов);  $q_n$  — тепловая нагрузка аппарата (знаки + и – соответствуют подводу и отводу теплоты);  $q_n$  — потери теплоты в окружающую среду.

Теплосодержание вещества, поступающего в аппарат или выходящего из него, рассчитывают по формуле

$$q_{i(j)} = G_{i(j)} [C_T(t_{\text{пл}} - t_0) + q_{\text{пл}} + C_{\text{ж}}(t_{\text{к}} - t_{\text{пл}}) + q_{\text{и}} + C_{\text{г}}(t - t_{\text{к}})], \quad (2.3)$$

где  $G_{i(j)}$  — масса или расход вещества, кг (кмоль) или кг/ч (кмоль/ч);  $C_T$ ,  $C_{\text{ж}}$ ,  $C_{\text{г}}$  — средние теплоёмкости вещества в твёрдом, жидком и газообразном состояниях в соответствующем температурном интервале, кДж/(кг·К) или кДж/(кмоль·К);  $q_{\text{пл}}$ ,  $q_{\text{и}}$  — теплоты плавления и испарения вещества, кДж/кг или кДж/кмоль;  $t_{\text{пл}}$ ,  $t_{\text{к}}$  — температуры плавления и кипения вещества, °С или К;  $t_0$ ,  $t$  — условная точка отсчёта температуры для всех веществ и температура вещества, °С (К).

За условную точку отсчёта температуры обычно принимают 0 °С. Если температура какого-либо вещества или потока ниже 0 °С, то  $t_0$  берут на 10–30 °С ниже  $t$ . Слагаемые в уравнении (2.3) не должны быть отрицательными. Это значит, что при некоторых значениях  $t_0$ ,  $t_{\text{пл}}$ ,  $t_{\text{к}}$ ,  $t$  можно исключить несколько слагаемых:

- если  $t > t_k > t_0 > t_{пл}$ , то следует исключить два первых слагаемых, при этом вместо температуры  $t_{пл}$  берут  $t_0$ ;
- если  $t > t_0 > t_k$ , то исключают четыре первых слагаемых, при этом вместо температуры  $t_k$  берут  $t_0$ ;
- если  $t_k > t > t_{пл} > t_0$ , то — два последних слагаемых, при этом вместо температуры  $t_k$  берут  $t$ ;
- если  $t_{пл} > t > t_0$ , то — четыре последних слагаемых, при этом вместо температуры  $t_{пл}$  берут  $t$ ;
- если  $t_k > t > t_0 > t_{пл}$ , то — два первых и два последних слагаемых, при этом вместо температур  $t_k$  и  $t_{пл}$  берут  $t$  и  $t_0$ .

Для некоторых веществ известны средние теплоёмкости в интервале 298- $T$  [3]. При отсутствии таких данных среднюю теплоёмкость вещества в соответствующем состоянии рассчитывают по формуле

$$C_{cp} = \frac{C_1 + C_2}{2},$$

где  $C_1, C_2$  — теплоёмкости вещества при температурах  $t_1$  и  $t_2$ .

Если известна зависимость теплоёмкости от температуры, то среднюю теплоёмкость вещества в газообразном состоянии можно определить по уравнению [10]

$$C_{p,cp}^o = a + b \frac{T_1 + T_2}{2} + c \frac{T_1^2 + T_1 T_2 + T_2^2}{3} - c' \frac{1}{T_1 T_2}. \quad (2.4)$$

Если данные по теплоёмкостям отсутствуют, то их вычисляют для веществ:

- в твёрдом или жидком состояниях по молярным теплоёмкостям элементов (Приложение 4);
- в газообразном состоянии по методам Бенсона или структурных групп.

Теплоту химического процесса определяют по уравнению

$$q_p = \sum_{i=1}^n G_i q_{p,i}$$

с учётом тепловых эффектов реакций (разд. 2.2), при этом надо учитывать, что  $q_{p,i} = -\Delta H_i^{kr}$  ( $q_{p,i} = -\Delta H_i^M$ ).

Потери теплоты в окружающую среду можно рассчитать по уравнению теплопередачи, они пропорциональны коэффициенту теплопередачи через стенку аппарата и разности температур реакционной зоны и окружающей среды. Поскольку при расчётах тепловых балансов неизвестны конструктивные размеры аппаратов, то часто потери теплоты принимают как некий процент (2-10 %) от теплосодержания выходящих материальных потоков, причём с увеличением производительности аппарата относительные потери теплоты уменьшаются.

## 2.2. Расчёт тепловых эффектов

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции, когда единственной работой является работа расширения [10]. При этом температуры исходных веществ и продуктов должны быть одинаковыми.

Тепловой эффект реакции в стандартных условиях рассчитывают по следующим уравнениям, кДж:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum (\nu_i \Delta H_{\text{об},298}^{\circ})_{\text{прод}} - \sum (\nu_i \Delta H_{\text{об},298}^{\circ})_{\text{исх}}, \quad (2.5)$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum (\nu_i \Delta H_{\text{ст},298}^{\circ})_{\text{исх}} - \sum (\nu_i \Delta H_{\text{ст},298}^{\circ})_{\text{прод}}, \quad (2.6)$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum \varepsilon_{i,\text{прод}} - \sum \varepsilon_{i,\text{исх}}. \quad (2.7)$$

При этом тепловой эффект реакции в соответствии с общими правилами знаков для переданной теплоты будет положительным для эндотермической реакции и отрицательным — для экзотермической реакции.

При расчёте теплового баланса реактора следует определить количество теплоты, выделившегося или поглощенного в результате химической реакции, поэтому тепловой эффект реакции надо отнести к молю или килограмму продукта по формулам

$$\Delta H_{298}^{\text{М}} = \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{\nu_i} \quad \Delta H_{298}^{\text{кг}} = \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{M_i}. \quad (2.8)$$

где  $\Delta H_{298}^{\text{М}}$ ,  $\Delta H_{298}^{\text{кг}}$  — стандартный тепловой эффект реакции, отнесённый к молю (кДж/моль) или килограмму продукта (кДж/кг).

**Пример 2.1.** Вычислить тепловые эффекты газофазной реакции гидрирования бензола в циклогексан при температурах 298 и 620 К.

**Решение.** Циклогексан образуется по реакции



Стандартные термодинамические функции веществ в состоянии идеального газа приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Стандартные термодинамические функции веществ**

Вещество	$\Delta H_{\text{об},298}^{\circ}$ , кДж/моль	Коэффициенты уравнения			
		$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
Бензол	82930	-21.09	400.12	-169.87	-
Циклогексан	-123140	-51.71	598.77	-230.00	-
Водород	0	27.28	3.26	-	0.50

Определим  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta c'$  и энтальпии реакции при двух температурах по уравнениям (2.5) и (1.7), Дж:

$$\Delta a = -51.71 - (-21.09 + 3 \cdot 27.28) = -112.46.$$

$$\Delta b = [598.77 - (400.12 + 3 \cdot 3.26)] \cdot 10^{-3} = 0.18887.$$

$$\Delta c = (-230.00 + 169.87) \cdot 10^{-6} = -6.013 \cdot 10^{-5}.$$

$$\Delta c' = 0 - 0.50 \cdot 10^5 = -5 \cdot 10^4.$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -123140 - (82930 + 3 \cdot 0) = -206070.$$

$$\Delta H_{620}^{\circ} = -206070 - 112.46 \cdot (620 - 298) + 0.18887 \cdot \frac{620^2 - 298^2}{2} -$$

$$- 6.013 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{620^3 - 298^3}{3} + 5 \cdot 10^4 \left( \frac{1}{620} - \frac{1}{298} \right) = -218701;$$

Тепловые эффекты, отнесённые к единице массы циклогексана, рассчитаем по уравнению (2.8), кДж/моль или кДж/кг:

$$\Delta H_{298}^M = \frac{-206070}{1 \cdot 1000} = -206.07,$$

$$\Delta H_{298}^{кг} = \frac{-206.07 \cdot 1000}{84.16} = -2448.55,$$

$$\Delta H_{620}^M = \frac{-218701}{1 \cdot 1000} = -218.701,$$

$$\Delta H_{620}^{кг} = \frac{-218.701 \cdot 1000}{84.16} = -2598.6,$$

где 84.16 — молярная масса циклогексана.

**Пример 2.2.** Определить стандартный тепловой эффект жидкофазной реакции окисления бутана в уксусную кислоту.

**Решение.** Процесс окисления бутана в уксусную кислоту описывается следующим термохимическим уравнением:



В справочнике [3] находим энтальпии образования, кДж/моль, уксусной кислоты и воды в жидком состоянии (соответственно -484.09 и -285.83), а кислорода и бутана в газообразном состоянии (соответственно 0 и -126.15), так как термодинамические функции жидкого бутана отсутствуют. Энтальпию образования бутана в жидком состоянии можно определить по формуле

$$\Delta H_{об,298}^{ж} = \Delta H_{об,298}^г - \Delta H_{и}, \quad (2.9)$$

где  $\Delta H_{и}$  — энтальпия испарения бутана при температуре кипения.

В свою очередь, энтальпию испарения бутана можно вычислить по приближённым уравнениям (Приложение 4), Дж/моль:

$$\Delta H_{и} = 89.12T_k = 89.12 \cdot 272.6 = 24294.1,$$

$$\Delta H_{и} = (36.61 + 19.14 \cdot \lg T_k)T_k = (36.61 + 19.14 \cdot \lg 272.6) \cdot 272.6 = 22700.3.$$

Второй вариант — принять энтальпию испарения бутана равной энтальпии ближайшего гомолога бутана. Так, энтальпии испарения пентана и изопентана (кДж/моль), рассчитанные по преобразованному уравнению 2.9 с использованием справочных данных, соответственно составили 26.89 и 24.81.

Определим среднее значение энтальпии испарения, энтальпию образования бутана в жидком состоянии (кДж/моль) и стандартный тепловой эффект жидкофазной реакции (кДж):

$$\Delta H_{\text{и}} = \frac{24.294 + 22.70 + 26.89 + 24.81}{4} = 24.67,$$

$$\Delta H_{\text{о6},298}^{\text{жк}} = -126.15 - 24.67 = -150.82,$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2 \cdot (-484.09) - 285.83 - (-150.82 + 2.5 \cdot 0) = -1103.19,$$

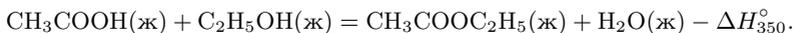
тогда

$$\Delta H_{298}^{\text{м}} = \frac{-1103.19}{2} = -551.6,$$

$$\Delta H_{298}^{\text{кг}} = \frac{-551.6 \cdot 1000}{60.05} = -9185.7.$$

**Пример 2.3.** Найти тепловой эффект жидкофазной реакции образования этилацетата при 350 К.

**Решение.** Реакция образования этилацетата описывается термохимическим уравнением



Энтальпии образования уксусной кислоты, этилового спирта, этилацетата и воды в жидком состоянии (Дж/моль) и их теплоёмкости при 298 К (Дж/(моль·К)) соответственно равны -484090, -276980, -479030, -285830, 123.43, 111.96, 169.87, 75.30.

Рассчитаем тепловые эффекты реакции при 298 и 350 К:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -479030 - 285830 - (-484090 - 276980) = -3790,$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{350}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta C_{p,298}^{\circ}(350 - 298) = \\ &= -3790 + (169.87 + 75.30 - 123.43 - 111.96) \cdot 52 = -3281.4. \end{aligned}$$

Тепловые эффекты при 350 К, кДж/моль и кДж/кг, отнесённые к единице массы этилацетата, составят:

$$\Delta H_{350}^{\text{м}} = \frac{-3281.4}{1 \cdot 1000} = -3.28,$$

$$\Delta H_{350}^{\text{кг}} = \frac{-3.28 \cdot 1000}{88.1} = -37.24,$$

где 88.1 — молярная масса этилацетата.

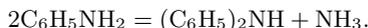
**Пример 2.4.** Рассчитать тепловой эффект жидкофазной реакции конденсации анилина в дифениламин при 600 К различными способами.

## Стандартные термодинамические функции веществ

Термодинамические функции	Вещество в агрегатном состоянии			
	анилин (г)	анилин (ж)	ДФА (ж)	аммиак (ж)
$\Delta H_{об,298}^{\circ}$ , кДж/моль	86.86	31.09	–	–69.87
$\Delta C_{p,298}^{\circ}$ , Дж/(моль · К)	108.40	190.79	328.95	80.75

**Примечание.** Сведения по термодинамическим функциям дифениламина в справочной литературе отсутствуют, кроме опытного значения теплоёмкости в жидком состоянии.

**Решение.** Конденсация анилина в дифениламин протекает по реакции



Стандартные термодинамические функции веществ взяты из справочника [3] и приведены в табл. 2.2.

Методика расчёта энтальпии образования дифениламина в жидком состоянии сводится к следующему:

- определить энтальпию образования дифениламина в состоянии идеального газа;
- рассчитать энтальпию испарения дифениламина по приближённым уравнениям;
- вычислить энтальпию образования дифениламина в жидком состоянии.

Существуют несколько способов расчёта энтальпии образования дифениламина в состоянии идеального газа, включающих методы Бенсона и структурных групп.

Согласно методу Бенсона, молекула дифениламина состоит из 10 групп  $C_b-(H)$  и группы  $N-(C_b)_2(H)$ . При расчёте необходимо учесть одну поправку на разветвлённость алкильных групп [1]. Тогда энтальпия образования дифениламина составит, кДж/моль:

$$\Delta H_{об,298}^{\circ} = 10 \cdot 13.81 + 68.20 + 3.35 = 209.65.$$

По другому варианту можно определить энтальпию образования фенильной группы как разность энтальпий образования анилина и группы  $N-(C)(H)_2$ , а потом рассчитать энтальпию образования дифениламина, состоящего из двух фенильных групп и группы  $N-(C_b)_2(H)$ , с учётом поправки на разветвлённость:

$$\Delta H_{об(Аг),298}^{\circ} = 86.86 - 20.08 = 66.78,$$

$$\Delta H_{об(ДФА),298}^{\circ} = 2 \cdot 66.78 + 64.43 + 3.35 = 201.32.$$

По методу структурных групп сначала определим поправку на фенильную группу при условном переходе от метиламина к анилину, а затем используем эту

поправку для определения энтальпии образования дифениламина путем замены метильных групп в диметилаmine фенильными группами [3]:

$$\Delta H_{\text{об(Ar)},298}^{\circ} = 86.86 - (-23.01) = 109.87,$$

$$\Delta H_{\text{об(ДФА)},298}^{\circ} = 2 \cdot 109.87 - 18.83 = 200.91.$$

Определим среднее из трёх значений  $\Delta H_{\text{об(ДФА)},298}^{\circ}$ :

$$\frac{209.65 + 201.32 + 200.91}{3} = 203.96.$$

Найдём энтальпию испарения дифениламина (Дж/моль) при 575 К по аналогии с примером 2.2:

$$\Delta H_{\text{и}} = 89.12T_{\text{к}} = 89.12 \cdot 575 = 51244,$$

$$\Delta H_{\text{и}} = (36.61 + 19.14 \cdot \lg T_{\text{к}})T_{\text{к}} = (36.61 + 19.14 \cdot \lg 575) \cdot 575 = 51536.$$

Рассчитаем среднее значение энтальпии испарения дифениламина, кДж/моль, энтальпию его образования в жидком состоянии и тепловой эффект жидкофазной реакции при 298 К:

$$\Delta H_{\text{и}} = \frac{51244 + 51536}{2 \cdot 1000} = 51.39,$$

$$\Delta H_{\text{об},298}^{\text{жк}} = 203.96 - 51.39 = 152.57,$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 152.57 - 69.87 - 2 \cdot 31.09 = 20.52.$$

Расчёт тепловых эффектов по энтальпиям сгорания веществ и энергиям разрыва связи слабо учитывает особенности строения органических соединений, поэтому этот метод менее точен и ограничен в применении.

