Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»

Кафедра технологии нефти и газа

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**ТОПЛИВА**

Методические указания по изучению дисциплины и выполнению

контрольной работы для студентов заочной формы обучения направления 18.03.01-.Химическая технология

Краснодар

2020

Составители: к.т.н., доцент С.Г. Шабалина

УДК 665.6

**Теоретические основы химической технологии топлива**. Методические указания по изучению дисциплины и выполнению контрольной работы для студентов заочной формы обучения направлениия-18.03.01 – Химическая технология/ Сост. Шабалина С.Г.: Кубан. гос. технол. ун-т, каф. технологии нефти и газа, Краснодар, 2020. – 121 с.- Режим доступа:: http://moodle.kubstu.ru (по паролю).

Методические указания содержат типовые задачи и теоретические вопросы по основным разделам курса и пояснения к их решению, а также список рекомендуемой литература. Приведены примеры расчетов параметров химических реакций, необходимых для практического решения задач термодинамического и кинетического анализа процессов химической технологии топлива и углеродных материалов.

Рецензенты: д-р техн. наук, профессор Ю.П. Ясьян

зам. начальника службы

инжинирингового обеспечения транспорта

газа Инженерно-технического центра

ООО "Газпром Трансгаз Краснодар",

канд. хим. наук И.С. Завалинская

**Содержание**

|  |  |
| --- | --- |
| 1 Нормативные ссылки……………………………………………….... | *4* |
| 2 Информация о дисциплине………………………………………….. | *4* |
| 2.1 Цели и задачи дисциплины………………………………………. | *4* |
| 2.2Требования к уровню усвоения содержания дисциплины…….. | *5* |
| 2.3 Содержание дисциплины………………………………………… | 6 |
| 3 Инструкция по работе с методическими указаниями ………….…. | *12* |
| 4 Контрольная работа ………………………………………………..... | *13* |
| 4 .1 Пояснения к выполнению теоретической и расчетной части контрольной работы ………………………………………………….. | *13* |
| 4.2Задания для контрольной работы ……………………………… | *79* |
| 5 Содержание и оформление контрольной работы…………………. | *94* |
| 6 Вопросы для подготовки к экзамену................................................. | *95* |
| 7 Основная и дополнительная литература……………...……………. | *98* |
| Приложение А ( справочное)Основные обозначения……………… | *99* |
| Приложение Б (справочное) Основные газовые законы термодинамики……………………………………………………….… | *101* |
| Приложение В (справочное) Основные соотношения, вытекающие из I и II начала термодинамики, для сложной термодинамической системы, в которой изменяются массы компонентов…………….…. | *103* |
| Приложение Г (справочное) Соотношения для расчета термодинамических функций в зависимости от давления…………... | *106* |
| Приложение Д(справочное)Термодинамические свойства углеводородов в газообразном состоянии…………………………... | *107* |
| Приложение Е.(справочное)Термодинамические свойства водорода, воды и оксидов углерода....................................................... | *112* |
| Приложение Ж (справочное)Уравнения для расчета константы равновесия и равновесной степени превращения………………….… | *113* |
| Приложение З (справочное) Тепловые эффекты процессов деструктивной переработки нефти и газа……………………………. | *114* |
| Приложение И (справочное)Теплоты различных превращений индивидуальных углеводородов……………………………………….. | *115* |
| Приложение К (справочное)Уравнения кинетики топохимических реакций и области их применения …………………………………….. | *116* |
| Приложение Л (справочное)Формы кинетических уравнений технических контактных химических процессов……………………... | *117* |
| Приложение М (справочное)Величина Мnдля вычисления стандартного изменения энергии Гиббса по методу Теркина и Шварцмана | *118* |
|  |  |

**1 Нормативные ссылки**

ГОСТ 2.105-95 ЕСКД. Общие требования к текстовым документам

ГОСТ 2.301-68 ЕСКД. Форматы

ГОСТ 8.417-2002 ГСИ. Единицы величин

Р 50-77-88 Рекомендации. ЕСКД. Правила выполнения диаграмм

**2 Информация о дисциплине**

В разделе «Информация о дисциплине» приведены план изучения дисциплины, содержание лекций, лабораторных и практических занятий. В разделах «Лабораторные работы» и «Практические занятия» приводятся наименования тем, по которым будут проводиться занятия в период лабораторно- экзаменационной сессии.

**2.1 Цели и задачи дисциплины**

Фундаментальная подготовка студентов в области теории технологии природных энергоносителей, решение основных задач дисциплины « Теоретические основы химической технологии топлива и углеродных материалов» глубоко связаны с освоением, применением термодинамического и кинетического анализа процессов переработки топлива и получения углеродных материалов.

Роль термодинамического анализа в химической технологии топлива и углеродных материалов определяется решением следующих основных задач:

1. Определением энергетических эффектов химико-технологических процессов (ХТП), необходимых для составления энергетических балансов и расчета затрат энергии на проведение ХТП.

1. Предсказанием направления и установлением вероятности (возможности или невозможности) самопроизвольного протекания предполагаемого химического процесса.
2. Расчеты максимально возможных степеней превращения и выходов продуктов при проведении обратимых процессов.
3. Определением условий (диапазона температур и давлений), при которых рационально осуществление ХТП в желаемом направлении и с наибольшим выходом продуктов.

Однако, применение термодинамического анализа в химической технологии топлива и углеродных материалов не позволяет решить следующие задачи:

1. Определить, за какое время может быть достигнут ожидаемый результат.

Важнейшая для практики величина – время - выпадает из термодинамического рассмотрения.

1. Описать промежуточные стадии процесса, поскольку учитываются только параметры начального и конечного состояния системы.

Таким образом, термодинамический метод анализа не дает возможности узнать о фактической реализуемости процесса.

Ясно поэтому, что термодинамическое изучение химических систем недостаточно для полной характеристики процессов, особенно для характеристики возможных результатов за определенные промежутки примени. Не менее важен кинетический анализ,позволяющий определить реальную возможность осуществления тех реакций, принципиальная возможность которых установлена с помощью законов и положений термодинамики. Система, исследуемая кинетически, гораздо сложнее той, которая изучается термодинамически, поскольку в нее кроме устойчивых молекул, являющихся исходными веществами и продуктами реакции, входят многие разновидности неустойчивых промежуточных соединений.

Основные задачи кинетического анализа:

1. Изучение закономерности протекания химической реакции во времени,

установление эмпирической связи между скоростью химической реакции и условиями ее проведения. Кинетические уравнения химических реакций позволяют определить значения констант скоростей и продолжительность химических реакций, необходимых для расчета скорости и времени процесса химического превращения вещества в реакторе.

1. Раскрытие механизма химического процесса, т.е. выяснение, из каких простых химических реакций состоит сложный химический процесс, как эти стадии связаны друг с другом, какие промежуточные продукты принимают участие в совокупном химическом процессе.
2. Изучение связи между строением соединений и их реакционной способностью, изучение эмпирических и полуэмпирических зависимостей между кинетическими характеристиками (константы скорости химических реакций) и их физическими, термохимическими и структурными характеристиками.

**2**.**2 Требования к уровню усвоения содержания дисциплины**

В результате освоения данной дисциплины у обучающегося формируются следующие компетенции (таблица 1):

Таблица 1

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Код и  наименование компетенции | Планируемые результаты | |
| ОПК 1 способностью и готовностью использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности | Знать | * начала термодинамики, уравнения химической термодинамики, методы термодинамического описания химических равновесий в многокомпонентных системах * механизмы и уравнения формальной кинетики реакций процессов химической технологии топлива и углеродных материалов |

Продолжение таблицы 1

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Код и  наименование компетенции | Планируемые результаты | |
|  | Уметь | - составлять кинетические уравнения в дифференциальной и интегральной формах для кинетически простых реакций и прогнозировать влияние температуры на скорость процесса -определять основные кинетические параметры химических реакций и выполнять анализ зависимости скорости реакций от внешних факторов |
| Владеть | * навыками вычисления тепловых эффектов * химических реакций при заданной температуре в условиях постоянства давления или объема   навыками вычисления констант равновесия химических реакций при заданной температуре и давлении |
| ПК-1  способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции | Знать | - закономерности химических превращений в условиях промышленного производства топлив |
| Уметь | - проводить термодинамический анализ базовых процессов, химической технологии топлива и углеродных материалов |
| Владеть | * навыками проведения термодинамического анализа процессов нефтепереработки |

Дисциплина «Теоретические основы химической технологии топлива».-относится к дисциплинам вариативной части учебного плана. Ее изучение базируется на следующих предшествующих дисциплинах:

Б1Б.9 Общая и неорганическая химия

Б1Б.10 Органическая химия

Б1Б.12 Физическая химия

Б1Б.13 Коллоидная химия

Б1ВП.7 Химия и физика нефти

Изучение данной дисциплины является необходимым для освоения последующих дисциплин и практик:

Б1ВП.9 Химическая технология топлива и углеродных материалов

Б1ВП.10 Применение продуктов нефтепереработки

Б1ВВ.5 Технология катализаторов

Б2В.4 Преддипломная практика

**2.3 Содержание дисциплины**

Дисциплина включает разделы, содержание которых приведено в таблице 2

Таблица 2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № раздела дисциплины | Наименование раздела дисциплины | Лекции | Практическиезанятия |
| 1 | Научные основы физико-химических процессов переработки природных энергоносителей и получения углеродных материалов. | \* | \* |
| 2 | Теоретические основы подготовки к переработке и физических методов разделения газообразного и твердого видов сырья | \* | \* |
| 3 | Термодинамика и механизм, кинетика каталитических превращений природных энергоносителей на поверхности твердых катализаторов. | \* | \* |
| 4 | Гидрогенизационные процессы, термодинамика, кинетика и механизм. | \* | \* |
| 5 | Теория термодеструктивных превращений в твердой фазе при получении углеродных материалов | \* | \* |
| 6 | Термодеструктивные превращения горючих ископаемых и продуктов их переработки. | \* | \* |
| 7 | Термоокислительные процессы переработки горючих ископаемых и продуктов их переработки | \* | \* |

Содержание лекционного курса приведено в таблице 3.

Таблица 3

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № раздела дисциплины | Наименование раздела, подраздела, и их содержание | Количество часов | |
| Очная форма обучения | Заочная  форма обучения |
| 1 | Научные основы физико-химических процессов переработки природных энергоносителей и получения углеродных материалов  1-2. Состав и физические свойства природных энергоносителей газа, нефти, углей и сланцев в соответствии со стадиями угле- и нефтеобразовательного процесса.  Научная дисциплина "Теоретические основы химической технологии топлива и углеродных материалов". Общая характеристика природных энергоносителей. Образование и превращение горючих ископаемых в соответствии со стадиями углеобразовательного процесса. Состав и физические свойства твердых горючих ископаемых. Образование и превращение горючих ископаемых в соответствии со стадиями нефтеобразовательного процесса. Состав и физические свойства нефти и газа..  3. Стехиометрия, материальные балансы процессов переработки природных энергоносителей и получения углеродных материалов. | 6 | 2 |

Продолжение таблицы 3

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № раздела дисциплины | | Наименование раздела, подраздела, и их содержание | Количество часов | |
| Очная форма обучения | Заочная  форма обучения |
|  | Классификация процессов переработки природных энергоносителей и получения углеродных материалов. Стехиометрия реакций. Уравнение материального баланса. Безразмерные характеристики материального баланса реакций  4. Термодинамическая вероятность различныхнаправлений сложных реакций переработки природныхэнергоно сителей и получения углеродных материалов  Термодинамический анализ процессов переработкиприродных энергоносителей и получения углеродныхматериалов. Термодинамическая вероятностьсамопроизвольного протекания химических реакций.  5-6. Кинетика контактно-каталитических процессов Кинетический анализ процессов переработки природных энергоносителей и получения углеродных материалов. Простые и сложные реакции. Кинетика реакций в гетерогенных системах. Кинетика топохимических реакций. Кинетика гомогенных реакций. Области протекания гетерогенных газофазных каталитических реакций. | |  |  |
| 2 | Теоретические основы подготовки к переработке и физических методов разделения газообразного и твердого видов сырья  7. Теоретические основы подготовки к переработке  Теоретические основы подготовки к переработке твердых видов сырья. Теоретические основы подготовки кпереработке жидкого сырья: подготовка нефти к пере работке. Теоретические основы подготовки к переработке газообраз  ного сырья.  8. Физико-химические основы разделения горючих ископаемых и продуктов их переработки  Метод ректификации. Метод адсорбции. Метод абсорбции. Метод экстракции. Метод стеклования. Мембранные методы разделения.  9-10. Фазовые превращения в дисперсных системах и их влияние на равновесие, кинетику процессов и свойства получаемых продуктов  Понятие о топливно-дисперсных системах и элементах структуры дисперсной фазы - дисперсной частице. Термодинамика фазовых равновесий многокомпонентных смесей. Кинетика фазовых переходов. | | 4 | 2 |
| 3 | Термодинамика и механизм, кинетика каталитических превращений природных энергоносителей на поверхности твердых катализаторов  11. Принципы подбора и оценки эффективности катализаторов. Сущность каталитического действия. | | 8 | 2 |

Продолжение таблицы 3

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № раздела дисциплины | | Наименование раздела, подраздела, и их содержание | Количество часов | |
| Очная форма обучения | Заочная  форма обучения |
| 3 | . Термодинамические принципы подбора и оценки эффективности катализаторов. Технологические принципы подбора и оценки эффективности катализатора. Основные технологические характеристики катализаторов.  12. Каталитический крекинг  Общая характеристика процесса. Катализаторы каталитического крекинга. Механизм каталитического крекинга. Термодинамика каталитического крекинга. Кинетика каталитического крекинга.  13-14. Каталитический риформинг  Общая характеристика процесса. Катализаторы каталитического риформинга. Механизм каталитического рифор мингаТермодинамика каталитического риформинга. Кинетика каталитического риформинга.  15. Каталитическая изомеризация углеводородов.  Общая характеристика процесса. Катализаторыизомеризации. Механизм каталитической изомеризацииТермодинамика каталитической изомеризации. Кинетикакаталитической изомеризации. Синтез высокооктановыхуглеводородов на основе реакции алкилирования. Синтезвысокооктановых углеводородов на основе реакцииступенчатой полимеризации олефинов.  16. Термодинамика, кинетика и механизм каталитическихметодов синтеза из СО и водорода  Общая характеристика процесса. Катализаторы методов синтеза из СО и водорода. Термодинамика каталитических методов синтеза из СО и водорода. Кинетика каталитическихметодов синтеза из СО и водорода. Механизм каталитических методов синтеза из СО и водорода. Получение высокооктановых топлив. | |  |  |
| 4 | Гидрогенизационные процессы,термодинамика, кинетика и механизм  17. Гидрогенизационные процессы  Основное назначение гидрогенизационных процессов. Разновидности гидрогенизационных процессов и их общая характеристика. Катализаторы гидрокрекинга. Катализаторы гидроочистки..  18. Термодинамика, кинетика и механизм процесса гидрокрекинга  Общая характеристика процесса. Механизм процесса гидрокрекинга. Термодинамика процесса гидрокрекинга. Кинетика процесса гидрокрекинга.  19. Термодинамика, кинетика и механизм процесса гидроочистки.  Общая характеристика процесса. Механизм процесса. | | 4 | 1 |

Продолжение таблицы 3

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № раздела дисциплины | | Наименование раздела, подраздела, и их содержание | Количество часов | |
| Очная форма обучения | Заочная  форма обучения |
|  | | гидроочистки. Термодинамика процесса гидроочистки. Кинетика процесса гидроочистки |  |  |
| 5 | Теория термодеструктивных превращений в твердой фазе при получении углеродных материалов  20. Состав и физико-химические свойства углеродных материалов  Понятие об углеродных материалах и особенностях их производства. Свойства углеродных материалов. Свойства и структура наполнителей. Свойства и структура связующих веществ.  21. Теория термодеструктивных превращений в твердой фазе углеродных материалов  Превращение промежуточных форм углерода в графит. Закономерности формирования кристаллической структуры углеродных материалов. Межфазные явления на границе твердая фаза связующее вещество. | | 2 | 1 |
| 6 | Термодеструктивные превращения горючих ископаемых и продуктов их переработки  22-23. Термодеструктивные превращения горючих ископаемых и продуктов их переработки в газовой и жидкой фазах  Промышленные процессы термической переработки нефти и нефтяных фракций: термический крекинг, пиролиз, коксование.  Теоретические основы термических процессов.. Основные стадии радикально-цепного механизма термических превращений углеводородов. Кинетика радикально-цепных превращений. Термодинамика термических процессов. Особенности термических реакций углеводородов в жидкой фазе. Научные основы образования нефтяного кокса. | | 6 | 2 |
|  | 24-25. Термодеструктивные превращения горючих ископаемых и продуктов их переработки в твердой фазе  Основные методы термической переработки твердых горючих ископаемых. Процессы полукоксования и коксования. Теоретические основы термической деструкции углей. Последовательно-параллельные реакции термических превращений сложных многофункциональных соединений. Кинетика процессов деструкции ТГИ. Механизм процессов термической деструкции веществ углей. Теория спекания, элементы теории жидкокристаллического состояния. Научные основы формирования структуры и свойств кокса в стадии его образования и технического углерода. | |  |  |
| 7 | Термоокислительные процессы переработки горючих ископаемых и продуктов их переработки  26. Термодинамика и кинетика термоокислительных процессов в жидкой и твердой фазах  Окислительная деструкция твердых горючих ископаемых. | | 6 | 2 |

Окончание таблицы 3

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № раздела дисциплины | | Наименование раздела, подраздела, и их содержание | Количество часов | | | |
| Очная форма обучения | | Заочная  форма обучения | |
|  | Характеристика процессов окисления. Термодинамика и кинетика термоокислительных процессов. Механизм окисле  ния. Жидкофазное окисление углеводородов нефти. Твердофазное окисление твердых горючих ископаемых.  27. Диффузионно-кинетическая теория горения и газификации  Газификация твердых горючих ископаемых. Диффузионно-кинетическая теория. Механизм химических реакций, протекающих при газификации и горении ТГИ. Термодинамика процесса газификации. Кинетика процесса газификации. Основные характеристики процессов газификации ТГИ. | | |  | |  |
|  | Итого | | | 36 | | 12 |

В таблице 4 приведен перечень практических занятий по дисциплине и их содержание

Т а б л и ц а 4Тематика практических занятий

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № раздела  дисциплины | Тема и номер практического  занятия | Количество часов | |
| очная форма  обучения | заочная  форма  обучения |
| 1 | № 1 Научные основы физико-химических процессов переработки природных энергоносителей и получения углеродных материалов. | 10 | 2 |
| 2 | № 2 Теоретические основы подготовки к переработке и физических методов разделения газообразного и твердого видов сырья. | 10 | 2 |
| 3 | № 3 Термодинамика и механизм, кинетика каталитических превращений природных энергоносителей на поверхности твердых катализаторов. | 12 | 4 |
| 4 | № 4 Гидрогенизационные процессы, термодинамика, кинетика и механизм. | 10 | 2 |
| 5 | № 5Теория термодеструктивных превращений в твердой фазе при получении углеродных материалов | 10 | 2 |
| 6 | № 6 Термодеструктивные превращения горючих ископаемых и продуктов их переработки. | 10 | 2 |
| 7 | № 7 Термоокислительные процессы переработки горючих ископаемых и продуктов их переработки | 10 | 2 |
|  | Итого | 72 | 16 |

Тематика занятий отражает содержание основных разделов курса.

Учебным планом предусмотрено выполнение одной контрольной работы и сдача экзамена.

3**Инструкция по работе с методическими указаниями**

В методических указаниях приведен перечень вопросов для подготовки к сдаче экзамена, а также типовые задачи для подготовки к экзамену.

В период обучения студенты выполняют одну контрольные работу. Контрольная выполняется в 9 се6местре. Контрольная работа выполняется в межсессионный период. К ее выполнению следует приступить только после усвоения соответствующих разделов курса. Список литературы, содержащей необходимый учебный материал, приводится ниже.

Вариант задания выбирается по двум последним цифрам шифра, написанного в зачетной книжке.

Если последние две цифры шифра меньше или равны числу вариантов задания, нужно выполнить задание, номер варианта которого равен последним двум цифрам шифра. Например, если последние цифры шифра 20, то студент выполняет 20-й вариант задания.

Если последние две цифры больше числа вариантов задания, выполняют задание, номер варианта которого равен остатку от деления последних двух цифр шифра на число вариантов задания. Например, если последние цифры шифра 48, а число вариантов задания 20, студент выполняет 8-й вариант задания.

Если последние две цифры делятся без остатка на число вариантов данного задания, выполняют последний вариант задания. Например, если последние две цифры шифра 80, а число вариантов 20, выполняют 20-й вариант задания.

