

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии

Составители
С. В. Пучков, Ю. В. Непомнящих

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

**Методические материалы
к лабораторным и практическим работам**

Рекомендовано учебно-методической комиссией
направления подготовки 18.03.01 Химическая технология
в качестве электронного издания
для использования в образовательном процессе

Кемерово 2025

Рецензент: Боркина Г. Г. – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева»

Пучков Сергей Вениаминович
Непомнящих Юлия Викторовна

Теоретические основы технологии органического и нефтехимического синтеза : методические материалы к лабораторным и практическим работам для обучающихся направления подготовки 18.03.01 Химическая технология всех форм обучения / Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева ; кафедра технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии ; составители С. В. Пучков, Ю. В. Непомнящих. – Кемерово : КузГТУ, 2025. – 1 файл (1150 КБ). – Текст : электронный.

Приведено содержание лабораторных и практических работ, материал, необходимый для успешного изучения дисциплины.

Назначение издания – помощь обучающимся в получении знаний по дисциплине «Теоретические основы технологии органического и нефтехимического синтеза» и организация лабораторных и практических работ.

© Кузбасский государственный
технический университет
им. Т. Ф. Горбачева, 2025

© Пучков С. В., Непомнящих Ю. В.,
составление, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие положения
2. Материальный баланс
3. Характеристики материального баланса
4. Задачи для самостоятельной работы
5. Исследование химических реакций
 - 5.1. Общие вопросы и порядок исследования
 - 5.2. Лабораторные установки и реакторы
6. Лабораторная работа исследование реакции этерификации в реакторе периодического действия
 - 6.1. Реактивы
 - 6.2. Порядок выполнения работы
 - 6.3. Обработка результатов
 - 6.3.1. Выполнение анализов и расчет концентраций
 - 6.3.2. Обработка экспериментальных результатов дифференциальным методом
 - 6.3.3. Обработка экспериментальных результатов интегральным методом
 - 6.3.4. Обработка экспериментальных результатов с помощью линейного метода наименьших квадратов (МНК)
7. Список рекомендуемой литературы

1. Общие положения

Методические материалы предназначены для закрепления обучающимися знаний по дисциплине «Теоретические основы технологии органического и нефтехимического синтеза». Включают теоретические положения, примеры выполнения расчетных заданий, задания для самостоятельного выполнения с ответами, контрольные задания по теме «Материальный баланс и его характеристики».

Кроме того, методические материалы содержат описание порядка исследования химических реакций, методики получения исходных данных и способы обработки результатов эксперимента на примере исследования реакции этерификации в реакторе периодического действия.

2. Материальный баланс

Различают теоретический и практический материальные балансы. Практический материальный баланс учитывает состав сырья и готовой продукции, избыток одного компонента по отношению к другому, степень превращения, избирательность, производственные потери сырья, промежуточных веществ, готового продукта и т. д. Состав сырья и готовой продукции и производственные потери зависят от многих факторов, таких как совершенство технологии, квалификация обслуживающего персонала, соблюдение технологической дисциплины и т. п., и не могут быть предсказаны теоретически.

В курсе «Теоретические основы технологии органического и нефтехимического синтеза» под материальным балансом понимают теоретический материальный баланс, рассчитанный с учётом стехиометрического уравнения, степени превращения и избирательности. На практических занятиях по данному курсу студенты решают задачи с целью более глубокого понимания материала, необходимого при изучении специальных курсов.

Для системы, в которой изменение массы веществ является результатом только химической реакции, справедливо уравнение материального баланса, основанное на законе сохранения массы: $\sum dm_i = 0$. Во время реакции в большинстве случаев общее число молей изменяется и, чтобы рассчитать количество веществ, выраженное числом молей, надо воспользоваться стехиометрическим уравнением. Так, для любой простой реакции $\nu_A A + \nu_B B = \nu_C C + \nu_D D$ верны следующие равенства:

$$\frac{-\Delta N_A}{\nu_A} = \frac{-\Delta N_B}{\nu_B} = \frac{\Delta N_C}{\nu_C} = \frac{\Delta N_D}{\nu_D} = N; \quad (2.1)$$

$$\frac{-\Delta F_A}{\nu_A} = \frac{-\Delta F_B}{\nu_B} = \frac{\Delta F_C}{\nu_C} = \frac{\Delta F_D}{\nu_D} = F, \quad (2.2)$$

где ΔN_i , ΔF_i – изменение числа молей и мольного потока веществ, ν_i – стехиометрический коэффициент.

Изменение числа молей и мольного потока веществ во время реакции рассчитывают по формулам:

$$N_i = m_i / M_i; \quad (2.3)$$

$$F_i = N_i / \tau = m_i / M_i \tau, \quad (2.4)$$

где m_i , M_i , τ – масса, молекулярная масса вещества и время, за которое подают или выводят из реактора N_i молей вещества.

Уравнения (2.1) и (2.2) позволяют выразить изменение числа молей или мольного потока любого вещества через изменение числа молей или мольного потока ключевого компонента А:

$$\begin{aligned} \Delta N_B &= \frac{\nu_B}{\nu_A} \Delta N_A; \quad \Delta N_C = -\frac{\nu_C}{\nu_A} \Delta N_A; \\ \Delta F_B &= \frac{\nu_B}{\nu_A} \Delta F_A \quad \Delta F_C = -\frac{\nu_C}{\nu_A} \Delta F_A. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Для простых реакций уравнения материального баланса, выраженного через моли или мольные потоки, имеют вид

$$N_i = N_{i,0} \pm \nu_i N; \quad F_i = F_{i,0} \pm \nu_i F, \quad (2.6)$$

где N или F – инвариант реакции (всегда положителен). Знак (+) берут для продуктов реакции, (–) – для реагентов.

Поскольку уравнения материального баланса, выраженного через моли и мольные потоки, идентичны, то в дальнейшем дублирование формул исключается.

Пример 2.1. Для процесса $2A = 2C + D$ рассчитать состав реакционной смеси, если начальное количество реагента A – 20 моль, конечное – 8 моль и продукты реакции в исходной смеси отсутствуют.

Решение: По уравнению (2.1) определяют инвариант реакции, а по уравнению (2.6) – число молей продуктов реакции:

$$N = -\Delta N_A / \nu_A = -(8 - 20) / 2 = 6;$$

$$N_C = N_{C,0} + \nu_C N = 0 + 2 \cdot 6 = 12;$$

$$N_D = N_{D,0} + \nu_D N = 0 + 1 \cdot 6 = 6.$$

Ответ: Состав реакционной смеси, моль: A – 8, C – 12, D – 6.

Пример 2.2. Полагая, что реакция диспропорционирования циклогексена (A) с образованием бензола (C) и циклогексана (D) является простой, вычислить N_i и F_i , если известно, что в течение 10 секунд в реактор подают 984, а выводят 246 г циклогексена.

Решение: Стехиометрическое уравнение реакции диспропорционирования циклогексена с образованием бензола и циклогексана можно записать следующим образом: $3A = C + 2D$. По уравнению (2.3) определяют начальное и конечное число молей циклогексена, принимая молярную массу его равной 82:

$$N_{A,0} = 984 / 82 = 12,$$

$$N_A = 246 / 82 = 3.$$

По уравнению (2.1) определяют инвариант реакции:

$$N = -\Delta N_A / \nu_A = -(3 - 12) / 3 = 3.$$

Тогда по уравнению (2.6) рассчитывают число молей продуктов реакции, а по уравнению (2.4) – мольные потоки:

$$N_C = N_{C,0} + \nu_C N = 0 + 1 \cdot 3 = 3;$$

$$N_D = N_{D,0} + \nu_D N = 0 + 2 \cdot 3 = 6;$$

$$F_A = N_A / \tau = 3 / 10 = 0,3;$$

$$F_C = N_C / \tau = 3 / 10 = 0,3;$$

$$F_D = N_D / \tau = 6 / 10 = 0,6.$$

Ответ: N_i , моль: A – 3, C – 3, D – 6; F_i , моль/с: A – 0,3, C – 0,3, D – 0,6.

Задания для самостоятельного выполнения

Определить состав реакционной смеси (N_A, N_B, N_D) при протекании следующих жидкофазных реакций, если известны начальное число молей реагента A ($N_{A,0}$) и конечное число молей продукта C (N_C), а исходная смесь имеет стехиометрический состав и не содержит продуктов реакции.