Для расчёта теплового эффекта жидкофазной реакции необходимы энтальпии сгорания веществ в жидком состоянии. Их можно определить по формуле (Приложение 3) и по уравнению

$$\Delta H_{\text{сг}}^{\text{жк}} = \Delta H_{\text{сг}}^{\Gamma} + \Delta H_{\text{и}}.$$

В свою очередь, энтальпию сгорания вещества в парообразном состоянии вычисляют по формуле (Приложение 4).

Определим энтальпии сгорания веществ в жидком состоянии двумя способами и найдём средние значения:

$$\Delta H_{\text{сг(ан)}}^{\text{жк}} = -109.15 \cdot (4 \cdot 6 + 7 - 0) + (-27.24) = -3410.89,$$

$$\Delta H_{\text{сг(ан)}}^{\Gamma} = -(204.2 \cdot 15.5 + 44.4 \cdot 3.5 + 100.4) = -3420.90,$$

$$\Delta H_{\text{сг(ан)}}^{\text{жк}} = -3420.90 + 55.77 = -3365.13,$$

$$\Delta H_{\text{сг(ан),ср}}^{\text{жк}} = \frac{-3410.89 - 3365.13}{2} = -3388.01,$$

где 55.77 — энтальпия испарения анилина [3];

$$\Delta H_{\text{сг(ДФА)}}^{\text{жк}} = -109.15 \cdot (4 \cdot 12 + 11 - 0) + (-54.47) = -6494.32,$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{cr(ДФА)}}^{\text{r}} &= -(204.2 \cdot 29.5 + 44.4 \cdot 5.5 + 2 \cdot 100.4) = -6468.90, \\ \Delta H_{\text{cr(ДФА)}}^{\text{жк}} &= -6494.32 + 51.39 = -6417.51, \\ \Delta H_{\text{cr(ДФА),\text{cp}}}^{\text{жк}} &= \frac{-6494.32 - 6417.51}{2} = -6455.92, \\ \Delta H_{\text{cr(ам)}}^{\text{жк}} &= -109.15 \cdot 3 = -327.45, \\ \Delta H_{\text{cr(ам)}}^{\text{r}} &= -(204.2 \cdot 1.5 + 44.4 \cdot 1.5 + 0) = -372.90, \\ \Delta H_{\text{cr(ам)}}^{\text{жк}} &= -372.90 + 23.93 = -348.97, \\ \Delta H_{\text{cr(ам),\text{cp}}}^{\text{жк}} &= \frac{-327.45 - 348.97}{2} = -338.21, \end{aligned}$$

где 23.93 — энтальпия испарения аммиака [3].

Тогда стандартный тепловой эффект реакции, рассчитанный по энтальпиям сгорания, составит, кДж:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2 \cdot (-3388.01) - (-6455.92) - 338.21 = 18.11.$$

Если допустить, что энергии разрыва связи между углеродом фенильной группы и азотом в анилине и дифенилаmine одинаковые (нет соответствующих данных в таблице П.14 Приложения 3), то тепловой эффект реакции равен, кДж:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2\varepsilon_{\text{Ar-NH}} + \varepsilon_{\text{H-NH}_2} - (2\varepsilon_{\text{Ar-NH}_2} + \varepsilon_{\text{H-NH}}) = 438.1 - 383.7 = 54.4.$$

Последнее значение почти в 3 раза отличается от двух предыдущих, поэтому не следует учитывать его при определении средней величины теплового эффекта.

Определим тепловые эффекты реакции при 298 и 600 К, кДж/моль:

$$\Delta H_{298,\text{cp}}^{\circ} = \frac{20.52 + 18.11}{2},$$

$$\Delta H_{600}^{\circ} = 19,32 + \frac{(328.95 + 80.75 - 2 \cdot 190.79) \cdot (600 - 298)}{1000} = 27.81.$$

Тепловые эффекты при 600 К, отнесённые к единице массы дифениламина, составят, кДж/моль и кДж/кг:

$$\Delta H_{600}^{\text{м}} = \frac{27.81}{1} = 27.81, \quad \Delta H_{600}^{\text{кг}} = \frac{27.81 \cdot 1000}{169.33} = 164.33,$$

где 169.23 — молярная масса дифениламина.

## 2.3. Периодический реактор

Периодический реактор работает циклично. Цикл состоит из следующих операций:

- загрузки сырья в реактор;
- нагрева реактора до заданной температуры;
- выдержки реактора;
- охлаждения реактора до температуры, предусмотренной регламентом;
- выгрузки продукта из реактора;
- подготовки реактора к следующему циклу.

Технологический регламент устанавливает ориентировочное время для каждой операции, которое принимают при расчётах. Проверку или расчёт поверхности теплообмена, обеспечивающей проведение процесса в заданном режиме, следует проводить на наиболее напряжённом по теплопередаче участке цикла. Если принять средние значения коэффициентов теплопередачи при нагреве и охлаждении одинаковыми [8], то расчётная поверхность теплообмена на этих участках в основном зависит от интервала температур и времени данной операции. При проведении процесса с кинетическим порядком больше нуля расчёт поверхности теплообмена в режиме выдержки следует проводить в начале выдержки, когда скорость реакции максимальна.

В табл. 2.3 приведены зависимости степени превращения в периодическом реакторе от относительного времени реакции при протекании реакций первого и второго порядков.

Таблица 2.3

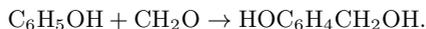
**Зависимость степени превращения от относительного времени реакции при протекании в РПД простой реакции**

Параметры	Максимальная степень превращения									
	0.99					0.95				
$\tau_i/\tau^*$	0.02	0.05	0.10	0.20	0.30	0.02	0.05	0.10	0.20	0.30
	Реакция первого порядка									
$x_A$	0.09	0.20	0.37	0.60	0.75	0.06	0.14	0.24	0.45	0.59
	Реакция второго порядка									
$x_A$	0.66	0.83	0.91	0.95	0.97	0.28	0.49	0.66	0.79	0.85

\*  $\tau_i/\tau$  — доля времени проведения процесса.

**Пример 2.5.** Провести тепловой расчёт периодического реактора ( $V = 10 \text{ м}^3$ ,  $F=16 \text{ м}^2$ ,  $m = 6000 \text{ кг}$ ) для получения фенолоспиртов, если известно, что коэффициент заполнения объёма равен 0.7, нагрев реактора можно проводить паром 0.3 МПа или водой с начальной температурой 90 °С в течение 1 ч, тепловой эффект экзотермической реакции в расчёте на фенол (кДж/кг), средние теплоёмкости стали и реакционной смеси (кДж/(кг·К)) в интервале температур 30 – 100 °С и плотность смеси (кг/м<sup>3</sup>) соответственно составляют 670, 0.5, 2.94 и 1000.

**Решение.** Конденсация фенолоспиртов в щелочной среде представляет собой последовательный процесс образования моно-, ди- и триметилфенола. При небольшой степени превращения фенола протекает в основном реакция образования *o*- и *n*-метилфенола:



Данная реакция описывается уравнением второго порядка (фенол — ф, формалин — фор)

$$r = kc_{\text{ф}}c_{\text{фор}}.$$

В реактор загружают безметанольный формалин, фенол и катализатор. Исходная смесь имеет следующий состав, мас. %: фенол — 31.5, формальдегид — 25.3, метанол и катализатор — 0.5, вода — 42.7. Реактор и смесь нагревают от 30 до 60 °С, после чего нагревание до 75 °С происходит за счёт теплоты реакции, при этом часть теплоты отводится холодной водой (25 °С), подаваемой в рубашку аппарата. Максимальная степень превращения фенола за 10 ч при 75 °С выдержки достигает 99 %, после этого реактор охлаждают до 40 °С и выгружают продукт. Масса загружаемого в реактор сырья составит, кг:

$$m_c = V k \rho_c = 10 \cdot 0.7 \cdot 1000 = 7000,$$

в том числе:

фенола	7000 · 0.315 = 2205,
формалина и катализатора	7000 · 0.685 = 4795.

Рассчитаем подвод теплоты для нагрева реактора, кДж:

$$q_1 = \sum m_i C_i (t_2 - t_1) = (6000 \cdot 0.5 + 7000 \cdot 2.94)(60 - 30) = 707400.$$

Исходная смесь представляет собой водный раствор органических веществ, поэтому коэффициенты теплопередачи в этом случае должны быть больше, чем для органических жидкостей, и меньше, чем для воды. Допустим, что коэффициент теплопередачи при нагреве паром составляет 700 Вт/(м<sup>2</sup>·К), а при нагревании и охлаждении водой — 500 Вт/(м<sup>2</sup>·К).

При нагревании паром температура конденсата в рубашке остается неизменной (132 °С), поэтому среднюю разность температур можно определить по формуле

$$\Delta t_{cp} = \frac{\Delta t_6 + \Delta t_m}{2} = \frac{102 + 72}{2} = 87.$$

При нагревании исходной смеси от температуры  $t_1$  до  $t_2$  горячей водой ( $t_3 = 90$  °С) конечная температура греющей воды в периодическом реакторе будет всё время увеличиваться по мере повышения температуры нагреваемой жидкости. В конце процесса нагревания температура станет равной  $t_4$ , тогда средняя разность температур составит:

$$\Delta t_{cp} = \frac{t_2 - t_1}{\ln \frac{t_3 - t_1}{t_3 - t_2}} \cdot \frac{A - 1}{A \ln A} = \frac{60 - 30}{\ln \frac{90 - 30}{90 - 60}} \cdot \frac{3 - 1}{3 \ln 3} = 26.2,$$

где  $A = \frac{t_3 - t_2}{t_4 - t_2} = \frac{90 - 60}{70 - 60} = 3.$

Требуемая поверхность теплообмена при нагревании паром или водой будет, м<sup>2</sup>:

$$F_1 = \frac{1000q_1}{3600K_1\Delta t_{cp,1\tau}} = \frac{707400}{3.6 \cdot 700 \cdot 87} = 3.2,$$

$$F_2 = \frac{1000q_1}{3600K_2\Delta t_{cp,2\tau}} = \frac{707400}{3.6 \cdot 500 \cdot 26.2} = 15.$$

Некоторое время реактор работает как адиабатический, когда нагревание от 60 до 75 °С происходит за счёт теплоты реакции. За это время степень превращения фенола составит

$$x_{\Phi} = \frac{\sum m_i C_i (t - t_2)}{m_{\Phi} q_p} = \frac{(6000 \cdot 0.5 + 7000 \cdot 2.94)(75 - 60)}{2205 \cdot 670} = 0.24,$$

где  $x_{\Phi}$  — степень превращения фенола, доля;  $q_p$  — тепловой эффект реакции в расчёте на килограмм фенола, кДж/кг;  $t$  — температура выдержки (реакции), °С.

Проверим поверхность теплообмена в начальный период выдержки, когда степень превращения фенола изменяется на 10 %. Вся теплота реакции отводится холодной водой ( $t_n = 25$  °С,  $t_k = 45$  °С).

Для расчёта времени реакции второго порядка в РПД используем уравнение (Приложение 5)

$$k\tau = \ln \frac{1 - \frac{\nu_B - x_A}{\beta_B \nu_B}}{(1 - x_A)[c_{A,0}(\beta_B \nu_A - \nu_B)]},$$

которое при  $\nu_A = \nu_B$  принимает вид

$$k\tau = \ln \frac{\nu_B - x_A}{\beta_B(1 - x_A)[c_{A,0}(\beta_B - 1)]}.$$

После преобразования получим уравнение для расчёта времени (ч), необходимого для увеличения степени превращения от 0.24 до 0.34 при общей степени превращения, равной 0.99:

$$\tau_1 - \tau_2 = \tau \frac{\ln \left[ \frac{(\beta_B - x_2)(1 - x_1)}{(\beta_B - x_1)(1 - x_2)} \right]}{\ln \left[ \frac{\beta_B - x_{max}}{\beta_B(1 - x_{max})} \right]} = 10 \frac{\ln \left[ \frac{(2.52 - 0.34)(1 - 0.24)}{(2.52 - 0.24)(1 - 0.34)} \right]}{\ln \left[ \frac{2.52 - 0.99}{2.52(1 - 0.99)} \right]} = 0.25.$$

Поскольку температура в реакторе не изменяется, то среднюю разность температур рассчитываем по формуле

$$\Delta t_{cp} = \frac{\Delta t_6 + \Delta t_m}{2} = \frac{50 + 30}{2} = 40.$$

Определим поверхность теплообмена, используя принятый ранее коэффициент теплопередачи 500 Вт/(м<sup>2</sup>·К):

$$F = \frac{m_{\Phi}(x_2 - x_1)q_p \cdot 1000}{K \Delta t_{cp} \tau \cdot 3600} = \frac{2205 \cdot 0.1 \cdot 670 \cdot 1000}{500 \cdot 40 \cdot 0.25 \cdot 3600} = 8.2.$$

Во всех случаях расчётная поверхность теплообмена меньше действительной, следовательно, реактор обеспечит заданный режим нагревания и отвода теплоты.

## 2.4. Адиабатический реактор

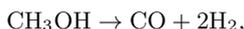
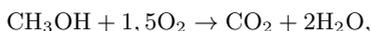
Адиабатический реактор не имеет специальной поверхности теплообмена, через которую можно подводить или отводить теплоту. Единственной связью реактора с окружающей средой являются потери теплоты через изолированную стенку аппарата.

Вся теплота химического процесса аккумулируется реакционной средой, поэтому тепловой расчёт адиабатического реактора сводится к определению температуры реакционной смеси на входе в аппарат или на выходе из него. Довольно часто рассчитывают температурный профиль по длине реактора, чтобы избежать перегрева катализатора.

Обычно известен температурный диапазон химического процесса, ниже или выше которого экономические показатели снижаются. В этом случае задачей теплового расчёта является нахождение температуры исходной смеси, позволяющей в зоне реакции достичь оптимального профиля температур.