В методических указаниях содержатся не только задания для выполнения контрольной работы, но и справочные данные для ее выполнения. Контрольная работа включает восемь теоретических вопросов и шестьзадач.Студенты ЗФО МИППС выполняют одну контрольную работу, которая включает только задачи. К контрольным заданиям составлены указания по их выполнению, в которых приводится порядок выполнения вычислений, даются и по возможности объясняются расчетные уравнения, а также основанные на их использовании графические методы вычислений.

Ответы на теоретические вопросы должны быть полными и изложены в том же порядке, в котором они стоят в задании. При необходимости в ответах приводятся уравнения химических реакций, формулы, графики. Размерность единиц физических величин должна даваться в системе СИ. Тексты контрольных заданий должны быть написаны разборчивым почерком в рукописном варианте без сокращений.

Студент должен прорабатывать рекомендованную в методических указаниях учебную литературу, затем приступить к выполнению контрольных заданий. Запрещается дословное переписывание соответствующих разделов из литературы при составлении текстов ответов. Каждое контрольное задание выполняется отдельно и передается для рецензирования в намеченные по графику сроки.

Студент допускается к сдаче экзаменов после выполнения и зачета контрольных работ.

Ряд указаний включает краткое изложение трудного или малопонятного для учащихся теоретического материала. Составленные таким образом указания дают возможность студентам-заочникам, впервые столкнувшимся с таким сложным предметом, как теоретические основы химической технологии топлива, выполнить сознательно без посторонней помощи предлагаемые им контрольные задания.

Контрольные задания составлены на основе рабочей программы и требований, изложенных в государственном образовательном стандарте для направления 18.03.01 –Химическая технология.

**4 Контрольная работа**

При выполнении контрольной работы студенты изучают методику несложных типовых расчетов, которые необходимы для проведения технологических расчетов, а также знакомятся с особенностями и областью применения основных законов, теорий, уравнений. Одновременно студент должен научиться пользоваться рекомендуемыми справочными материалами, с тем, чтобы уметь в дальнейшем правильно выбрать данные при дипломном проектировании.

**4.1 Пояснения к выполнению расчетной части контрольной работы**

На всех этапах разработки, исследования, проектирования, эксплуатации крупнотоннажных процессов переработки нефти, получения искусственного (синтетического) жидкого и газообразного топлива, продуктов нефтехимии, углехимии необходимо ведение термодинамического анализа для выявления целесообразной области режимов осуществления процесса и его возможной глубины, определения энергозатрат, поиска путей интенсификация. Термодинамические величины и расчеты используют при экспериментальных исследованиях в лаборатории, при проектировании, при эксплуатации промышленных процессов.

Для проведения расчетов необходимо знание основных законов и расчетных соотношений. Для проведения расчетов используется первый и второй законы термодинамики, основные соотношения химической кинетики, теории растворов и теории химических и фазовых равновесий.

**4.1.1 Применение основных соотношений термодинамики в расчетах процессов**

*Стандартные условия для термодинамических расчетов Т=25°С=298 К, Р = 760 мм. рт. ст.= 1атм= 105 Па.*

*Согласно закону Авогадро при нормальных условиях (Т = 0°С= 273.2 К, Р = 760 мм. рт. ст.= 1атм= 105 Па) 1 моль любого газа занимает объем (V0) 22,4 л.*

Стандартное состояние вещества – наиболее устойчивое состояние при заданных условиях.

Большая часть теоретических уравнений выведена для идеальных газов. Следует отметить, что эти уравнения не всегда хорошо описывают поведение реальных газов. При больших плотностях и низких температурах поведение реальных газов плохо согласуется с этими законами.Процессы в производстве протекают в основном с участием реальных газовых смесей. Для расчетов систем и процессов, в которых участвуют неидеальные газы используют соответствующие газовые законы.

В приложении Б приведены основные газовые законы, которые могут быть использованы для расчетов технологических процессов..

Термодинамические расчеты химических процессов основаны на применении к ним соотношения I и II начала термодинамики.

Термохимические расчеты основаны на применении к химическимпроцессам соотношений, вытекающих из I начала термодинамики.

Основные законы термодинамики, которые используется для тепловых расчетов - закон Гесса и закон теплового баланса приведены в приложении В.

Второе начало термодинамики вводит новую функцию состояния - энтропию S и позволяет ввести новые важные функции состояния : энергию Гельмгольца F= U -TS и энергию Гиббса G= H-TS = U + pv- TS = F+ рv.

Основные соотношения, вытекающие изI и II начала термодинамики, даны в таблицеприложение Г.

Соотношения для расчета основных термодинамических функций в различных условиях приведены в приложении Д.

Расчеты *∆U,∆Н, ∆S,∆G* химических реакций при произвольных *V,ρ,Т* требуют определения частных производных *U,Н,S, F, G* индивидуальных веществ по *V,ρ,Т*. Эти производные (их называют дифференциальными соотношениями термодинамики) получают из различных форм записи I и II начала для равновесной (*δQ'=0*) простой термодинамической системы.

Одна из основных задач химической термодинамики - расчет изменения термодинамических функций при химических реакциях. Этот расчет выполняется по значениям термодинамических функций реагирующих веществ, приводимых в термодинамических таблицах. В настоящее время термодинамические данные приводят для стандартных состояний вещества.

Стандартным можно считать состояние в виде идеального газа, жидкости, твердого вещества при любой температуре, но при давлении, 101325 Па, причем, фазовое состояние должно быть указано.

Термодинамические функции вещества в стандартном состоянии - *∆Н°,∆S°,Ср°*, *∆G°, ∆F°* приводят в стандартных термодинамических таблицах,их используют дляпроведения термодинамических расчетов. Такие таблицы даны для простых веществ и соединений, наиболее часто встречающихся в термодинамических расчетах нефтепереработки и нефтехимии ( приложение Е).

Использование таких таблиц требует умения пересчитывать приводимые в них функции для состояния идеального газа к тому состоянию вещества, в котором оно участвует в физико-химическом процессе. Пересчет осуществляется с использованием соотношений, вытекающих из I и II начал термодинамики для 1 моль вещества. В приложении Д даны соотношения для расчета термодинамических функций. Пример выполнения ряда расчетов по этим соотношениям приводятся ниже . Для расчета затрат энергии на производство составляют энергетический баланс, учитывающий расходы электроэнергии, технологического пара и воды на получение продукта. Энергетический баланс составляют на основе закона сохранения энергии.

Химико-технологические расчеты составляют главную часть проекта новых химических производств, они же являются завершающей стадией научных исследований и выполняются при обследовании работающих цехов и установок. Основой технологических расчетов является составление материальных и тепловых балансов.

Обычно в химико-технологических процессах составляют тепловой баланс. При этом должна быть учтена вся теплота, подводимая в аппарат и выделяющаяся (поглощающаяся) в результате химической реакции или физического превращения; теплота, вносимая каждым компонентом как входящим в процесс или аппарат, так и выходящим из него, а также теплообмен с окружающей средой, в общем случае уравнение теплового баланса можно представить в виде:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | *Qвх + Qф´ + Qр ´+ Qнагр. = Qвых + Qф ´´ + Qр ´´+ Qохл* | (1) |

где *Qвх и Qвых* - соответственно количество теплоты, вносимое ваппарат или выносимое из него жидкими и газообразными веществами;

*Qф´ и Qф ´´-* теплота физических процессов, происходящих с выделением (') и поглощением (") теплоты;

*Qр ´ и Qр ´´-* теплота экзотермических (') и эндотермических (") химических реакций;

*Qнагр. и Qохл -* соответственно количество теплоты, подводимое в аппарат извне для нагрева реакционной смеси и отводимое через холодильники для поддержания заданного температурного режима

Определение каждой из величин уравнения (1) является одной из главных задач при расчете технологического процесса и проектировании химической аппаратуры.

Величины *Qвх* и *Qвых* рассчитывают по уравнениями:

(2)

где *mi, mj* - масса (объем, количество) исходных реагентов и продуктов реакции, прошедших через аппарат в единицу времени кг/с, (м3/с, кмоль/с);

*ci.cj*- средняя удельная теплоемкость компонентов, кДж/(кг град), кДж/(м3.град), кДж/(кмоль град );

*tвх, tвых* - температура входного и выходного потоков;

*nвх,nвых* - число компонентов, участвующих в процессе.

Теплоты фазовых переходов реагентов в ходе процесса *Qф´* и *Qф´´*, которые в зависимости от знака теплового эффекта фазового перехода учитываются в приходной или расходной частях баланса, рассчитывают по равнению :

(3)

где*тфi* - масса (объем, количество) i- реагента, участвующего в фазовом переходе, кг/с,(м3/с, кмоль/с);

qфi- тепловой эффект фазового перехода i- компонента. кДж/кг , (кДж/м3, кДж/кмоль).

Теплоту реакции определяют по уравнению ;

(4)

где*mpi* - масса (объем, количество) i -реагента, вступившего в реакцию или образовавшегосяв ходе реакции, кг/с (м3/с, кмоль/с);

*qpi*- тепловой эффект реакции, кДж/кг (кДж/м3, кДж/моль).

Расчет *Qнагр.*и *Qохл*ведут по основному уравнению теплопередачи, согласно которому количество переделанной теплоты *Q* равно

*Q=КТF∆Т*(5)

|  |  |
| --- | --- |
| где | *КТ -* - коэффициент теплопередачи, Вт/ (м2 . К); |
|  | *F*- площадь поверхности теплообмена, м2; |
|  | *∆T-*разность температур теплоносителя и реакционной зоны (движущая сила процесса теплопередачи) |

Из уравнения теплового баланса можно рассчитать любой из параметров при известных остальных. Технолога чаще всего интересуют *tвх, tвых, F*.

*Материальный баланс*основан на законе сохранения массы вещества, согласно которому масса веществ, поступивших в замкнутую систему, равна массе веществ на выходе из нее. Применительно к материальному балансу любого технологического процесса это означает, что масса веществ, поступивших на технологическую операцию (*приход)*, равна массе всех веществ, получившихся в результате ее (*расход*).

Материальный баланс может быть представлен уравнением, левую часть которого составляет масса всех видов сырья и материалов, поступающих на переработку (Σ*m*прих), а правую – масса получаемых продуктов плюс производственные потери (Σ*m*′расх):

Σ*m*прих= Σ*m*′расх. (6)

*Уравнение материального баланса*может быть представлено в следующем виде:

*m*https://studfiles.net/html/2706/740/html_9VTufMwOr3.zdzD/img-ZrrKhp.png+*m*https://studfiles.net/html/2706/740/html_9VTufMwOr3.zdzD/img-s4T7AN.png+*m*https://studfiles.net/html/2706/740/html_9VTufMwOr3.zdzD/img-QzxwRx.png+*m*https://studfiles.net/html/2706/740/html_9VTufMwOr3.zdzD/img-nNxwaO.png=*m*https://studfiles.net/html/2706/740/html_9VTufMwOr3.zdzD/img-SLXJk1.png+*m*https://studfiles.net/html/2706/740/html_9VTufMwOr3.zdzD/img-WbHINj.png+*m*https://studfiles.net/html/2706/740/html_9VTufMwOr3.zdzD/img-YdeEUT.png+*m*https://studfiles.net/html/2706/740/html_9VTufMwOr3.zdzD/img-5Ubktl.png+*m7*, (7)

где: *m*1и*m*2массы поступившего газообразного, жидкого и твердого сырья и вспомогательного материала;

*m*3,*m*4,*m*5 - полученные целевой продукт, побочный продукт, отход соответственно;

*m*6-непрореагировавшее сырье;

*m7–*производственные потери.

Слагаемые прихода и расхода, число которых зависит от состава производственных потоков, называют*статьями*материального баланса.

*Теоретический (стехиометрический) материальный баланс* рассчитывают на основе стехиометрических уравнений реакции. Часто стехиометрический баланс составляется для реакции, выражающей полный ход процесса и являющейся суммой промежуточных этапов, т.е. для такой реакции, которой в действительности не существует. Удобнее всего составлять материальный баланс, отнеся все расчеты к 1моль или 1кмоль основного исходного вещества. После этого по числу моль или кмоль находят объемы и массы исходных веществ и продуктов (кг, т, м3, л).

Стехиометрические коэффициенты в химических уравнениях показывают количество моль компонентов, вступивших в химическое взаимодействие. Их можно выразить в массовых величинах, умножая стехиометрические коэффициенты на молярную массу. Например, окисление диоксида серы описывается уравнением

SO2+ 0,5O2→SO3.

Молярные массы,

г/моль или кг/кмоль:SO2– 64;O2– 32; SO3– 80

и это же уравнение с «массовыми» стехиометрическими коэффициентами будет иметь вид

64SO2+ 16O2→80SO3.

В такой записи очевиден материальный баланс: суммарная масса исходных веществ равна массе продукта.

*Практический материальный баланс* учитывает состав исходного сырья и готовой продукции, избыток одного из реагентов, степень превращения, потери сырья и целевого продукта и т.д.; т.е. составляя такой баланс, необходимо учитывать все отклонения от теоретически возможного выхода, возникающие по следующим причинам:

-термодинамическим ( состояние равновесия обратимых реакций не позволяет проводить основные превращения до конца);

-кинетическим (не достигается теоретическая степень превращения вследствие низких скоростей реакций, диффузионных торможений);

-обусловленным механизмом процесса ( например, побочные реакции уменьшают выход основного продукта и т.д).

Технологические показатели, получаемые на основе практического материального баланса, называют*балансовыми характеристиками*.

На основании материального баланса можно рассчитать такие технологические показатели, как расходные коэффициенты сырья, вспомогательных материалов, выход целевых продуктов, побочных продуктов или отходов, степень использования сырья, селективность процесса.

Расходные коэффициенты сырья Рк1и вспомогательных материалов Рк2вычисляются исходя из (7) следующим образом:

Рк1=*m*1/*m*3;

Рк2=*m*2/*m*3.

Выход целевого продукта α1, побочного продуктаα2и отходов α3будет составлять

α1=*m*3/*m*1;

α2=*m*4/*m*1;

α3=*m*5/*m*1.

Степень превращениясырья (*х)* равна

*х*=(*m*1−*m*6)/*m*1.

Селективность процесса (ϕ) вычисляют в тех случаях,когда в системе протекает несколько реакций, одна из которых целевая, а остальные - побочные . В этом случае по величине расхода сырья (*m*1−*m*6) и по стехиометрическому уравнению целевой реакции вычисляютстехиометрическое количество целевого продукта*m*3стех, после чего находят

ϕ = *m*3/*m3стех*

Кроме определения технологических показателей, материальный баланс позволяет установить, на каких этапах процесса следует искать другие решения, которые обеспечили бы большую эффективность использования сырья. Для этого, кроме баланса всего процесса, составляют балансы отдельных его этапов, единичных элементов или частичные балансы по компонентам.

За основу материального баланса обычно принимается единица массы продукта (например, тонна) или масса продукта, получаемая в единицу времени (например, баланс составляется в расчете на час, сутки, год). Как правило, все материальные расчеты сводятся в таблицу.

*Решение типовой задачи*

**Задача 1.** Определить количество тепли *Qa* , которые несут с собой 200 м3 газа (приведенных к нормальным условиям), состоящего из 25 % *N2* и 75 % *Н*2, при 400°С, если средние объемные теплоемкости *Н2* и *N2* при этой температуре составляют *cH2*= 1,301кДж/м3; cN2= 1.320кДж/м3.

**Решение**. В 200 м3 содержится

Получим: *Q* = 400(50.1,320+150,1,301) = 104460 кДж

или *Q* =200**.**400**.**(0,25**.**1,320 + 0,75**.**1,301)= 104460кДж.

**Задача 2 О**пределить количество HNO3, образующейся из 1 т аммиака.

**Решение.**

В химико-технологическом процессе протекают следующие реакции:

а) окисление аммиака

4NH3+ 5O2= 4NO+ 6H2О

(принимаем, что NH3полностью окисляется доNO);

б) окисление оксида азота

2NO+O2= 2NO2;

в) хемосорбция диоксида азота

3NO2+ Н2О = 2HNO3+NO.

В абсорбционную колонну подается кислород, и образующийся оксид азота повторно окисляется до NO2по реакции (б).

Умножим первое из уравнений на 1, второе – на 3, третье – на 2 и сложим их. Получим суммарное стехиометрическое уравнение (брутто-уравнение). Таким образом, образование азотной кислоты представлено стехиометрическим уравнением

NH3+ 2O2=HNO3+H2О. (\*)

Но стехиометрическое уравнение показывает, в каких соотношениях реагенты вступают во взаимодействие друг с другом, и этому определению отвечает уравнение (\*). Умножим стехиометрические коэффициенты в (\*) на мольные массы соответствующих компонентов (г/моль или кг/кмоль) (NH3– 17;O2– 32;HNO3– 63; Н2О– 18) и получим

17NH3+ 64O2= 63HNO3+ 18H2О. (\*\*)

Из уравнения (\*\*) видно, что для производства 63кг азотной кислоты надо затратить 17кг аммиака, а на 1т (1000кг) азотной кислоты пойдет

17. 1000 / 63 = 270кгNH3.

**4.1.2Теоретические основы подготовки к переработке и физических методов разделения газообразного и твердого видов сырья**

*Адсорбция.*Величина адсорбции зависит от температуры, давления, объема систе­мы, концентрации растворенного вещества, удельной поверхности, радиуса кривизны поверхности и т.д. Поэтому адсорбцию характеризуют зависимостями, снятыми при постоянном параметре; например, зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации или давления при постоянной температуре называется изотермой адсорбции, зависимость адсорбции от температуры при постоянном давлении называется изобарой адсорбции.

Самой распространенной является функ­ция количества адсорбируемого вещества (Г, A или V) от равновесной концентрации (С) или равновесного дав­ления (Р) для газовой фазы адсорбтива при постоянной температуре. Простейший вид изотермы адсорбции показан на рис. 1

0 Сравнов (Рравнов)

Г(A,V)

### T = const

Рисунок 1 – Изотерма адсорбции

Величина адсорбции зависит от температуры (рис 2).

Р\*10-2, Па

##### А,%

5

10

15

25

0

300 оС

200 оС

150 оС

125 оС

60 оС

20оС

Рисунок 2- Изотермы адсорбции воды на цеолите СаА

С ростом температуры увеличивается скорость адсорбции и снижается величина предельной адсорбции. Величина адсорбции уменьшается, так как усиливается обратный процесс – десорбция. На рис. 3 приведен вид изобар адсорбции воды на цеолите при разных температурах.

Брунауэр выделил 5 основных видов изотермы адсорбции (рис. 4, 5): тип 1 – мономолекулярная адсорбция, тип 2 и 4 – адсорбция на макропористых и микропористых адсорбентах, тип 3 и 5 – редкие виды изотерм, для которых адсорбированное вещество хуже взаимодействует с адсорбентом, чем со своими молекулами, тип 4 и 5 – адсорбция с капиллярной конденсацией.

##### А

t,oC

1

2

3

Рисунок 3 - Изобара адсорбции воды на:

1-цеолите,

2-Al2O3

3-силикагеле

Рисунок 4 – Типы изотерм адсорбции газа на твердом теле

Р2 Р

Р1

0

A(q)

A1(q1)

V

IV

A(q)

0

##### Р

Рисунок 5 – Типы изотерм адсорбции газа на твердом теле при капиллярной конденсации

I IV

II

V

III

Процесс адсорбции характеризуется скоростью адсорбции, равнозначной реакции первого порядка:

dA/dτ=k(Aравн-Aτ), (1)

где dA/dτ, k - скорость и константа скорости адсорбции;

Aравн  и Aτ - величина адсорбции равновесная и ко времени τ.

Так как кинетика адсорбции определяется двумя этапами: диффузией ве­щества к поверхности и собственно адсорбцией, то адсорбционное равнове­сие для газов достигается быстро (даже в течение доли секунды), а для растворов - медленно (до нескольких часов).

Ввиду того, что во всех адсорбционных уравнениях используется равно­весная величина адсорбции, станет понятным важность учета кинетических закономерностей протекания адсорбции.

Константу скорости адсорбции и равновесную величину адсорбции можно определить графически (рис. 2), для чего уравнение приводят к уравнению прямой

dA/dτ = kAравн- kAτ. (2)

Скорость адсорбции находят из предварительно построенной кинетичес­кой кривой A = f(τ) (рис. 6) по экспериментальным данным путем построения касате­льных к точкам, соответствующим произвольно выбранному времени адсорбции.