Условия			Ответы		
Реакция	$N_{A,0}$	N_C	N_A	N_B	N_D
$A + 2B = C + D$	5	2	3	6	2
$A + 2B = 2C + D$	5	6	2	4	3
$2A + 2B = 3C + 2D$	10	12	2	2	8
$2A + 3B = 4C + 2D$	10	16	2	3	8
$A + B = 2C + D$	5	4	3	3	2

3. Характеристики материального баланса

Характеристиками материального баланса являются степень превращения (или степень конверсии) исходных реагентов, селективность (или избирательность), выход, коэффициент изменения объёма, начальное мольное отношение других веществ к ключевому реагенту A, концентрации и парциальные давления.

3.1. *Степень превращения (степень конверсии)* – это отношение количества превращённого реагента к его исходному количеству:

$$x_A = \frac{m_{A,0} - m_A}{m_{A,0}} = \frac{N_{A,0} - N_A}{N_{A,0}}. \quad (3.1)$$

В таком выражении степень превращения может изменяться от 0 до 1, но на практике её часто выражают в процентах. Обычно определяют степень превращения ключевого компонента А, хотя иногда приходится рассчитывать степень превращения других реагентов.

Для простых реакций степень превращения – вполне достаточная характеристика материального баланса. Зная степень превращения ключевого реагента и начальное количество молей участников простой реакции типа $\nu_A A + \nu_B B = \nu_C C + \nu_D D$, можно определить N_i по уравнениям

$$N_A = N_{A,0}(1 - x_A); \quad (3.2)$$

$$N_B = N_{B,0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} N_{A,0} x_A; \quad (3.3)$$

$$N_C = N_{C,0} + \frac{\nu_C}{\nu_A} N_{A,0} x_A; \quad (3.4)$$

$$N_D = N_{D,0} + \frac{\nu_D}{\nu_A} N_{A,0} x_A. \quad (3.5)$$

Довольно часто мольный поток или число молей второго реагента В выражают с учётом начального мольного отношения второго реагента к ключевому компоненту ($\beta_B = N_{B,0}/N_{A,0}$):

$$N_B = N_{B,0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} N_{A,0} x_A = N_{A,0}(\beta_B - \frac{\nu_B}{\nu_A} x_A). \quad (3.6)$$

Пример 3.1.1. Для процесса $A = C + 2D$ рассчитать состав реакционной смеси, если начальное количество реагента А – 30 моль, а степень его превращения – 0,8.

Решение: Определим состав реакционной смеси в молях по следующим уравнениям:

$$N_A = N_{A,0}(1 - x_A) = 30 \cdot (1 - 0,8) = 6,$$

$$N_C = N_{C,0} + \frac{v_C}{v_A} N_{A,0} x_A = 0 + (1/1) \cdot 30 \cdot 0,8 = 24,$$

$$N_D = N_{D,0} + \frac{v_D}{v_A} N_{A,0} x_A = 0 + (2/1) \cdot 30 \cdot 0,8 = 48.$$

Ответ: Состав реакционной смеси, моль: А – 6, С – 24, D – 48.

Пример 3.1.2. Для процесса $A + 2B = C$ рассчитать состав реакционной смеси, если $\beta_B = 4$, $X_A = 0,8$ и получено 3 моль продукта.

Решение: Согласно уравнению реакции 1 моль продукта С получается из 1 моль А и 2 моль В, следовательно, прореагировало 3 моль А и 6 моль В. Тогда начальное количество молей реагентов А и В составит

$$N_{A,0} = (N_{A,0} - N_A) / x_A = 3 / 0,6 = 5,$$

$$N_{B,0} = \beta_B N_{A,0} = 4 \cdot 5 = 20.$$

Определим количество непревращенных реагентов по формулам

$$N_A = N_{A,0}(1 - x_A) = 5 \cdot (1 - 0,6) = 2,$$

$$N_B = N_{B,0} - \frac{v_B}{v_A} N_{A,0} x_A = 20 - 2 \cdot 5 \cdot 0,6 = 14.$$

Ответ: Состав реакционной смеси, моль: А – 2, В – 14, С – 3.

Задания для самостоятельного выполнения

Для жидкофазного процесса $2A = 2C + D$ рассчитать состав реакционной смеси, если известны начальное количество реагента ($N_{A,0}$) и степень превращения (x_A).

Условия			Ответы		
Пример	$N_{A,0}$	x_A	N_A	N_C	N_D
1	8	0,5	4	4	2
2	10	0,6	4	6	3
3	15	0,8	3	12	6

4	5	0,4	3	2	1
5	10	0,8	2	8	4

Определить степени превращения реагентов А (x_A) и В (x_B) в жидкофазной реакции $2A + B = C + D$, если дан конечный состав реакционной смеси (N_A, N_B, N_C) а исходные реагенты не содержат продуктов реакции.

Условия				Ответы	
Пример	N_A	N_B	N_C	x_A	x_B
1	1	5	3	6/7	3/8
2	2	4	1	1/2	1/5
3	3	3	5	10/13	5/8
4	4	2	2	1/2	1/2
5	5	1	4	8/13	4/5

3.2. *Избирательность (или селективность)* характеризует долю превращённого реагента, пошедшую на образование продукта. Различают дифференциальную и интегральную избирательности. При бесконечно малом изменении состояния системы, то есть при проведении процесса в безградиентных или дифференциальных реакторах, говорят о дифференциальной избирательности (φ), а работу интегрального аппарата в целом характеризует интегральная избирательность (Φ):

$$\varphi_C = \frac{\frac{1}{v_C} dN_C}{-\frac{1}{v_A} dN_A}; \quad (3.7)$$

$$\Phi_C = \frac{\frac{1}{v_C} \Delta N_C}{-\frac{1}{v_A} \Delta N_A}, \quad (3.8)$$

где ϕ_C , Φ_C – дифференциальная и интегральная избирательности по целевому продукту. В принятых обозначениях избирательность безразмерна и может изменяться от 0 до 1, но её нередко выражают в процентах.

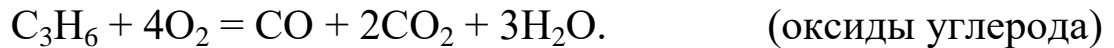
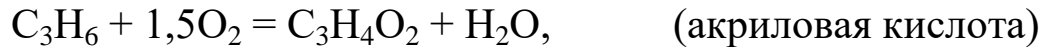
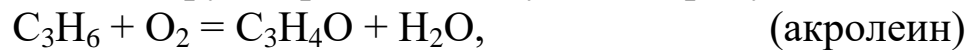
Между дифференциальной и интегральной избирательностями существует связь, которая описывается уравнением

$$\Phi_C = \frac{1}{x_A} \int_0^{x_A} \phi_C dx_A. \quad (3.9)$$

Сумма избирательностей по всем продуктам, содержащим в своём составе химический элемент, по которому рассматривается материальный баланс, равна единице.

Пример 3.2.1. При каталитическом окислении пропилена образуются акролеин, акриловая кислота и продукты глубокого окисления (CO , CO_2 , H_2O). Определить избирательности по всем продуктам, если в реактор подано 10 моль пропилена, а на выходе из реактора получено пропилена, акролеина и оксидов углерода 2, 4 и 3 моль соответственно.

Решение: Запишем брутто-реакции получения продуктов:



Изменение числа молей пропилена в результате реакции будет $\Delta N_{np} = N_{np} - N_{np,o} = 2 - 10 = -8$, тогда избирательности по акролеину, оксидам углерода и акриловой кислоте составят:

$$\Phi_{акр} = \Delta N_{акр} / (-\Delta N_{np}) = 4 / 8 = 0,5;$$

$$\Phi_{\text{CO,CO}_2} = \frac{1}{3} \Delta N_{\text{CO,CO}_2} / (-\Delta N_{np}) = \frac{1 \cdot 3}{3 \cdot 8} = 0,125;$$

$$\Phi_{AK} = 1 - \Phi_{акр} - \Phi_{\text{CO,CO}_2} = 1 - 0,5 - 0,125 = 0,375.$$

Ответ: Избирательности по акролеину, оксидам углерода и акриловой кислоте соответственно равны 0,5, 0,125 и 0,375.

Пример 3.2.2. Для параллельных реакций: $A = C + M$, $2A = D + M$ рассчитать состав реакционной смеси, если степень превращения реагента и избирательность по продукту C

соответственно равны 0,8 и 0,8, получено 2 моль продукта D и в исходной смеси продукты реакции отсутствуют.