Другая задача теплового расчёта появляется в том случае, когда продукты экзотермической реакции при высокой температуре нестабильны, тогда определяют температуру на выходе из реактора.

**Пример 2.6.** Составить тепловой баланс адиабатического реактора окислительного дегидрирования метанола в формальдегид, используя сведения о протекающих в контактном аппарате реакциях:



и данные материального баланса (табл. 2.4), и определить температуру контактных газов на выходе из реактора.

**Решение.** Термодинамические функции веществ представлены в табл. 2.5. Расход компонентов исходной смеси и контактных газов (кмоль/ч) приведён в табл. 2.6.

Уравнение теплового баланса адиабатического реактора таково:

$$q_1 + q_p = q_2 + q_n,$$

где  $q_1$ ,  $q_2$  — теплосодержание спиртовоздушной смеси и контактных газов;  $q_p$  — теплота химического процесса;  $q_n$  — потери теплоты.

Если принять, что потери составляют 5 % от теплосодержания аппарата, то:

$$q_2 = 0.95(q_1 + q_p). \quad (2.10)$$

За условную точку можно принять 100 °С, чтобы исключить фазовые переходы. Средняя теплоёмкость при изменении температуры на 30 °С отличается от

Таблица 2.4

**Материальный баланс контактного аппарата (кг/ч)**

Приход	кг/ч	Расход	кг/ч
1. Спиртоводновоздушная смесь	13002.78	1. Контактные газы	13002.78
в том числе		в том числе	
метанол	4356.39	формальдегид	3088.69
вода	1902.44	метанол	588.11
формальдегид	5.36	вода	3461.05
кислород	1584.14	азот	5150.30
азот	5150.30	углекислый газ	532.11
углекислый газ	4.15	оксид углерода (II)	82.36
		водород	92.25
		кислород	7.92
Итого	13002.78	Итого	13002.78

теплоёмкости при  $t_0$  или  $t$  незначительно, поэтому можно использовать теплоёмкости веществ при 130 °C (403 K), рассчитанные по уравнению

$C_p^\circ = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$ , кДж/(кмоль·К):

$$C_{p,m}^\circ = 15.28 + \frac{105.20 \cdot 403}{10^3} - \frac{31.04 \cdot 403^2}{10^6} = 52.634,$$

$$C_{p,v}^\circ = 30.00 + 10.71 \cdot 0.403 + \frac{0.33 \cdot 10^5}{403^2} = 34.52,$$

$$C_{p,\phi}^\circ = 18.82 + 58.38 \cdot 0.403 - 15.61 \cdot 0.403^2 = 39.81,$$

$$C_{p,O_2}^\circ = 31.46 + 3.39 \cdot 0.403 + \frac{3.77 \cdot 10^5}{403^2} = 30.50,$$

$$C_{p,N_2}^\circ = 28.88 + 4.27 \cdot 0.403 = 30.60,$$

$$C_{p,CO_2}^\circ = 44.14 + 9.04 \cdot 0.403 - \frac{8.54 \cdot 10^5}{403^2} = 42.55.$$

Тогда теплосодержание исходной смеси составит, Вт:

$$q_1 = \frac{\sum G_i C_{p,i}^\circ (t - t_0)}{3.6} = (135.967 \cdot 52.634 + 105.603 \cdot 34.52 + 0.178 \cdot 39.81 + 49.504 \cdot 30.50 + 183.874 \cdot 30.60 + 0.094 \cdot 42.54) \frac{130 - 100}{3.6} = 149578.5,$$

где  $G_i$ ,  $C_{p,i}^\circ$  измеряются соответственно в кмоль/ч и кДж/(кмоль·К).

Из данных табл. 2.6 нетрудно определить количество вступивших в реакцию веществ и образовавшихся продуктов, кмоль/ч. Тогда теплоту химического процесса при 298 K определим по эквивалентному уравнению, Вт:

$$q_p = \sum_{i=1}^n G_i q_{p,i}$$

**Стандартные термодинамические функции веществ,  
участвующих в реакции окислительного дегидрирования  
метанола**

Вещество	$\Delta H_{06,298}^\circ$ , кДж/кмоль	$M_i$ , кг/кмоль	Коэффициенты уравнения			
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
Метанол	-201000	32.04	15.28	105.20	-31.04	-
Формальдегид	-115900	30.03	18.82	58.38	-15.61	-
Вода	-241810	18.015	30.00	10.71	-	0.33
Кислород	0	32.00	31.46	3.39	-	-3.77
Азот	0	28.01	27.88	4.27	-	-
Водород	0	2.015	27.28	3.26	-	0.50
Оксид углерода (II)	-110530	28.01	28.41	4.10	-	-0.46
Углекислый газ	-393510	44.01	44.14	9.04	-	-8.54

$$q_{p,298} = \sum_{i=1}^n G_i q_{06,i,298} = (103.675 \cdot 115900 + 86.517 \cdot 241810 + 11.997 \cdot 393510 + 2.94 \cdot 110530 - 117.612 \cdot 201000) \cdot \frac{1}{3.6} = 3951831.7,$$

где  $n$  — количество реакций, протекающих в реакторе;  $G_i$  — расход  $i$ -го компонента в химическом процессе (знаки  $+$  и  $-$  соответствуют исходным реагентам и продуктам реакции), кмоль/ч;  $q_{06,i}$  — теплота образования  $i$ -го вещества, кДж/кмоль.

Теплоту химического процесса при другой температуре рассчитывают по уравнению, Вт:

$$q_{p,T} = q_{p,298} + \frac{1}{3.6} \left[ \sum G_i a_i (T - 298) + \frac{\sum G_i b_i (T^2 - 298^2)}{2} + \frac{\sum G_i c_i (T^3 - 298^3)}{3} - \sum G_i c'_i \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right].$$

Поскольку теплота химического процесса и теплоёмкости веществ зависят от температуры, то записать уравнение для расчёта температуры контактных газов не представляется возможным. В этом случае можно использовать графический способ, суть которого состоит в следующем: в интервале  $T_1 - T_2$  строят зависимости теплосодержаний  $q_2$  и  $q_2^1$  от температуры и по точке пересечения кривых определяют температуру контактных газов.

Теплосодержание  $q_2$  рассчитывают по уравнению 2.10, а теплосодержание  $q_2^1$  — по формуле, Вт:

$$q_{2,T}^1 = \frac{\sum G_i C_{p,i,ср}^\circ (T - T_0)}{3.6}.$$

Таблица 2.6

**Материальный баланс контактного аппарата (кмоль/ч)**

Приход	кмоль/ч	Расход	кмоль/ч
1. Спиртоводновоздушная смесь	475.22	1. Контактные газы	558.263
в том числе		в том числе	
метанол	135.967	формальдегид	102.853
вода	105.603	метанол	18.355
формальдегид	0.178	вода	192.120
кислород	49.504	азот	183.874
азот	183.874	углекислый газ	12.091
углекислый газ	0.094	оксид углерода (II)	2.940
		водород	45.782
		кислород	0.248

Сначала определим  $\sum G_i a_i$ ,  $\sum G_i b_i/2$ ,  $\sum G_i c_i/3$ ,  $\sum G_i c'_i$ , а затем теплоты химического процесса в интервале температур 950 – 1050 К:

$$\sum G_i a_i = (117.612 \cdot 15.28 + 49.256 \cdot 31.46) - (102.675 \cdot 18.82 + 86.517 \cdot 30.0 + 11.997 \cdot 44.14 + 2.94 \cdot 28.41 + 45.782 \cdot 27.28) = -3043.15555,$$

$$\sum G_i b_i/2 = [(117.612 \cdot 105.2 + 49.256 \cdot 3.39) - (102.675 \cdot 58.38 + 86.517 \cdot 10.71 + 11.997 \cdot 9.04 + 2.94 \cdot 4.1 + 45.782 \cdot 3.26)] \cdot \frac{1}{2 \cdot 10^3} = 2.1675,$$

$$\sum G_i c_i/3 = [117.612 \cdot (-31.04) - 102.675 \cdot (-15.61)] \cdot \frac{1}{3 \cdot 10^6} = -0.000683,$$

$$\sum G_i c'_i = 10^5 \cdot [49.256 \cdot (-3.77) - 86.517 \cdot 0.33 - 11.997 \cdot (-8.54) - 2.94 \cdot (-0.46) - 45.782 \cdot 0.5] = -1.333 \cdot 10^7,$$

$$q_{p,950} = 3951831.7 + [-3043.155(950 - 298) + 2.675(950^2 - 298^2) - 0.000683(950^3 - 298^3) + 1.333 \cdot 10^7 \left(\frac{1}{950} - \frac{1}{298}\right)] \cdot \frac{1}{3.6} = 3839133.7,$$

$$q_{p,1000} = 3842061.6. \quad q_{p,1050} = 3845877.5.$$

Теплота химического процесса в интервале 950 – 1050 К практически остаётся постоянной, следовательно, теплосодержание  $q_2$  тоже постоянно:

$$q_{p,cp} = \frac{3839133.7 + 3842061.6 + 3845877.5}{3} = 3842357.6,$$

$$q_2 = 0.95(q_1 + q_{p, \text{ср}}) = 0.95(149578.5 + 3842357.6) = 3792340.$$

Приняв  $T_1 = T_0 = 373$  К, определим средние теплоёмкости компонентов контактных газов в интервале 950 – 1050 К по уравнению 2.4:

$$C_{p, \text{M}, 950}^{\circ} = 15.28 + \frac{105.20(373 + 950)}{2 \cdot 10^3} - \frac{31.04(373^3 + 393 \cdot 950 + 950^2)}{3 \cdot 10^6} = 70.426,$$

$$C_{p, \text{M}, 1000}^{\circ} = 71.855, \quad C_{p, \text{M}, 1050}^{\circ} = 73.231,$$

$$C_{p, \text{B}, 950}^{\circ} = 30.00 + \frac{10.71 \cdot 1.323}{2} - \frac{0.33 \cdot 10^5}{373 \cdot 950} = 36.992,$$

$$C_{p, \text{B}, 1000}^{\circ} = 37.264, \quad C_{p, \text{B}, 1050}^{\circ} = 37.736,$$

$$C_{p, \text{Ф}, 950}^{\circ} = 18.82 + \frac{58.38 \cdot 1.323}{2} - \frac{15.61 \cdot 1.396}{3} = 50.175,$$

$$C_{p, \text{Ф}, 1000}^{\circ} = 51.030, \quad C_{p, \text{Ф}, 1050}^{\circ} = 51.892,$$

$$C_{p, \text{O}_2, 950}^{\circ} = 31.46 + \frac{3.39 \cdot 1.323}{2} + \frac{3.77}{3.544} = 34.766,$$

$$C_{p, \text{O}_2, 1000}^{\circ} = 34.798, \quad C_{p, \text{O}_2, 1050}^{\circ} = 34.834,$$

$$C_{p, \text{N}_2, 950}^{\circ} = 28.88 + \frac{4.27 \cdot 1.323}{2} = 31.705,$$

$$C_{p, \text{N}_2, 1000}^{\circ} = 31.811, \quad C_{p, \text{N}_2, 1050}^{\circ} = 31.918,$$

$$C_{p, \text{CO}_2, 950}^{\circ} = 44.14 + \frac{9.04 \cdot 1.323}{2} + \frac{8.54}{3.544} = 52.530,$$

$$C_{p, \text{CO}_2, 1000}^{\circ} = 52.636, \quad C_{p, \text{CO}_2, 1050}^{\circ} = 52.752,$$

$$C_{p, \text{CO}, 950}^{\circ} = 28.41 + \frac{4.10 \cdot 1.323}{2} + \frac{0.46}{3.544} = 31.252,$$

$$C_{p, \text{CO}, 1000}^{\circ} = 31.348, \quad C_{p, \text{CO}, 1050}^{\circ} = 31.445,$$

$$C_{p, \text{H}_2, 950}^{\circ} = 27.28 + \frac{3.26 \cdot 1.323}{2} + \frac{0.50}{3.544} = 29.295,$$

$$C_{p, \text{H}_2, 1000}^{\circ} = 29.384, \quad C_{p, \text{H}_2, 1050}^{\circ} = 29.472.$$

Вычислим теплосодержание контактных газов в интервале температур 950 – 1050 К, Вт:

$$\begin{aligned} q_{2, 950}^1 &= (102.853 \cdot 50.175 + 18.355 \cdot 70.426 + 192.12 \cdot 36.992 + \\ &+ 183.874 \cdot 31.705 + 12.091 \cdot 52.53 + 2.94 \cdot 31.252 + \\ &+ 45.782 \cdot 29.295 + 0.248 \cdot 34.766)(950 - 373) \cdot \frac{1}{3.6} = 3440646.7, \end{aligned}$$

$$q_{2, 1000}^1 = 3772160.1, \quad q_{2, 1050}^1 = 4116222.5.$$

На графике точка пересечения кривых  $q_2$  и  $q_2^1$  соответствует температуре 1003 К или 730 °С. Для проверки расчёта определим  $q_p$ ,  $q_2$ ,  $C_{p, i}^{\circ}$  и  $q_2^1$  при 1003 К:

$$\begin{aligned} q_{p, 1003} &= 3951831.7 + [-3043.155(1003 - 298) + 2.675(10032 - 2982) - \\ &- 0.000683(10033 - 2983) + 1.333 \cdot 107 \cdot (\frac{1}{1003} - \frac{1}{298})] \cdot \frac{1}{3.6} = 3842267, \end{aligned}$$

$$q_{2,1003} = 0.95(q_1 + q_{p,1003}) = 0.95(149578.5 + 3842267) = 3792253,$$

$$C_{p,M,1003}^{\circ} = 15.28 + \frac{105.20 \cdot 1.376}{2} - \frac{0.33 \cdot 1.519}{3} = 71.941,$$

$$C_{p,B,1003}^{\circ} = 30.00 + \frac{10.71 \cdot 1.376}{2} - \frac{31.04 \cdot 1.519}{3} = 37.280,$$

$$C_{p,\Phi,1003}^{\circ} = 18.82 + \frac{58.38 \cdot 1.376}{2} - \frac{15.61 \cdot 1.519}{3} = 51.082,$$

$$C_{p,O_2,1003}^{\circ} = 31.46 + \frac{3.39 \cdot 1.376}{2} - \frac{3.77}{3.741} = 34.800,$$

$$C_{p,N_2,1003}^{\circ} = 28.88 + \frac{4.27 \cdot 1.376}{2} = 31.818,$$

$$C_{p,CO_2,1003}^{\circ} = 44.14 + \frac{9.04 \cdot 1.376}{2} - \frac{8.54}{3.741} = 52.642,$$

$$C_{p,CO,1003}^{\circ} = 28.41 + \frac{4.10 \cdot 1.376}{2} - \frac{0.46}{3.741} = 31.354,$$

$$C_{p,H_2,1003}^{\circ} = 27.28 + \frac{3.26 \cdot 1.376}{2} - \frac{0.50}{3.741} = 29.389,$$

$$\begin{aligned} q_{2,1003}^1 &= (102.853 \cdot 51.082 + 18.355 \cdot 71.941 + 192.12 \cdot 37.280 + \\ &+ 183.874 \cdot 31.818 + 12.091 \cdot 52.642 + 2.94 \cdot 31.354 + \\ &+ 45.782 \cdot 29.389 + 0.248 \cdot 34.800)(1003 - 373) \cdot \frac{1}{3.6} = 3791439, \end{aligned}$$

При этой температуре расчётные значения теплосодержаний  $q_2$  и  $q_1$  отличаются на 0.02%, тогда можно принять температуру контактных газов на выходе из адиабатического реактора равной 730 °С.