Рисунок 6 – Нахождение константы скорости и равновесной величины адсорбции графическим методом

dA/dτ

kAравн

Aравн

Aτ

0

tgα= dA/dτ

0

τ

А

Рисунок 7 – Кинетическая кривая адсорбции

При адсорбции паров, газов и жидкостей на поверхности адсорбента адсорбционный слой может иметь разную толщину. Если толщина слоя равна размеру адсорбированных молекул , то слой называют мономолекулярным и описывают теорией мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Основное уравнение теории для газов и паров

A = А maxКР/1+КР (3)

для жидкостей A = А maxКС/1+КС,

где: К – константа адсорбции;

А max- предельное значение адсорбции при полностью занятой поверхности адсорбента, соответствующей образованию насыщенного монослоя;

Р- давление газа в состоянии равновесия;

С- равновесная концентрация.

Для решения этого уравнения его представляют в линейной форме:

Р/А = 1/А maxК + Р/ А mах  или С/А = 1/А maxК + С/ А mах. (4)

Эти уравнения решают графическим способом. Для этого строят график в координатах Р/А = f(Р) (рис.8)

## Удельную поверхность адсорбента вычисляют по формуле

S = So\*А max\*NA(5)

где So – площадь, занимаемая молекулой в монослое, м2/моль;

NA - число Авогадро.

Р

А

ctg= А max

1/КАмах

Р

Рисунок 8 - Решение уравнения Ленгмюра

Если при адсорбции газов и паров образуется полимолекулярный слой, то для описания процесса адсорбции наиболее универсальной является теория БЭТ.

Основное уравнение теории:

К(Р/Рs)

А = А max\*, (4)

1. Р/Рs)[1+(K-1) Р/Рs]

где: А max –адсорбционная емкость насыщенного монослоя;

К - константа адсорбции;

Р/Рs– относительное давление пара или газа.

Для решения графическим способом этоуравнение приводят к виду

Р/Рs1 К-1 Р/Рs

= + \* . (5)

(1- Р/Рs)А КА max К А max

Решение сводится к определению констант уравнения по эмпирическим данным. Для этого строят график (рис.9).

Из графика определяют величины 1/КА max = а и (К-1)/КАmax = b, а затем решают систему уравнений для определения К и Аmax.

|  |  |
| --- | --- |
| { | 1/КА max = а  (К-1)/КАmax = b |

#### По величине Аmax рассчитывают удельную поверхность адсорбента.

Р/Рs/(1- Р/Рs)А

tg (К-1)/КАmax

1/КА max

Р/Рs

Рисунок 9- Решение уравнения БЭТ

Поляни предложил физическую теорию полимолекулярной адсорбции, согласно которой процесс адсорбции рассматривается как сжатие газа или паров под действием силового поля притяжения поверхности адсорбента. Адсорбционные силы не зависят от температуры, следовательно, ад­сорбционный объем qадс не изменяется с изменением температуры и функция ε=f(qадс) является характеристической кривой Поляни (dε/dT = 0 , dq/dT = 0) для данной пары адсорбент - адсорбтив .Характеристическая кривая служит отправным пунктом для построения изотерм адсорбции (рис10).

qадс

ε

Рисунок 10 – Характеристическая кривая Поляни

Развивая потенциальную теорию Поляни для адсорбции парообразных веществ на активных углях, М. М. Дубинин с сотрудниками предложил уравнение изотермы, которое известно как уравнение Дубинина - Радушкевича:

A=A∞ \*e-γ , g=(B/q2)\*T2 (ln (P/P∞))2, (6)

где B - константа, зависящая от природы адсорбента;

q - молярный обьем парообразного вещества;

P , P∞ - давление пара над адсорбентом и чистого адсорбтива при температуре Т.

Уравнение можно привести к виду:

ln ϕ = - C\*ε2,

где ϕ – степень заполнения пор адсорбента (ϕ = A/A∞),

C = B/q2.

Это уравнение позволяет найти конкретную зависимость ϕ = ϕ(ε), т.е. решить основную задачу потенциальной теории Поляни.

Большая часть адсорбентов является микропористыми телами с радиусом пор не более 30\*10-10 м. Для таких тел М.М.Дубинин предложил уравнение характеристической кривой:

V = Voexp (-k2), (7)

где V- адсорбционный объем;

Vo– предельный адсорбционный объем, равный объему микропор;

k – эмпирическая константа;

адсорбционный потенциал.

В соответствие с теорией газовой адсорбции Поляни величину адсорбционного объема можно рассчитать по удельной адсорбции (А):

## V = А\*vm, (8)

где vm – мольный объем жидкости.

Для идеального газа адсорбционный потенциал приравнивается к работе изотермического сжатия моля газа от давления Р до давления Рs:

= RTln (Ps/P). (10)

С учетом этого получено уравнение, которое используется для определения Vo по экспериментальной изотерме адсорбции.

А = Vo/vmexp{-k [RTln(Ps/P) ]2}.(11)

Для его решения строят график в координатах lnA = f([ln(Ps/P)]2) (рис.11) .Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен ln(Vo/vm). По его величине определяют Vo.

## LnA

ln(Vo/vm).

[ln(Ps/P)]2

Рисунок 11 - Решение уравнения Дубинина

Процесс адсорбции сопровождается выделением теплоты, при этом ин­тегральная теплота физической адсорбции невелика (8-15 кДж/моль), а теплота хемосорбции близка к энергии химической реакции (80-400 кДж/моль).

Интегральная теплота адсорбции qинт – это общее количество тепла, которое выделяется при адсорбции, отнесенное к 1 грамму или к единице площади адсорбента.

qинт = Q/s , qинт = Q/m. (12)

Дифференциальная теплота адсорбции qдиф – это отношение дополнительно выделившегося тепла (dQ) к дополнительно адсорбированному количеству адсорбтива (dA). Ее рассчитывают на 1 моль адсорбированного вещества.

qдиф = dQ/dA,

или

. (13)

Величины давления и температуры в формулах берутся при одинаковой величине адсорбции.

Адсорбенты имеют сложную пористую структуру. Для анализа процесса адсорбции рассматривают поры трех основных видов: коническую, цилиндрическую и цилиндрическую, открытую с обоих концов.

а). При адсорбции в конической поре при малых значениях Р на стенках образуется слой жидкости со сферическим мениском. По мере заполнения поры радиус мениска растет. Это возможно только при повышении давления Р. Обратный процесс – десорбция выражается той же кривой.

##### Р

##### А

Рисунок 12 – Адсорбция в конических порах и изотерма адсорбции

б). При адсорбции в цилиндрической поре при малых значениях Р на стенках поры образуется тонкий слой жидкости с о сферическим мениском в нижней части поры. На нем начинается капиллярная конденсация и пора заполняется жидкостью. Радиус кривизны мениска при этом не изменяется. Адсорбция и десорбция идут при постоянном давлении и выражаются одинаковой кривой.

А

Р

Рисунок 13 – Адсорбция в цилиндрических порах и изотерма адсорбции

в). В цилиндрической поре, открытой с обоих концов, при малых давлениях на стенках поры образуется слой жидкости с вогнутым цилиндрическим мениском. При капиллярной концентрации радиус мениска уменьшается. Конденсация происходит при постоянном давлении, и пора заполняется жидкостью. На открытых концах образуются сферические мениски, которые постепенно изменяют кривизну при повышении давления. При десорбции процесс сначала идет обратимо с поверхности сферического мениска возрастающей кривизны, а затем он идет с поверхности сферического мениска постоянного радиуса внутри поры. Поэтому испарение жидкости наблюдается при меньших давлениях по сравнению с конденсацией. На изотерме появляется петля капиллярного гистерезиса.

А

По десорбционной части изотермы определяют радиус пор.

Рисунок 14 – Адсорбция в цилиндрических открытых порах и изотерма адсорбции

A

р

А.В.Киселев предложил термодинамическое уравнение капиллярной конденсации. ПриV,Tиni = constdF = -δW.

dU = -σds;

;

, (14)

где S – площадь поверхности твердого тела

a - удельная адсорбция

PS – давление насыщенного пара над плоской поверхностью

P – равновесное давление пара в условиях опыта

Этим уравнением удобно пользоваться при определении площади поверхности адсорбента

*Влияние природы и структуры адсорбента на адсорбцию*

На способность адсорбировать газы влияет пористость и физическое состояние. Аморфные адсорбенты лучше адсорбируют газ, чем кристаллические. Пористые – лучше, чем непористые.

*Влияние природы адсорбтива*

Чем легче газ сжимается и чем выше его критическая температура, тем легче он адсорбируется.

Пар адсорбируется тем легче, чем выше температура кипения вещества.

Чем выше теплота испарения газа, тем легче идет адсорбция.

Количество адсорбированного газа увеличивается с увеличением константы *а* в уравнении Ван-дер-Ваальса.(уравнение состояния реального газа)

*(P+а/V2)(V-b) = RT,*

где V – молярный объем газа;

a и b – постоянные величины.

Способность к физической адсорбции на активированном угле изменяется в ряду:

SO2> NH3>NO2>C2H2> CO2>CO> N2>H2 .

Способность к физической адсорбции на цеолите избирательно высока для ненасыщенных углеводородов и полярных молекул. Чем выше ненасыщенность, тем выше избирательность их адсорбции из смеси.

*Адсорбция из смеси газов.*

При адсорбции из смеси газов на поверхности адсорбента адсорбируются все вещества, находящиеся в смеси, но адсорбируются они в разной степени. Каждый газ адсорбируется в меньшем количестве *а*, чем при адсорбции его из однокомпонентной системы  Чем больше его адсорбционная способность , тем лучше он адсорбируется из смеси. Многда адсорбция одного газа может полностью подавить адсорбцию другого. Количественно это оценивается кривыми адсорбционного равновесия. Они отражают зависимость адсорбированной фазы от состава газовой смеси при постоянном давлении Р = Р1 + Р2. Процесс характеризуется константой равновесия



где Y – молярная доля компонента в газовой фазе;

X – молярная доля компонента в адсорбированной фазе.

Величина Кр не зависит от температуры. Суммарная адсорбция описывается уравнением



где  - адсорбция чистых компонентов при Р = Р1 + Р2.

Адсорбция одного компонента линейно зависит от адсорбции другого.

*Избирательность адсорбции на цеолитах*

Цеолиты являются эффективными для разделения многокомпонентных смесей. Процесс основан на молекулярно-ситовом действии цеолитов и на выраженной избирательной адсорбции ненасыщенных углеводородов и полярных молекул.

Чем больше не насыщенность углеводородов, тем выше избирательность их адсорбции из смеси. По способности к адсорбции образуется следующий ряд:

парафины < олефины<ацетиленовые углеводороды.

Это связано с усилением адсорбционных сил за счет специфического взаимодействия π –связей углеводорода с гетерогенной решеткой цеолита, накладывающееся на общий фон неспецифического дисперсионного взаимодействия. Поэтому при адсорбции предельных углеводородов цеолиты ведут себя также, как и другие адсорбенты, но адсорбция олефинов на них идет гораздо эффективнее. Эти же закономерности наблюдаются и при адсорбции спиртов. На цеолитах лучше всего адсорбируется ацетилен. Углекислый газ по адсорбционной способности превосходит этилен.

Чем больше теплота адсорбции. тем лучше адсорбируется вещество. Поэтому, чем больше разница в теплотах адсорбции, тем лучше разделение смеси на адсорбенте. Из смеси газов N2,O2,CO2,SO2 лучше адсорбируются CO2 и SO2, хуже азот и кислород. Из смеси газов NO2 и Cl2 лучше адсорбируется NO2.

*Экстракция*

Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями было изучено Нернстом. На рисунке 2 приведена схема системы из двух несмешивающихся жидкостей (1) и (2) и растворенного в них компонента 2.Оно характеризуется равенством химических потенциалов компонента в двух несмешивающихся жидкостях.

Выражая химические потенциалы растворенного вещества в обоих растворителях через активности, получаем

μ 20(1) + RTln а2(1) = μ 20(2) + RTln а2(2),

где а2(1) , а2(2) – активности растворенного компонента 2 в двух несмешивающихся растворителях (фазах (1) и (2));

μ 20(1) , μ 20(2) – стандартные химические потенциалы растворенного вещества в (1) и (2 ) растворителях, они зависят от температуры и природы растворенного вещества и не зависят от концентрации.

(1)

(2)

Рисунок 15.- Схема распределения растворенного вещества 2 в двух

несмешивающихся жидкостях (1) и (2).

Из равенства химических потенциалов следует

а2(2)/ а2(1) = exp [(μ 20(1) - μ 20(2))/ RT] = K,

lnK = (μ 20(1) - μ 20(2))/ RT.

Отношение активностей растворенного вещества при равновесном распределении между двумя несмешивающимися растворителями при данной температуре есть величина постоянная, называемая коэффициентом распределения. Выражая активности растворенного вещества в обоих растворителях через коэффициенты активности и концентрации, получаем

К = (γ2(2)с2(2))/ (γ2(1)с2(1)), КI = Kγ2(1)/ γ2(2), КI = с2(2))/ с2(1), (15)

где γ2(1), γ2(2) – коэффициенты активности растворенного вещества в обо их растворителях;

КI- формальный коэффициент распределения, который зависит от концентрации растворенного вещества в обеих фазах.

При разбавлении раствора коэффициент активности приближается к единице, а их соотношение становится приблизительно постоянным. Поэтому в разбавленных растворах формальный коэффициент распределения практически не зависит от концентрации. Значения КI и K для таких растворов практически одинаковы. Выражение (16)хорошо оправдывается в тех случаях, когда величина молекул распределяющего компонента одинакова в обеих фазах, т.е. нет ни диссоциации, ни ассоциации частиц.

КI = с2(2))/ с2(1) (16)

Например, при распределении янтарной кислоты С2Н4(СООН)2 между этиловым эфиром (фаза 2) и водой (фаза 1) при 298 К коэффициент распределения К = 5,98 = const в широком интервале концентраций янтарной кислоты. Если растворяемое вещество в одном из растворителей диссоциирует, то уравнение

КI = K γ2(1)/ γ2(2 (17)

не оправдывается даже в разбавленных растворах, если растворенное вещество во втором растворителе диссоциирует (АВ ↔ А + В). Если степень диссоциации близка к 1, то нужно учесть константу диссоциации

КД = САСВ/CАВ.

Отсюда

CАВ = САСВ/ КД = (C2(2))2/ КД. (18)

Поэтому вместо выражения КI = CАВ/ C2(1)  мы можем записать

КI =(C2(2))2/ C2(1) КД; (19)

или

КII = КI КД = (C2(2))2/ C2(1). (20)

Если молекулы растворенного вещества во втором растворителе ассоциированы и образуют двойные молекулы (2АВ↔ (АВ)2), причем 1 степень ассоциации близка к единице, то нужно учесть константу ассоциации :

Кас = C(АВ)2 /C2AB. (21)

Отсюда

САВ = С0,5 (АВ)2 / К0,5ас =(C2(2))0,5/ К0,5ас. (22)

Поэтому вместо выражения КI = CАВ/ C2(1) мы можем записать

КI = (C2(2))0,5/ C2(1) К 0,5ас ,или КII = КI К 0,5ас = (C2(2))0,5/ C2(1).

В случае, когда свойства растворов отклоняются от свойств идеальных растворов, то необходимо пользоваться активностями и выражением закона распределения в виде

К = а2(2)/ а2(1) . (23)

Изучение распределения вещества в двух несмешивающихся растворителях используется для определения термодинамической активности, для этого необходимо знать термодинамическую активность или коэффициент активности растворяемого вещества в одном из несмешивающихся растворителей.

Экстракцией называется извлечение растворенного вещества из раствора при помощи другого растворителя (экстрагента), практически несмешивающегося с первым.

Закон распределения используется для описания процесса экстракции.

Экстракция широко используется для извлечения составных частей из сложных природных и технологических растворов.

Для достаточно полного извлечения растворенного вещества экстракцию проводят несколько раз несколькими порциями экстрагента или проводя процесс в непрерывном режиме. Это более эффективно, чем один раз таким же общим количеством экстрагента. В этом можно убедится, вычислив массу mn,, которая останется в растворе (1) после n экстракций одинаковыми объемами реагента.

Начальную концентрацию компонента 2 в исходном растворе обозначим m0. При установлении равновесия между двумя растворителями для константы равновесия, предполагая отсутствие взаимодействия между растворенным веществом и растворителями, получим

К = с2(2))/ с2(1) =(m0 – m1) v1/ (m1v 2); m1 = m0v1/ (v1 - Кv 2),

где v1 – объем экстрагируемого раствора, v 2 -объем экстрагента.

Для второй экстракции запишем уравнение закона распределения:

К ==(m1 – m2) v1/ (m2v 2).

Из последнего уравнения получим массу вещества, которая осталась в растворе после второй экстракции:

m 2 = m1v1/ (v1 + Кv 2) = m 0[v1/ (v1 + Кv 2)]2.

После n экстракций останется не экстрагированного вещества

m n = m 0[v1/ (v1 + Кv 2)]n. (24)

При экстракции одним общим объемом, равным nv 2, масса вещества останется в экстрагируемом растворе согласно уравнению

m I = m 0[v1/ (v1 + Кn v 2)].

Из уравнения следует, что экстрагирование n раз более эффективно, чем проведение одной экстракции тем же общим объемом экстрагента. Считая объемы v1 и v 2 обоих растворителей одинаковыми и коэффициент распределения К = 9, вычислим отношение m I/ m n при n = 4.

Из уравнений для m I и m n получим

m I/ m n = (1 + К) n / (1 + n К)

m I/ m n = 270.

Это отношение быстро увеличивается с увеличением числа экстракций. Это связано с тем, что при каждой экстракции исследуемый раствор приводится в контакт со свежей порцией экстрагента.

В химической технологии многократную экстракцию заменяют экстракцией в противотоке. Пусть, например, экстрагируемый раствор поднимается в вертикальной колонне снизу вверх, а экстрагент с большей плотностью проходит через слой раствора сверху вниз. Между экстрагентом и экстрагируемым раствором в каждом слое устанавливается состояние, близкое к равновесному. При этом в верхней части колонны капли свежего экстрагента встречаются с экстрагируемым раствором, извлекая из него последние остатки вещества. А в нижней части колонны капли экстрагента встречаются со свежими порциями раствора, и концентрация экстрагируемого вещества достигает максимального значения.

*Диаграммы равновесия жидкость – пар в бинарных системах. Правило рычага*

Если кроме кривой давление пара – состав жидкости отложить состав пара, то получим изотермную диаграмму равновесия жидкость- пар (рисунок 16 а) . Установлением температур кипения при соответствующих составах жидкости и пара получают изобарную диаграмму равновесия жидкость – пар, называемую диаграммой кипения (рисунок 16, б) .

На изобарной диаграмме, изображенной на рисунке 16, а, имеется три поля. Выше кривой состав жидкости – давление пара расположена область существования жидкости. Ниже кривой состав пара – давление пара расположена область, в которой, где бы мы ни взяли фигуративную точку (любая точка на диаграмме называется фигуративной), эта точка будет отвечать только существованию пара.

Т=const Р=const

РТ

Жидкость пар

Р20 Т1кип

жидкость-пар пар-жидкость

Р10  Т2кип

Пар

жидкость

1 х2  2 1 х2  2

а) б)

Рисунок 15 - Диаграммы равновесия жидкость – пар: а) – изотермная диаграмма, б) – изобарная диаграмма (диаграмма кипения)

Фигуративным точкам, расположенным в гетерогенной области, отвечает наличие в системе одновременно и пара, и жидкости. На изобарной диаграмме, изображенной на рисунке 7,а, кривая температура кипения – состав пара ограничивает расположенную выше область существования пара, кривая состав жидкости – температура кипения ограничивает расположенную ниже область жидкости. Между этими двумя кривыми расположена гетерогенная область одновременного существования жидкости и пара, составы которых отвечают точкам расположенным на границах областей, т.е. пересечениям проходящих через точки линий, параллельных оси составов, называемых нодами, и линий, ограничивающих гетерогенную область.

На диаграммах, имеющих гетерогенные области, можно определять составы сосуществующих фаз. Покажем это на примере изотермной диаграммы (рисунок 17).

Фигуративная точка к на этой диаграмме отвечает равновесию пара состава точки а, расположенной на кривой состав пара – давление пара (количество компонента 2 в этой точке х1) с жидкостью состава точки в, расположенной на кривой состав жидкости – давление пара (количество компонента 2 в этой точке равно х2). Допустим возьмем массу вещества в точке к равной 1. При разделении на пар и жидкость единичной взятой массы образовалась масса пара m, следовательно масса жидкости будет (1- m).

Составим материальный баланс для компонента 2 в точке к. До разделения на пар и жидкость в механической смеси в точке к было 1.х0 компонента 2. Из этой массы ушло в пар m. х1 , а в жидкость (1- m) х2.