Решение: Рассчитаем количество превращённого реагента по формуле

$$N_{A,0} - N_A = -\Delta N_A = \frac{\frac{1}{v_D} \Delta N_D}{\frac{1}{v_{A,2}} (1 - \Phi_C)} = \frac{1 \cdot 2}{\frac{1}{2} \cdot (1 - 0,8)} = 20.$$

Определим по известным формулам количество непревращённого реагента и продуктов реакции, моль:

$$N_A = N_{A,0}(1 - x_A) = (N_{A,0} - N_A) \cdot (1 - x_A) / x_A = 20 \cdot (1 - 0,8) / 0,8 = 5;$$

$$N_C = \Delta N_C = \frac{-\frac{1}{v_{A,1}} \Delta N_A \Phi_C}{\frac{1}{v_C}} = 20 \cdot 0,8 = 16;$$

$$N_M = N_C + N_D = 16 + 2 = 18.$$

Ответ: Состав смеси, моль: А – 5, С – 16, D – 2, М – 18.

Пример 3.2.3. Для последовательной реакции $A \rightarrow C \rightarrow D$ рассчитать состав реакционной смеси, если начальное количество реагента, степень превращения его и избирательность по продукту С соответственно равны 16 моль, 0,5 и 0,75.

Решение: По приведённым выше формулам рассчитаем количество непревращённого реагента и продуктов реакции, моль:

$$N_A = N_{A,0}(1 - x_A) = 16 \cdot (1 - 0,5) = 8,$$

$$N_C = \Delta N_C = \frac{-\frac{1}{v_A} \Delta N_A \Phi_C}{\frac{1}{v_C}} = -1 \cdot (8 - 16) \cdot 0,75 = 6,$$

$$N_D = \Delta N_D = \frac{-\frac{1}{v_A} \Delta N_A \Phi_D}{\frac{1}{v_D}} = -1 \cdot (8 - 16) \cdot (1 - 0,75) = 8 \cdot 0,25 = 2.$$

Ответ: Состав реакционной смеси, моль: А – 8, С – 6, D – 2.

Пример 3.2.4. При последовательных реакциях:



из 1 моль ацетилен и 10 моль водяного пара получено 0,4 моль ацетальдегида и 0,025 моль кротонового альдегида. Рассчитать степень превращения ацетилен, избирательность по ацетальдегиду и состав реакционной смеси.

Решение: Количество прореагировавшего ацетилен равно, моль:

$$N_{A,0} - N_A = N_C + 2N_D = 0,4 + 2 \cdot 0,025 = 0,45.$$

Определим степень превращения ацетилен и избирательность по ацетальдегиду:

$$x_A = \frac{N_{A,0} - N_A}{N_{A,0}} = 0,45 / 1 = 0,45;$$

$$\Phi_C = \frac{N_C}{(N_{A,0} - N_A)} = 0,4 / 0,45 = 0,89.$$

Количество водяного пара, пошедшего на реакцию ацетилен с водой, равно количеству превращённого ацетилен (0,45 моль), а количество выделившейся во второй реакции воды равно количеству полученного кротонового альдегида (0,025 моль), то есть в реакцию вступило 0,425 моль воды.

Определим количество непревращённых ацетилен и водяного пара, моль:

$$N_{aц} = N_{aц,0}(1 - x_A) = 1 \cdot (1 - 0,45) = 0,55,$$

$$N_{H_2O,0} - N_{H_2O} = 10 - 0,425 = 9,575.$$

Ответ: Степень превращения ацетилен и избирательность по ацетальдегиду соответственно равны 0,45 и 0,89. Состав

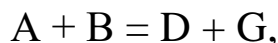
реакционной смеси, моль: ацетилен – 0,55, водяной пар – 9,575, ацетальдегид – 0,4, кротоновый альдегид – 0,025.

3.3. *Выход продукта* – это отношение количества продукта к исходному количеству реагента с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$y_C = \frac{\frac{I}{v_C} \Delta N_C}{\frac{I}{v_A} N_{A,0}}. \quad (3.10)$$

Если в исходной смеси продукты реакции отсутствуют, то в числителе ΔN_C можно заменить на N_C . Между выходом продукта и избирательностью существует следующая связь: $y_C = \Phi_C x_A$, а сумма выходов всех продуктов равна степени превращения ($\sum y_i = x_A$).

Пример 3.3.1. Для параллельных реакций:



рассчитать состав реакционной смеси, если начальное количество реагентов А и В соответственно равно 10 и 6 моль, а избирательность по продукту С и его выход составляют 0,25 и 0,15. Продукты реакции в исходной смеси отсутствуют.

Решение: Определим степень превращения А по формуле

$$x_A = y_C / \Phi_C = 0,15 / 0,25 = 0,6.$$

По приведённым выше уравнениям рассчитаем количество не вступившего в реакцию реагента А и полученных в первой реакции продуктов, моль:

$$N_A = N_{A,0}(1 - x_A) = 10 \cdot (1 - 0,6) = 4,$$

$$N_C = N_M = N_{A,0} y_C = 10 \cdot 0,15 = 1,5.$$

С учётом найденного значения N_C и избирательностей по продуктам определим количество продуктов второй реакции и непревращённого реагента В, моль:

$$N_D = N_G = N_C \Phi_D / \Phi_C = N_C (1 - \Phi_C) / \Phi_C = 1,5 \cdot (1 - 0,25) / 0,25 = 4,5;$$

$$N_B = N_{B,0} - \Delta N_B = N_{B,0} - N_D = 6 - 4,5 = 1,5.$$

Ответ: Состав реакционной смеси, моль: А – 4, В – 1,5, С – 1,5, М – 1,5, D – 4,5, G – 4,5.

Задания для самостоятельного выполнения

Определить избирательность по целевому продукту С и его выход в следующих последовательных и параллельных реакциях, если известен состав реакционной смеси.

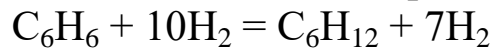
Условия				Ответы	
Пример	N_A	N_C	N_D	Φ_C	y_C
1. $A = C + M$, $2A = D + M$	1,25	1	2	0,2	0,16
2. $3A = C$, $A = D + M$	6	1	3	0,5	0,25
3. $2A = C + D$, $A = 2D$	6	1	5	0,5	0,2
4. $A = C$, $C = 2D$	1	1	2	0,5	0,33
5. $2A = C + M$, $2C = D$	5	4	3	0,4	0,32

3.4. Коэффициент изменения объёма, концентрации и парциальные давления – важные характеристики материального баланса. Довольно часто при протекании реакции реакционный объём системы изменяется, особенно это характерно для газофазных реакций. В этом случае для расчёта концентраций реагентов и продуктов реакции используют коэффициент изменения объёма (ε), который равен отношению разницы между конечным и начальным объёмами или объёмными скоростями к начальному объёму или объёмной скорости системы:

$$\varepsilon = (V_{x=1} - V_0) / V_0 = (W_{x=1} - W_0) / W_0, \quad (3.11)$$

где $V_0, W_0, V_{x=1}, W_{x=1}$ – начальный и конечный объёмы или объёмные скорости. Конечный объём – это объём реакционной смеси при степени превращения, равной 1.

Так, для газофазных реакций $A + B = C$ и $A = C + D$ при эквимольном отношении реагентов имеем: $\varepsilon = (1 - 2)/2 = -0,5$, $\varepsilon = (2 - 1)/1 = 1$. При избытке одного из реагентов или при наличии разбавителей учитывается и их объём. Например, для реакции



коэффициент изменения объёма составит $\varepsilon = (8 - 11)/11 = -0,273$.

Если β_0 означает начальное мольное отношение инертных веществ к ключевому компоненту ($\beta_0 = N_{I,0}/N_{A,0}$), то коэффициент изменения объёма можно рассчитать по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\sum \pm \nu_i}{\nu_A(1 + \beta_B + \beta_0)}. \quad (3.12)$$

Если во время реакции объём или объёмная скорость изменяется, то их можно рассчитать по уравнениям:

$$V = V_0(1 + \varepsilon x_A); \quad (3.13)$$

$$W = W_0(1 + \varepsilon x_A). \quad (3.14)$$

Поскольку концентрация вещества – это отношение числа молей к реакционному объёму или отношение мольного потока к объёмной скорости ($C_i = N_i/V = F_i/W$), а парциальное давление связано с концентрацией соотношением $P_i = C_i RT$, то с учётом изменения объёма или объёмной скорости концентрации и парциальные давления можно рассчитать по следующим уравнениям:

$$C_A = N_A/V = N_{A,0}(1 - x_A)/V_0(1 + \varepsilon x_A) = C_{A,0}(1 - x_A)/(1 + \varepsilon x_A); \quad (3.15)$$

$$C_C = N_C/V = (\nu_C/\nu_A) N_{A,0} x_A / V_0(1 + \varepsilon x_A) = ; \quad (3.16)$$

$$= (\nu_C/\nu_A) C_{A,0} x_A / (1 + \varepsilon x_A)$$

$$P_A = C_A RT = RT C_{A,0} (1 - x_A) / (1 + \varepsilon x_A) =$$

$$= p_{A,0} (1 - x_A) / (1 + \varepsilon x_A). \quad (3.17)$$

Пример 3.4.1. Для газофазной реакции окисления пропилена кислородом воздуха в акриловую кислоту $C_3H_6 + 1,5 O_2 = C_3H_4O_2 + H_2O$ рассчитать состав реакционной смеси в объёмных процентах, если степень превращения пропилена равна 0,4, а начальный состав

смеси следующий, об. %: пропилен – 10, кислород – 15, азот – 56 и пары воды – 19.