## 2.5. Горизонтальный реактор алкилирования

Горизонтальный реактор каскадного типа предназначен для алкилирования изобутана 1-бутеном или бутан-бутиленовой фракцией в присутствии серной кислоты.

Применение избытка изопарафина подавляет все побочные реакции и положительно влияет на выход алкилата и содержание в нём целевой фракции, поэтому оптимальным считается избыток изопарафина от 5 до 10, соответствующий мольному отношению (изопарафин : олефин) в исходной смеси [9, 11].

При алкилировании изобутана бутан-бутиленовой фракцией при 5 °С (278 К) считают, что пропилен, пропан, бутан и пентан в реакции алкилирования не принимают участия. Теплота химического процесса отводится за счёт испарения компонентов реакционной смеси.

**Пример 2.7.** Составить тепловой баланс горизонтального реактора алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракции мощностью 15000 кг/ч по сырью и определить расход паровой фазы.

Таблица 2.7

## Характеристики компонентов исходной смеси

Компонент	Расход		$M_i$ кг/кмоль	$p_i$ кПа	$\Delta H_{и,}$ кДж/моль	$\Delta H_{об,}^{\circ}$ (г) кДж/моль
	кг/ч	кмоль/ч				
Пропен	90	2.1388	42.08	658	15.60	-
Пропан	240	5.4422	44.10	540	16.20	-
1-Бутен	4195	74.7639	56.11	145	21.25	-0.13
Бутан	4765	81.9855	58.12	122	22.00	-
Изобутан	39120	673.0902	58.12	180	20.40	-134.52
Пентан	195	2.7027	72.15	30.2	27.40	-
Изооктан	0	0	114.23	0.55	42.30	-231.30*

\* Энтальпия образования изооктана рассчитана по методу структурных групп исходя из газообразного 2-метилбутана.

**Решение.** При взаимодействии 1-бутена с изобутаном в жидкой фазе получается смесь 2,2,4-, 2,3,4- и 2,3,3-триметилпентанов. Будем считать, что тепловые эффекты этих реакций одинаковые. Некоторые данные [3, 11], необходимые для расчёта, приведены в табл. 2.7.

Определим энтальпии образования веществ в жидком состоянии и стандартный тепловой эффект реакции, кДж/моль:

$$\Delta H_{об, изо-C_4H_{10}}^{жк} = -134.52 - 20.40 = -154.92,$$

$$\Delta H_{об, n-C_4H_8}^{жк} = -0.13 - 21.25 = -21.38,$$

$$\Delta H_{об, изо-C_8H_{18}}^{жк} = -231.30 - 42.30 = -273.60,$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -273.60 - (-154.92 - 21.38) = -97.30.$$

При значительном избытке изобутана будем считать, что 1-бутен полностью вступает в реакцию алкилирования, при этом образуется 74.7639 кмоль/ч изооктана.

Теплота химического процесса составит, кДж/ч:

$$q_p = -G\Delta H_{298}^{\circ} = -74.7639 \cdot (-97.30) \cdot 1000 = 7274527.5.$$

Процесс испарения надо рассматривать в динамике, поскольку испарение веществ происходит по мере выделения теплоты химического процесса. При допущении, что испаренные вещества после конденсации возвращаются в реактор, за исключением пропилена и пропана, которые выводятся в депропанизаторе из системы, рассмотрим порядок поэтапного расчёта:

- для исходной жидкой фазы определяют мольные доли компонентов по формуле

$$x_i = \frac{G_{i, жф}}{\sum G_{i, жф}},$$

где  $G_{i, жф}$  — расход  $i$ -го компонента в жидкой фазе, кмоль/ч;

– рассчитывают давление в реакторе по уравнению

$$p = \sum p_i x_i,$$

где  $p_i$  — давление насыщенного пара  $i$ -го компонента при 278 К, кПа;

– определяют мольные доли компонентов смеси в паровой фазе по уравнению

$$p_i = \frac{p_i x_i}{p},$$

– вычисляют расход паровой фазы (кмоль/ч) по формуле

$$G_{\text{пф}} = \frac{q_p}{1000n \sum y_i \Delta H_{\text{н},i}},$$

где  $n$  — количество этапов расчёта, равное отношению степени превращения 1-бутена к шагу расчёта;

– определяют расход каждого компонента в паровой фазе по уравнению

$$G_{i,\text{пф}} = G_{\text{пф}} y_i.$$

Чем меньше шаг и больше этапов расчёта, тем точнее расчёт, поскольку составы жидкой фазы в соседних этапах отличаются меньше. Достаточная точность расчёта достигается в нашем случае при  $n = 20$ .

В табл. 2.8 и 2.9 приведены результаты расчёта двух этапов, а в табл. 2.10 — полный расчёт паровой фазы.

Таблица 2.8

### Результаты первого этапа расчёта

Компонент	Расход, кмоль/ч		$x_i$	$y_i$
	$G_{i,\text{жф}}$	$G_{i,\text{пф}}$		
Пропен	2.1388	0.1710	0.002546	0.009611
Пропан	5.4422	0.3571	0.006478	0.020070
1-Бутен	74.7639	1.3117	0.088992	0.074035
Бутан	81.9855	1.2154	0.097587	0.068309
Изобутан	673.0902	14.7223	0.801180	0.827417
Пентан	2.7027	0.0099	0.003217	0.000557
Изооктан	0	0	0	0
Итого	840.1233	17.7931	1.0	1.0

Проверим точность расчёта:

$$q = 1000 \sum G_{i,\text{пф}} \Delta H_{\text{н},i} = 1000 \cdot (1.8016 \cdot 15.6 + 4.2322 \cdot 16.2 + 14.7676 \cdot 21.25 + 26.8255 \cdot 22.0 + 307.1734 \cdot 20.4 + 0.219 \cdot 27.4 + 0.0545 \cdot 42.3) = 7275282.4,$$

$$\delta = \frac{(7275282.4 - 7274527.5) \cdot 100}{7275282.4} = 0.01,$$

где  $\delta$  — ошибка расчёта, %.

Таблица 2.9

Результаты второго этапа расчёта				
Компонент	Расход, кмоль/ч		$x_i$	$y_i$
	$G_{i,жф}$	$G_{i,пф}$		
Пропен	1.9678	0.1589	0.002354	0.008935
Пропан	5.0861	0.3371	0.006084	0.018950
1-Бутен	71.0257	1.2641	0.084974	0.071070
Бутан	81.9855	1.2277	0.098086	0.069024
Изобутан	669.3520	14.7888	0.800797	0.831443
Пентан	2.7027	0.0100	0.003233	0.000563
Изооктан	3.7382	0.0003	0.004472	0.000014
Итого	835.8570	17.7869	1.0	1.0

Таблица 2.10

Результаты поэтапного расчета паровой фазы, кмоль/ч							
Номер этапа	Расход компонента						
	$C_3H_6$	$C_3H_8$	$C_4H_8$	$n-C_4H_{10}$	$изо-C_4H_{10}$	$C_5H_{12}$	$изо-C_8H_{18}$
1	0.1710	0.3571	1.3173	1.2154	14.7223	0.0099	0
2	0.1589	0.3371	1.2641	1.2277	14.7888	0.0100	0.0003
3	0.1476	0.3179	1.2097	1.2402	14.8552	0.0101	0.0005
4	0.1369	0.2996	1.1541	1.2527	14.9214	0.0102	0.0008
5	0.1269	0.2822	1.0972	1.2654	14.9876	0.0103	0.0010
6	0.1175	0.2656	1.0391	1.2783	15.0538	0.0104	0.0013
7	0.1087	0.2498	0.9797	1.2913	15.1201	0.0105	0.0016
8	0.1005	0.2347	0.9190	1.3045	15.1865	0.0106	0.0019
9	0.0928	0.2204	0.8570	1.3178	15.2531	0.0108	0.0022
10	0.0856	0.2068	0.7936	1.3313	15.3199	0.0109	0.0025
11	0.0789	0.1939	0.7289	1.3450	15.3869	0.0110	0.0028
12	0.0727	0.1817	0.6628	1.3589	15.4544	0.0111	0.0031
13	0.0669	0.1701	0.5952	1.3730	15.5222	0.0112	0.0034
14	0.0615	0.1592	0.5262	1.3873	15.5905	0.0113	0.0037
15	0.0565	0.1488	0.4558	1.4018	15.6593	0.0114	0.0040
16	0.0518	0.1390	0.3838	1.4165	15.7287	0.0116	0.0044
17	0.0475	0.1297	0.3103	1.4315	15.7988	0.0117	0.0047
18	0.0434	0.1210	0.2352	1.4467	15.8695	0.0118	0.0051
19	0.0397	0.1127	0.1585	1.4622	15.9410	0.0119	0.0054
20	0.0363	0.1049	0.0801	1.4780	16.0134	0.0121	0.0058
Сумма:							
кмоль/ч	1.8016	4.2322	14.7676	26.8255	307.1734	0.2190	0.0545
кг/ч	75.81	186.64	828.61	1559.10	17852.92	15.80	6.23

## 2.6. Реактор карбонилирования метанола в уксусную кислоту

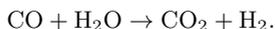
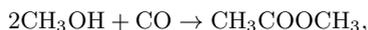
При проведении гетерофазных процессов в системе «жидкость–пар» наблюдается унос паров жидкости газом, следовательно, часть теплоты идёт на испарение реакционной массы.

К таким процессам относятся хлорирование молекулярным хлором, окисление органических веществ воздухом или кислородом, сульфохлорирование и сульфопокисление парафинов, алкилирование ароматических соединений олефинами и другие процессы.

Другая часть теплоты экзотермического процесса отводится с помощью охлаждающего элемента (рубашки, змеевика или выносного теплообменника) или дросселированием реакционной массы, если реактор работает при повышенном давлении.

**Пример 2.8.** Составить тепловой баланс реактора карбонилирования метанола мощностью 65000 т/год, используя данные по материальному балансу производства уксусной кислоты (табл. 2.11).

**Решение.** В реактор поступают технический оксид углерода (II) и подогретый метанол, где при давлении 3 МПа и температуре 180 °С в присутствии гомогенного родиевого катализатора протекают реакции образования уксусной кислоты, метилацетата, пропионовой кислоты и углекислого газа:



Парогазовая смесь из реактора поступает в холодильник, в котором охлаждается до 35 – 40 °С, конденсат отделяется от газа в сепараторе и возвращается в реактор. Жидкая реакционная масса дросселируется до атмосферного давления, за счёт чего происходит её частичное испарение и охлаждение до 110 – 120 °С. В сепараторе жидкость отделяют от пара и возвращают её насосом в реактор.

Отвод теплоты реакции осуществляется только за счёт испарения части жидкости при дросселировании реакционной смеси, а дополнительное регулирование температуры в реакторе проводят путём изменения температуры поступающего метанола.

В табл. 2.11 приведён материальный баланс реактора, в котором под термином «возврат» объединены потоки жидкой фазы из трёх сепараторов и дистиллята колонны обезвоживания.

Определим методом структурных групп энтальпии образования метилацетата и пропионовой кислоты в состоянии идеального газа, кДж/моль:

Таблица 2.11

**Материальный баланс реактора карбонилирования метанола**

Приход	кг/ч	Расход	кг/ч
1. Технический оксид углерода, в том числе оксид углерода (II)	4062.19	1. Парогазовая смесь, в том числе оксид углерода (II)	328.23
водород	3977.22	водород	61.80
азот	2.96	азот	2.89
2. Технический метанол в том числе:	82.01	углекислый газ	48.11
метанол	3979.93	уксусная кислота	16.59
вода	3975.95	метилюрид	50.77
3. Возврат в том числе:	3.98	вода	125.14
уксусная кислота	18693.75	метилацетат	21.34
метилюрид	2490.64	пропионовая кислота	1.13
вода	11837.74	2. Жидкая фаза	0.46
метилацетат	3884.92	в том числе:	118066.95
пропионовая кислота	122.90	оксид углерода (II)	58.48
метанол	6.03	водород	1.64
4. Жидкая фаза после дросселирования	351.52	азот	33.90
уксусная кислота	91659.49	углекислый газ	77.15
метилюрид	67084.49	уксусная кислота	77562.44
вода	5839.19	метилюрид	17535.10
метилацетат	13691.10	вода	17535.10
пропионовая кислота	94.93	метилацетат	241.75
иодистоводородная кислота	1422.80	пропионовая кислота	1478.47
катализатор	3491.08	иодистоводородная кислота	3507.02
	35.90	катализатор	35.90
<b>Итого</b>	<b>118395.36</b>	<b>Итого</b>	<b>118395.18</b>

Таблица 2.12

**Стандартные термодинамические функции веществ,  
участвующих в реакции карбонилирования метанола**

Вещество	$\Delta H_{06,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta H_{и,}$ , кДж/моль	$\Delta C_{p,298}^{\circ}$ , кДж/(моль · К)
Метанол (ж)	-238.57	37.57	81.60
Уксусная кислота (ж)	-484.09	49.25	123.43
Метилацетат (ж)	-435.56	29.50	193.30
Пропионовая кислота (ж)	-493.91	36.92	193.30
Вода (ж)	-285.83	44.02	75.30
Оксид углерода (II) (г)	-110.53	-	29.14
Водород (г)	0	-	28.83
Углекислый газ (г)	-393.51	-	29.14

$$\Delta H_{06(МА),298}^{\circ} = -434.84 + 28.78 = -406.06,$$

$$\Delta H_{06(ПК),298}^{\circ} = -103.85 - 353.14 = -456.99,$$

где -434.84 и -103.85 — энтальпии образования уксусной кислоты и пропана [3], кДж/моль; 28.78 и -353.14 — поправки на замещение атома водорода метильной группой в кислоте с образованием сложного эфира и метильной на карбоксильную группу в алифатических соединениях (Приложение 1), кДж/моль.