Материальный баланс будет соответствовать, очевидно, равенству взятого количества компонента 2 в точке к сумме его количеств, ушедших в пар и жидкость, т.е.:

1. х0 = m. х1 + (1- m) х2.

Раскроем скобки в этом уравнении:

х0 = m. х1 + х2 - m. х2,

а затем разрешим его относительно m:

х0 - х2 = m (х1 - х2) и m = (х0 - х2)/( х1 - х2).

Т=const

Р

жидкость

Р10

а к в

Р20

1 х1 х0 х2 2

х2

Рисунок 16 - Иллюстрация правила рычага на изотермной диаграмме равновесия жидкость – пар

Чтобы найти массу жидкости (1- m) добавим и вычтем в правой части уравнения материального баланса х1:

х0 = m. х1 - х1 + х2 - m. х2 + х1

и после несложных преобразований

х0 - х1= х1(m – 1)+ х2 (1 – m),

х0 - х1= (1 – m)(х2 - х1)

получим

1 – m = (х0 - х1)/ (х2 - х1).

Окончательно соотношение масс пара и жидкости в точке к будут равны:

m /(1 – m) =(х2 - х0)/(х0 - х1). (25)

В полученном уравнении, называемым уравнением правила рычага (х2 - х0) и (х0 - х1) равны отрезкам, на которые прямая ав, соединяющая точки фаз делится фигуративной точкой к. Если бы прямая ав была рычагом с точкой опоры к и с массами на конце m и (1 – m), то равновесие рычага описывалось бы тем же уравнением.

Таким образом, массы сосуществующих фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые фигуративная точка системы делит прямую, соединяющую фигуративные точки фаз.

Правило рычага применяется для определения масс сосуществующих фаз для других равновесий, например, это правило можно применять для диаграммы, отражающей равновесие жидкая – твердая фазы.

*Первый закон Коновалова.*Как показано на изотермной диаграмме (рисунок 17), при изотермическом сжатии насыщенного пара состава х1 фигуративная точка движется вверхпо вертикали. Конденсация пара в начинается в точке а, а при давлении Р2 первые капли жидкости имеют состав х2.  Образовавшаяся жидкость содержит меньше компонента 1, чем конденсирующийся пар. При изотермическом уменьшении давлении жидкость состава х3 (фигуративная точка d) начинает испаряться в точке d, давая пар состава х4 (фигуративная точка с). Образовавшийся пар состава х4 содержит больше компонента 1, чем испаряющаяся жидкость.

Следовательно, в паре всегда преобладает по сравнению с равновесной с ним жидкостью компонент 1, прибавление которого увеличивает полное давление пара.

Таким образом, первый закон Коновалова можно сформулировать :

«насыщенный пар по сравнению с равновесным с ним раствором относительно богаче тем компонентом, прибавление которого к системе повышает полное давление пара».

Т=const

Р

Р10 жидкость .с

Р2  а b

ed

Р20

1 х1 х4 х2 х3 2

Рисунок 17- Иллюстрация первого закона Коновалова на изотермной диаграмме равновесия жидкость – пар

*Второй закон Коновалова*Значительные положительные или отрицательные отклонения растворов от закона Рауля приводят к появлению максимумов и минимумов на кривой полного давления пара на изобарных диаграммах. Изобарные диаграммы температура кипения – состав имеют обратный вид. Максимуму общего давления соответствует минимум температуры кипения и наоборот.

В точках экстремума состав пара равен составу равновесной с ним жидкости. Сказанное выше иллюстрируется на рисунке 18.

Экстремумы на кривой давления пара или температур кипения отвечают такому равновесию между раствором и равновесным с ним паром, при котором составы обеих фаз одинаковы. Поскольку составы, отвечающие экстремумам, кипят так же, как и чистые жидкости, их называют азеотропными

(нераздельнокипящими) смесями. При нагревании смеси компонентов, образующие азеотропную смесь, могут быть разделены на один из компонентов и азеотропную смесь.Полное разделение компонентов азеотропной смеси возможно только химическим путем. Возможно улучшить разделение с помощью перегонки при повышенном или пониженном давлении. Так, при понижении давления до 100 мм рт. ст. над раствором этиловый спирт – вода содержание спирта в азеотропа увеличивается до 99,6 мас.%. При отсутствии азеотропных смесей нагреванием можно разделить смесь на компоненты.

А.

T=constT=const

Р жидкость жидкость

Р20

Р20

Р10

Р10

Пар Пар

1 х 2 1 х 2

а) б)

Р=constР=const

ТпарТпар

Т2кипТ1кип

Т1кип

Т2кип

жидкость жидкость

1 х2 2 1 х2 2

г) в)

Рисунок 18-Иллюстрация второго закона Коновалова на изотермных диаграммах равновесия жидкость – пар с максимумом а) и минимумом б) и изобарных диаграммах с минимумом в) и максимумом г)

*Законы Вревского.* Законы Вревского объясняют влияние температуры на изотермную диаграмму равновесия жидкость – пар в зависимости от соотношения между энтальпиями испарения компонентов.

На рисунке 19 а) иллюстрируется влияние увеличения температуры в случае, если энтальпия испарения компонента А (Δ HАисп) больше энтальпии испарения компонента В (Δ HВисп). В этом случае пар обогащается компонентом На рисунке 19 б) показано, что в случае если энтальпия испарения больше у компонента В, то при увеличении температуры увеличивается в паре содержание этого компонента. Рассмотрение рисунке 11 а) и б) позволяет сформулировать первый закон Вревского.

При повышении температуры пар, находящийся в равновесии с летучей смесью постоянного состава обогащается тем компонентом, парциальная мольная теплота испарения которого больше.

Эта закономерность справедлива для летучих смесей как без азеотропа, так и в случае с азеотропом.

Коротко первый закон Вревского может быть сформулирован

dхАп/dТ>< 0 если Δ HАисп>< Δ HВисп.

РТ2=const Р Т1=const

PА0 РА0

РВ0

T1=const РВ0 РА0 Т2=const

PА0

РВ0

РВ0

А х2 х1 х В А х2 х1 х В

хВ хВ

а) б)

Рисунок 19 - Иллюстрация первого закона Вревского

а) – для случая, когда Δ HАисп> Δ HВисп,

б) – для случая, когда Δ HВисп> Δ HАисп

На рисунке 20 а), б), в), г) иллюстрируется второй закон Вревского, который показывает, как изменяется состав азеотропной смеси при повышении температуры. Изотермная диаграмма равновесия жидкость - пар при разных соотношениях между энтальпиями испарения компонентов а) и б) - для случая, когда изотермные диаграммы имеют максимум, в), г) – для случая, когда изотермные диаграммы имеют минимум.

Из рисунка 20 а), б) видно, что в случае наличия на кривой равновесия жидкость – пар максимума при увеличении температуры, состав азеотропной точки смещается в сторону увеличения содержания того компонента, энтальпия испарения которого больше.

Из рисунка 20 в), г) следует, что в случае, если имеется минимум на кривой равновесия жидкость – пар, то состав азеотропной смеси смещается в сторону компонента с минимальной энтальпией испарения.

Р P

Т2=const T2=const

РА0РА0

РВ0

T1=const РВ0

Т1=const

РА0 РВ0

РВ0 РА0

А хВ В А хВ В

а) б)

P T2=const P T2 =const

РА0РВ0

РА0

РВ0

Т1=const T1=const

РА0 РА0  РВ0

РВ0

А хВ  В А хВ В

в) г)

Рисунок 20 - Иллюстрация второго закона Вревского влияния увеличения температуры на положение азеотропной точки в зависимости от соотношения энтальпий испарения компонентов случае а), б) – наличия максимума на диаграммах равновесия жидкость – пар, в), г) – минимума

Все вышеизложенное позволяет сформулировать второй закон Вревского: в системах с максимумом на кривой давления пара при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает относительное содержание компонента с большей энтальпией испарения, а в летучей смеси с минимумом на кривой давления пара изменения относительного содержания компонентов обратное.

Коротко второй закон Вревского может быть сформулирован следующим образом:

для рmaxи TmindхАп/dТ>< 0 если Δ HАисп>< Δ HВисп,

для рminи TmaxdхАп/dТ>< 0 если Δ HАисп<> Δ HВисп.

*Фракционная перегонка*В соответствии с первым законом Коновалова смесь в гетерогенной области на кривой, ограничивающей жидкую область находится в равновесии с паром, в котором больше легколетучего компонента. После конденсации пара мы получим фракцию, содержащую больше легколетучего компонента, чем в исходной смеси. Нагрев полученную фракцию и сконденсировав пар, мы получим более обогащенную легколетучим компонентом фракцию. Таким образом, можно получить практически чистый легколетучий компонент, а в остатке менее летучий. Фракционная перегонка позволяет произвести разделение смеси на компоненты в случае отсутствия азеотропных смесей. Как показано на рисунке 13б, в случае наличия азеотропной смеси можно получить только азеотропную смесь и компонент А, если исходная смесь расположена слева от азеотропной точки и компонент В, если она расположена справа от азеотропной смеси.

При перегонке в равновесии с паром некоторое количество смеси переводят в насыщенный пар, который далее отделяют от жидкости, и, конденсируя его, получают раствор с измененным содержанием компонентов. Этот процесс используется для разделения смесей, компоненты которых очень сильно отличаются по упругости паров. Часто в лабораторной практике и технике применяется простая перегонка.

Принцип простой перегонки сводится к тому, что образующийся при кипении жидкости пар сразу же отводится и конденсируется в холодильнике. Эффект этого процесса можно оценить количественно. Обозначим массу исходной смеси m, а первоначальную концентрацию второго компонента х2ж. Общее содержание компонента 2 в смеси равно mх2.  Если удалить перегонкой бесконечно малое количество жидкости dm. Концентрация компонента 2 в жидкой фазе при этом уменьшится и станет равной (х2ж - d х2ж), а его количество в ней будет (m – dm)( х2ж - d х2ж).

Разность между начальным и конечным содержанием компонента 2 в жидкой смеси определяет количество этого компонента, перешедшее в пар. В то же время это количество равно х2п dm, где х2п – концентрация более легколетучего компонента в паре. Составим уравнение баланса количества компонента в системе:

mх2ж  - (m – dm)( х2п - d х2ж) = х2п dm.

После несложных преобразований получим:

dm/m = d х2ж/( х2п- х2ж),

а после интегрирования в пределах от первоначального значения m0 до конечного m и от начальной концентрации компонента 2 жидкой смеси х2ж0 до конечной х2ж:

х2ж

ln m/m0 = ∫ d х2ж/( х2п - х2ж).

х2ж0

Для интегрирования правой части уравнения необходимо учесть, что в простейшем случае подчинения раствора закону Рауля можно записать, что

р2/р1 = х2п/(1 - х2п) = р20/р10 х2ж/(1 - х2ж) = α х2ж/(1 - х2ж).

После подстановки значения х2п из последнего уравнения в подынтегральное выражение и взятия интеграла получим

ln m/m0 = 1/( α – 1)[ ln х2ж0/ х2ж + α ln (1 - х2ж)/ (1 - х2ж0) ].

Полученное уравнение позволяет рассчитать , насколько надо уменьшить количество жидкой смеси m, чтобы состав ее изменился от х2ж0 до х2ж. Это уравнение справедливо для идеальных смесей. Для неидеальных смесей этот интеграл рассчитывается на основании опытных данных.

*Ректификация.* Фракционная перегонка в технике осуществляется в ректификационных колоннах. Принципиальные вопросы, связанные с ректификационными колоннами целесообразнее обсудить на примере тарелочных колонн Жидкость в кубе ректификационной колонны, расположенном в начале колонны нагревается до кипения. Образующийся пар поступает по трубке на нижнюю тарелку, где находится конденсат , в котором несколько больше летучего компонента, чем в исходной смеси, а поэтому он кипит при более низкой температуре. Пар, поступающий из куба, барботируя через конденсат (для чего служит специальный колпачок ), заставляет его кипеть, а сам, охлаждаясь, частично конденсируется. Количество конденсата на первой тарелке постепенно возрастает, и его избыток стекает обратно в котел. Стекающая жидкость, называетсяфлегмой. Пар, который образовался на нижней тарелке, далее по трубке поступает на следующую тарелку, где он барботируется через флегму, находящуюся на этой тарелке и имеющую еще большее содержание летучего компонента. Сам пар частично конденсируется и избыток флегмы стекает вниз. Процес повторяется на всех вышестоящих тарелках.

Эффект разделения может быть наиболее просто рассмотрен теоретически для смесей, подчиняющихся закону Рауля. При расчете исходят из того, что на каждой тарелке достигается равновесие между паром и жидкостью В этом случае первая флегма будет иметь такой же состав, как пар, поступающий из куба. Вторая флегма - такой же пар, поступающий с первой тарелки и т.д.

В соответствии с законом Рауля соотношение между содержанием легколетучего компонента в флегме на первой тарелке и в паре (х) будет:

х1/(1 - х1) = α х/(1 - х), р20/р10 = α..

Аналогично для второй тарелки:

х2/(1 – х2) = α х1/(1 – х1) = α 2х/(1 – х)

и t тарелки:

х t /(1 - х t) = α t х/(1 – х),

где: х t – содержание легколетучего компонента в флегме после **t**тарелок.

tтеор/ tпр  - отношение числа теоретических и практических тарелок - показывает эффективность работы ректификационной колонны.

Вышеприведенное уравнение позволяет рассчитать число тарелок для того, чтобы содержание легколетучего компонента достигло х t.

На практике часто применяют не тарелочные колонны, а колонны со сплошной насадкой, например, кольца Рашига. Такие колонны также характеризуются числом теоретических тарелок

*Перегонка с водяным паром*. Перегонка с водяным паром основана на равновесии между паром и системой из несмешивающихся жидкостей. В этих системах испарение каждой жидкости происходит независимо от присутствия другой, и давление пара каждого компонента при данной температуре сохраняется постоянным при любых соотношениях жидкостей. Температура кипения смеси из двух взаимно нерастворимых жидкостей ниже температуры кипения чистых жидкостей, так как общее давление паров над системой всегда ниже давления паров каждого компонента в отдельности (р01, р02). Если рассматривать паровую фазу как смесь идеальных жидкостей, то состав пара можно определить по уравнениям

хп1 = р01/(р01 + р02), хп2  = р02/(р01 + р02),

так как при заданной температуре общее давление пара робщ будет постоянным, равным:

робщ = р01 + р02.

Р G Н Т

4 . в Т20

с D (Р1) а 1

К М Т10

2 3 3

Е(Р2) 2

а) Р10 а в Р20  в) К с М

1 . F 4

А В А В

хв  х1 х2  хв

Рисунок 21 - Диаграмма испарения двух несмешивающихся жидкостей а) при Т = const и б) - при р = const

При заданной температуре пар такого состава соответствует фигуративной точке **с** на рисунок 21а. При совпадении состава исходной жидкой смеси соответствующей фигуративной точке G и пара точки х1 при изобарном испарении вся жидкость превращается в пар того же состава, а при конденсации такого пара образуются два жидких слоя, суммарный состав которых с составом исходной смеси х1.

При различии составов исходной смеси и пара, например, как в случае фигуративной точки H, жидкость обогащена компонентом В (состав х2), при давлении р1  (фигуративная точка D) будут испаряться обе жидкости, и образуется пар (фигуративная точка с) состава х1. Когда при испарении весь компонент А перейдет в пар, останется одна жидкая фаза, состоящая из компонента В.

Дальнейшее испарение жидкого компонента В приведет к изменению состава пара от х1 до х2 и понижению давления над жидкостью от р1 до р2 (фигуративная точка Е). Во всем интервале давлений р1 - р2 пар насыщен относительно компонента В и ненасыщен (перегрет) относительно компонента А. После исчезновения жидкой фазы пар станет ненасыщенным относительно обоих компонентов и при неизменном составе будет перегреваться (фигуративная точка F). При изотермическом сжатии пара рассмотренные процессы будут происходить в обратной последовательности. Из вышеизложенного следует, что испарение и конденсация в случае взаимно несмешивающихся жидкостей характеризуются наличием интервала давлений, в котором существует один из чистых компонентов А или В и паровая смесь. Кривые р01си р02с являются геометрическим местом точки росы, а линия КсМ – линией начала кипения или конца конденсации.

Изображенная на рисунке 21 б диаграмма по линиям **ас** и **вс** характеризует температуры начала конденсации пара и его состав. На диаграммах рисунка 14 а и б имеются четыре области: 1 – перегретый пар, 2 – жидкий компонент А и пар, 3 - жидкий компонент В и пар, 4 – две жидкие фазы из компонентов А и В.

Перегонку с несмешивающейся жидкостью применяют для веществ, которые разлагаются при температурах более низких, чем температура кипения. Широко применяется на производстве перегонка с водяным паром, т.е. перегонка совместно с водой практически нерастворимых в ней различных органических соединений.

Этот метод основан на том, что, как показано было при рассмотрении диаграмм рисунка 20 а и б, смеси кипят при температурах более низких, чем температуры кипения чистых компонентов. При перегонке двух взаимно нерастворимых жидкостей их относительные массовые количества (m1/m2) в конденсате определяются давлениями насыщенных паров чистых жидкостей (р01 и р02) и молекулярными массами (М1 и М2). Отношение m1/m2, где индекс 1 относится к воде, называется расходным коэффициентом водяного пара. Он характеризует количество водяного пара, которое необходимо для перегонки единицы массы перегоняемого вещества. Поскольку

х1/х2 = р01/р02 = n1/n2 и n1 = m1/ М1, n2 = m2/ М2

то

m1/m2 = (р01/р02)(М1/ М2).

Последнее уравнение показывает, что расходный коэффициент водяного пара тем меньше, чем выше давление насыщенного пара перегоняемого вещества и чем больше его молекулярная масса.

*Абсорбция.*Абсорбцией называется процесс поглощения газа или пара жидким поглотителем (абсорбентом). Обратный процесс - выделение поглощенного газа из поглотителя - называется десорбцией.  При абсорбции происходит переход вещества из газовой фазы в жидкую, а при десорбции наоборот - из жидкой в газовую.

На практике абсорбции подвергают чаще всего газовые сме­си, необходимые компоненты которых могут поглощаться растворителем в заметных количествах. Непоглощаемая часть газовой смеси называется инертным газом.

Жидкая фаза состоит из поглотителя и абсорбированного (поглощенного) компонента газовой фазы. Если между молекулами поглотителя и абсорбированного компонента газовой фазы не происходит химического взаимодействия, то это - физическая абсорбция. При наличии химических реакций между молекулами поглотителя и абсорбированного компонента процесс называется хемосорбцией.

При физической абсорбции полное извлечение компонентов из газовой фазы практически невозможно.

При хемосорбции абсорбируемый из газа компонент связывается с жидкой фазой в виде нелетучего химического соединения. Если химическая реакция необратима, то возможно полное извлечение компонента из газа.

Повышение давления и снижение температуры активизируют процесс абсорбции. Десорбция, наоборот, осуществляется при пониженном давлении и повышенной температуре. Конструктивно десорберы аналогичны абсорберам.

В некоторых случаях десорбцию не проводят, если извлекаемый компонент и поглотитель являются дешевыми или отбросными продуктами или если в результате абсорбции получается готовый продукт.

Растворимость газов в жидкостях зависит от свойств газа и жидкости, от температуры и парциального давления растворяющегося газа в газовой смеси.

Зависимость между растворимостью газа и его парциальным давлением характеризуется законом Генри,

p\*=КХ (27)

согласно которому равновесное парциальное давление p\* пропорционально содержанию растворенного газа в растворе X (в кг/кг поглотителя)где К - коэффициент пропорциональности, имеющий размерность давления и зависящий от свойств растворенного газа и поглотителя и от температуры.

Растворимость многих газов значительно отклоняется от закона Генри.

Это относится главным образом к хорошо растворимым газам, образующим растворы высокой концентрации. При низких концентрациях раствора закон Генри обычно хорошо соблюдается.

Если абсорбция проводят под [давлением](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1165.html), но х\*2 ->0, растворимость[газа](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html)можно рассчитать по уравнению Кричевского - Казарновского:

где Кf-коэффициент физической растворимости, равный КHпри х2-> 0 и Р-> 0; f\*2-летучесть [газа](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html);1001-26.jpg-парциальный мольный объем растворенного[газа](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html)в жидкой фазе при бесконечном разбавлении; R-[универсальная газовая постоянная](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/868.html); Po1-давление насыщенных [паров](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3187.html)чистого растворителя при абсолютной температуре системы Т. Если 0 < х\*21001-27.jpg(0,05-0,1) молярной доли (разбавленные растворы), то при низких[давлениях](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1165.html)справедливо уравнение Сеченова:

где А1,2-коэф., не зависящий от состава раствора.