Решение: Определим коэффициент изменения объёма с учётом инертных веществ:

$$\varepsilon = (10 + 10 + 19 + 56) - (10 + 15 + 19 + 56) / (10 + 15 + 19 + 56) = -0,05.$$

Определим концентрации веществ в смеси с учётом степени превращения и коэффициента изменения объёма, об. %:

$$C_{C_3H_6} = C_{A,0}(1 - x_A) / (1 + \varepsilon x_A) = 10 \cdot (1 - 0,4) / (1 - 0,05 \cdot 0,4) = 6,12,$$

$$C_{O_2} = C_{A,0}(\beta_B - \frac{v_B}{v_A} x_A) / (1 + \varepsilon x_A) = 10 \cdot (1,5 - 1,5 \cdot 0,4) / 0,98 = 9,18,$$

$$C_{AK} = C_{A,0} x_A / (1 + \varepsilon x_A) = 10 \cdot 0,4 / 0,98 = 4,08,$$

$$C_{H_2O} = (C_{H_2O,0} + C_{A,0} x_A) / (1 + \varepsilon x_A) = (19 + 10 \cdot 0,4) / 0,98 = 23,46,$$

$$C_{N_2} = C_{N_2,0} / (1 + \varepsilon x_A) = 56 / 0,98 = 57,16.$$

Ответ: Состав реакционной смеси, об. %: пропилен – 6,12, кислород – 9,18, акриловая кислота – 4,08, пары воды – 23,46, азот – 57,16.

Задания для самостоятельного выполнения

Определить коэффициент изменения объёма при протекании реакций, если реагенты взяты в эквимольном отношении.

Пример	Ответ ε
1. $A + B = C$	-0,5
2. $2A + B = 2C$	-1/3
3. $A + 3H = C + D + 3H$	0,25
4. $A + 2B + 10H = 2C + D + 10H$	0
5. $2A = C + 2D$	0,5

Определить парциальные давления реагентов (P_A, P_B) в следующих газофазных реакциях, если $P_{A,0} = 2$ МПа и известны x_A и β_B .

Условия			Ответы	
Пример	x_A	β_B	P_A	P_B
1. $A + 2B = C + D$	0,8	3	0,5	3,5
2. $2A + B = 2C + D$	0,6	2	0,8	3,4
3. $2A + B = C + D$	0,8	1	0,5	1,5
4. $A + 3B = C$	0,5	4	1,43	7,14
5. $A + 2B = C$	0,9	5	0,286	9,14

4. Задачи для самостоятельной работы

Задача 1

Определить состав реакционной смеси (N_A , N_B , N_D) при протекании следующих жидкофазных реакций, если известны начальное количество молей реагента А ($N_{A,0}$) и конечное количество молей продукта С (N_C), а исходная смесь имеет стехиометрический состав и не содержит продуктов реакции.

Исходные данные для решения задачи 1

Вариант	Реакции	$N_{A,0}$	N_C
1	$A + B = 2C + D$	7	4
2	$A + B = C + 2D$	6	3
3	$A + 2B = C + 2D$	4	3
4	$A + 2B = 2C + D$	5	4
5	$2A + B = C + 2D$	6	2
6	$2A + B = 2C + D$	4	2
7	$2A + 2B = 3C + 2D$	5	6
8	$2A + 2B = 2C + 3D$	10	6
9	$A + 2B = C + D$	7	5
10	$2A + 2B = 2C + D$	10	6
11	$2A + 2B = C + 2D$	10	4
12	$3A + B = 2C + D$	6	4
13	$2A + 3B = 2C + D$	6	4
14	$A + 2B = 3C + D$	5	6
15	$2A + 3B = C + 2D$	8	3

Задача 2

Определить состав реакционной смеси (N_A , N_C , N_D) при протекании следующих жидкофазных реакций, если известны начальное количество молей реагента А ($N_{A,0}$) и его степень превращения (x_A).

Исходные данные для решения задачи 2

Вариант	Реакции	$N_{A,0}$	x_A
1	$A + B = C + 2D$	5	0,4
2	$2A + B = 2C + D$	6	0,5
3	$2A + B = C + 2D$	10	0,8
4	$A + B = 2C + D$	10	0,4
5	$A + 2B = C + D$	4	0,5
6	$2A + 3B = C + 2D$	5	0,8
7	$A + 2B = 3C + D$	5	0,4
8	$3A + B = 2C + D$	12	0,25
9	$A + 2B = C + 2D$	5	0,6
10	$2A + 3B = 2C + D$	8	0,5
11	$A + 2B = 2C + D$	5	0,8
12	$2A + 2B = 3C + 2D$	15	0,4
13	$2A + 2B = 2C + D$	10	0,6
14	$2A + 2B = C + 2D$	20	0,9
15	$A + 2B = C + 3D$	6	0,5

Задача 3

Определить степень превращения реагентов А и В (x_A , x_B) В следующих жидкофазных реакциях, если известен конечный состав реакционной смеси (N_A , N_B , N_C) а исходные реагенты не содержат продуктов реакции.

Исходные данные для решения задачи 3

Вариант	Реакции	N_A	N_B	N_C
1	$2A + 3B = C + 2D$	12	4	2
2	$A + 2B = 3C + D$	1	6	3

Вариант	Реакции	N_A	N_B	N_C
3	$2A + 3B = 2C + D$	8	1	2
4	$3A + B = 2C + D$	4	2	4
5	$2A + B = C + 2$	2	1	4
6	$2A + 2B = 2C + D$	4	6	6
7	$A + 2B = C + D$	1	4	3
8	$2A + 2B = 3C + 2D$	1	6	6
9	$2A + 2B = 2C + 3D$	20	5	5
10	$2A + B = 2C + D$	2	6	8
11	$2A + B = C + 2D$	8	9	1
12	$A + 2B = 2C + D$	5	10	10
13	$A + 2B = C + 2D$	12	4	3
14	$A + B = C + 2D$	3	7	7
15	$A + B = 2C + D$	4	24	12

Задача 4

Определить избирательность по продукту С и его выход в следующих сложных жидкофазных реакциях, если известен состав реакционной смеси (N_A , N_C , N_D).

Исходные данные для решения задачи 4

Вариант	Реакции	N_A	N_C	N_D
1	$A = 2C; 2A = D$	3,6	3,84	0,24
2	$A = C; 2C = D$	3,2	2,88	0,96
3	$A = C; A = 2D$	2,0	1,80	0,40
4	$2A = C; C = 2D$	3,0	2,45	2,10
5	$2A = C; A = 2D$	2,4	2,40	9,60
6	$3A = 2C; C = D$	0,5	4,75	1,58
7	$2A = 3C; 2A = D$	2,4	11,52	0,96
8	$2A = C; 2C = D$	4,0	1,20	0,40
9	$A = 2C; C = 2D$	1,2	8,64	1,92
10	$3A = 2C; A = 2D$	6,0	1,87	2,40
11	$A = C; 3C = D$	3,0	5,60	0,47
12	$3A = C; 2A = D$	1,0	1,13	0,30

Вариант	Реакции	N_A	N_C	N_D
13	$A = C; C = D$	3,2	1,92	2,88
14	$2A = 3C; A = D$	10,0	3,00	12,00
15	$A = 2C; 3A = 2D$	2,0	15,20	0,267

Задача 5

Определить состав реакционной смеси в следующих газофазных реакциях, если известны $p_{A,0}$, x_A и β_B .