Вычислим по приближённым уравнениям (Приложение 4) энтальпии испарения и образования (кДж/моль) метилацетата и пропионовой кислоты в жидком состоянии и их теплоёмкости (Дж/(моль·К)) (табличные [3] и расчётные термодинамические функции веществ представлены в табл. 2.12):

$$\Delta H_{и(МА)} = \frac{89.12 \cdot 331.0}{1000} = 29.50, \quad \Delta H_{и(ПК)} = \frac{89.12 \cdot 414.3}{1000} = 36.92,$$

$$\Delta H_{06(МА),298}^{\circ} = -406.06 - 29.50 = -435.56,$$

$$\Delta H_{06(ПК),298}^{\circ} = -456.99 - 36.92 = -493.91,$$

$$C_{p(МА)}^{\circ} = C_{p(ПК)}^{\circ} = 11.72 \cdot 3 + 17.99 \cdot 6 + 25.10 \cdot 2 = 193.3,$$

где 331.0 и 414.3 — температуры кипения метилацетата и пропионовой кислоты.

Согласно материальному балансу (табл. 2.11), расходы веществ в четырёх реакциях приведены в табл.2.13.

Определим теплоту химического процесса при 298 и 433 К, кДж/ч:

$$q_{p,298} = 1000 \sum G_i q_{06,i,298} = 1000 \times [(133.88 \cdot 484.09 + 0.338 \cdot 435.56 + 0.676 \cdot 493.91 + 0.777 \cdot 0 + 2.13 \cdot 393.51) - (135232 \cdot 238.57 + 137.7 \cdot 110.53 + 1.115 \cdot 185.83)] = 18328268.3,$$

$$\begin{aligned} q_{p,433} &= q_{p,298} + \sum G_i C_{p,i}^{\circ} (433 - 298) = \\ &= 18328268,3 + [(135.232 \cdot 81.6 + 137.7 \cdot 29.14 + 1.115 \cdot 75.3) - (133.88 \cdot 123.43 + 0.338 \cdot 193.3 + 0.676 \cdot 193.3 + 0.777 \cdot 28.83 + 2.13 \cdot 29.14)] \times (433 - 298) = 18102277.7. \end{aligned}$$

Таблица 2.13

## Расходы веществ в реакции карбонилирования метанола

Расход	Исходные вещества			Продукты реакций				
	СН <sub>3</sub> ОН	СО	Н <sub>2</sub> О	УК	МА	ПК	Н <sub>2</sub>	СО <sub>2</sub>
кг/ч	4331.47	3856.97	20.10	8038.11	25.05	50.10	1.57	93.74
кмоль/ч	135.232	137.700	1.115	133.880	0.338	0.676	0.777	2.130

Определим теплосодержание входящих и выходящих потоков без учёта наличия катализатора в реакционной смеси, кДж/ч:

$$q_{\text{CO}} = 4062.19 \cdot 29.14 \cdot \frac{30}{28.01} = 126782.1, \quad q_{\text{СН}_3\text{ОН}} = 3979.93 \cdot 81.60 \cdot \frac{80}{32.03} = 811145.3,$$

$$q_{\text{воз}} = \left( \frac{2490.64 \cdot 123.43}{60.04} + \frac{11837.74 \cdot 127.75}{141.94} + \frac{3884.92 \cdot 75.3}{18.02} + \right. \\ \left. + \frac{(122.9 + 6.03) \cdot 193.3}{74.08} + \frac{351.52 \cdot 81.6}{32.03} \right) \cdot 40 = 1329613.93,$$

$$q_{\text{жф}} = \left( \frac{67084.49 \cdot 123.43}{60.04} + \frac{5839.12 \cdot 127.75}{141.94} + \frac{13691.1 \cdot 75.3}{18.02} + \right. \\ \left. + \frac{(94.93 + 1422.8) \cdot 193.3}{74.08} + \frac{3491.08 \cdot 127.75}{127.91} \right) \cdot 115 = 23899905.3,$$

$$q_{\text{пф}} = \left( \frac{61.8 \cdot 29.14}{28.01} + \frac{2.89 \cdot 28.83}{2.02} + \frac{48.11 \cdot 29.12}{28.01} + \frac{16.59 \cdot 29.14}{44.01} + \frac{50.77 \cdot 123.43}{60.04} + \right. \\ \left. + \frac{125.14 \cdot 127.75}{141.94} + \frac{21.34 \cdot 75.3}{18.02} + \frac{(1.123 + 0.46) \cdot 193.3}{74.08} \right) \cdot 180 + 1000 \cdot \left( \frac{50.77 \cdot 49.25}{60.04} + \right. \\ \left. + \frac{125.14 \cdot 32.65}{141.94} + \frac{21.34 \cdot 44.02}{18.02} + \frac{1.13 \cdot 29.5}{74.08} + \frac{0.46 \cdot 36.92}{74.08} \right) = 209076.78,$$

$$q_{\text{жф}}^1 = \left( \frac{58.48 \cdot 29.14}{28.01} + \frac{1.64 \cdot 28.83}{2.02} + \frac{33.9 \cdot 29.12}{28.01} + \frac{77.15 \cdot 29.14}{44.01} + \right. \\ \left. + \frac{77562.44 \cdot 123.43}{60.04} + \frac{17535.1 \cdot 127.75}{141.94} + \frac{17535.1 \cdot 75.3}{18.02} + \right. \\ \left. + \frac{(241.75 + 1458.47) \cdot 193.3}{74.08} + \frac{3507.02 \cdot 127.75}{127.91} \right) \cdot 180 = 46200644.5,$$

где 30, 40, 80, 115 и 180 — температуры технического оксида углерода, технического метанола, возврата жидкой фазы, жидкой фазы после дросселирования и жидкой фазы в реакторе.

В табл. 2.14 приведены результаты теплового расчёта при условии, что температура в реакторе составляет 180 °С.

Таблица 2.14

**Результаты теплового расчёта реактора**

Приход	кДж/ч	Расход	кДж/ч
1. Теплосодержание оксида углерода	126782.1	1. Теплосодержание парогазовой фазы	209076.8
2. Теплосодержание метанола	811145.3	2. Теплосодержание жидкой фазы	46200644.5
3. Теплосодержание возврата	1329613.9		
4. Теплосодержание жидкой фазы после дросселирования	23899905.3		
5. Теплота химического процесса	18102277.7		
Итого	44269724.4	Итого	46409721.3

Из данных табл. 2.14 видно, что имеется разбаланс теплоты, следовательно, температура реактора не 180 °С. Определим температуру реакционной смеси, °С:

$$t = \frac{(44269724.3 - 123441.0) \cdot 180}{46200644.5} = 172.$$

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## Приложение 1. Расчет термодинамических функций

Основные методы прогнозирования энтальпий образования органических соединений относятся к  $\Delta H_{об,298}^{\circ}$ , то есть характеризуют свойство вещества, находящегося в состоянии идеального газа при давлении 1 атм и температуре 298.15 К, которую часто называют стандартной. Среди методов массовых расчетов особого внимания заслуживают методы молекулярной механики и аддитивные методы (лат. *additio* - прибавление). Большинство полуэмпирических методов не обеспечивает требуемого качества прогноза. Неэмпирические методы не дают прямого выхода на энтальпии образования веществ и к тому же до сих пор являются малодоступными для расчета свойств органических веществ со сложным строением молекул.

Таблица П.1

### Термодинамические функции основных веществ и поправки на первичное замещение атома водорода у атома углерода в них метильной группой

Основное вещество	$\Delta H_{об,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения		
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
Метиламин	-23.01	242.59	14.70	132.60	-41.08
Поправка	-23.05	42.39	-2.40	95.96	-40.76
Диметиламин	-18.83	272.96	4.54	242.10	-86.84
Поправка	-26.80	39.77	2.45	78.90	-29.63
Триметиламин	-23.85	288.78	1.60	341.00	-129.30
Поправка	-25.27	39.02	2.95	75.50	-27.10
Формаид	-207.10	249.00	21.80	115.40	-37.80
Поправка	-34.64	49.28	-18.50	113.40	-38.90
Диметиловый эфир	-184.05	267.06	16.18	183.90	-58.70

**Примечание.** Термодинамические функции веществ взяты из справочника [3], а энтальпия и энтропия образования формаида — из монографии [1]; коэффициенты уравнения для формаида рассчитаны по четырём значениям теплоёмкостей при температурах 300 – 1000 °С.

Таблица П.2

**Термодинамические функции основных веществ и поправки на  
первичное замещение атома водорода у атома углерода в них  
метильной группой**

Типовые числа		$\Delta(\Delta H_{06,298}^\circ)$ ,	$\Delta S_{298}^\circ$ ,	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$
A	B	кДж/моль	Дж/(моль·К)			
1	2	-21.21	39.87	2.38	79.29	-30.09
1	3	-18.40	41.42	2.33	76.81	-27.48
1	4	-16.55	46.29	4.27	67.25	-21.50
1	5	-19.82	43.59	3.52	80.82	-32.30
2	2	-28.02	32.36	-3.20	96.50	-40.52
2	3	-21.83	24.52	0.88	79.60	-29.93
2	4	-16.65	28.81	-0.13	87.04	-34.70
2	5	-25.90	28.24	0.48	87.48	-35.74
3	2	-27.60	17.38	0.80	79.17	-29.78
3	3	-24.00	14.48	-0.67	92.77	-38.50
3	4	-21.09	6.24	-4.32	127.76	-63.70
3	5	-38.52	5.44	1.76	67.80	-19.60
В кислоте с образованием сложного эфира		28.78	52.64	-1.05	86.01	-34.52
В простых и сложных эфирах (-O-R)		-31.52	-43.25	0.27	85.30	-33.91

Таблица П.3

**Поправки на замещение простых связей кратными между  
атомами углерода с указанными типовыми числами А и В**

Тип кратной связи	$\Delta(\Delta H_{06,298}^\circ)$ ,	$\Delta S_{298}^\circ$ ,	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$
	кДж/моль	Дж/(моль·К)			
1=2	125.14	-3.75	6.98	-63.77	29.65
1=3	117.90	-2.58	13.50	-88.50	45.70
2=2 (-цис)	117.46	-5.58	-13.21	-20.84	1.32
2=2 (-транс)	114.35	-10.04	3.52	-54.12	18.20
2=3	113.34	-3.04	-3.70	-46.32	15.96
3=3	118.58	-1.21	6.43	-94.92	55.20
1 ≡ 2	290.39	-20.40	15.12	-112.53	37.77
2 ≡ 2	272.54	-26.95	11.70	-118.08	43.52
Дополнительные поправки для двойных связей:					
кумулированных	51.48	-15.22	4.42	14.06	-14.68
сопряжённых	-13.85	-22.37	-14.34	68.57	-56.94
смежных с ароматическим кольцом	-7.85	-11.49	0.91	7.19	-9.60

**Поправки на замещение одной или двух метильных групп  
функциональными группами**

Замещающая группа	$\Delta(\Delta H_{06,298}^\circ)$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}^\circ$ , Дж/(моль·К)	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$
В ароматическом кольце					
-OH	-146.68	-1.50	9.58	-41.20	5.81
-SH	61.55	16.19	18.58	-62.93	17.03
-NH <sub>2</sub>	6.86	-1.46	15.59	-37.45	5.03
-CN	168.87	0.42	13.50	-50.02	10.12
-COOH	-348.82	49.83	-0.58	2.61	-6.08
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	132.09	72.01	-14.77	286.73	-135.23
-F	-166.57	-18.03	11.68	-75.55	18.93
-Cl	1.84	-7.20	18.50	-87.93	24.08
-Br	54.89	4.35	20.85	-100.04	33.88
-I	112.46	13.35	24.21	-100.06	30.91
В алифатических соединениях					
-OH	-128.37	12.96	3.82	-52.16	13.74
-SH	59.72	25.88	16.77	-69.92	23.72
-NH <sub>2</sub>	54.06	12.74	6.30	-32.04	9.02
-CN	162.37	14.43	15.30	-58.80	18.94
-COOH	-353.14	50.59	9.22	22.20	-20.43
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	134.16	90.86	-22.24	289.90	-129.19
-NO <sub>2</sub>	2.20	45.93	6.51	-3.02	-8.24
=O (альдегид, C ≥ 2)	-33.15	-35.73	14.85	-212.40	81.92
=O (кетон)*	-51.42	-16.37	16.50	-230.04	94.52
-F (-CH <sub>2</sub> F)	-153.38	-5.69	7.48	-82.90	29.97
-Cl (-CH <sub>2</sub> Cl)	-3.54	7.29	10.02	-82.04	27.96
-Br (-CH <sub>2</sub> Br)	41.07	18.94	11.29	-80.03	25.51
-I (-CH <sub>2</sub> I)	96.61	25.73	14.25	-82.07	25.43
-Cl (>CHCl)	-9.42	12.70	14.46	-90.13	31.27
-Br (>CHBr)	35.96	24.00	14.15	-82.07	25.43
-F (-CHF <sub>2</sub> )	-191.34	17.07	5.73	-82.04	30.30
-Cl (-CHCl <sub>2</sub> )	20.58	-4.76	10.56	-81.70	26.56

\* Поправка на энтропию при переходе от 1,1-диметилциклогексана к циклогексанону составляет -43.10 Дж/(моль · К).