Для практических расчетов используются полученными из опыта значениями равновесного парциального давления газа p\* и вычисляют равновесное содержание абсорбируемого компонента в газовой смеси Y\* формуле:

, кг/кг инертного газа

где Mки Mн- молекулярные массы абсорбируемого компонента и инертного газа;

Р - общее давление газовой смеси

По найденным значениям Y\* строят линию равновесия. При небольших значениях p\*, по сравнению с Р, можно приближенно написать, учитывая уравнением:

http://studbooks.net/imag_/8/147798/image002.png

В этом случае линия равновесия представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой равен .

http://studbooks.net/imag_/8/147798/image003.png

Материальный баланс абсорбера характеризуется уравнением:

GΣYi= LΣXi

в котором G - количество инертного газа, кг/сек;

L - количество поглотителя, кг/сек;

Y - содержание компонента в газовой фазе, кг/кг инертного газа;

X - содержание компонента в жидкой фазе, кг/кг поглотителя.

Величина I, определяется по уравнению:

http://studbooks.net/imag_/8/147798/image004.png

и является удельным расходом поглотителя (кг/кг инертного газа).

При полном извлечении компонента из газа его содержание в газовой фазе на выходе из абсорбера было быY2 = 0 , а количество поглощенного компонента составило бы GY1. Отношение количества фактически поглощенного компонента к количеству, поглощаемому при полном извлечении, называется степенью извлечения:

http://studbooks.net/imag_/8/147798/image005.png

Рабочая линия процесса абсорбции описывается уравнением:

http://studbooks.net/imag_/8/147798/image006.png

На диаграмме Y - X она расположена выше линии равновесия, так как при абсорбции содержание компонента в газовой фазе больше равновесного. При десорбции, наоборот, рабочая линия лежит ниже линии равновесия.

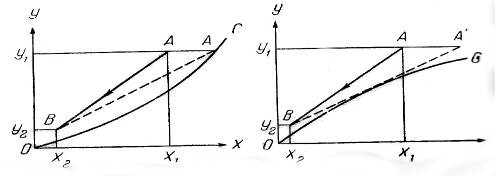
Чтобы построить рабочую линию, надо знать составы фаз на входе в абсорбер (X2,Y1) и на выходе из него (X1,Y2). По этим составам строят точки А и В, а расход поглотителя определяют по уравнению:

http://studbooks.net/imag_/8/147798/image007.png

Однако обычно заданы только начальные составы газа и жидкости (Y1,X2) и степени извлечения. Заданным условиям соответствует определенное значение (x?y), которое можно найти по формуле:

при условии, что G1=G2 иL2=L1.

и таким образом построить точку В (рисунок 22)



А б

а - линия равновесия обращена выпуклостью вниз;

б - линия равновесия обращена выпуклостью вверх.

ОС - линия равновесия; АВ - рабочая линия; Аґ В - предельное положение рабочей линии, соответствующее минимальному расходу поглотителя.

Рисунок 22 - Определение минимального расхода поглотителя

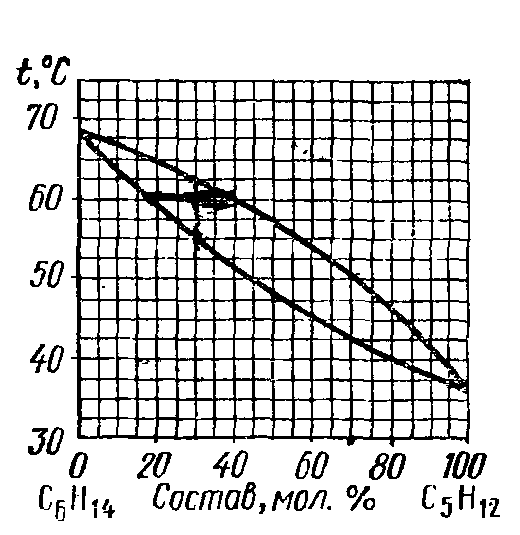
В зависимости от удельного расхода поглотителя рабочая линия будет проворачиваться около точки В, причем точка А будет перемещаться по горизонтали, соответствующей ординате Y1. Положение Аґ В, когда точка Аґ лежит на линии равновесия (рисунок 1, а) или когда рабочая линия касается линии равновесия (рисунок 1, б), соответствует минимальному расходу поглотителя.

При минимальном расходе поглотителя движущая сила в точке касания рабочей линии и линии равновесия равна нулю, при этом требуется абсорбер бесконечно большой высоты. С увеличением удельного расхода поглотителя уменьшается требуемая высота абсорбера, но возрастают расходы на десорбцию, на перекачивание поглотителя и т.д. Наиболее выгодный удельный расход поглотителя можно найти технико-экономическим расчетом

*Решение типовых задач*

**Задача 1**

Рассчитайте количество молей жидкости и пара, находящихся в равновесии при 60° С, если система содержит 6 моль С5Н12 и 14 моль С6Н14

****

**Решение**

Мольная доля С5Н12 в смеси равна N1 = n1/(n1+n2) = 6/(6+14) =0,3 (30 мол. %)

Мольная доля С6Н14N2 = 1-0,3=0,7 ( 70 мол %)

По диаграмме находим при температуре60° С

- состав жидкости :17,5 мол % С5Н12и100 – 17,5 = 82,5 мол. % С6Н14

- состав пара 40 мол % С5Н12и100 – 40 = 60 мол. % С6Н14

**Задача 2**

По изотерме адсорбции бензола определите удельную поверхность адсорбента (Т=293 К; So=49\*10-20 м2).

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| p/ps | 0,05 | 0,1 | 0,15 | 0,20 | 0,25 | 0,30 |
| a,моль/кг | 0,86 | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 1,9 |

**Решение**

Определим А∞ , используя теорию БЭТ.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| P/Ps | a |  |
| 0,05 | 0,86 | 0,061 |
| 0,1 | 1,2 | 0,093 |
| 0,15 | 1,4 | 0,126 |
| 0,2 | 1,6 | 0,156 |
| 0,25 | 1,8 | 0,185 |
| 0,3 | 1,9 | 0,226 |

Решим уравнение БЭТ графическим методом.

Из графика tgα=0,71

Решим систему уравнений

|  |  |
| --- | --- |
| 1/(А∞С) = | 0,015 |
| (С-1)/(А∞С) | 0,71 |

Отсюда(С-1) = 0,015\*0,071=0,000107; А∞=(1,015\*0,02)-1=49,26 моль/кг

Удельная поверхность адсорбента Sуд=NASoA∞ = 49,26\*49\*10-20\*6.02\*1023= 14.5\*105м2

**4.1.3 Термодинамика каталитических превращений природных энергоносителей на поверхности твердых катализаторов**

Химические превращения веществ, а также физические процессы протекают или с выделением, или с поглощением теплоты. Знание тепловых эффектов химических или физических превращений позволяет производить различные технологические расчеты (например, составление тепловых балансов различных технологических процессов). В расчетной практике чаше всего используют: а) теплоты химических реакций (тепловыеэффекты); б) теплоты сгорания; в) теплоты испарения; г) теплоты плавления; д) теплоты растворения. Величины их приводятся обычно в справочных таблицах. При отсутствии табличных данных тепловые эффекты процессов вычисляют, применял соответствующие теоретические и эмпирические формулы.

Термохимические расчеты основаны на применении к химическим процессам соотношений, вытекающих из I начала термодинамики. Основной закон термохимии - закон Гесса позволяет рассчитывать теплоты одних реакций по теплотам других и сокращает объем экспериментальных исследований по измерениям тепловых эффектов.

В практических расчетах это осуществляют следующими методами.

A. По теплотам сгорания реагирующих веществ:

Теплотой сгорания называется тепловой эффект полного сгорания одного моля вещества в атмосфере кислорода.Сгорание считается полным, когда C, H, N, S, Cl, Br, входящие в соединения, превращаются в диоксид углерода, жидкую воду, молекулярный азот, диоксид серы и галоидоводородную кислоту (НГ, где Г – галоген).

Теплоту сгорания вещества определяют сжиганием жидкого или твердого вещества в чистом кислороде под давлением 20-30 Па в калориметрической бомбе. При этом получают ΔUc,а затемрассчитывают*ΔHc0298* теплоту сгорания в стандартных условиях при температуре 298 К. Индекс *с* обозначает теплоту сгорания и соответствует начальной букве английского слова combustion – сгорание

Расчет ведут по закону Гесса:

«теплота реакции = (сумма сгорания реагентов) -(сумма теплот сгорания продуктов)».

Поскольку стандартные теплоты сгорания ΔН0с отнесены к 1 молю вещества, их умножают на соответствующие стехиометрические коэффициенты ni уравнения реакции

ΔН0=Σ(niΔH0c)реаг - Σ(niΔH0с)прод . (6)

Следует обратить внимание на то, что теплоты сгорания C и H2 численно равны теплотам образования CO2 и H2O. Действительно, в реакциях C + O2 = CO2 и H2 + 1/2O2 = H2O, тепловые эффекты которых соответствуют теплоте образования CO2 и теплоте образования H2O, сгорает по 1 молю C и 1 молю H2, т. е. теплота образования CO2 численно равна теплоте сгорания C, а теплота образования H2O - теплоте сгорания H2. В справочнике стандартные теплоты сгорания (ΔН0с) C и H2 не приведены. Их следует находить в справочнике как стандартные теплоты образования (ΔН0f,298) CO2 и H2O(ж).

Теплоты сгорания органических соединений в стандартных условиях ΔН0c в справочнике имеются.

*Решение типовой задачи*

**Задача1**

Вычислить теплоту образования глицерина С3 Н8 О3 .

**Решение**

Запишем уравнение химической реакции образования глицерина из простых веществ. Под химическими символами участников реакции запишем их стандартные теплоты сгорания (ΔН0с), умноженные на стехиометрические коэффициенты. Затем рассчитываем тепловой эффект реакции по второму следствию из закона Гесса.

3С + 4Н2 + 3/2 О2  = С3 Н8 О3

ΔН0 = 3(-393,5) - 4(-285,8) + 3/2(0) = -1661,1 кДж/моль

Этот тепловой эффект представляет собой теплоту образования глицерина.

Б. По теплотам образования реагирующих веществ из простых веществ:

Расчет ведут по закону Гесса:

«теплота реакции = (сумма теплот образования продуктов) -(сумма теплот образования реагентов)».

Поскольку стандартные теплоты образования ΔН0f,298 отнесены к 1 молю вещества, их умножают на соответствующие стехиометрические коэффициенты ni уравнения реакции:

ΔН0298=Σ(niΔH0f,298)прод-Σ(niΔH0f,298)реаг (7)

**Задача 2**. Определить тепловой эффект химической реакции ΔН0f,298 :

4CO +2 SO2 = S2( г ) + 4 CO2 .

**Решение**. Под химическими символами участников реакции подписывают стандартные теплоты их образования ΔН0f,298, взятые из справочника. При этом перед каждым значением ΔН0f,298  вещества ставят коэффициент, равный стехиометрическому коэффициенту перед формулой этого вещества в уравнении химической реакции:

4CO + 2 SO2 = S2( г ) + 4 CO2

ΔН0f,298 кДж/моль 4(-110,5) 2(-296,9) 128,4 4(-398,5) .

Используя уравнение (1), рассчитывают тепловой эффект реакции

ΔН0298 = Σ(niΔH0f,298)кон - Σ(niΔH0f,298)нач = 128,4 + 4(-393,5) - 4(-110,5) -2(--296,9) = -409,8 кДж.

B. По средним энергиям связей, т.е. по энергиям разрыва всех видов связей в молекуле, так что сумма всех энергий связи для молекулы равна теплоте ее атомизации:

«теплота реакции = (сумма средних энергий связи реагентов ) - ( сумма средних энергий связи продуктов)».

И в этом случае обязателен учет стехиометрии при расчете сумм.

Стандартные теплоты сгорания различных веществ и образования соединений из простых веществ можно найти в фундаментальных справочниках и специальной литературе. Средние энергии связей приводят также в термодинамических таблицах; их относят к числу Авогадро одинаковых связей. Из-за малой точности определения энергий связей, в которых участвует углерод, приводимые величины не относят обычно к каким-либо конкретным значениям температуры, давления (*Т,р* ).

В настоящее время экспериментально установлены теплоты сгорания и теплоты образования очень многих, но далеко не всех химических соединений. Растет потребность в термохимических данных для новых производств и для решения других вопросов. поэтому очень важны расчетные методы.

В развитии таких методов в настоящеевремя достигнуты значительные успехи. Подробно с эмпирическими методами расчета термодинамических свойств можно познакомиться в монографии В. А. Киреева [4].

Если реакция протекает при постоянном объеме и при этом не совершается электрической и других видов работы, то при *T=const* теплота реакции равна:

|  |  |
| --- | --- |
| *Qр=U2-U1=∆U* | (8) |

т.е. изменению внутренней энергии в результате этой реакции. Если реакция протекает при постоянном давлении и совершается только работа объемного расширения, то при *T=const* теплота реакции равна

*Qр=H2-H1=∆H*(9)

т. е. изменению энтальпии в результате этой реакции

Так как при постоянном давлении *∆H =∆U + p∆V*, то, если в результате реакции объем системы не меняется, *∆Н= ∆U.* Это выполняется с некоторым приближением для реакций в конденсированных фазах, а также для реакций, протекающих без изменения числа молей.

Для изотермической реакции в идеальной газовой смеси

|  |  |
| --- | --- |
| *ρ∆V=∆νRT ,* | (10) |
| и *∆Н=∆U +∆vRT* , | (11) |

где *∆v* - изменение числа молей газообразных веществ при протекании реакции.

Таким образом, теплота химической реакции при постоянном давлении отличается от теплоты реакции при постоянном объеме на величину работы, совершаемой за счет изменения объема газов - участников реакции.

В термохимии (в отличие от термодинамики) выделяемая системой теплота считается положительной, а поглощаемая – отрицательной. Теплоту в термохимическом понимании обозначают *Q.* Следовательно,

|  |  |
| --- | --- |
| *Q*= *-Qтерм.*или *-Q = Qтерм.* | (12) |

Зависимость теплоты реакции (внутренней энергии реакции *∆U* = *Qv,* или энтальпии реакции *∆H* = *Qp)* от температуры определяется зависимостью *U* или *Н* от *Т*.

Для термодинамической системы различают теплоемкость при постоянном давлении и теплоемкость при постоянном объеме

(13)

Для процесса изменение теплоемкости равно

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  | (14) |

где ∆*Сv,∆Ср* - разности теплоемкостей конечной ( продукты) и исходной (исходные вещества.

Связь ∆*U* и *∆Н* определена выше, поэтому в расчетах обычно устанавливают величину ∆*H*.

Обычно химические реакции в различных процессах, протекают в условиях, отличных от стандартных. В технологических расчетах необходимо знать тепловые эффекты реакций для тех температур, при которых они практически протекают. Чтобы рассчитать тепловой эффект реакции при других температурах, пользуются законом Кирхгофа, согласно которому температурный коэффициент теплового эффекта равен разности теплоемкостей начальных и конечных продуктов реакции:

где *∆Ср=Σν"Ср"-Σν'Cp' ,* (15)

где *ν",ν'*- стехиометрические коэффициенты конечных и исходных продуктов; *Сp", Сp'* -теплоемкость конечных и исходных продуктов.

Зависимость *Сp=Сp(Т), ∆Сp= ∆Cp(T*) получают обычно на основе эмпирических уравнений ( как правило, полиноминальных ) вида

Ср*=а+bТ+сТ2* + ...(16)

Зависимость теплоты химической реакции от температуры в общем виде:

*∆HT° = ∆Ho° + ∆aT + 1/2∆bT2 + 1/3∆cT3 + …*, (17)

где ∆*Ho°-* константа интегрирования, представляющая собой гипотетическую теплоту химической реакции при температуре абсолютного нуля

*∆a, ∆b,* ∆*с* -разность сумм соответствующих коэффициентов продуктовреакции и исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов.

Если применять в расчетах средние теплоемкости в заданном интервале температур*(Т1 –Т2),* можно пользоваться уравнением:

*∆HT2*=*∆HT1*+(∆*Cp*)T1-T2(T1-T2) .(18)

Таким образом, для расчета теплоты химической реакции при любой температуре необходимо знать :

1) зависимость теплоемкости от температуры для веществ, принимающих участие в химической реакции;

2) теплоту реакции при любой другой температуре.

Теплота химической реакции сравнительно мало меняется с изменением давления, так что в технических расчетах обычно влияние давления не учитывают. При высоких давлениях в особо точном расчете поправку на давление необходимо учитывать.

В случае проведения реакции при высоком давлении расчет теплоты реакции ∆H, может быть выполнен следующим путем:

1. Находят изменение энтальпии, при расширении стехиометрической смеси исходных веществ от давления р до 101325 Па ( 0,1 МПа) (*∆HI*).
2. Проводят реакцию при 325 Па и получают стехиометрическую смесь продуктов реакции. Теплота этого процесса *∆HТ°*.
3. Определяют изменение энтальпии при сжатии стехиометрической смеси продуктов реакции от 101325 Па до давления *р* (*∆HII*).

По этим величинам находят:

|  |  |
| --- | --- |
| *∆НT =∆НI + ∆НT° +∆HII ,* | (19) |

Энтальпия идеального газа не зависит от давления и для идеальной газовой смеси *∆Н, = ∆Н*/.Поэтому учет влияния давления на теплоту реакции необходим лишь в томслучае, если отклонения от законов идеальных газов существенны и при этом *∆Н,* и *∆Н,,* не равны нулю.

*Решение типовой задачи*

**Задача.**Найти разницу между теплотами (*∆H-∆U)* для реакции термического крекинга н-додекана, протекающей в газовой фазе под атмосферным давлением при 8000 К.

**Решение.** Реакция протекает по уравнению

*С12H26(г) = С6H12(г)+С4H4(г)+С2Н6(г).*

Изменение числа молей в результате реакции

*∆v*= (1 + 1 + l)-l = 2.

Считая участников реакции идеальными газами, воспользуемся уравнение (9) для определения разности (∆*Н* - *∆U)*

*∆Н* -∆*U*= 2-8,314-800= 13302Дж.

**4.1.4.Гидрогенизационные процессы, термодинамика, кинетика и механизм**

Теплотой сгорания *Q* (именуемой также теплотворной способностью) называется количество тепла (в килоджоулях), выделяемое полном сгорании 1 кг топлива. При сгорании газообразного топлива это количество относится к 1 м3.

Для подсчета теплоты сгорания топлива по его аналитическому (элементарному) составу наиболее употребительна в технических расчетах формула Д.И. Менделеева:

|  |  |
| --- | --- |
| *Qрп*= 339,3С+ 1256 *Н-109 (О-S)-25,2(9H* + *W )* , | (20) |

где *Qрп* - низшая (рабочая или полезная) теплота сгорания топлива (кДж/кг), т.е.теплота сгорания топлива, вычисленная при условии, что после сгорания вода находится в виде пара;

* *-* процентное содержание углерода

*H,O,S,W*то же - водорода, кислорода, серы, влаги в рабочем топливе( с учетом содержания в нем А % золы и N % азота).

Сумма составных частей топлива должна составлять 100 %.

Характеризуя топливо, различают его высшую теплоту сгорания *Qвр*, которую вычисляют при условии, что вся вода, образовавшаяся при сгорании, и первоначально содержащаяся влага в топливе конденсируется из отходящих газов в жидкость и охлаждается до первоначальной температуры, т.е. до температуры, с которой поступает топливо в топку:

|  |  |
| --- | --- |
| *Qвр*=339,3 *С*+1256*H* - 109(O-S) = *Qвр*+ 25,2(9H +W). | (21) |

Для характеристики топлива, кроме теплоты сгорания, служит его жаропроизводнтельная способность, т.е. наивысшая, или предельная, котораятеоретически может быть достигнута в результате сжигания данного горючего. Эта температура называется теоретической, или максимальной, температурой горения ( tмaкс) и подсчитывается по уравнению:

(22)

где *Qнр* - низшая теплотворная способность (теплота сгорания) топлива;

C - средняя удельная теплоемкость горючего (топлива);

*tT*- температура поступающего в топку горючего (топлива);

- теплосодержание влажного воздуха;

Gтеор – теоретический расход воздуха (в кг), идущего на сжигание 1 кг рабочего топлива;

α - коэффициент избытка воздуха,практически принимается для твердого топлива от 1,3 до1,7;для жидкого – от 1,1 до 1,2 и для газообразного - от 1,0 до 1,2;

1,02 - удельная теплоемкость водяных паров;

*х-* влагосодержание воздуха(в кг)на1кг сухого воздуха;

*tв*-температура воздуха,поступающего на сгорание;

*m1, т2...*-количество составных частей продуктов сгорания (в кг) на 1 кг сгораемого топлива;

c1, c2 – средние удельные теплоемкости составных частей продуктов сгорания топлива.