Исходные данные для решения задачи 5

Вариант	Реакции	$p_{A,0}$	x_A	β_B
1	$2A + 2B = 3C + 2D$	1,5	0,6	2,0
2	$2A + 2B = 2C + 3D$	0,5	0,8	1,6
3	$A + 2B = C + D$	0,8	0,4	3,0
4	$2A + 2B = 2C + D$	1,2	0,7	1,2
5	$A + B = 2C + D$	0,6	0,9	1,5
6	$A + B = C + 2D$	1,4	0,5	0,8
7	$A + 2B = C + 2D$	2,0	0,3	1,4
8	$A + 2B = 2C + D$	4,0	0,1	0,5
9	$2A + B = C + 2D$	1,8	0,2	0,4
10	$2A + 3B = C + 2D$	0,7	0,4	0,8
11	$2A + B = 2C + D$	0,3	0,6	0,6
12	$A + 2B = 3C + D$	0,9	0,8	2,2
13	$3A + B = 2C + D$	1,0	0,3	0,7
14	$2A + 3B = 2C + D$	0,4	0,7	1,5
15	$2A + B = C + 2D$	0,2	0,5	0,4

5. Исследование реакций в реакторе периодического действия

5.1 Общие вопросы и порядок исследования

Для решения многих задач химической науки и технологии необходимо знать закономерности, определяющие протекание

процесса во времени, а также информацию о состоянии системы в условиях равновесия. Эти сведения можно получить при экспериментальном исследовании химического процесса.

При технологической направленности исследования в первую очередь выбирают способ получения продукта. При этом необходимо проанализировать доступность различного сырья, выход и селективность по целевому продукту и т. д. Затем выбирают способ проведения реакции (в газовой или жидкой фазе), растворители или разбавители, вторые реагенты, инициаторы, гомогенные или гетерогенные катализаторы. Этому способствуют как литературные данные, так и теоретические представления о химическом процессе.

Обычно на данном этапе исследования оценивают область изменения параметров (концентраций, давления, температуры, соотношения реагентов), при которой получают удовлетворительные результаты процесса, идентифицируют все образующиеся продукты и ставят балансовые опыты, задачей которых является составление материального баланса процесса.

Заключительный этап исследования – определение влияния различных параметров процесса на его результаты (выход, избирательность, производительность). Иногда ограничиваются сведением результатов в таблицы или представлением графиков зависимости без их количественной обработки, то есть без поиска математических уравнений, описывающих эти зависимости. Однако отсутствие этих уравнений не даёт возможности поиска оптимальных условий процесса, моделирования и расчета реактора, вследствие чего становится всё более необходимым количественное описание исследуемого процесса.

Кинетический метод исследования имеет строгое научное обоснование и является универсальным для количественного изучения химических реакций. Он имеет большое значение в двух аспектах: теоретическом (для обоснования механизмов реакций) и практическом (для расчета химических реакторов, моделирования и оптимизации протекающих в них процессов).

Чтобы найти кинетические уравнения, необходимо

варьировать все параметры, которые могут влиять на скорость химической реакции: начальные концентрации или парциальные давления всех реагентов, концентрацию катализатора, температуру и время контакта.

Наиболее сложной задачей является нахождение концентрационной формы уравнения скорости. Она упрощается, если каждый опыт проводится в изотермических условиях, когда параметры химической реакции постоянны. С этой целью в первую очередь проводят большую серию опытов при одной, предварительно подобранной температуре, но с варьированием всех остальных параметров. Найдя по этим данным кинетическое уравнение и проведя уже меньшее число опытов при других температурах, находят зависимость константы скорости реакции от температуры и рассчитывают предэкспоненциальный множитель и энергию активации.

При варьировании параметров часто применяют так называемый однофакторный эксперимент, когда в сериях опытов изменяют только один параметр при постоянстве остальных.

Поиск кинетических уравнений упрощается при изучении процесса в реакционных аппаратах, обеспечивающих наиболее простую связь между результатами процесса и варьируемыми параметрами. К таким аппаратам относятся реакторы с идеальным режимом или структурой потока реакционной смеси, которые называются идеальными реакторами.

Исследование химических реакций с целью получения кинетических и термодинамических характеристик проводят в реакторах, близких к идеальным реакторам.

5.2 Лабораторные установки и реакторы

В лабораторных условиях для исследования химических процессов используют периодические, полупериодические и непрерывные реакторы полного смешения и вытеснения. Каждый тип реактора может быть приспособлен для проведения гомогенных, гетерогенных или гетерофазных процессов.

Лабораторный периодический реактор представляет собой термостатируемую колбу с мешалкой, снабженную термометром и приспособлением для периодического отбора проб. Если реактор работает при температуре кипения реакционной массы, то его снабжают обратным холодильником для предотвращения уноса паров из реакционной зоны.

Термостатирование реактора осуществляется с помощью термостатируемой бани с жидким теплоносителем.

Загрузку всех исходных реагентов проводят до начала реакции. Отбор проб жидкой реакционной массы осуществляют пипеткой через закрываемое пробкой, термометром или обратным холодильником отверстие.

Лабораторный полупериодический реактор отличается от периодического реактора тем, что один из реагентов в жидком или газообразном состоянии подаётся в реактор непрерывно. Жидкий реагент подают с помощью дозировочного насоса или капельной воронки, а непрерывную подачу газообразного реагента осуществляют через барботёр, максимально опущенный в реакционную смесь.

Периодический или полупериодический реактор используют в основном для проведения жидкофазных процессов.

Непрерывный реактор полного вытеснения предназначен для проведения реакций в газовой (паровой) фазе. Реактор представляет собой полую или заполненную катализатором трубку диаметром 10–30 мм и длиной 200–500 мм.

Измерение температуры внутри реактора проводят с помощью потенциометра или милливольтметра в комплекте с термопарой, помещенной в термопарный карман, проходящий по центру реактора, а регулирование температуры осуществляют с помощью лабораторного автотрансформатора или терморегулятора.

Газообразные реагенты подают из газометра или баллона, расходы которых контролируют реометром, предварительно отградуированном по данному газообразному веществу. Воздух чаще всего подают в реактор микрокомпрессором или воздуходувкой.

Жидкие исходные вещества подают с помощью капельной воронки или дозирочным насосом в испаритель, стоящий перед реактором, или непосредственно в верхнюю зону реактора, заполненную слоем инертной насадки. Удобным способом дозировки низкокипящего компонента является насыщение газа его парами в испарителе. В этом случае при постоянной температуре в испарителе обеспечивается постоянство соотношения между газом и парами органического вещества, которое не зависит от колебаний расхода газа.

Непрерывный реактор полного смешения используют для исследования как жидкофазных, так и газофазных процессов. По конструкции эти реакторы (установки) более сложны (особенно для газофазных процессов), но имеют существенные преимущества по сравнению с вышеописанными реакторами.

Исследование химического процесса в периодических и полупериодических реакторах осуществляют путём отбора реакционной массы через определённые промежутки времени и их последующего анализа на содержание ключевых веществ (реагентов или продуктов реакции). Результаты эксперимента представляют в виде зависимости концентраций определяемых веществ от времени, которые используют затем для количественного описания исследуемого процесса.

При проведении кинетического эксперимента в периодических и полупериодических реакторах для исследования кинетики простых реакций важно зафиксировать нулевую (начальную) точку отсчета времени. При исследовании реакций в растворах обычно термостатируют основную массу исходных реагентов в условиях, когда реакция не идёт (без катализатора или в отсутствие одного из реагентов). Раствор катализатора или одного из отсутствующих реагентов термостатируют отдельно, и момент слива их в реактор принимают за нулевую точку отсчета времени. В тех случаях, когда такой приём из-за особенностей эксперимента невозможен, за нулевую точку принимают время достижения реакционной массой заданной температуры.

Полная обработка экспериментальных результатов включает:

- нахождение численных значений параметров (констант) кинетических уравнений;
- проверку адекватности уравнений эксперименту;
- проверку других гипотез о механизме реакций и выведенных из них кинетических моделей;
- дискриминацию других гипотез;
- определение доверительных интервалов параметров кинетических уравнений, адекватных эксперименту.

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).

6. Лабораторная работа исследование реакции этерификации в реакторе периодического действия

Реакция этерификации является обратимой и по этой причине представляет интерес как модельная реакция при исследовании кинетических и термодинамических характеристик процесса. В качестве примера можно изучать кинетику и равновесие процесса взаимодействия уксусной кислоты с изопропиловым, изобутиловым и *n*-бутиловым спиртами.

6.1. Реактивы

Концентрированная уксусная кислота ($d = 1,059$)

Изопропиловый спирт ($d = 0,786$)

n-Бутиловый спирт ($d = 0,810$)

Изобутиловый спирт ($d = 0,805$)

Концентрированная серная кислота ($d = 1,84$)

Гидроксид калия, 0,5 *M* водный раствор (для титрования)

Соляная кислота, 0,1 М водный раствор (для титрования)
Фенолфталеин (индикатор, 1 % спиртовой раствор)

6.2. Порядок выполнения работы

Изучение процесса этерификации проводят на лабораторной установке, состоящей из двугорлой колбы на 500 мл с механической мешалкой, водяной бани, электроплитки и штатива с термометром для замера температуры в водяной бане.