Таблица П.5

**Термодинамические функции групп и дополнительные поправки  
для углеводородов по методу Бенсона**

Группа	$\Delta(\Delta H_{05,298}^\circ)$ ,	$S_{298}^\circ$ ,	$C_p^\circ$ , Дж/(моль·К) при температуре			
	кДж/моль	Дж/(моль·К)	300 К	500 К	700 К	1000 К
C – (H) <sub>3</sub> (C)	-42.17	127.20	25.90	39.33	54.48	61.80
C – (H) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub>	-20.71	39.41	23.01	34.52	46.32	51.63
C – (H)(C) <sub>3</sub>	-7.95	50.50	19.00	30.00	38.95	42.05
C – (C) <sub>4</sub>	2.09	-146.86	18.28	30.79	36.69	36.65
C – (C <sub>d</sub> )(H) <sub>3</sub>	-42.17	127.20	25.90	39.33	54.47	61.80
C – (C <sub>d</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	-19.92	41.00	21.42	34.81	46.94	52.22
C – (C <sub>d</sub> )(C) <sub>2</sub> (H)	-6.19	-48.95	17.41	30.71	39.58	42.63
C – (C <sub>d</sub> )(C) <sub>3</sub>	7.03	-145.27	16.69	31.09	37.32	37.49
C – (C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub>	-17.95	42.68	19.67	35.15	47.28	52.72
C – (C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub> (C)(H)	-5.19	–	15.65	30.63	39.92	43.14
C – (C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub>	4.85	–	14.94	31.42	37.66	37.74
C – (C <sub>b</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	-20.33	38.91	24.43	37.57	48.07	52.47
C – (C <sub>b</sub> )(C) <sub>2</sub> (H)	-4.10	-51.04	20.42	33.05	40.71	42.89
C – (C <sub>b</sub> )(C) <sub>3</sub>	11.76	-147.19	18.28	33.85	38.45	37.49
C – (C <sub>b</sub> )(C <sub>d</sub> )(H) <sub>2</sub>	-17.95	42.68	19.66	35.14	47.28	52.72
C – (C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> (C)(H)	-5.19	–	15.65	30.63	39.91	43.14
C – (C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub>	4.85	–	14.94	31.42	37.66	37.74
C – (C <sub>t</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	-19.79	43.10	20.71	33.18	45.44	51.00
C – (C <sub>t</sub> ) <sub>3</sub> (H)	-42.17	127.23	25.90	39.33	54.47	61.80
C <sub>d</sub> – (H) <sub>2</sub>	26.19	115.52	21.34	31.42	42.13	47.15
C <sub>d</sub> – (H)(C)	35.94	33.35	17.41	24.31	32.01	35.35
C <sub>d</sub> – (C) <sub>2</sub>	43.26	-53.14	17.15	20.88	24.27	25.44
C <sub>d</sub> – (C <sub>d</sub> )(H)	28.37	26.69	18.66	28.24	34.94	37.61
C <sub>d</sub> – (C <sub>d</sub> )(C)	37.15	-61.09	18.41	24.81	27.20	27.70
C <sub>d</sub> – (C <sub>b</sub> )(H)	28.37	26.69	18.66	28.24	34.94	37.61
C <sub>d</sub> – (C <sub>b</sub> )(C)	36.15	-61.09	18.41	24.81	27.20	27.70
C <sub>d</sub> – (C <sub>t</sub> )(H)	28.37	26.77	18.66	28.24	34.94	37.61
C <sub>d</sub> – (C <sub>t</sub> )(C)	35.69	–	18.41	24.81	27.20	27.70
C <sub>b</sub> – (H)	13.81	-48.24	13.75	22.84	31.55	35.19
C <sub>b</sub> – (C)	23.05	-32.17	11.17	15.40	20.75	22.76
C <sub>b</sub> – (C <sub>d</sub> )	23.77	-32.64	15.02	18.33	22.09	23.47
C <sub>b</sub> – (C <sub>b</sub> )	20.75	-36.15	13.93	20.46	24.10	24.90
C <sub>b</sub> – (C <sub>t</sub> )	23.77	-32.64	15.02	18.33	22.09	23.47
C <sub>t</sub> – (H)	112.68	103.34	22.05	27.15	31.25	33.30
C <sub>t</sub> – (C)	115.27	26.57	13.10	15.94	19.25	20.59
C <sub>t</sub> – (C <sub>d</sub> ) и C <sub>t</sub> – (C <sub>b</sub> )	122.17	26.90	10.75	14.64	22.34	23.01
C <sub>a</sub> – в аллене	143.09	25.10	16.32	19.66	22.18	23.01

**Примечание.** Поправки на разветвленность и особенность структуры молекулы углеводорода приведены в монографии [1].

Таблица П.6

**Термодинамические функции групп и дополнительные поправки  
для кислородсодержащих веществ по методу Бенсона**

Группа	$\Delta(\Delta H_{06,298}^\circ)$ ,	$S_{298}^\circ$ ,	$C_p^\circ$ , Дж/(моль·К) при температуре			
	кДж/моль	Дж/(моль·К)	300 К	500 К	700 К	1000 К
1	2	3	4	5	6	7
C – (O)(H) <sub>3</sub>	-42.26	127.24	25.90	39.33	54.52	61.80
C – (O)(C)(H) <sub>2</sub>	-33.89	41.00	20.88	34.73	46.48	51.59
C – (O)(C) <sub>2</sub> (H)	-30.12	-46.02	20.08	33.89	41.05	43.51
C – (O)(C) <sub>3</sub>	-27.60	-140.42	18.12	30.33	34.31	34.48
C – (O) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub>	-63.18	–	11.84	31.46	43.18	47.24
C – (O) <sub>2</sub> (C)(H)	-68.20	–	21.17	37.78	43.14	44.98
C – (O) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub>	-77.80	–	6.65	25.94	31.88	35.48
C – (O)(C <sub>d</sub> )(H) <sub>2</sub>	-28.87	–	19.50	36.19	48.28	53.26
C – (O)(C <sub>b</sub> )(H) <sub>2</sub>	-33.89	0.58	15.52	34.64	49.33	55.23
C – (O)(C <sub>b</sub> )(C)(H)	-25.44	–	21.51	36.94	42.80	44.35
C – (CO)(H) <sub>3</sub>	-42.26	127.24	25.90	39.33	54.48	61.80
C – (CO)(C)(H) <sub>2</sub>	-21.76	40.17	25.94	36.40	46.44	51.04
C – (CO)(C) <sub>2</sub> (H)	-7.50	-50.21	25.98	33.47	38.41	40.29
C – (CO)(C) <sub>3</sub>	6.69	–	21.21	32.68	36.82	36.07
C – (CO) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub>	-31.80	–	23.43	35.10	48.45	53.85
C <sub>d</sub> – (O)(H)	35.98	–	17.41	24.31	32.01	35.35
C <sub>d</sub> – (O)(C)	43.10	–	17.15	20.88	24.27	25.44
C <sub>d</sub> – (O)(C <sub>d</sub> )	37.24	–	18.41	24.81	27.20	27.70
C <sub>d</sub> – (CO)(H)	35.56	–	15.86	24.43	32.64	36.57
C <sub>d</sub> – (CO)(C)	39.33	–	15.61	21.00	24.98	26.65
C <sub>d</sub> – (CO)(O)	37.66	–	23.39	31.30	33.56	34.02
C <sub>b</sub> – (O)	-3.77	42.68	16.32	25.94	28.87	28.87
C <sub>b</sub> – (CO)	40.58	–	11.17	15.40	20.75	22.76
CO – (H) <sub>2</sub>	-108.78	224.56	35.44	43.76	55.94	61.94
CO – (C)(H)	-121.75	146.15	29.41	36.90	46.69	51.04
CO – (C) <sub>2</sub>	-131.38	62.80	23.39	29.66	37.20	40.21
CO – (C <sub>d</sub> )(H)	-132.63	–	29.41	36.90	46.69	51.04
CO – (C <sub>b</sub> )(H)	-144.77	–	26.78	37.28	48.07	50.58
CO – (C <sub>b</sub> )(C)	-129.29	–	23.77	32.22	39.29	40.84
CO – (C <sub>b</sub> )(CO)	-135.98	–	8.62	13.01	16.23	17.49
CO – (C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub>	-159.41	–	22.00	32.08	40.25	41.21
CO – (O)(H)	-134.31	146.15	29.41	36.90	46.69	51.04
CO – (O)(C)	-146.86	20.00	24.98	30.96	37.11	39.16
CO – (O)(C <sub>d</sub> )	-135.98	–	24.98	31.00	37.11	39.16
CO – (O)(C) <sub>b</sub>	-135.98	–	9.12	16.65	26.32	29.54
CO – (CO)(H)	-108.78	–	28.12	37.24	47.28	50.71
CO – (CO)(C)	-122.17	–	22.48	29.96	37.66	40.84

1	2	3	4	5	6	7
O – (O)(H)	-68.07	116.52	21.63	26.28	29.92	31.42
O – (O)(C)	-18.83	39.33	15.48	15.48	17.57	17.57
O – (O) <sub>2</sub>	-79.50	39.33	15.48	15.48	17.57	17.57
O – (C)(H)	-158.57	121.71	18.12	20.17	25.19	27.66
O – (C) <sub>2</sub>	-99.16	36.32	14.23	15.48	18.41	19.25
O – (C <sub>d</sub> )(C)	-133.47	40.58	14.23	15.48	18.41	19.25
O – (C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub>	-137.24	42.26	14.23	15.48	18.41	19.25
O – (C <sub>b</sub> )(H)	-158.57	121.71	17.99	20.08	25.10	27.61
O – (C <sub>b</sub> )(C)	-94.56	–	14.23	15.48	18.41	19.25
O – (C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub>	88.28	–	4.56	6.28	11.92	14.69
O – (CO)(H)	-234.09	102.59	15.94	24.27	30.08	32.43
O – (CO)(C)	-185.35	35.10	16.32	17.53	20.88	20.17
O – (CO)(C <sub>d</sub> )	-196.23	–	6.02	16.65	20.79	21.76
O – (CO)(O)	-79.50	–	15.48	15.48	17.57	17.57
O – (CO) <sub>2</sub>	-212.97	–	1.72	13.39	21.46	24.48
Поправки на особенность структуры или кольца:						
Кислород простого эфира	1.26	–	-0.42	-460	-2.51	-0.96
Дитретичные эфиры	32.64	–	-16.48	-29.92	-50.38	-62.34
Этиленоксид	115.48	131.38	-3.68	-12.55	-9.62	-9.62
Триметиленоксид	110.46	115.90	-19.25	-17.57	-10.88	0.84
1,3-Диоксан	3.76	–	-10.50	-9.54	-10.90	2.34
1,4-Диоксан	22.59	–	-17.40	-13.01	-4.56	-1.97
Циклопентанон	21.76	–	-35.69	-22.22	-9.45	-5.10
Циклогексанон	9.20	–	-33.89	-17.74	2.93	8.24
Малеиновый ангидрид	15.06	–	-21.42	-8.45	-1.55	-0.04

При отсутствии справочных данных для прогнозирования  $\Delta H_{06,298}^{\circ}$  в настоящее время широко используются различные аддитивные методы, они сохраняют свою значимость, несмотря на становящиеся все более доступными методы молекулярного моделирования. Эти методы эффективны в тех случаях, когда свойство изменяется линейно при изменении количества однотипных фрагментов в молекуле. Строго аддитивной является, например, молекулярная масса вещества. Для энтальпий образования органических соединений аддитивный подход является во многих случаях лишь некоторым приближением в расчете. Дело в том, что даже в гомологической группе  $\Delta H_{06,298}^{\circ}$  изменяется нелинейно с изменением числа углеродных атомов в молекуле. Таким образом, гомологическая разность не является величиной постоянной, особенно для первых членов гомологических групп. Точно так же при увеличении количества заместителей одного вида в молекулах органических веществ очень часто приходится говорить об отклонении от аддитивности в  $\Delta H_{06,298}^{\circ}$ . Однако при введении поправок на неаддитивность методы данной группы работают вполне удовлетворительно, если степень и глубина их детализации достаточны и отвечают точности современного эксперимента.

**Термодинамические функции групп для азотсодержащих  
веществ по методу Бенсона**

Группа	$\Delta(\Delta H_{06,298}^{\circ})$ ,	$S_{298}^{\circ}$ ,	$C_p^{\circ}$ , Дж/(моль·К) при температуре			
	кДж/моль	Дж/(моль·К)	300 К	500 К	700 К	1000 К
1	2	3	4	5	6	7
C – (NH) <sub>3</sub>	-42.17	127.43	25.90	39.33	54.47	60.54
C – (N)(C)(H) <sub>2</sub>	-27.61	41.00	21.97	34.64	46.40	51.63
C – (N)(C) <sub>2</sub> (H)	-21.76	-48.95	19.54	31.96	40.00	42.80
C – (N)(C) <sub>3</sub>	-13.39	-142.67	18.20	30.58	35.52	35.56
C – (CN)(C)(H) <sub>2</sub>	94.14	168.20	46.44	64.85	82.42	89.12
C – (CN)(C) <sub>2</sub> (H)	107.95	82.84	46.02	58.99	72.38	77.82
C – (CN)(C) <sub>3</sub>	121.34	-11.71	36.19	53.93	64.89	67.74
C – (CN) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub>	–	118.82	61.59	83.68	99.49	104.43
C – (NO <sub>2</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	-63.18	203.50	56.86	77.49	99.54	108.36
C – (NO <sub>2</sub> )(C) <sub>2</sub> (H)	-66.11	112.55	50.17	74.14	92.80	99.16
C – (NO <sub>2</sub> )(C) <sub>3</sub>	–	16.32	41.38	66.36	81.21	87.28
C – (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C)(H)	-62.34	–	72.47	113.26	143.72	154.10
C – (NO)(C)(H) <sub>2</sub>	79.91	–	–	–	–	–
C – (NO)(C) <sub>2</sub> (H)	92.88	–	–	–	–	–
C – (NO)(C) <sub>3</sub>	97.07	–	–	–	–	–
CO – (N)(H)	-123.85	146.15	29.41	36.90	48.53	51.04
CO – (N)(C)	-137.23	67.78	22.47	29.58	40.25	46.82
C <sub>d</sub> – (CN)(H)	156.48	153.05	41.00	55.65	68.20	72.38
C <sub>d</sub> – (CN)(C)	163.80	66.57	40.75	52.22	60.46	62.47
C <sub>d</sub> – (CN) <sub>2</sub>	351.87	–	56.90	78.16	93.47	98.70
C <sub>d</sub> – (NO <sub>2</sub> )(H)	–	185.77	51.46	72.80	90.37	97.07
C <sub>b</sub> – (N)	-2.09	-40.54	16.53	24.85	17.32	27.44
C <sub>b</sub> – (N <sub>1</sub> )	-2.09	–	–	–	–	–
C <sub>b</sub> – (CN)	149.79	85.77	41.00	51.46	59.41	62.34
C <sub>t</sub> – (CN)	266.94	148.11	43.09	50.63	56.90	59.83
N – (C)(H) <sub>2</sub>	20.08	124.31	23.93	30.63	39.37	43.81
N – (C) <sub>2</sub> (H)	64.43	37.40	17.57	25.65	33.05	36.19
N – (C) <sub>3</sub>	102.09	-56.32	14.56	22.72	27.45	27.91
N – (C <sub>b</sub> )(H) <sub>2</sub>	20.08	124.31	23.93	30.63	39.37	43.81
N – (C <sub>b</sub> )(C)(H)	62.34	–	15.98	23.89	30.08	32.34
N – (C <sub>b</sub> )(C) <sub>2</sub>	109.62	–	2.59	13.68	21.88	23.39
N – (C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> (H)	68.20	–	9.04	17.28	28.28	32.97
N – (N)(H) <sub>2</sub>	47.70	121.88	25.52	35.27	44.10	48.20
N – (N)(C)(H)	87.44	40.22	20.17	27.20	32.63	34.73
N – (N)(C) <sub>2</sub>	122.17	-57.74	6.53	13.85	19.33	20.88
N – (N)(C <sub>b</sub> )(H)	92.47	–	13.72	19.87	26.27	28.91
N – (N)(C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub>	151.88	–	–	–	–	–

1	2	3	4	5	6	7
N – (CO)(H) <sub>2</sub>	-62.34	103.30	17.03	29.83	41.67	46.86
N – (CO)(C)(H)	-18.41	16.32	16.19	24.89	28.74	27.36
N – (CO)(C) <sub>2</sub>	19.66	–	7.66	21.92	29.75	34.74
N – (CO)(C <sub>b</sub> )(H)	1.67	–	12.68	19.25	26.07	26.44
N – (CO) <sub>2</sub> (H)	-77.40	–	15.02	28.03	33.26	34.27
N – (CO) <sub>2</sub> (C)	-24.68	–	4.48	18.03	22.93	27.07
N – (CO) <sub>2</sub> (C <sub>b</sub> )	-2.09	–	4.10	17.70	22.09	22.13
( N – (O)(H) <sub>2</sub>	20.08	–	–	–	–	– )
N – (O)(C)(H)	51.04	–	–	–	–	–
N <sub>1</sub> – (H)	68.20	51.46	12.34	26.99	38.20	41.50
N <sub>1</sub> – (C)	89.12	–	10.38	16.53	19.20	19.25
N <sub>1</sub> – (C <sub>b</sub> )	69.87	–	10.38	15.94	20.04	21.42
N <sub>1</sub> – (OH)	-20.92	–	–	–	–	–
N <sub>1</sub> – (NO)	90.37	–	–	–	–	–
O – (N)(H)	-58.99	–	–	–	–	–
O – (N)(C)	-3.76	–	–	–	–	–
O – (NO)(C)	-24.68	175.31	38.07	46.86	55.65	58.16
O – (NO <sub>2</sub> )(C)	-81.17	202.92	39.91	55.48	63.57	72.72

В зависимости от принятой идеологии в качестве носителя структурной и количественной информации в аддитивных методах могут выступать составляющие молекулу атомы, группы атомов или связи. Большинство методов прогнозирования построено таким образом, что по мере расширения базы данных по энтальпиям образования относительно легко могут быть уточнены значения парциальных вкладов или введены новые поправки. Общий подход к прогнозированию энтальпий образования веществ предполагает вычисление  $\Delta H_{об,298}^{\circ}$  с последующим, при необходимости, переходом к идеально-газовым энтальпиям образования при других температурах или к  $\Delta H_{об,T}$ , т.е. к свойству вещества в реальном состоянии.