Теоретический выход воздуха *G* (в кг на 1 кг горючего) может быть, определен, исходя из элементного состава топлива по уравнению:

(23)

или   
 (24)

Если топливо и воздух поступают в топку без нагрева, то вторым (ctT) и третьим [αG(1,02 +1,95x)tв,] членами уравнения (22) в технических расчетах пренебрегают, так как они ничтожно малы по сравнению с величиной *Qнр.*

Для характеристики газообразного топлива служит также индекс Уоббе, выражающий собой отношение высшей теплоты сгорания газа (*Qвр* МДж/м3) к его относительной плотности *(α):*

Низшую (*Q*н) и высшую (*Qв*) теплоты сгорания вещества, имеющего брутто формулу *CaHbOcNd,* можно определить по уравнениям:

*Qн*=-393,5а-120,9*b-∆Нобр(298)*, (26)

*Qв*=-393,5а-142,9b*-∆Нобр(298),* (27)

где

*а -* количество атомов углерода в молекуле;

*b*-количество атомов водорода в молекуле

*Решение типовой задачи*

**Задача.**Определить низшую и высшую теплотворнуюспособность каменного угля состава, масс. % :

С-68,2;

Н2 - 1.4;

О2 -1,5;

S-1,2;

Влаги - 6,0;

Золы - 21,7.

**Решение.** По уравнению (20) и (21) имеем :

*Qнр*=339,3-68,2 +1256-1,4-109(1,5-1,2)-25.2(9-1,4 + 6,0) = 24400*кДж/кг* ;

*Qвр*= 24400+25,2 (9 . 1,4 + 6.0) = 24900 *кДж/кг*

Теоретический расход воздуха (*Gтеор* для сгорания 1 кг топлива указанного состава определяем по уравнению (22);

*Gтеор*= 0,116 • 68,2 + 0.348 . 1,4 + 0,0435(1,2-1.5)= 8,4 *кг.*

При коэффициенте избытка воздуха α=1,4 фактический раскол воздуха составит;

*Gфакт*=8,4-1,4 = 11,76кг.

**4.1.5 Теория термодеструктивных превращений в твердой фазе при получении углеродных материалов**

Первый закон термодинамики позволяет точно найти энергетический баланс процессов. Однако, осуществимые в технологии процессы, как правило, имеют направленность - самопроизвольно совершаются только в одном направлении. Второй закон термодинамики позволяет предсказать направление и установить вероятность (возможность или невозможность) термодинамических процессов, определяет, какие из процессов могут в данной системе протекать самопроизвольно в рассматриваемых условиях температуры, давления, концентраций и каков предел возможного течения этих процессов, т.е. состояние равновесия *в* рассматриваемых условиях. Второе началопозволяет определить, какими должны быть внешние условия, чтобы данный процесс мог происходить в нужном направлении и в требующейся степени.

Термодинамическая возможность самопроизвольного протекания химической реакции определяется знаком и абсолютной величиной изменения энергии Гиббса ∆Gт или энергии Гельмгольца ∆FT в процессе химической реакции, найденной при постоянной температуре.

Термодинамические расчеты равновесных химических реакций и определение благоприятных условий их протекания основаны на зависимости между изменением энергии Гиббса и константой равновесия:

|  |  |
| --- | --- |
| *∆G°= - RTlnKp*, | (28) |

Из этого выражения, зная значения ∆G° при различных температурах, определяем значения констант равновесия, а при помощи констант равновесия определяем выходы реакции при различных условиях. Задаваясь различными условиями протекания реакции, подбираем оптимальные условия, при которых реакция имеет максимальные выходы.

Таким образом, очевидно, что при определении благоприятных условий протекания химической реакции прежде всего необходимо определить изменение энергии Гиббса, а затем перейти к полному решению задачи с помощью константы равновесия.

Изменение функций G и F рассчитывают по соответствующим изменениям функций U,H,S.

Справедливо:

*∆F=∆U - T∆S, ∆G*=∆*Н - T∆S.* (29)

При использовании данных стандартных термодинамических таблиц, где приведены характеристики веществ в состоянии идеального газа, наиболее просто определить стандартную энергию Гиббса реакции:

∆G°=∆*Н°-Т∆S°*. (30)

Для упрощения расчетов во многих таблицах приводят величины

стандартных энергий Гиббса образования соединений:

*∆G°o6*=*∆H°об*- *Т∆S°об,* (31)

для логарифмов стандартных констант равновесия образования соединений**:**

*lgK°pоб = -∆G°об./2,303 RT*. (32)

По величинам *∆G°* или *InK°р об* компонентов реагирующей смесилегко найти *∆G°*или *К°р* для реакции :

*∆G°=Σνi∆G°об*, и (33)

Для расчета равновеснзого состава удобно использовать константу равновесия *КN.* Переход к этой константе от рассчитываемой по данным термодинамических таблиц константы *К°p* осуществляют для газовых систем по следующему соотношению:

|  |
| --- |
| (34) |

В термодинамических таблицах приводят термодинамические функции веществ, измеренные или рассчитанные при стандартном давлении. По этим величинам находят стандартную энергию Гиббса исследуемой реакции *∆G0*, а по ней - константу равновесия *К°р*и равновесный состав:

∆G° *= ∆H°-T∆S° =-RTlnK°p.* (35)

Рекомендуется обозначить иназвать *К°p*- стандартной константой равновесия.

Тогда

*∆G° = -RTlnK°p ;*(36)

*К°p ,* в отличие от *Кр,* всегда безразмерная величина.

*Кf,,Кc, Кр*безразмерны только в частном случае при *Σvi= 0*. Всегда безразмерны только константы *КN,* выражаемые через мольные доли.

Если давление измерять в технических атмосферах, т.е. *р°***=** 1 атм. =1Кг/см2, то *Кр=К°p* и уравнение ∆G° *=-RTlnKp* позволяет найти численно верную величину *Кpю.* В настоящее время «техническая атмосфера (атм)»является внесистемной единицей измерения давления. Поэтому в расчетах используют безразмерную величину относительного давления

Ротн = Р, Па/Р0,Па =Р, Па/101325,Па

Если используется система СИ и давление выражается в Па, то следует учитывать это соотношение. Таким образом, когда расчет *Кр* проводится по величине *∆G*°, нужно использовать следующие уравнения:



(37)

Например, для реакции в газовой фазе: - С2Н2 - 2Н2 + С2Н6 = 0



*Связь константы равновесия и равновесной степени превращения*

В подавляющем большинстве случаев термодинамический расчет позволяет определить константу *КN,* выраженную через мольные доли реагирующих веществ *NA* в равновесной смеси для реакции *viАi=0*.

(38)

(*vi* положительны для продуктов реакции и отрицательны для реагентов: *Σvi≡∆v* - изменение числа молей при реакции),

Далее возникает задача нахождения неизвестных NAi. Наиболее удобным будет введение одной новой переменной - степени превращения одного из реагентов *(А1) -х.* Степень превращения определим как долю прореагировавшего *А1;* эта величина удобна для характеристики возможной глубины реакции.

Если *moi-* число молей компонента в исходной смеси; *тi-* число молей того же компонента в равновесной смеси, а отношение чисел молей компонентов *Аi* и *А1* в исходной смеси *тoi/тo1* = *δi*, то

(39)

(40)

При*δ1≡1*мольная доля компонента А1 равна,

где. С учетом величины δiвыразим содержание А1 (исходные вещества) и А’1 (продукты реакции).

где

Следовательно, получаем следующее уравнение для определения одной неизвестной*х*:

(41)

В большинстве случаев в химические реакции вступает не больше двух реагентов и образуется не больше двух продуктов, так как реакции протекают по уравнению

|  |  |
| --- | --- |
| *-v1A2-v2A2 +v'1A'2 + v'2A'2 =0*. | (42) |

Для такой, достаточно общей реакции *Σvi=-v1-v2+v'1+v'2* и справедливо соотношение

(43)

В результате термодинамических расчетов для химической реакции определяется величина КР, которая связана с величиной КN. соотношением Брауна

Отсюда получено уравнение, использование которого весьма удобно при вычислении состава равновесной смеси:

 (44)

где n1, n2, n3, n4 - числа молей веществ равновесной смеси;

*Σvi=-v1-v2+v'1+v'2* - изменение числа молей газообразных веществ, вычисляемое по уравнению реакции

Некоторые частные случаи этих уравнений приведены в таблице 5.

*Решение типовых задач*

**Задача 1**. Вычислить стандартное изменение энергии Гиббса для реакции

*C2H2+5/2O2=2 СО2 + Н2Ож + ∆G°*.

Воспользоваться табличными значениями *∆Н°* и *∆S°.*

**Решение**. Используем формулу *∆G°=∆H°*- *T∆S°.* Находим по справочнику стандартные значения энтальпии и энтропии веществ, участвующих в реакции.

∆H°C2H2=226,75 кДж/моль,S° C2H2=200,8 кДж/(моль . град)

∆H°О2=0, S° О2=205,03 кДж/(моль. град)

∆H°СО2=-393,51 кДж/моль, S° СО2=213,6 кДж/(моль . град)

∆H°Н2ОЖ=-285,84 кДж/моль. S° Н2ОЖ=69,96 кДж/моль . град

Энтальпия реакции

∆H⁰ = 2∆H⁰CO₂ + ∆H⁰H2O(ж) - ∆H⁰C₂H₂ = 2 · (–393,51) – 285,84 – 226,75 = –1299,61 кДж/моль<0

Энтропия реакции

∆S⁰ = 2S⁰CO2 + S⁰H₂O(ж) – S⁰C₂H₂ – 2,5S⁰O₂ = 2 · 213,6 + 69,96 –200,8 – -2,5 · 205,03== –216,21 Дж/(моль · град) = –0,2162 кДж/((моль · град)

Свободная энергия Гиббса

∆G0 = –1299,61 – (–0,2162) · 289 = –1235,19 кДж/моль

1. **Задача 2**. При T = 1500 K и общем давлении P = 1,0133 ⋅105 Н/м2 константа равновесия реакции 2CO + O2 = 2CO2 Kp = 5,75 ⋅10 10. Определить состав равновесной смеси, если исходные вещества взяты в стехиометрических количествах.
2. **Решение**. В исходном состоянии (до начала реакции) смесь состояла из двух молей CO и одного моля O2. При переходе системы из исходного состояния в равновесное в соответствии с уравнением химической реакции должно прореагировать 2.x молей CO и x молей O2. При этом должно образоваться 2x молей CO2. Сказанное записывают следующим образом.
3. 2CO + O2 = 2CO2
4. Состав исходной
5. cмеси в молях: 2 1 0
6. Состав равновес-
7. ной смеси в молях: 2 - 2x 1 - x 2x
8. \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_
9. Общая сумма молей
10. при равновесии: 
11. Изменение числа молей газообразных
12. веществ в результате реакции: Δν=2 - (2+1)= - 1
13. Далее используют уравнение (44). Для упрощения расчетов вместо P, выраженного в Н/м2, в это уравнение подставляют так называемое относительное давление. Учитывая это, уравнение (44) применительно к рассматриваемой реакции примет вид
14.  (45)
15. После подстановки числа молей равновесной смеси в уравнение (26) получают
16. .
17. Это выражение можно преобразовать следующим образом:
18. .
19. Поскольку величина KР очень велика (5,75 ⋅1010), правая часть уравнения примерно равняется нулю. Следовательно
20. 0
21. Отсюда (1 - x)30 , 1 - x0 , x1.

Это значит ,что СО и О2 практически полностью превращаются в продукт реакции CO2. Действительно число молей исходных веществ CO и O2  после завершения реакции составляет соответственно (2 - 2х) = 0 и (1 - х) = 0, а продукта реакции  2. Содержание продукта в мольных процентах составляет (для перехода к мольным процентам мольную долю умножают на 100 (g = Ni 100):

g= (2x/3-x)100 = (1. 2/ (3-2))100 = 100%.

Имеются и другие варианты определения состава равновесной смеси. Так, для этой же реакции можно предположить, что после ее завершения образовалось x молей CO2. В реакции для образования x молей CO2 должно прореагировать такое же количество молей, т. е. x молей CO и в два раза меньшее количество O2, т. е. х/2 молей. Запишем сказанное под химическими символами участников реакции:

2CO + O2 2CO2

Состав исходной

смеси в молях: 2 1 0

Состав равновес-

ной смеси в молях: 2 - x 1 - x/2 x

-------------------------------------------

Общая сумма молей

при равновесии: .

Изменение числа молей газообразных

веществ в результате реакции: Δn=2 - 3 = - 1 .

.

Проделав далее преобразования, аналогичные приведенным выше, получим

х = 2, т. е. выход продукта, как и следовало ожидать, практически равен 100%. ().

Расчет выхода продукта рассмотренной реакции был облегчен из-за того, что равновесие этой реакции было практически нацело смещено в одну сторону. В тех случаях, когда 10-5<KР<10-5, нельзя применять упрощения, использованные в примере 1, поскольку они могут привести к значительным погрешностям при расчете выхода продуктов реакции. Рассмотрим некоторые из таких случаев на примерах.

**Задача 3**. Определить состав равновесной смеси при 1000 К и P = 10,1330 Н/м2 для реакции 2SO2 + O2 = 2SO3 если при этих условиях Kр = 3,83.

**Решение**: Как и прежде принимают, что число молей исходных веществ равно стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции. Тогда по аналогии с примером 1 можно записать:

2SO2 + O2 = 2SO3.

Состав исходной

смеси в молях: 2 1 0

Состав равновес-

ной смеси в молях: 2 - x 1 - x 2x

-------------------------------------------

Общая сумма молей

при равновесии: .

Изменение числа молей газообразных

веществ в результате реакции: Δn=2 - (2+1) = - 1.

После перевода P в P = 10,1330/1,0133 = 10 и подстановки числа молей веществ равновесной смеси в уравнение (20), записанное применительно к данной реакции, получают:

.

Окончательно: x3 - 3x2 + 3.08x - 1.027 = 0.

Будем находить х методом проб. Обозначим y(x)= x3 - 3x2 + 3.08x=1.027

Известно, что 0 < x < 1. Рассчитаем величину y(x) при нескольких значениях х:

х 0,5 0,6 0,7

y(b) 0,915 0,984 1,029

Отсюда видно, что 0,6 < x < 0,7, причем очень близко к 0,7.

х 0,690 0,691 0,692 0,693

y(х) 1,025 1,026 1,027 1,028.

Следовательно, х = 0,692. Отсюда состав равновесной смеси в мольных процентах:

;

;

.

Часто требуется определить состав равновесной смеси для реакции, у которой числа молей исходных веществ отличаются от стехиометрических коэффициентов, стоящих перед формулами этих веществ в уравнении реакции. Один из таких случаев рассмотрим на следующем примере.

**Задача4**. Найти состав равновесной смеси при 1000 K и общем давлении P = 10,1330 Н/м2 для реакции если в исходной смеси было 640 г SO2 и 480 г O2.

**Решение.** Найдем число молей в исходной смеси:

 640/Mso2 = 640/64 = 10 моль

nO2 = 480 / Mo2  = 480 / 32 = 15 моль.

Будем считать, что в результате реакции образовалось х молей SO3. Тогда в соответствиис уравнением реакции прореагировало х молей SO2 и х/2 молей O2, осталось не прореагировавших (10 - х) молей SO2 и (15 - х/2) молей O2. По аналогии с предыдущими примерами все это можно записать более наглядно

2SO2 + O2 = 2SO3

Состав исходной

смеси в молях: 10 15 0

Состав равновес-

ной смеси в молях: 10 - X 15 - X/2 X

Общая сумма молей

при равновесии: ∑n = 10 - X + 15 - X/2 + X = 25 - X/2.

Изменение числа молей газообразных

веществ в результате реакции: Δn = 2 - ( 2 + 1 ) = -1.

Константа равновесия реакции, согласно уравнению (8) равна

 .

Согласно условию примера 2 константа равновесия рассматриваемой реакции при 1000 K = 3,83. После подстановки в последнее выражение Kp = 3,83 и P = 10 получим:

x3 - 50 x2 + 719x = 3080.

Обозначим величину x3-50 x2 +719 x = y(x).

Из исходных данных ясно, что 0 < x < 10. Рассчитываем величину y(x) при нескольких значениях x:

х 1 5 6 7 8 9

y(х) 670 2495 2726 2923 3062 3149.

Отсюда видно, что 8 < x < 9, причем значение х близко к 8.

Рассчитаем y(x) при значениях х > 8:

х 8,10 8,15 8,20

y(х) 3071 3076 3081.

Из расчета видно, что х = 8,19. Далее находят состав равновесной смеси, как было указано в предыдущих примерах.

**4.1.6 Термодеструктивные превращения горючих ископаемых и продуктов их переработки**

*4.1.6.1 Реакции в идеальной газовой смеси.*

Термодинамические расчеты оказываются наиболее простыми, если каждый компонент смеси в целом подчиняется законам идеальных газов.

Теплоты реакции ∆U (при *Ѵ=const*) и ∆H (при *р=const*) не зависят от объема или давления системы, но зависят от температуры. Если V₀ и V – реакционные объемы, а, р₀, р– давление в системе, то ∆Uv0 = ∆Uv, ∆Нр₀ = Нр при V0≠ V и p0 ≠ p.

Для реакцийпо закону Кирхгоффа :

Поскольку ∆Нт = ∆Uт + р∆V, а для превращения стехиометрических количеств реагентов: р∆V = (∑*νi*)RT, то

∆Нт= ∆Uт+ (∑νi)RT,(45)

где ∑*νi–* изменении числа молей газообразных веществ в реакции.

Итак, можно использовать табличные данные для расчета *∆Н* и затем, если нужно, из последнего уравнения найти *∆U*.

Величины *∆S* и *∆G* зависят от давления. В соответствии с соотношениями термодинамики при *Т=const*:

(46)

т.е. при проведении реакции при давлениях *р и р₀:*

(47)

Кроме того

(48)

Поэтому

(49)

Если используют стандартные термодинамические таблицы, то, выполнив расчет для стандартного давления *р⁰(р₀=р⁰)*, можно пересчитать *∆Sp* и *∆Gp* для любо иного давления по приведенным соотношениям.

Расчет на основе данных стандартных термодинамических таблиц позволяет определить величину ∆G⁰. Она не зависит от *р.* По этой величине легко рассчитать

*Кр⁰= exp(−∆G⁰/ RT), Kp = Kp⁰ (p⁰)∑v₁,* или*Kc= Kp (RT)-∑v₁ ,* или*KN = Kpp-∑v₁*

*4.1.6.2 Реакции в реальной газовой смеси*

Законы идеальных газов оказывается тем менее точным для реальных газовых смесей, чем ближе такая смесь к критической точке, т.е. чем выше давление и чем ниже температура смеси. Рассмотрим зависимость теплоты реакции от разных факторов.

6.2.1 Зависимость теплоты реакций от температуры.Для любых систем (см. таблицу 1) справедливо *(∂Н/∂Т)р=Ср, (∂∆Н/∂Т)р= ∆Ср.* Поэтому уравнение *∆Н⁰= f(Т)*при *р=const* может быть использовано и для реакций реальных газов

6.2.2 Зависимость теплоты реакции от давления определяется уравнением (см. таблицу1):

(50)

Для объяснения способа практического расчета используем схему , представленную на рисунке 21, которая отображает связь процесса при постоянном давлении и постоянной температуре.

В соответствии со схемой:*∆Нр = ∆Нрасш + ∆Н0 + ∆Нсж.*

Для реакции в реальной газовой фазе *∆Н0*практически то же, что и для реакции в идеальной газовой фазе, и может быть найдено по теплотам образования или сгорания регулирующих веществ в состоянии идеального газа.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Реагентыпридавлении*р* | |  | *∆Нр* | Продуктыпридавлении*р* | | |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  | Реакция при давлении *р* | |  |  |
|  |  |  |  |  |
| *∆Нрасш*Расширение  реагентов | | | *∆Н⁰* | *∆Нсж*Сжатие продуктов | | | |
|  | | | |  |
|  | Реагентыпри  стандартном давлении  *р0* | | | *∆Н0*  Реакция при стандартном давлении р0 | Продуктыпристандартном давлении *р0* | | |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  | | | |

Рисунок 211- Схема для расчета тепловых эффектов

Для большинства реакций давление слабо влияет на теплоту реакции.

6.2.3 Зависимость ∆S и ∆G от давления следующая (см. таблицу 3):

(51)

Посколькуи, (52)

То (53)

(54)

Интегрирование можно выполнить, используя величины коэффициентов сжимаемости zi компонентов и уравнение состояния для 1 моль в виде:

pv = zRT.