Во всех опытах в реактор заливают 15 г или 14,1 мл (0,25 моль) концентрированной уксусной кислоты и расчётное количество соответствующего спирта в зависимости от мольного отношения спирта к уксусной кислоте. При эквимольном отношении в реактор загружают 18,5 г (22,8 мл) *n*-бутилового или изобутилового спирта, либо 15 г (19,1 мл) изопропилового спирта. Смесь уксусной кислоты и спирта разогревают при перемешивании до рабочей температуры (показания термометра в бане на 3–5 °С выше температуры в реакторе), приливают в реактор 0,2 мл или другое количество концентрированной серной кислоты — катализатора и отмечают время начала реакции. Отбор проб на анализ проводят пипеткой на 1 мл согласно табл. 6.1.

Минимальный объём исследования включает:

- проведение трёх опытов при 50 °С, загрузке катализатора в каждом опыте 0,2 мл и начальном мольном отношении спирта к уксусной кислоте, равном 1, 2 и 0,5;
- проведение пяти опытов при температурах 30, 40, 50, 60 и 70 °С, эквимольном отношении спирта к уксусной кислоте и загрузке катализатора в каждом опыте 0,2 мл;
- проведение двух опытов при 50 °С, эквимольном отношении спирта к уксусной кислоте и загрузке катализатора 0,1 и 0,4 мл.

6.3. Обработка результатов

6.3.1. Выполнение анализов и расчет концентраций

Реакционная смесь состоит из уксусной кислоты, спирта,

эфира, воды, катализатора и побочных продуктов. В каждой отобранной пробе определяют концентрацию уксусной кислоты методом титрования, а в четвёртой и последней пробах дополнительно – концентрацию эфира. Серная кислота (катализатор) во время опыта не расходуется, следовательно, её концентрация в анализируемых пробах остаётся постоянной.

Начальная концентрация уксусной кислоты ($c_{0,ук}$) и концентрация катализатора ($c_{кат}$) рассчитываются по следующим уравнениям, моль/л:

$$c_{0,ук} = 0,25 \cdot 1000 / V_{см} = 250 / V_{см}, \quad (6.1)$$

$$c_{кат} = \frac{1000V_{кат}d_{кат}}{M_{кат}V_{см}} = \frac{1840V_{кат}}{98V_{см}} = \frac{18,7755V_{кат}}{V_{см}}, \quad (6.2)$$

где $V_{кат}$, $d_{кат}$, $M_{кат}$ – объём (мл), плотность (г/см^3) и молярная масса (г/моль) серной кислоты (катализатора); $V_{см} = V_{0,ук} + V_{0,сн} + V_{кат}$ – начальный объём реакционной смеси, мл; 0,25 – количество уксусной кислоты, загружаемой в реактор, моль.

Для титрования проб используют 0,5 М раствор КОН без осадка (при необходимости раствор фильтруют), молярность которого определяют титрованием 10 мл раствора КОН (использовать только пипетку на 10 мл или бюретку) 0,1 М раствором соляной кислоты, приготовленным из фиксанала. Молярность гидроксида калия определяют по формуле

$$M = 0,01V_k, \quad (6.3)$$

где V_k – объём соляной кислоты, мл.

В колбу для титрования объёмом 100–250 мл вносят 1 мл пробы (отбор пипеткой на 1 мл), приливают цилиндром 15–20 мл дистиллированной воды, 2–3 капли фенолфталеина, быстро титруют 0,5 М раствором КОН до розового окрашивания и определяют количество щёлочи (V , мл), пошедшей на титрование всех кислот.

В том случае, когда необходимо определить концентрацию эфира, то в ту же колбу после титрования уксусной кислоты

Концентрации уксусной кислоты, эфира и спирта в пробе рассчитывают по уравнениям:

$$c_{\partial\phi} = 20M - 0,1V_K, \quad (6.5)$$

$$c_{cn} = c_{0, \nu_K}(\beta_B - 1) + c_{\nu_K}, \quad (6.6)$$

Концентрация воды в реакционной смеси (без учёта побочных реакций) равна концентрации эфира.

Таблица 6.1

Этерификация уксусной кислоты изопропиловым спиртом
($\beta_B = 1$, $V_{кат} = 0,2$ мл, 50°C)

[illegible]

Наименование	Показатели											
6. $c_{эф}$, моль/л	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	+
7. $c_{сн}$, моль/л	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Обработку экспериментальных результатов проводят дифференциальным и интегральным методами.

6.3.2. Обработка экспериментальных результатов дифференциальным методом

Дифференцирование кинетических кривых проводят в нескольких точках (не менее пяти) графически, проводя касательные к кривой и определяя тангенсы угла их наклона в выбранных точках (рис. 6.1).

Для обратимой реакции, какой является реакция этерификации, дифференцирование кинетической кривой следует проводить при небольших степенях превращения, чтобы исключить влияние обратной реакции ($\tau < 30$ мин). Для каждой точки дифференцирования кинетической кривой определяют текущие концентрации компонентов смеси (находят из графика и материального баланса) и соответствующую им скорость превращения вещества (тангенс угла наклона (β) касательной к кинетической кривой в выбранной точке). Поскольку угол (α) тупой, определяют тангенс смежного с ним острого угла (β) как отношение противолежащего катета к прилежащему. Значения тангенсов углов α и β одинаковы по модулю, но противоположны по знаку.

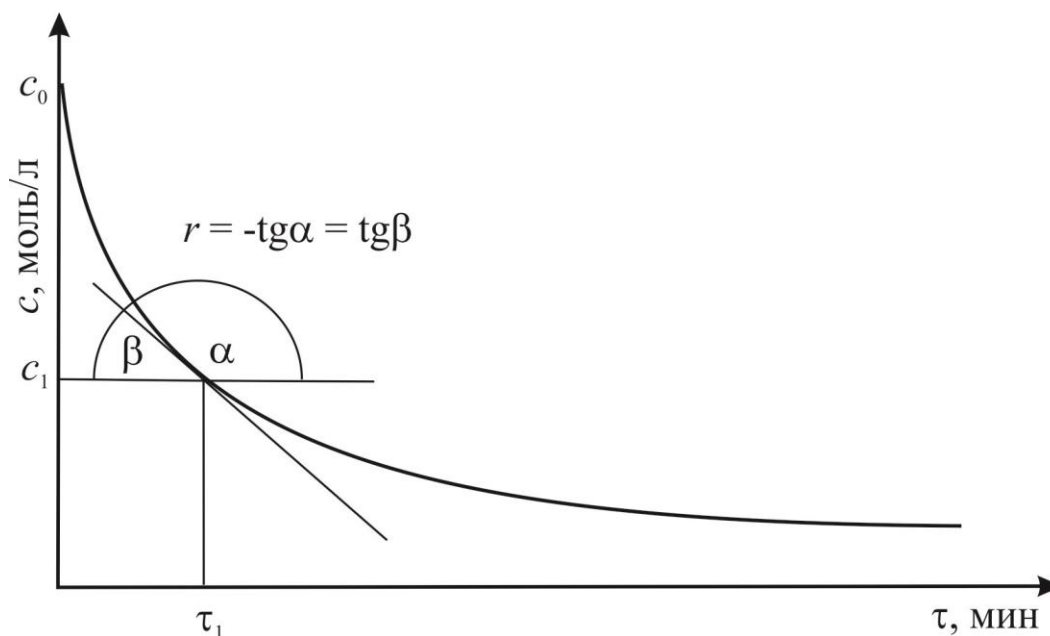


Рис. 6.1. Графическое дифференцирование кинетической кривой

Данные заносят в табл. 6.2. Дополнительно рассчитывают $\lg c_A$, $\lg(r/c_B)$. Строят график обработки результатов по логарифмическим уравнениям (рис. 6.2).

Таблица 6.2

№	c_A , МОЛЬ/Л	τ , МИН	r , МОЛЬ/Л·МИН	$\lg c_A$	$\lg(r/c_B)$

По графику (рис. 6.2) определяют константу скорости и порядок реакции для каждого опыта.