Следует признать, что из всего многообразия аддитивных схем для прогнозирования энтальпий образования органических веществ метод Бенсона в течение продолжительного периода применяется наиболее широко. Объясняется это, вероятно, тем, что этим методом охвачен наиболее широкий круг соединений. Для оперативной оценки  $\Delta H_{об,298}^{\circ}$  абсолютного большинства соединений без привлечения каких-либо технических средств метод, пожалуй, не имеет себе равных. Совершенно очевидно, что ценой его универсальности является точность прогноза. Поэтому при использовании метода необходимо знать о неизбежных его ограничениях. На основные из них, являющиеся результатом нашей широкой апробации метода, мы постараемся обратить внимание потенциальных пользователей. Метод Бенсона принято называть групповым, хотя в качестве структурной единицы в нем избран атом с его первым окружением. Метод разработан автором для расчета следующих идеально-газовых свойств веществ: теплоемкости при температурах, кратных 100 градусам, энтальпии образования и энтропии. По мере развития метода автор несколько изменял символику групп. Однако при некотором навыке работы с методом это не создает каких-либо ощутимых трудностей.

Таблица П.8

**Термодинамические функции групп и дополнительные поправки  
для хлорсодержащих веществ по методу Бенсона**

Группа	$\Delta(\Delta H_{06,298}^\circ)$ ,	$S_{298}^\circ$ ,	$C_p^\circ$ , Дж/(моль·К) при температуре			
	кДж/моль	Дж/(моль·К)	300 К	500 К	700 К	1000 К
C – (Cl) <sub>3</sub> (C)	-86.61	210.87	68.20	79.91	86.19	87.86
C – (Cl) <sub>2</sub> (H)(C)	-79.68	182.84	50.63	64.43	74.89	78.24
C – (Cl)(H) <sub>2</sub> (C)	-69.04	158.16	37.24	51.46	64.02	69.87
C – (Cl) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub>	-92.05	93.72	51.04	66.73	70.96	71.21
C – (Cl)(H)(C) <sub>2</sub>	-61.92	73.64	37.66	43.93	58.16	61.09
C – (Cl)(C) <sub>3</sub>	-53.56	-22.59	38.91	46.02	51.88	53.14
C – (Cl)(C)(O)(H)	-90.37	62.76	41.21	46.23	52.09	54.98
C <sub>d</sub> – (Cl) <sub>2</sub>	-7.53	176.16	47.70	55.65	61.09	62.76
C <sub>d</sub> – (Cl)(H)	-5.02	148.11	33.05	43.10	51.46	54.81
C <sub>d</sub> – (Cl)(C)	-8.79	62.76	33.47	35.56	38.49	39.33
C <sub>d</sub> – (Cl)(C <sub>d</sub> )	-14.90	-	34.73	39.33	41.42	41.42
C <sub>t</sub> – (Cl)	-	139.75	33.05	36.40	39.33	40.17
C <sub>b</sub> – (Cl)	-15.90	79.08	30.96	38.49	42.68	43.51
C – (Cl) <sub>2</sub> (CO)(H)	-74.48	-	53.56	66.85	75.02	77.66
C – (Cl) <sub>3</sub> (CO)	-82.01	-	71.13	81.80	86.32	87.28
CO – (Cl)(C)	-126.36	-	37.11	42.84	52.43	56.86
Поправки на соседние с галогеном группы						
<i>орто</i> – (Cl)(Cl)	9.20	-	-2.09	-2.30	-1.17	-0.08
<i>орто</i> – (Cl)(R)	2.51	-	1.76	1.17	0.50	0.59
<i>цис</i> – (Cl)(Cl)	1.26	-	-0.79	-0.13	0.00	-0.13
<i>цис</i> – (Cl)(R)	-3.35	-	-4.06	-2.22	-1.00	-0.54

## Приложение 2. Критические параметры

### Критическая температура

Критическую температуру вещества ( $T_{кр}$ , К) с учётом температуры кипения ( $T_k$ , К) и строения молекулы рассчитывают по следующим формулам:

- для всех простых веществ и соединений (органических и неорганических), кипящих ниже 235 К:

$$T_{кр} = 1.70T_k - 2;$$

- для всех галоген- и серосодержащих соединений, кипящих выше 235 К:

$$T_{кр} = 1.41T_k + 66 - 11F,$$

где  $F$  — число атомов фтора в молекуле;

- для ароматических и нафтеновых углеводородов, свободных от галогенов и серы и кипящих выше 235 К:

$$T_{кр} = 1.41T_k + 66 - r(0.383T_k - 93),$$

где  $r$  — отношение числа нециклических атомов углерода к их общему количеству;

- для всех соединений, свободных от галогенов и серы, кроме ароматических и нафтеновых углеводородов:

$$T_{кр} = 1.0237T_k + 159.$$

### Критическое давление

Критическое давление ( $p_{кр}$ , МПа) можно рассчитать по следующей формуле, предварительно определив критическую температуру  $T_{кр}$  и парахор  $P$ :

$$p_{кр} = \frac{2,107T_{кр}}{(0,212P \cdot 10^7 + 11)^{1,25} - 8}.$$

### Парахор

Парахор ( $P$ , Дж<sup>0,25</sup> × м<sup>2,5</sup> × моль<sup>-1</sup>) можно считать аддитивной функцией состава и строения молекулы:

$$P = \sum nP_{ин},$$

где  $P_{ин}$  — парахор инкремента (атома, связи, группы), см. табл. П.9;  $n$  — число данного вида атомов, связей и групп в молекуле.

Парахоры атомов, связей и циклов приведены в табл. П.9.

Парахоры инкрементов, Дж<sup>0,25</sup> × м<sup>2,5</sup> × моль<sup>-1</sup>

Инкремент	$P_{ин} \cdot 10^7$	Инкремент	$P_{ин} \cdot 10^7$
Азот	31.11	Сурьма	120.90
Бор	38.23	Углерод	16.00
Бром	120.90	Фосфор	72.01
Водород:		Фтор	46.40
- при атоме N	22.22	Хлор	98.15
- при атоме O	17.78	Связь:	
- при атоме C	27.56	- двойная	33.78
Йод	160.55	- тройная	67.56
Кислород	35.20	- ионная	-2.84
Кремний	55.11	Циклы:	
Мышьяк	96.01	- трёхчленный	22.22
Олово	114.68	- четырёхчленный	10.67
Ртуть	122.68	- пятичленный	5.33
Селен	112.00	- шестичленный	1.42
Сера	87.30	- семичленный	-7.11

**Примечание.** При присоединении к одному и тому же атому углерода (азота, серы и др.) более одной отрицательной группы X (Cl, CN и др.) парахор соединения уменьшается на величину  $5.3 \cdot 10^{-7}$  на каждое присоединение.

## Коэффициенты летучести реальных газов

Летучесть (фугитивность) — термодинамическая величина, служащая для записи зависимости химического потенциала индивидуального вещества или компонента смеси от параметров состояния (давления  $p$ , температуры  $T$ , состава). Для индивидуального (чистого) реального газа летучесть  $f(T, p)$  определяется соотношением:

$$\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln f(T, p),$$

где  $\mu(T, p)$  — химический потенциал вещества,  $\mu^0(T)$  — его стандартный химический потенциал, равный химическому потенциалу в некотором гипотетическом состоянии, в котором при данной температуре и давлении, равном 1 ( $p = 1$  атм), газ обладал бы свойствами идеального газа;  $R$  — газовая постоянная.

## Коэффициенты летучести реальных газов

$\pi = p/p_{кр}$	$\tau = T/T_{кр}$							
	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
0	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1	0.612	0.735	0.814	0.870	0.906	0.926	0.948	0.956
2	0.385	0.560	0.668	0.760	0.824	0.872	0.898	0.914
3	0.288	0.435	0.560	0.668	0.748	0.806	0.854	0.880
4	0.248	0.370	0.494	0.602	0.690	0.764	0.824	0.858
5	0.226	0.338	0.464	0.566	0.654	0.736	0.802	0.842
6	0.210	0.318	0.442	0.544	0.634	0.720	0.778	0.834
7	0.202	0.310	0.430	0.532	0.626	0.710	0.780	0.832
8	0.200	0.308	0.428	0.528	0.624	0.712	0.784	0.834
9	0.200	0.310	0.430	0.532	0.630	0.720	0.792	0.840
10	0.202	0.312	0.434	0.542	0.640	0.730	0.806	0.852
11	-	-	0.460	0.552	0.654	0.746	0.810	0.866
12	-	-	0.474	0.566	0.668	0.760	0.834	0.884
13	-	-	0.490	0.582	0.686	0.778	0.852	0.906
14	-	-	0.510	0.598	0.706	0.798	0.874	0.930
15	-	-	0.532	0.620	0.728	0.826	0.902	0.958
$\pi = p/p_{кр}$	1.7	1.8	2.0	2.2	2.4	2.7	3.0	3.5
0	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1	0.956	0.964	0.976	0.990	1.000	1.006	1.010	1.014
2	0.914	0.930	0.956	0.980	1.000	1.012	1.020	1.028
3	0.880	0.902	0.940	0.974	1.000	1.020	1.032	1.046
4	0.858	0.882	0.930	0.972	1.000	1.030	1.048	1.062
5	0.842	0.866	0.922	0.972	1.008	1.042	1.062	1.080
6	0.834	0.860	0.920	0.978	1.014	1.052	1.074	1.098
7	0.832	0.860	0.926	0.988	1.026	1.068	1.092	1.112
8	0.834	0.868	0.934	1.000	1.040	1.086	1.110	1.136
9	0.840	0.878	0.948	1.014	1.058	1.106	1.130	1.158
10	0.852	0.890	0.964	1.034	1.076	1.128	1.153	1.180
11	0.866	0.908	0.982	1.054	1.100	1.152	1.174	1.204
12	0.884	0.928	1.008	1.078	1.126	1.174	1.198	1.226
13	0.906	0.952	1.014	1.106	1.152	1.202	1.222	1.250
14	0.930	0.978	1.066	1.134	1.180	1.228	1.248	1.280
15	0.958	1.006	1.100	1.166	1.214	1.256	1.280	1.310
$\pi = p/p_{кр}$	3.5	5.0	7.0	9.0	12.0	16.0	20.0	25.0
0	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
5	1.080	1.076	1.063	1.056	1.043	1.036	1.028	1.019
10	1.180	1.167	1.135	1.117	1.088	1.070	1.052	1.039
15	1.310	1.274	1.214	1.181	1.136	1.108	1.080	1.058
20	1.468	1.402	1.302	1.248	1.182	1.148	1.110	1.082

## Приложение 3. Приближённые методы расчёта термодинамических функций

### Теплоёмкость

Стандартные теплоёмкости твердых и жидких веществ рассчитывают по формуле

$$C_p^{\circ} = \sum C_i n_i,$$

где  $C_p^{\circ}$ ,  $C_i$  — мольные теплоёмкости вещества и  $i$ -го элемента, Дж/(моль·К);  $n_i$  — число атомов  $i$ -го элемента в молекуле.

В табл. П.11 приведены мольные теплоёмкости элементов для жидкого и твёрдого состояния вещества.

Таблица П.11

Мольные теплоёмкости элементов, Дж/(моль · К)

Состояние	Элемент								
	С	Н	О	Н	Ф	С	Р	В	Другие
Твёрдое	7.53	9.62	16.74	13.30	20.92	22.59	23.01	11.72	26.36
Жидкое	11.72	17.99	25.10	—	29.29	30.96	29.29	19.66	33.47

### Энтальпия сгорания органических веществ

$$\Delta H_{\text{ср}}^{\text{г}} = -(204.2n + 44.4m + \sum x),$$

$$\Delta H_{\text{ср}}^{\text{ж}} = -109.15(4c + h - e) + \sum \alpha,$$

где  $\Delta H_{\text{ср}}^{\text{г}}$ ,  $\Delta H_{\text{ср}}^{\text{ж}}$  — энтальпии сгорания вещества в газообразном и жидком состояниях, кДж/моль;  $n$  — число атомов кислорода, необходимое для полного сгорания вещества;  $m$  — число молей образующейся воды;  $x$  — термическая характеристика (табл. П.12), постоянная в пределах гомологического ряда;  $c$ ,  $h$  — число атомов углерода и водорода в исходной молекуле;  $e$  — число электронов, прочно связанных с атомами (О, Cl, N и др.), замещающими в молекуле атомы водорода;  $\alpha$  — структурная поправка (табл. П.13).