Тогда

, (55)

Следовательно,

*∆Gp∆Gp₀*(56)

(57)

В этих выражениях

*11* (58)

Для интегрирования удобно использовать общую зависимость

z = z (τ,π , zк) для реального газа.

Расчет величины ∆Sрвыполняетсяпо той же схеме, что и расчет∆Нр, с использованием таблиц и графиков, выражающих разность энтропий реального и идеального газа как функции приведенных параметров (τ и π).

Величину ∆Gр обычно находят по значениям ∆Нр и ∆Sр.

∆Gр = ∆Нр − Т∆Sр.(59)

Итак, схема расчета ∆G для реакции в реальной газовой смеси следующая:

1) расчет ∆Нр и ∆Sр для реакции в идеальной газовой смеси;

2)расчет ∆Нр и ∆Sр для реакции в реальной газовой смеси;

3)расчет ∆Gр по величинам ∆Нр и ∆Sр

6.2.4. Константы равновесия. Реакция в реальной газовой смеси характеризуется константой равновесия Кf .

и (60)

и управлением изотермыпри условиях Т,р-const

(61)

при этом для расчета летучести компонента можно пользоваться соотношением

(62)

Если реакция проводится так, что реагенты и продукты находятся в стандартном состоянии идеального газа, то ∆G0 рассчитывают по справочным термодинамическим функциям, и в этом случае

∆G0 = −RTlnKр⁰ (63)

Замена для реальной газовой смеси парциальных давлений летучестями, а константы Кр константой Кf приводит к тому, что по величине Kр⁰ удается определить не Кр, а Кf . Поскольку Кf можно представить в виде:

(64)

то, очевидно, из упомянутых соотношений

(65)

По величине KN можно рассчитать равновесную степень превращения *х,* как и в случае идеального газа (см. уравнение 43), так как соотношения связывающие *KN* и *х,* не зависят от физических свойств компонентов.

Определение KN и *х,* включает следующие этапы:

1. расчет по данным стандартных термодинамических таблиц величин *∆G0* и *Kр⁰*;
2. расчет γ0i для каждого компонента реакционной смеси при условии, что он находится при давлении и температуре реагирующей смеси; расчет величины
3. расчет константы KN из условия: Kр⁰ = Кγ⁰KN (р/р⁰)∑v₁ ; определение по величине KNи соотношению (43) равновесной степени превращения *х.*

Такой метод дает с удовлетворительной точностью величины KN до давления 40-50МПа.

Если химическое изменение описывается одним стехиометрическим уравнением и одной константой равновесия, то это, так называемая, простая реакция. В подавляющем большинстве реализуемых процессов одновременно протекают несколько реакций. Такие процессы характеризуются несколькими стехиометрическими уравнениями и соответственно несколькими константами равновесия.

Bслучае сложного равновесия теплоты и константы равновесия каждой простой стадии (простой реакции) определяют так, если бы в системе протекала только эта реакция.

BПриложении К приведены теплоты основных процессов превращения углеводородного сырья.

Полученные результаты позволяют рассчитывать теплоты сложных процессов.

*Решение типовой задачи*

**Задача.** Рассчитать теплоты, энтропии, энергии Гиббса, константы равновесия, равновесный состав реакции дегидрирования циклогексана в бензолС₆Н₁₂ → С₆Н₆+ 3Н₂ при 300 и 800 ⁰К. Реакционную смесь можно считать идеальным газом. Давление процесса 0,1МПа и 5 МПа

Термодинамические функции реагирующих веществ в состоянии идеального газа при стандартном давлении:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | 300⁰К | | 800⁰К | |
| ∆Н⁰об,  кДж/моль | S,  Дж/(моль ∙ К) | ∆Н⁰об,  кДж/моль | S,  Дж/(моль ∙ К) |
| Циклогексан | -123,34 | 298,9 | -155,60 | 448,1 |
| Бензол | 82,80 | 269,7 | 64,90 | 402,1 |
| Водород | 0 | 130,8 | 0 | 159,4 |

**Решение.**

Теплоты реакции:

∆Н⁰₃₀₀ = 82,80 ― (-123,34) = 206,14 кДж

∆Н⁰₈₀₀ = 64,90 ― (-155,60) = 220,50 кДж

Заметим, что, поскольку имеются данные о теплотах образования при различных температурах, нет необходимости непосредственного применения формулы Кирхгофа.Если реакция проводится в замкнутом сосуде постоянного объема, то ее теплотаопределяется изменением внутренней энергии. Для рассматриваемой реакции ∆U = ∆H ― 3RT находим:

∆U₃₀₀ = 206,14 ― 3 ∙ 8,31 ∙ 10-3 ∙ 300 = 198,66 кДж,

∆U₈₀₀ = 220,50 ― 3 ∙ 8,31 ∙ 10-3 ∙ 800 = 200,56 кДж.

Отметим, что ∆H не зависит от давления, а ∆U – от объема

Энтропии реакции:

При Р=0,1 МПа и Т=300 К:

∆S⁰₃₀₀ = 269,7 + 3 ∙ 130,8 ― 298,9 = 363,2 Дж/К

При Р=0,1 МПа и Т=800 К:

∆S⁰₈₀₀ = 402,1 + 3 ∙ 159,4 ― 448,1 = 432,2 Дж/К

При Р=5 МПа и Т=800 К:

∆S₈₀₀ = ∆S⁰₈₀₀ ― 3Rln (5/0,1) = 432,2 ― 97,5 = 334,6 Дж/К

Энергии Гиббса реакции:

∆G⁰₃₀₀ = ∆Н⁰₃₀₀ ― ∆S⁰₃₀₀ = 206,14 ― 300 ∙ 363,2 ∙ 10-3 = 97,2 кДж

∆G⁰₈₀₀ = 220,50 ― 800 ∙ 432,2 ∙ 10-3 = ― 125,26 кДж

Ясно, что дегидрирование циклогексана в газовой фазе термодинамически возможно лишь при повышенных температурах (∆G< 0).

Константы равновесия:

К⁰р₃₀₀ = exp(― ∆G⁰₃₀₀ / R ∙ 300) = = exp (-38,9)0

К⁰р₈₀₀ = = exp(18,8) = 1,52 .108

Величины К⁰р показывают, что газофазное дегидрирование не будет протекать при 300 К, а будет протекать практически нацело при 800 К.

Величины К⁰рне зависят от давления.

Выше показано, что Кр = К⁰N(р⁰)3, КN = К⁰р(р⁰/р)3, где р⁰ - стандартное давление, при котором проводится реакция.

Поэтому при Р = 0,1МПа и Т=300К

Кр₃₀₀ = exp(―38,9) ∙ (0,1)3 МПа,

КN300 = К⁰р(р⁰/р)3= exp(―38,9)

при Р = 0,1МПа и Т=800К

Кр₈₀₀ = exp(18,8) ∙ (0,1)3МПа.

КN800 = К⁰р(р⁰/р)3= exp(18,8)

при Р = 5МПа и Т=800К

Кр₈₀₀ = exp(18,8) ∙ (5)3МПа.

КN800 = К⁰р(р⁰/р)3= exp(18,8)) ∙ (1/5)3

Рост давления ощутимо уменьшает величину КN

Равновесный состав. Если в исходной смеси нет продуктов реакции, то соотношение (43) для рассматриваемой реакции дает следующую связь КNи равновесной степени превращения *х* (см. таблицу 5).

При 300 К как КN, так и *х* близки к нулю. При 800 К и давлении 0,1 МПа или 5 МПа величинам КN соответствует *х*< 0,99, т.е. реакция является практически необратимой.

При температурах, более низких, чем 800 К, величина КN будет ограниченной и значение *х* будет ощутимо отличаться как от нуля, так и от единицы. Так, значениям КN, равным 0,016, 0,079, 0,96, отвечают значения *х,* составляющие 0,4; 0,6 и 0,9 соответственно.

*4.1.6.3 Расчет теплот промышленных процессов переработки углеводородного сырья*

Расчет теплоты процессов переработки углеводородного сырья характерно протекание одновременно большого числа реакций, причем индивидуальный состав сырья и продуктов не всегда может быть определен. Табличные свойства индивидуальныхвеществ обычно не удается использовать. Для расчета теплоты технического процессаприменяют различные методы. Один из них – расчет по закону Гесса. При расчететеплового эффекта процесса по закону Гесса даже небольшая неточность в значенияхтеплоты сгорания или выхода продуктов приводит к весьма большим погрешностям.

Однако закон Гесса широко применяют для подсчета тепловых эффектов процессов.

Расчет ведут следующим образом:

1. Составляют материальный баланс процесса

А=Х₁Б + Х₂В + Х₃Г,

где А – сырье процесса; Б, В, Г, - полученные продукты;

Х₁, Х₂, Х₃ - выходы полученных продуктов, массовые доли

1. Определяют теплоту сгорания сырья и продуктов любым доступным методом.
2. Тепловой эффект процесса при нормальной температуре (qр, кДж/моль сырья) подсчитывают по разности теплот сгорания исходного сырья и полученных продуктов

|  |  |
| --- | --- |
| qр=Q―X₁Q₁― X₂Q₂ ― X₃Q₃, | (66) |

где Qp, Q₁, Q₂, Q₃ - теплоты сгорания соответственно сырья и получаемых продуктов, кДж/кг сырья.

1. Для подсчета теплового эффекта при температуре процесса:

- определяют разность энтальпий исходного сырья при температуре процесса (НА) и при нормальной температуре (Н’А), т.е. тепло, необходимое для нагревания сырья до температуры процесса

q₁ = НА ― Н’А (67)

- находят энтальпию продуктов при температуре процесса и прибавляют к ней тепловой эффект процесса при нормальной температуре, т.е. определяют необходимое тепло для проведения процесса при нормальной температуре и нагревания полученных продуктов до температуры процесса.

q₂ = Нб’ ― Нв’― Нг’ ― qр(68)

Тепловой эффект при температуре процесса составляет:

qр’ = q₂ ― q₁(69)

Для расчета теплового эффекта (qр кДж/кг сырья) каталитического риформинга при 500⁰С. Ю. М. Жоров, Г. М. Панченков и др. вывели уравнение:

(70)

где а - массовый выход стабильного катализата, массовые доли;

goa, gон,gоп - содержание ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов в сырье, массовые доли;

ga, gн, gп -то же – в катализате, массовые доли;

Ма,Мн,Мп ― молекулярные массы ароматических нафтеновых и парафиновых углеводородов.

Молекулярная масса различных углеводородов равна:

Ма= 14m ― 6; Мн= 14m; Мп= 14m + 2. (71)

Среднее число атомов в молекуле сырья (m) определяется по формуле:

(M ― 2Nоп + 6Nоа),(72)

где М – средняя молекулярная массы сырья, которую можно рассчитать по формуле Б.М. Войнова;

Nоп,, Nоа - содержание парафиновых и ароматических углеводородоввсырье,мальные доли.

Формула Б.М. Войнова для определения молекулярной М нефтяной фракции:

М = a + bt + ct²,(73)

где

t – средне-молекулярная температура кипения фракции, ⁰С;

a,b,c, - коэффициенты.

Для парафиновых углеводородов формула Б.М. Войнова имеет вид:

М = 60 + 0,3t + 0,001t²(74)

Данная формула применима и для узких бензиновых фракций.

Но так как обычно состав сырья дается в массовых долях (m), то приближенноопределяют:

(M ― 2gоп + 6gоа) (75)

Затем по уравнению (71) приближенно определяют Ма, Мн, Мп; Мольные доли N определяют по уравнению:

(76)

Подстановка приближенных величин N в уравнение (70) дает уточненную величинуm.

Ю. М. Жоров и Г. М. Панченков разработали аналитический метод расчета теплот (qp’, кДж/моль сырья или qp, кДж/кг сырья) гидрокрекинга парафиновых фракций. Пусть, например, сложный процесс гидрокрекинга описывается общим уравнением:

СnН₂n+2 + rH₂ → vk’CkH₂k+2 + vl’ClH₂l+2 + vm’CmH₂m+2 + …= ∑ vi’CiH₂i+2 ,(77)

где n – среднее число атомов углеводорода в молекуле сырья;

r – число молекул водорода, вступившего в реакцию;

k,l,m, - среднее число атомов углерода в молекулах продуктов гидрокрекинга;

vk’ ,vl’,vm’- количество продуктов (в моль), образовывавшихся из 1 моль сырья.

При разработке аналитического метода расчета авторы исходят из числа связей С-С и их энергии. В парафиновом углеводороде CiH₂i+2 число связей С-С всегда равно (i-1). Найдено, что число атомов углерода в молекуле парафинового углеводорода всегда составляет:

(78)

где Мi– молекулярная масса парафинового углеводорода.

Значит число атомов углерода в молекулах сырья и продуктах реакции будет равно:

(79)

Только мольную теплоту реакции можно подсчитать следующим образом (в кДж/моль):

(80)

где h – теплота разрыва одной С-С связи с гидрированием и изомеризацией образовавшихся молекул в результате реакции гидрокрекинга, кДж/моль/

(81)

где vi – массовые коэффициенты, представляющие собой массовые выходы продуктов на 1 кг сырья, % масс, массовые доли.

Для реальных процессов гидрокрекинга, которые приводят при температуре около 400⁰С, можно принять h = -62,8 кДж/моль. Тогда

(82)

Таким образом, можно подсчитать тепловой эффект процесса гидрокрекинга парафинового сырья для индивидуальных углеводородов идля технических смесей, подставив молекулярную массу сырья и продуктов зная массовые выходы продуктов на 1 кг сырья (в % масс.).

В Приложении И приведены тепловые эффекты процессов деструктивной переработки нефти и газа.

*Решение типовой задачи*

**Задача.** Подсчитать тепловой эффект процесса платформинга прямогонной фракции 85-170⁰С, если известно, что групповой углеводородный состав сырья (в массовых долях): ароматические 0,081; нафтеновые 0,255; парафиновые 0,664; выход стабильного платформата 98,0 % масс: состав платформата (в % масс): ароматические 39,8; пафтеновые 3,6; парафиновые 56,6.

**Решение**

По формуле (74) определяют молекулярную массу сырья.

Приближенно подсчитывают среднее число атомов углерода в молекуле сырья:

m’ = 1/14(M ― 2gоп + 6gоа) =(1/14) (124,7 ― 2 ∙ 0,664 + 6 ∙ 0,081) = 8.1

Вычисляют приближенно молекулярную массу групп углеводородов:

Mn = 14m ― 6 = 14 ∙ 8,8 ― 6 = 107.4

Mn = 14m = 18 ∙ 8,8 = 123,4

Mn = 14m + 2 = 115.4

Рассчитывают тепловой эффект процесса платформинга по уравнению (70):

кДж/кг сырья

**4.1. 7 Термоокислительные процессы переработки горючих ископаемых и продуктов их переработки**

Химическая термодинамика дает информацию о состоянии системы только в условиях равновесия. Для решения многих задач химической науки и технологии необходимо знать закономерности, определяющие протекание процесса в пространстве и времени. Они выявляются при его экспериментальном исследовании. Одной из главныхзадач экспериментального исследования химического процесса с целью количественного анализа является определение кинетических величин: скорости реакции, предэкспоненциального множителя, энергии активации, порядка рекции, вида кинетического уравнения, Кинетический метод исследования имеет строгое научное обоснование и является универсальным для количественного изучения разнообразных процессов. Он имеет важное значение в двух аспектах: теоретическом (для обоснования реакций и решения ряда вопросов реакционной способности) и практическом (для расчета химических реакторов, для моделирования и оптимизации протекающих в них процессов). Кинетические характеристики реакций, характеризующие процессы переработки нефти, угля, природного газа, промышленного органического синтеза приведены в [10,11].

**4.1.7.1 Определение кинетических характеристик химических процессов переработки топлива и получения углеродных материалов**

*4.7.1.1.Кинетика простых реакций***.**Химические реакции делятся по принципу молекулярности и порядка.

Запишем в общем виде уравнение элементарной реакции, то есть реакции, протекающей в одну стадию:

ν1A1 + ν2A2 = ν3А3 + ν4A4, (83)

Согласно закону действующих масс (ЗДМ) скорость химической реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Таким образом, имеем:

. (84)

где К - коэффициент пропорциональности, или константа скорости реакции.

Уравнение (84), связывающее скорость реакции с концентрациями реагирующих веществ, называется кинетическим уравнением реакции. Показатель степени, с которым концентрация вещества входит в кинетическое уравнение, называют порядком реакции по данному веществу. Так, ν1- порядок по веществу A1, ν2 - порядок по веществу А2. Сумма показателей степеней ν1 и ν2 называется общим или полным порядком (П) реакции:

П = ν1+ ν2.

Наименьшее число частиц, одновременно участвующее в элементарной реакции, называется молекулярноетыю реакции (М). Таким образом, молекулярность равна сумме стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ в уравнении (83) элементарной химической реакции, т. е. М = ν1+ ν2. Ранее для этой же реакции показали, что П = ν1+ ν2, т. е. молекулярность и порядок элементарной реакции совпадают. Однако, молекулярность и порядок реакции не совпадают, если один из реагентов взят в большом избытке, или, если реакция является сложной.

7.1.1.1 Рассмотрим необратимая реакция первого порядка типа A→B

Мгновенная скорость такой реакции w пропорциональна концентрации вещества А и обозначается СА:

(85)

где k – константа скорости реакции.

Rмоменту времени τ от начала реакции концентрации вещества А можно определить по управлению:

CA = CA0e-k (86)

где СА0 – начальная концентрация вещества А при τ = 0

Время, за которое исходная концентрация СА0 уменьшается в 2 раза, называетсявременем полупревращения и обозначается τ1/2.

Для реакции первого порядка:

τ1/2 = ln2/k = 2.303 lg2/k (87)

Среднее время жизни молекулы: tcp =1/k

Для реакции первого порядка период полупревращения не зависит от концентрации вещества. При различных исходных концентрациях С0 реакция протекает на половину за один и тот же промежуток времени.

Константа скорости реакции может быть найдена по формуле

k = ln (C0/C)/τ (88)

Изменение концентрации вещества в ходе реакции х = (С0A– СA.)

Для реакции первого порядка

lnС0 - ln(С0-х) = kτ или ln(С0/(C0-х)) = kτ

х = С0-C0e-kτ= С0(1- e-k.  (89)

7.1.1.2 Необратимые реакции второго порядка – реакции типа

а) А1 + А1 → Р или б) А1 + A2 → Рв) 

При условии, что С01 = С02 для нее закон действующих масс запишется в виде:

V = - dC1/d= k С11С21 =kС2 (90)

По этим уравнениям определяются мгновенные скорости реакций.

Концентрации реагирующих веществ к моменту времени τ определяются по уравнениям:

1/С - 1/С0 = kили (91)

Период полупревращения для реакции второго порядка вычисляется по формуле

1/2 = 1/kC0(92)

Для реакции второго порядка период полупревращения обратно пропорционален исходной концентрации вещества.

Константа скорости реакции может быть найдена по формуле

k = (C0 – C)/C0C (93)

Удобно использовать изменение концентрации вещества в ходе реакции х = (С0 - С.)

Для реакции второго порядка

dx/d= k(С0-х)2 ; (94)

1/(С0-х) - 1/С0 = k; (95)

х /С0(С0-х) = k

При условии, что С01≠ С02 для нее закон действующих масс запишется в виде

(97)

7.1.1.3 Необратимые реакции n-го порядка – реакции типа

aA + bB + cC + …→ продукты реакции, где (a + b + c … = n).

Наибольший интерес представляет случай взаимодействия одинаковых молекул:

nA → продукты реакции.

Для этого случая кинетические уравнения таковы/

Скорость реакции при условии равенства исходных концентраций выражается равенством:

dС/d= kС0n . (98)

1/(n-1)[1/Cn-1 – 1/C0n-1] = kτ

С = С0/[1+ C0n-1(n-1)k]1/(n-1) (99)

Отсюда находим

k = (C0n-1 – Cn-1)/(n-1)C0n-1\*Cn-1 (100)

Для времени половинного превращения получим:

1/2 = (2n-1-1)/Con-1k(n-1). (101)

Эти уравнения справедливы для всех значений n (положительных и отрицательных).

Обратим внимание на то, что размерность константы скорости реакций различных порядков не одинакова. Для реакции нулевого порядка [k] =моль/л.с, кмоль / м3 с; для реакции первого порядка [k] = с-1, мин-1; для реакции второго порядка [k] = л/моль.с, м3/кмоль.с; для реакции третьего порядка [k] = л2/моль2 .с, м2/кмоль2 .с . м3/кмоль.с

**4.1.7.2 Термоокислительные процессы переработки горючих ископаемых и продуктов их переработки**

*4.7.2.1 Кинетика сложных реакций***.** К кинетически сложным реакциям относятся:

*Обратимые реакции*, например, реакция первого порядка

В реакционном объеме протекают одновременно две химические реакции

A1 A2. иA1 A2.