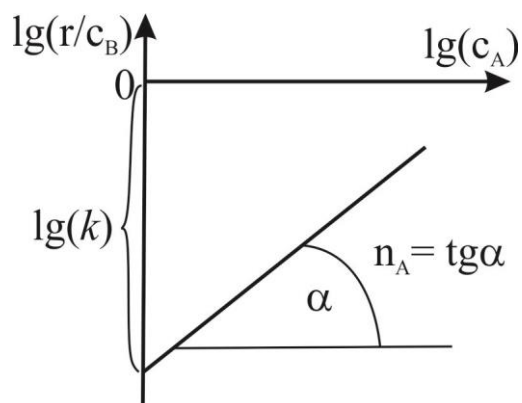


Рис. 6.2. Графическая обработка результатов по логарифмическим уравнениям

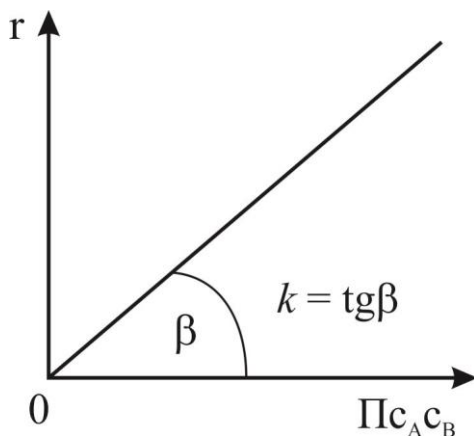


Рис. 6.3. Определение константы скорости реакции при известных кинетических порядках

Дальнейший порядок и объем расчетов выбирается по согласованию с преподавателем из представленных ниже вариантов.

1. Из многих способов определения порядка реакции можно отметить графический и аналитический методы. Поскольку часто скорость реакции описывается степенным уравнением вида: $r = k c_A^{n_A} c_i^{n_i}$, 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:

$$\ln r = \ln k + n_A \ln c_A \text{ или } \lg r = \lg k + n_A \lg c_A, \quad (6.7)$$

$$\ln(r / c_i^{n_i}) = \ln k + n_A \ln c_A \text{ или } \lg(r / c_i^{n_i}) = \lg k + n_A \lg c_A. \quad (6.8)$$

Откладывая по оси ординат значения $\ln r$ ($\lg r$) или $\ln(r / c_i^{n_i})$ ($\lg(r / c_i^{n_i})$), а по оси абсцисс – значения $\ln c_A$ ($\lg c_A$), получим прямую, отсекающую на оси ординат отрезок $\ln k$ ($\lg k$) и имеющую тангенс угла наклона, равный n_A (см. рис. 2).

Этот способ определения порядка реакции называется

графическим. Аналитический способ сводится к расчету порядка реакции по формуле

$$n_i = \Delta \ln r / \Delta \ln c_i = \Delta \lg r / \Delta \lg c_i = \ln(r_2/r_1) / \ln(c_{i,2}/c_{i,1}) = \lg(r_2/r_1) / \lg(c_{i,2}/c_{i,1}); \quad (6.9)$$

или с учетом обозначений уксусной кислоты и спирта, по формуле

$$n_A = \ln(r_2 \cdot c_{B,1} / r_1 \cdot c_{B,2}) / \ln(c_{A,2} / c_{A,1}). \quad (6.10)$$

Полученный результат сравнивают с результатом обработки экспериментальных данных графическим методом по логарифмическим уравнениям. В выводе указывают, зависит или нет порядок реакции от исследуемого параметра.

2. Определение энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя (k_0) графическим способом.

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

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (6.11)$$

$$K = K_0 \exp(-\Delta H/RT), \quad (6.12)$$

где k , K – константы скорости и равновесия реакции; k_0 , K_0 – предэкспоненциальные множители; E , ΔH – энергия активации и энтальпия реакции, Дж/моль; R – газовая постоянная, Дж/(моль·К).

После логарифмирования этих уравнений получают линейную связь между $\ln k$ ($\ln K$) и обратной температурой:

$$\ln k = \ln k_0 - E/RT; \quad \ln K = \ln K_0 - H/RT \quad (6.13)$$

Значения констант скоростей реакции при различных температурах вносят в табл. 6.3 и строят график прямой в координатах $\ln k$ от $1/T$ (рис. 6.4).

Таблица 6.3

№ опыта	T , К	k	$1/T$	$\ln k$
---------	---------	-----	-------	---------

По графику определяют энергию активации (E) и предэкспоненциальный множитель (k_0). По уравнению Аррениуса ($k = k_0 \exp(-E/RT)$) с параметрами (k_0 , E) определенными из

графика (рис. 6.4) рассчитывают $k_{расч}$ при пяти температурах, сравнивают с экспериментальными значениями k и рассчитывают процент отклонения $\% = |k_{расч} - k_{экс}| \cdot 100 / k_{расч}$ и среднеквадратичное отклонение:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (k_{экс} - k_{расч})^2}{n - 1}}. \quad (6.14)$$

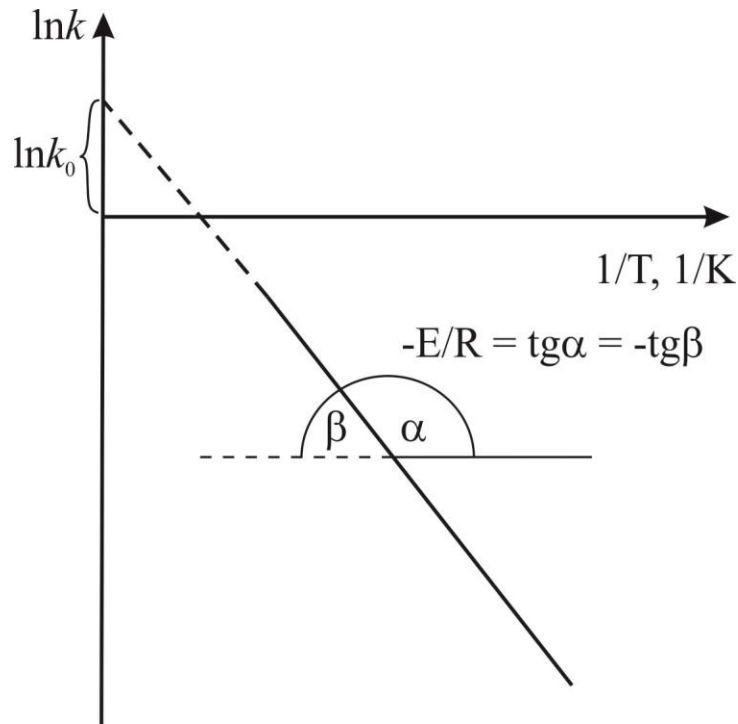


Рис. 6.4. Зависимость $\ln(k)$ от $1/T$

3. Определение энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя (k_0) аналитическим способом.

Энергию активации определяют по формуле:

$$E = 8,314 \cdot \ln(k_2/k_1) / (1/T_1 - 1/T_2), \quad (6.15)$$

расчет проводят для пяти пар констант и температур. Рассчитывают среднюю энергию активации $E_{ср}$.

Предэкспоненциальный множитель рассчитывают по формуле $k_0 = k_i / \exp(-E_{ср} / RT_i)$ используя среднее значение энергии активации ($E_{ср}$) и экспериментально определенные константы скоростей для каждой температуры. Из полученных пяти расчетных значений k_0

рассчитываем среднее значение предэкспоненциального множителя (k_0 ср).

Записывают уравнение Аррениуса, со средними значениями параметров (k_0 ср, E ср), по которому рассчитывают константы при пяти температурах ($k_{расч}$). Сравнивают с $k_{экс}$ (рассчитывают процент отклонения $\% = |k_{расч} - k_{экс}| \cdot 100 / k_{расч}$) и среднеквадратичное отклонение.

4. Определение константы равновесия и произведения молярных коэффициентов активности.