Таблица П.12

## Термические характеристики, кДж/моль

Группа атомов или тип связи	$x$	Группа атомов или тип связи	$x$
Простая связь С-С	0	Кетогруппа R-CO-R	50.2
Двойная связь С=C	87.9	Карбоксильная группа R-COOH	0
Тройная связь С≡С	213.4	Карбоксильная HOOC-R-COOH	12.6
Фенильная группа R-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		Простые эфиры R-O-R	87.9
Спиртовая группа R-CH <sub>2</sub> OH	50.2	Алкилциклогексаны	0
Альдегидная группа R-CHO	17.78	Алкилциклопентаны	25.1

Таблица П.13

Структурные поправки и значения  $e$ , необходимые для расчёта энтальпии сгорания вещества в жидком состоянии

Характеристика связей, заместителей и групп	$\alpha$ , кДж/моль	$e$	
1. Связь между радикалами	Ar-R	14.67	0
2. Связи	Ar-Ar, Ar-CH=CH <sub>2</sub> , Ar-C≡CH	27.24	0
3. Связь в первичных спиртах	R-OH	-54.47	2
4. Связь во вторичных спиртах	R <sub>2</sub> -OH	-27.24	2
5. Связь в третичных спиртах	R <sub>3</sub> -OH	-14.67	2
6. Связь	Ar-OH	-14.67	2
7. Связь в первичных аминах	R-NH <sub>2</sub>	-54.47	0
8. Связь во вторичных аминах	R-NHR	-81.71	0
9. Связь в третичных аминах	R-NR <sub>2</sub>	-108.94	0
10. Связь в первичных аминах	Ar-NH <sub>2</sub>	-27.24	0
11. Связь во вторичных аминах	Ar-NHAr	-54.47	0
12. Связь в третичных аминах	Ar-NAr <sub>2</sub>	-81.71	0
13. Связь	C-CN	-69.14	0
14. Связь	R-Cl	-54.47	1
15. Связь	Ar-Cl	-27.24	1
16. Связь	R-NO <sub>2</sub> , Ar-NO <sub>2</sub>	-54.47	1
17. Двойная связь	C=C	-54.47	0
18. Двойная связь в <i>цис</i> -соединениях		-69.14	0
19. Двойная связь в <i>транс</i> -соединениях		-54.47	0
20. Двойная связь в цикле (циклогексен)		-27.24	0
21. Тройная связь	-C≡CH	-193.16	0
22. Тройная связь, не связанная с водородом	-C≡C-	-138.70	0
23. Простые эфиры	R-O-R	-81.71	2
24. Сложные эфиры	R-OC(O)R	-69.14	4
25. Ангидриды карбоновых кислот	R(O)CO-C(O)R	-41.90	0
26. Ароматические нитрилы	Ar-CN	-27.24	0
27. Альдегидная группа	R-CHO	-54.47	2
28. Кетогруппа	R-CO-R	-27.24	2

## Энтальпия образования газообразных органических веществ

$$\Delta H_{об,298}^{\circ} = \sum (n_i \epsilon_i)_{исх} - \sum (n_i \epsilon_i)_{прод} + \sum s_i \Delta H_{возг,i},$$

где  $n_i$ ,  $m_i$  — число связей данного типа в простых исходных веществах и в соединении;  $\epsilon_i$  — энергия разрыва данной химической связи, кДж/моль (табл. П.14);  $s_i$  — число атомов в твёрдом состоянии;  $\Delta H_{возг,i}$  — энтальпия возгонки  $i$ -го исходного вещества в твёрдом состоянии.

Таблица П.14

### Энергия разрыва связей в молекулах, находящихся в стандартном состоянии, кДж/моль

Связь	$\epsilon$	Связь	$\epsilon$	Связь	$\epsilon$
H-H	435.9	H-S	343,6	CH <sub>3</sub> -Br	291.6
H-C	338.9	H-P	264.0	CH <sub>3</sub> -I	234.3
H-CN	430.1	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	372.0	Ar-Br	297.1
H-CH <sub>2</sub>	457.7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	326.0	Ar-I	265.3
H-CH <sub>3</sub>	435.1	CH <sub>3</sub> -CHO	338.9	N-N	113.1
H-C <sub>2</sub> H	502.1	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	711.7	NO-NO	40.6
H-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	443.5	CH=CH	962.3	NO <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub>	57.4
H-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	410.5	CH <sub>3</sub> -OH	383.3	N=N	335.2
H-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	457.3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -OH	381.2	N=N	945.6
H-CH <sub>2</sub> Cl	425.5	C-OR	314.3	N-O	255.6
H-CCl <sub>3</sub>	401.7	C=O (альдегид)	607.6	N=O (NO)	631.0
H-CH <sub>2</sub> Br	410.0	C=O (кетон)	653.6	N-Cl	160.9
H-CHO	364.0	C=O (CO <sub>2</sub> )	703.9	HO-OH	200.0
H-CH <sub>2</sub> OH	399.2	C≡O (CO)	1075.0	RO-OH	170.0
H-CH(CH <sub>3</sub> )OH	377.4	Сумма связей		O-Cl	206.6
H-OH	498.7	C=O и C-O:		O=O	498.7
H-OOCCH <sub>3</sub>	461.5	в HCOOH	1458.1	P≡P	489.1
H-N	351.0	в др. кислотах	1508.4	F-F	159.0
H-NH	383.7	в формиатах	1311.5	Cl-Cl	242.3
H-NH <sub>2</sub>	438.1	в др. эфирах	1370.1	Br-Br	192.9
H-F	566.1	CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>	337.6	I-I	151.0
H-Cl	431.4	CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>	256.5	S-S	417.6
H-Br	366.5	CH <sub>3</sub> -F	468.6	Na-Na	76.6
HI	298.4	CH <sub>3</sub> -Cl	349.8	K-K	53.1

## Энтальпия испарения неполярных жидкостей при нормальной температуре кипения, Дж/моль

$$\Delta H_{\text{и}} \approx 89.12T_{\text{к}},$$
$$\Delta H_{\text{и}} = (36.61 + 19.14 \cdot \lg T_{\text{к}}).$$

## Энтальпия плавления веществ, Дж/моль

- простых  $\Delta H_{\text{пл}} = (10.5 \pm 2.1)T_{\text{пл}};$
- неорганических  $\Delta H_{\text{пл}} = (25.1 \pm 4.2)T_{\text{пл}};$
- органических  $\Delta H_{\text{пл}} = (54.4 \pm 12.6)T_{\text{пл}}.$

## Стандартная энтропия образования вещества, Дж/(моль·К)

- твёрдых нормальных парафинов  $S_{298}^{\circ} = 75.31 + 24.27n$ , где  $n$  — число атомов углерода в молекуле;
- жидких парафинов (в том числе с разветвлённой цепью), циклических и ароматических углеводородов

$$S_{298}^{\circ} = 104.6 + 32.22n - 18.83(r - 2) + 81.59f + 110.82g,$$

где  $n$  — число углеродных атомов вне кольца;  $r$  — число разветвлений на прямой цепи или число углеводородных групп (алифатических, ароматических или циклических), присоединённых к какому-либо углеродному атому алифатической цепи,  $f$  — число фенильных групп;  $g$  — число колец циклопентана или циклогексана;

- нормальных газообразных парафинов  $S_{298}^{\circ} = 142.3 + 41.8n$ , где  $n$  — число атомов углерода в молекуле;
- твёрдых органических веществ  $S_{298}^{\circ} = 1.1C_{298}^{\circ}$ ;
- жидких органических веществ  $S_{298}^{\circ} = 1.4C_{298}^{\circ}$ , где  $C_{298}^{\circ}$  — мольная теплоёмкость вещества.

## Тепловой эффект реакции в стандартных условиях

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum (\nu_i \Delta H_{\text{ср}}^{\circ})_{\text{исх}} - \sum (\nu_i \Delta H_{\text{ср}}^{\circ})_{\text{прод}},$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum (\nu_i \Delta H_{\text{об}}^{\circ})_{\text{прод}} - \sum (\nu_i \Delta H_{\text{об}}^{\circ})_{\text{исх}},$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum \varepsilon_{i, \text{прод}} - \sum \varepsilon_{i, \text{исх}},$$

где  $\varepsilon_i$  — энергия разрыва данной связи.

## Давление насыщенных паров органических веществ

$$\lg p = A - \frac{B}{T}, \quad \lg p = A - \frac{B}{t + C},$$

где  $p$  — давление насыщенного пара;  $t$  — температура, °C;  $T$  — абсолютная температура, К;  $A$ ,  $B$ ,  $C$  — коэффициенты [13].

## Приложение 4. Уравнения для обработки результатов исследования в РПД и РИВ

Таблица П.15

### Уравнения для интегральной обработки результатов исследования необратимых простых реакций в РПД при постоянном объёме

Кинетическое уравнение	Интегральная форма уравнения
1. $r = k$	$k\tau = c_{,0} - c_A = c_{,0}x_A$
2. $r = kc_A$	$k\tau = -\ln \frac{c_A}{c_{A,0}} = -\ln(1 - x_A)$
3. $r = kc_A^2$	$k\tau = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0} \cdot c_A} = \frac{x_A}{c_{A,0}(1 - x_A)}$
4. $r = kc_{ACB}$	$k\tau = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{B,0} \cdot c_A} = \frac{x_A}{\beta_{BCA,0}(1 - x_A)}$
(при $\frac{c_{A,0}}{\nu_A} = \frac{c_{B,0}}{\nu_B}$ )	
5. $r = kc_{ACB}$	$k\tau = \frac{\ln(c_{A,0}c_{B,0}/c_{ACB,0})}{\nu_{ACB,0} - \nu_{BCA,0}} =$
(при $\frac{c_{A,0}}{\nu_A} \neq \frac{c_{B,0}}{\nu_B}$ )	$= \frac{\ln\left(\frac{1 - (\nu_B x_A / \beta_{B\nu_A})}{1 - x_A}\right)}{c_{A,0}(\beta_{B\nu_A} - \nu_B)}$
6. $r = kc_A^{n_A}$	$k\tau = \frac{c_{A,0}^{1-n_A}}{1 - n_A} =$
	$= \frac{c_{A,0}^{1-n_A} - c_A^{1-n_A}}{1 - n_A}$

**Примечание.**  $\nu_A, \nu_B$  — стехиометрические коэффициенты при реагентах А и В;  $\tau$  — время реакции;  $c_{,0}, c_{B,0}, c, x_A$  — начальные концентрации реагентов А и В, текущая концентрация и степень превращения реагента А.

Таблица П.16

**Уравнения для интегральной обработки результатов  
исследования необратимых газофазных простых реакций в РИВ**

Кинетическое уравнение	Интегральная форма уравнения
1. $r = k$	$\frac{kV}{F_{A,0}} = x_A$
2. $r = kp_A$	$\frac{kV}{F_{A,0}} = \frac{1}{p_{A,0} \times [-(\varepsilon + 1) \ln(1 - x_A) - \varepsilon x_A]}$
3. $r = kp_A^2$	$\frac{kV}{F_{A,0}} = \frac{1}{p_{A,0}^2} \times [2\varepsilon(\varepsilon + 1) \ln(1 - x_A) +$ $+(\varepsilon + 1)^2 \frac{x_A}{1 - x_A} + (\varepsilon x_A)^2]$
4. $r = kp_A p_B$	$\frac{kV}{F_{A,0}} = \frac{1}{\beta_B p_{A,0}^2} \times [2\varepsilon(\varepsilon + 1) \ln(1 - x_A) +$ $+(\varepsilon + 1)^2 \frac{x_A}{1 - x_A} + (\varepsilon x_A)^2]$
(при $\frac{p_{A,0}}{\nu_A} = \frac{p_{B,0}}{\nu_B}$ )	

**Примечание.**  $F_{A,0}$  — начальный мольный поток и степень превращения реагента А;  $V$  — реакционный объём (объём катализатора);  $\varepsilon$  — коэффициент изменения объёма;  $p_{,0}$ ,  $p_{B,0}$ ,  $p$ ,  $p_B$  — начальные и текущие парциальные давления реагентов А и В.

## Библиографический список

1. Жоров Ю. М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. — М.: Химия, 1985. — 464 с.
2. Колесников И. М. и др. Сборник задач по термодинамике физико-химических процессов. — М.: Нефть и газ, 2007. Т.1. — 488 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. Равделя, А. М. Пономарёвой. — 10-е изд., перераб. и доп. — СПб.: «Иван Федоров», 2003. — 240 с.
4. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций: учеб. пособие для хим. спец. ун-тов. — М.: Высш. шк., 1978. — 367 с.
5. Лебедев Н. Н. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев, М. Н. Манаков, В. Ф. Швец. — М.: Химия, 1975. — 478 с.
6. Лебедев Н. Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев, М. Н. Манаков, В. Ф. Швец; под ред. Н. Н. Лебедева. — 2-е изд., перераб. — М.: Химия, 1984. — 376 с.
7. Хайлов В. С. Введение в технологию основного органического синтеза / В. С. Хайлов, Б. Б. Брандт. — Л.: Химия, 1969. — 560 с.
8. Павлов К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. — 10-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1987. — 576 с.
9. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев — 4-е изд., перераб. — М.: Химия, 1988. — 590 с.
10. Стромберг А. Г. Физическая химия: учебник для хим. спец. вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. — 3-е изд., испр. и доп. — М.: Высш. шк., 1999. — 527 с.
11. Кузнецов А. А. и др. Расчёты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности / А. А. Кузнецов, С. М. Кагерманов, Е. Н. Судаков. — 2-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1974. — 344 с.
12. Тюрин Ю. Н. Расчёты по технологии органических веществ: учеб. пособие / Ю. Н. Тюрин — Кемерово: КузбасГТУ, 2004. — 232 с.
13. Справочник химика. / под ред. Б. П. Никольского. — 3-е изд., исправ. — Л.: Химия, 1971. Т.1. — 1071 с.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	3
Условные обозначения . . . . .	4
1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ . . . . .	5
1.1. Расчёт стандартных термодинамических функций . . . . .	5
Метод структурных групп . . . . .	5
Метод Бенсона . . . . .	8
1.2. Расчёт газофазных реакций . . . . .	9
Расчёт для состояния идеальных газов . . . . .	9
Расчёт для состояния реальных газов . . . . .	12
Расчёт равновесного состава газофазных реакций . . . . .	15
1.3. Расчёт жидкофазных реакций . . . . .	19
Расчёт для состояния идеального раствора . . . . .	19
Расчёт для состояния реального раствора . . . . .	22
1.4. Кинетические расчёты химических процессов . . . . .	23
Кинетика элементарных и неэлементарных реакций . . . . .	24
Обработка экспериментальных данных и определение параметров реакции . . . . .	27
1.5. Выход продукта в сложных химических процессах . . . . .	32
Необратимые параллельные реакции . . . . .	33
Необратимые последовательные реакции . . . . .	39
Необратимые последовательно-параллельные реакции . . . . .	43
Системы необратимых реакций . . . . .	46
Сложные реакции с обратимыми стадиями . . . . .	54
Расчёт реакционного объёма и времени контакта . . . . .	58
2. ТЕПЛОВЫЕ РАСЧЕТЫ . . . . .	61
2.1. Тепловой баланс . . . . .	61
2.2. Расчёт тепловых эффектов . . . . .	62
2.3. Периодический реактор . . . . .	68
2.4. Адиабатический реактор . . . . .	72
2.5. Горизонтальный реактор алкилирования . . . . .	77
2.6. Реактор карбонилирования метанола в уксусную кислоту . . . . .	81
ПРИЛОЖЕНИЯ . . . . .	86
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК . . . . .	104