Из графика (рис. 6.1) определяют равновесный состав реакционной смеси после достижения состояния равновесия (\bar{c}_A , \bar{c}_B , \bar{c}_C , \bar{c}_D – равновесные концентрации уксусной кислоты, спирта, эфира и воды, соответственно) и рассчитывают концентрационную константу равновесия:

$$K_C = \frac{\bar{c}_C}{\bar{c}_A} \cdot \frac{\bar{c}_D}{\bar{c}_B}. \quad (6.16)$$

Затем рассчитывают термодинамическую (стандартную) константу равновесия (K°), в следующей последовательности:

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum \pm \nu_i \Delta H_{об,298}^\circ, \quad \Delta S_{298}^\circ = \sum \pm \nu_i S_{298}^\circ, \quad (6.17)$$

$$\Delta a = \sum \pm \nu_i a; \quad \Delta b = \sum \pm \nu_i b; \quad \Delta c = \sum \pm \nu_i c; \quad \Delta c' = \sum \pm \nu_i c'; \quad (6.18)$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT = \Delta H_{298}^\circ + \Delta a(T - 298) + \Delta b(T^2 - 298^2)/2 + \Delta c(T^3 - 298^3)/3 - \Delta c'(T^{-1} - 298^{-1}), \quad (6.19)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT = \Delta S_{298}^\circ + \Delta a \ln(T / 298) + \Delta b(T - 298) + \Delta c(T^2 - 298^2)/2 - \Delta c'(T^{-2} - 298^{-2})/2, \quad (6.20)$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ, \quad (6.21)$$

$$K^\circ = e^{-\Delta G_T^\circ / RT}, \quad (6.22)$$

где ΔH_{298}° , $\Delta H_{об,298}^\circ$, ΔS_{298}° , S_{298}° , ΔG_{298}° , $\Delta G_{об,298}^\circ$ – энтальпии, энтропии и энергии Гиббса химической реакции и образования веществ при 298 К; ΔC_p° – разность изобарных теплоёмкостей продуктов и реагентов; K° – стандартная константа равновесия; ν_i – стехиометрический коэффициент с положительным знаком для продуктов и с отрицательным – для реагентов.

Термодинамическая (стандартная) константа равновесия и концентрационная константа равновесия связаны уравнением:

$$K_0 = K_C \cdot \frac{\gamma_C \cdot \gamma_D}{\gamma_A \cdot \gamma_B}, \quad (6.23)$$

из уравнения определяют произведение молярных коэффициентов активности (γ) компонентов реакционной смеси и делают вывод о зависимости этого параметра от температуры.

6.3.3. Обработка экспериментальных результатов интегральным методом

Обработка интегральным методом экспериментальных результатов предполагает нахождение константы скорости по одному из представленных в табл. 6.4, 6.5 интегральных уравнений:

На первом этапе расчета предполагают порядок реакции по ключевому компоненту. В соответствии с предполагаемым порядком выбирают интегральное уравнение из табл. 6.4, 6.5. Далее для пяти точек (c_A , τ) рассчитываем константы скорости k прямой реакции при различных степенях превращения (степень превращения находят по формуле: $x_A = (c_{A,0} - c_A)/c_{A,0}$).

В координатах k от x_A строят график и по виду кривой определяют снижать или повышать порядок реакции. Если кривая имеет восходящий характер, то порядок нужно снижать, если нисходящий – увеличивать. Расчет повторяют со скорректированным порядком реакции, до тех пор, пока константа скорости не перестанет зависеть от степени превращения.

Таблица 6.4

Уравнения для интегральной обработки результатов, полученных при исследовании обратимых реакций в периодических условиях

Реакция	Интегральная форма уравнения	k_0
1) $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$	$k_0\tau = \ln \frac{c_{A,0} - c_{A,1}}{c_A - c_{A,1}}$	$k_1 + k_{-1}$
2) $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C + D$		k_{-1}
3) $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2 C$	$k_0\tau = \left(\frac{1}{c_{A,1} - c_{A,2}}\right) \times$ $\times \ln \frac{(c_{A,0} - c_{A,1})(c_A - c_{A,2})}{(c_{A,0} - c_{A,2})(c_A - c_{A,1})}$	$4k_{-1}$
4) $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$		k_1
5) $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C + D$		$k_1 + k_{-1}$
6) $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$		$k_1 + 4k_{-1}$
7) $2 A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$		$2k_1$
8) $2 A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C + D$		$2k_1 - \frac{k_{-1}}{2}$

Примечание. k_1, k_{-1} – константы скоростей прямой и обратной реакций; τ – время реакции; $c_{A,0}, c_A$ – начальная и текущая концентрации реагента А; $c_{A,1}, c_{A,2}$ – корни квадратного уравнения, получаемого из выражения для константы равновесия, когда равновесные концентрации компонентов выражены через начальные концентрации реагентов и равновесную концентрацию ключевого компонента А.

Таблица 6.5

Уравнения для интегральной обработки результатов исследования необратимых простых реакций в РПД при постоянном объёме

Кинетическое уравнение	Интегральная форма уравнения
1) $r = k$	$k\tau = (c_{A,0} - c_A) = c_{A,0}x_A$
2) $r = kc_A$	$k\tau = -\ln(c_A / c_{A,0}) = -\ln(1 - x_A)$
3) $r = kc_A^2$	$k\tau = \left(\frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}c_A}\right) = \frac{x_A}{c_{A,0}(1 - x_A)}$
4) $r = kc_Ac_B$ (при $\frac{c_{A,0}}{v_A} = \frac{c_{B,0}}{v_B}$)	$k\tau = \frac{(c_{A,0} - c_A)}{c_{B,0}c_A} = \frac{x_A}{\beta_B c_{A,0}(1 - x_A)}$
5) $r = kc_Ac_B$ (при $\frac{c_{A,0}}{v_A} \neq \frac{c_{B,0}}{v_B}$)	$k\tau = \frac{\ln(c_{A,0}c_B / c_Ac_{B,0})}{v_Ac_{B,0} - v_Bc_{A,0}} =$ $= \ln\left(\frac{1 - (v_Bx_A / \beta_B v_A)}{1 - x_A}\right) / [c_{A,0}(\beta_B v_A - v_B)]$
6) $r = kc_A^{n_A}$	$k\tau = \frac{(c_{A,0}^{1-n_A} - c_A^{1-n_A})}{1 - n_A} =$ $= \frac{c_{A,0}^{1-n_A} [1 - (1 - x_A)^{1-n_A}]}{1 - n_A}$

Примечание. v_A, v_B – стехиометрические коэффициенты при реагентах А и В; τ – время реакции; $c_{A,0}, c_{B,0}, c_A, x_A$ – начальные концентрации реагентов А и В, текущая концентрация и степень превращения реагента А.

6.3.4. Обработка экспериментальных результатов с помощью линейного метода наименьших квадратов (МНК)

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:

$$\bar{b} = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}, \quad (6.24)$$

$$\pm \Delta b = t_s \sqrt{\frac{\sum (y - \bar{y})^2}{(n-1) \sum x_i^2}}, \quad (6.25)$$

где Δb – доверительный интервал; n – число опытов; $\bar{y} = \bar{b}x_i$ – расчётное значение функции; t_s – критерий Стьюдента, который находят с учётом числа степеней свободы $(n - m)$ и уровня значимости (p) . m – число оцениваемых параметров, для прямой m равно 1 или 2. Для $p = 0,05$ значения t_s приведены ниже:

$n - m$	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:

$$\bar{a} = (\sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy) / z, \quad (6.26)$$

$$\bar{b} = (n \sum xy - \sum x \sum y) / z, \quad (6.27)$$

$$\pm \Delta a = t_s \sqrt{\frac{\sum (y - \bar{y})^2 \sum x^2}{(n-2)z}}, \quad (6.28)$$

$$\pm \Delta b = t_s \sqrt{\frac{n \sum (y - \bar{y})^2}{(n-2)z}}, \quad (6.29)$$

где $z = n \sum x^2 - (\sum x)^2$. Обработку опытов для уравнения с одной или двумя неизвестными константами проводят аналитически с помощью линейного МНК. В качестве примера расчета можно

выбрать любую прямую из представленных на рис. 6.2 и рис. 6.3. Результаты сравнивают с рассчитанными графическим и аналитическим способами.

7. Список рекомендуемой литературы

1. Васильев, Н. П. Моделирование химико-технологических процессов. Кинетика химических реакций / Н. П. Васильев. – Санкт-Петербург : Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова, 2015. – 48 с. – URL: <https://e.lanbook.com/book/68455> (дата обращения: 23.01.2025). – Текст : электронный.
2. Нестерова, Е. В. Общая химическая технология: Кинетика химических процессов. Химические реакторы / Е. В. Нестерова. – Санкт-Петербург : Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова, 2013. – 92 с. – URL: <https://e.lanbook.com/book/45521> (дата обращения: 23.01.2025). – Текст : электронный.
3. Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки / В. М. Потехин, В. В. Потехин. – Санкт-Петербург : Лань, 2021. – 896 с. – URL: <https://e.lanbook.com/book/168720> (дата обращения: 01.04.2022). – Текст : электронный.
4. Тюрин, Ю. Н. Расчеты по технологии органических веществ : учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов. – Кемерово : КузГТУ, 2004. – 232 с. – Текст : непосредственный.
5. Байрамов, В. М. Основы химической кинетики и катализа : учеб. пособие для студентов хим. фак. ун-тов, обучающихся по специальности 011000 «Химия» и направлению 510500 «Химия». – Москва : Академия, 2003. – 256 с. – Текст : непосредственный.