Суммарная реакция

k₁

A1 A2.

k-₁

Кинетика приведенной выше обратимой реакции описывается уравнением:

Скорость прямой реакции w1 =k1c1, скорость обратной реакции

w-1 =k-1c2, скорость суммарной реакции w=w1-w-1, тогда

-dс1/dk1c1 - k-1c2. (102)

Обозначим начальные концентрации веществ с1,о и с2,о, а количество вещества А1, вступившего в реакцию к моменту времени обозначим *x.*Тогда из условий материального баланса можно записать c1 =( с1,о - x); c2 = (с2,о + x). Скорость реакции dх/d k1с1,о - k –1 с2,о – (k1+ k –1)x. Равновесное значение

****(103)

 (104)

 (105)

Исходя из этого получим

 (106)

 (107)

где Кс – концентрационная константа равновесия реакции.

Рассчитав значения Кс, легко определить константы прямой и обратной реакций:

 (108)

*Параллельные реакции*

Две реакции называются параллельными, если в обеих реакциях в качестве исходного участвует одно и то же вещество. В общем виде эти реакции можно записать следующим образом:

|  |  |
| --- | --- |
| k1 | B |
| A |  |
| k2 | C |

Примером такой реакции могут бытьреакции дегидрирования н-парафинов при крекинге нефти:

С3Н8 = СН4 + С2Н4

С3Н8 = С3Н6 + Н2.

Кинетика приведенных параллельных реакций описывается уравнением

(109)

где *х* – количество вещества, вступившее в реакцию к моменту времени от начала опыта, моль.

Скорости образования продуктов реакции описываются уравнениями:

(110)

После интегрирования выражений от τ=0 до τс учетом того, что в исходной смеси нет веществ В иС(с0,2=с0,3= 0), получим расчетные формулы:

 (111)

Из этих выражений следует, сто соотношение концентраций продуктов реакции пропорционально отношению констант скоростей параллельных реакций:

с2 : с3 == k1 : k 2 . (112)

Доля любого продукта в реакционной смеси определяется отношением

 . (113)

*Интегральная селективность* реакции или процесса при наличии нескольких параллельных реакций это отношение концентрации основного (полезного) продукта к сумме концентраций всех продуктов, полученных в реакциях. Она вычисляется по формуле

 . (114)

*Последовательные реакции* типа

k1k2

А В  С

Кинетика последовательных превращений с промежуточным соединением В, рассмотренных выше, описывается уравнением

(115)

 . (116)

Концентрация С3 = С0,1-С2-С1 или равна

 . (117)

Максимальная концентрация вещества В в схеме последовательных превращений достигается за время:

, где  . (118)

Максимальная концентрация вещества В равна :

. (119)

Эта величина не зависит от величин констант скорости k1 и k2 , а определяется только их соотношением.

**4.1.7.3Влияние температуры на скорость химической реакции.**

Для значительного числа химических реакций выполняется эмпирическое правило Вант-Гоффа:

(120)

 (121)

. (122)

 (123)

где kt ― константа скорости реакции при температуре t;

kt+10 ― константа скорости при температуре t+10⁰;

kt1 , kt2 ― константы скорости при температуре t₁ и t₂;

γ - температурный коэффициент.

Полуэмпирическая зависимость константы скорости химической реакции от температуры устанавливается уравнением Аррениуса

 (124)

где :Е ― энергия активации

k ― константа скорости реакции при температуре реакции

R- универсальная газовая постоянная

в логарифмической форме уравнение имеет вид



Для расчетов удобно использовать интегральную форму уравнения



(125)

**4.1.7.4Определение порядка реакции**

Для большинства реакций их порядок не соответствует стехиометрии реакции.

Обычнореальный порядок реакции нижестехиометрического и в редкихслучаях превышает его. Поэтому нахождение реального порядка реакции – чрезвычайно важная операция при выяснении механизмов этой или иной реакции

В настоящее время для нахождения порядка реакций применяются различные методы: графический и аналитические, которые подробно изучалисть в курсе «Физическая химия»

. **4.1.7.5 Топохимические реакции**

К топохимическим реакциям относятся процессы термической диссоциации химических соединений, а также некоторые реакции между кристаллическими веществами и газами. При топохимических реакциях в объеме фазы исходного вещества (материнская фаза) образуется новая твердая фаза конечного продукта. Например, если разлагается карбонат кальция СаСО3, в его кристаллической решетке возникает фаза СаО с другой кристаллической структурой. Эти процессы состоят из двух стадий: образование зародыша новой фазы и его рост. Первая стадия требует преодоления определенного энергетического барьера и обычно протекает медленнее, чем вторая. Поэтому в топохимических реакциях скорость вначале возрастает (как при автокаталитических процессах), достигая некоторого предельного значения, а затем начинает падать. На первых стадиях топохимических реакций в отдельных "активных" участках кристалла исходного вещества, очевидно, связанных с дефектами в его структуре, образуется зародыш новой фазы. Зародыш новой фазы вызывает напряжение в материнском кристалле, что облегчает возникновение новых зародышей. Кинетические условия топохимических реакций сложные. На первой стадии процесса скорость реакции пропорциональна количеству образовавшегося продукта в степени 2/3.

*4.7.5.1Формально-кинетический подход***.** Эмпирический подход в кинетических исследованиях преобладает, поскольку :

в большинстве случаев практически невозможно подобрать такую физико-математическую модель, которая соответствовала бы характеру топохимического процесса на всем протяжении реакции или температурного интервала;

при протекании параллельных процессов в полидисперсных системах предпочтительнее использовать физико-математическое описание суммарного процесса;

в технологии детальное исследование механизма реакции является менее важной задачей, чем оптимизация процесса или определение влияния различных факторов на его скорость;

использование эмпирических зависимостей позволяет достаточно легко и быстро получать численные характеристики

В ряде случаев описание кинетики топохимических реакций на основе простых приближенных моделей приводит к достаточно надежным результатам.

Наиболее часто уравнение кинетики топохимических реакций выражается в виде формального соотношения:

*f*(α ) = α*m*(1 – α )*n*,(126)

где показатели степени *m* и *n* — некоторые постоянные, определяемые механизмом реакции и имеющие смысл кинетических параметров процесса. Довольно часто считают *m* = 0, а показателю *n* приписывают смысл порядка реакции., α – доля прореагировавшего вещества.

Основные кинетические уравнения топохимических реакций приведены в таблице 8.

*4.7.5.2 Влияние температуры и давления на кинетику топохимических реакций* **.**Общие законы химической кинетики, отражающие влияние температуры и давления на скорость реакций, своеобразно преломляются в топохимических процессах. Здесь обнаруживаются эффекты, которые не встречаютсяв гомогенной кинетике и природа которых до конца не раскрыта. В случае обратимых реакций ряд эффектов (Смита — Топли, Завадского — Бретшнайдера, некоторые случаи компенсационного эффекта) могут быть интерпретированы с единых позиций, принимая во внимание степень удаления изучаемой системы от равновесного состояния.

*4.7.5.3 Кинетика кристаллизации.*Для того чтобы образовался зародыш новой фазы (твердая фаза в жидкости), необходимо затратить работу на создание границы раздела между этими фазами. Эта работа производится системой за счет разницы между энергией метастабильной (переохлажденной) жидкой фазы и твердого зародыша при температуре, ниже стабильной. Чем больше величина разницы температур стабильного и метастабильного состояния, тем больше выигрыш в свободной энергии при переходе из жидкого состояния в твердое. Теория затвердевания разрабатывалась Гиббсом,Фольмером, Френкелем, Даниловым и др. Скорость образования кристаллических зародышей v зависит от вероятности W их образования путем флуктуаций и скорости доставки n молекул вещества внутри жидкости к поверхности зародыша

v = k1Wn, (127)

где к1 - коэффициент пропорциональности.

Величины W и n выражаются уравнениями

W=, (128)

n =, (129)

где Акр - работа, необходимая для образования кристаллического зародыша; Е - энергия активации процесса доставки вещества к поверхности зародыша; к2, к3 - постоянные коэффициенты.

Работа образования зародыша - это работа идущая на создание поверхности раздела твердое - жидкое в результате переохлаждения жидкости. Поскольку из термодинамической теории затвердевания получаем:

Акр =  (130)

где ΔТ – переохлаждение; σ - поверхностное натяжение; к4 - коэффициент пропорциональности, получаемый из рассмотрения зародыша определенной формы (например, сферической или кубической).

Объединяя уравнения для W и Акр,получаем:

v = к, (131)

где к и к' - постоянные.

Рост образовавшихся зародышей сопровождается выделением тепла, что обычно приводит к повышению температуры до температуры плавления. Уменьшение переохлаждения достигается введением нерастворимых и растворимых примесей, которые уменьшают величину работы образования кристаллических зародышей. (приложение К)

*Решение типовой задачи*

**Задача. `**Реакция протекает по схеме

|  |  |
| --- | --- |
| k1 | B |
| A |  |
| k2 | C |

Определить константы скорости k₁ и k₂ , если известно, что в смеси продуктов реакции содержится 35% вещества В, а концентрация вещества А уменьшается вдвое за 410 с.

**Решение**. Сумма констант k₁ + k₂ связана с временем пловинного превращения вещества А следующим образом:

Отношение констант определяется по выходу веществ В (35%) и С (65%)

Используя приведенные выше соотношения, получим:

k₂ + 0,537k₂ =1,68

k₂ = 1,09 ∙

1,537k₂ = 1,68

k₁ = 0,59

**4.1.7.6 Расчет кинетических параметров термодеструктивных, термоокислительных и каталитических процессов переработки горючих ископаемых**

Расчет кинетических величин рассмотрим для процессов, проводимых в проточных реакторах. Наиболее простыми и распространенным методом изучения кинетики реакций, осуществляемых в потоке, является исследование изменения xпри измени скорости подачи реагента в реактор n₀. Кинетические уравнения для скоростей проточных реакций, предложенных Г.М. Панченковым, имеют вид:

для гомогенных реакций(132)

(скорость реакции относится к единице объема);

для гетерогенно-каталитических реакцийwS(133)

(реакции относится к единице поверхности)

В этих уравнениях S и l – соответственно сечение и длина реактора: S₀ - поверхность катализатора на единицу длины реактора. Экспериментальная зависимость х=ƒ(n₀) не может быть обработана по уравнениям (132) и (133), так как в них входят другие переменные – х и l.

После преобразования уравнений получим:

(134)

Аналогичное соотношение может быть использовано и для гетерогенных реакций, но в выражение для wS вместо величины S войдет S₀.

Уравнение (134) может быть использовано для непосредственной обработки экспериментальных данных х=ƒ(n₀), так как оно содержит те же переменные.

Рассмотренный метод удобен для определения кинетических величин не только простых, но и сложных реакций в потоке.

Если кривыех=ƒ(n₀)илих=φ(n₀)-1получены для нескольких температур, то,определяя изменение скорости реакции с температурой, можно рассчитать величину наблюдаемой энергии активации процесса, характеризующей область протекания реакции:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (135) |

Cпомощью этих соотношений можно найти скорости простых и сложных реакций при разных степенях превращения, т.е. при разных концентрациях реагентов. Изучая изменение скорости при изменении концентраций, определяют порядок реакции и константу скорости реакции.

Изложенный метод применяется при изучении кинетических особенностей различных реакций.

Приведенный выше метод расчета может быть использован для определения вида кинетического уравнения.

Возможные формы кинетических уравнений ряда химических процессов приводятся в Приложении Л.

**4.2 Задания для контрольной работы**

**4.2.1 Теоретические вопросы**

Тема 1

1 Основные газовые законы термодинамики

2 Внутренняя энергия, теплота и работа. Первый закон термодинамики

3 Тепловые эффекты процессов. Закон Гесса.

4 Теплота и работа различных процессов. Теплоемкость. Закон Кирхгоффа.

5Энтропия. Второй закон термодинамики

6 Изменение энтропии различных процессов

7 Свободная энергия Гиббса, свободная энергия Гельмгольца

8 Дифференциальные термодинамические функции

9. Условия фазового и химического равновесия

10 Следствия из второго начала термодинамики

11.Тепловой баланс процесса

12 Термодинамические законы реальных газов

13 Расчет теплоты каталитического крекинга газойлевых фракций.

14 Расчет теплоты платформинга.

15 Расчет теплот гидрокрекинга парафиновых фракций.

16 Расчет теплот гидрокрекинга парафино-иафтеновых смесей.

17 Расчет теплот процессов гидроочистки.

18 Расчет теплоты процессов коксования и получения технического углерода,

19 Расчет теплот процессов изомеризации.

20 Расчет теплот процессов алкилирования.

21 Расчет теплот окисления углеводородов кислородом .

22 Термодинамика реакций крекинга ипиролиза.

23 Термодинамика образования кокса.

24 Термодинамика реакций гидрогенолиза*С-С-*; С-S-; C-О-; С-N- связей .

25Термодинамика реакций гидрокрекинга.

26 Термодинамика реакций изомеризации парафиновых углеводородов;

27 Термодинамика реакций алкилировавия парафиновых углеводородов олефиновыми.

**Тема 2**

1 Состав и физические свойства природных и нефтяных газов,

2 Состав и физические свойства углей и сланцев.

3 Состав в физико-химические свойства углерода и углеродных материалов.

4 Подготовка к переработке нефтяных газов.

5 Подготовка нефти к переработке .

6 Подготовка твердых горючих ископаемых к переработке .

7 .Состав газоконденсатов и их подготовка к переработке.

8 Основные понятия о топливно дисперсных системах.

9 Обогащение твердых горючих ископаемых.

10 Теоретические основы перегонки и ректификации.

11 Теоретическиеосновы адсорбции.

12 Теоретическиеосновы абсорбции .

13 Теоретическиеосновы экстракции.

14 Теоретическиеосновы кристаллизации.

15 Теоретическиеосновы мембранных методов разделения.

**Тема 3**

1Классификация катализаторов и их роль в протекании химических реакций.

2Активность катализаторов.

3 Селективность катализаторов.

4 Стабильность катализаторов.

5 Регенерируемость катализаторов.

6Гранулометрический состав катализаторов.

7 Плотность катализаторов.

8 механическая прочность катализаторов на раздавливание и истирание.

9 Пористая структура катализаторов.

10 Фазовый состав катализаторов.

11 Кислотно-основные свойства катализаторов.

12 Эффективные коэффициенты диффузий и теплопроводности катализаторов.

13 Удельная поверхность катализаторов.

14 Носители катализаторов.

15 Принципы подбора катализаторов.

16. Сущность каталитического действия.

17Термодинамические принципы подбора и оценки эффективности катализатора.

18Технологические принципы подбора и оценки эффективности катализатора.

19Каталитический крекинг. Общая характеристика процесса.

20Катализаторы каталитического крекинга.

21Основные особенности химизма каталитического крекинга.

22Термодинамика каталитического крекинга.

23Кинетика каталитического крекинга.

24.Каким кинетическим уравнением описывается гетерогенно каталитическая реакция, скорость которой определяется скоростью процесса адсорбции и десорбции ? Как может изменяться кажущийся порядок реакции

25 Работа катализатора в кинетической области

26 работа катализатора в диффузионной области

27 Работа катализатора во внешнедиффузионной области

28 Работа катализатора во внутридиффузтонной области

29 Работа катализатора в адсорбционной области

**Тема 4**

1. Гидрогенизационные процессы

2 Термодинамика, кинетика и механизм процесса гидрокрекинга

3 Термодинамика, кинетика и механизм процесса гидроочистки

4 Катализаторы гидрокрекинга.

5 Катализаторы гидроочистки..

6 Механизм процесса гидрокрекинга.

7 Термодинамика процесса гидрокрекинга.

8 Кинетика процесса гидрокрекинга.

9 Механизм процесса гидроочистки.

10 Термодинамика процесса гидроочистки.

11 Кинетика процесса гидроочистки

**Тема 5**

1 Состав и физико-химические свойства углеродных материалов

2 Понятие об углеродных материалах и особенностях их производства.

3 Свойства углеродных материалов.

4 Свойства и структура наполнителей.

5 Свойства и структура связующих веществ.

6 Теория термодеструктивных превращений в твердой фазе углеродных материалов

7 Превращение промежуточных форм углерода в графит.

8 Закономерности формирования кристаллической структуры углеродных материалов.

9 Межфазные явления на границе твердая фаза связующее вещество.

10 Теоретические основы процесса пиролиза;

11 Теоретические основы пиролиза в присутствии водорода:

12 Теоретические основы образования нефтяного кокса;

13 Теоретические основы замедленного коксования;

14 Теоретические основы коксования в слое теплоносителя;

15 Теоретические основы термического крекинга;

16 Теоретические основы производства окисленных битумов;

17 Теоретические основы полукоксования твердых топлив;

18 Теоретические основы коксования твердых топлив;

19 Теоретические основы газификации твердых топлив; -

20 Теоретические основы производства углеграфитовых материалов;

21 Теоретические основы производства углеродных материалов;

22 Теоретические основы термоокислительных процессов в жидкой фазе;

23 Теоретические основы термоокислительных процессов в твердой фазе ;

24 Теоретические основы газификации и диффузнонно-кинетической теории горения.

**Тема 6**

1 Промышленные процессы термической переработки нефти и нефтяных фракций: термический крекинг, пиролиз, коксование.

2 Теоретические основы термических процессов..

3 Основные стадии радикально-цепного механизма термических превращений углеводородов.

4 Кинетика радикально-цепных превращений.

5 Термодинамика термических процессов.

6 Особенности термических реакций углеводородов в жидкой фазе.

7 Научные основы образования нефтяного кокса.

8 Термодеструктивные превращения горючих ископаемых и продуктов их переработки в твердой фазе

9 Основные методы термической переработки твердых горючих ископаемых. Процессы полукоксования и коксования.

10 Теоретические основы термической деструкции углей.

11 Последовательно-параллельные реакции термических превращений сложных многофункциональных соединений.

12 Кинетика процессов деструкции ТГИ.

13 Механизм процессов термической деструкции веществ углей.

14 Теория спекания, элементы теории жидкокристаллического состояния.

15 Научные основы формирования структуры и свойств кокса в стадии его образования и технического углерода.

**Тема 7**

1 Окислительная деструкция твердых горючих ископаемых.

2 Характеристика процессов окисления.

3 Термодинамика и кинетика термоокислительных процессов. Механизм окисления.

4 Жидкофазное окисление углеводородов нефти

5 Твердофазное окисление твердых горючих ископаемых.

6 Диффузионно-кинетическая теория горения и газификации

7 Газификация твердых горючих ископаемых

8 Диффузионно-кинетическая теория газификации

9 Механизм химических реакций, протекающих при газификации и горении ТГИ.

10 Термодинамика процесса газификации.

11 Кинетика процесса газификации.

12 Основные характеристики процессов газификации ТГИ.

**Тема 8**

1 Кинетика реакцийкаталитического крекинга;

2 Кинетика реакцийгидрокрекинга;

3 Кинетика реакций гидроочистки;

4 Кинетика реакций гидрогенизации угля;

5 Кинетика реакций каталитического риформинга;

6 Кинетика реакций изомеризации; алкилирования;

7 Кинетика реакций дегидрирования;

8 Кинетика реакций гидрирования;

9 Кинетика реакцийпиролиза этана;

10 Кинетика реакций термического разложения метана;

11 Кинетика реакций образования кокса;

12 Кинетика реакций жидкофазного каталитического окисления органическихсоединений;

13 Кинетика реакций термокаталитического окисления органических соединений в газовой фазе;

14 Кинетика реакций окисления твердых углеграфитовых веществ.

**4.2.2 Контрольные задачи**

**Тема 1**

1. Определить количество тепла *Q*, которое несут с собой 400 м3 газа ( приведенных к нормальным условиям), состоящего из 50 % *N2*, и 50 *% H2*, при 400 °С, если средние объемные теплоемкости *Н2* и *N2* при этой температуре составляют: *Сн2* 1,301 кДж/м3; *СN2=* 1,320 кДж/м3.

2. Определить количество тепла , которое несут с собой 800 м3 газа (приведенных к нормальным условиям), состоящего из 30 *% N2*, и 70 % *H2*, при 400 °С, если средние объемные теплоемкости *Н2* и *N2* при этой температуре составляют:

*CH2*=1,301кДж/м3; *CN2*= 1,320кДж/м3.

3 Сожжено 100 м3 газовой смеси, содержащей 50 об. % пропана и 50 об. % бутана. Избыток воздуха по отношению к теоретически необходимому для сгорания составляет 20%. Составить материальный баланс процесса горения и рассчитать состав продуктов сгорания (об. %).

4.0пределить, возможна ли реакция крекинга гексадекана при 298 К.

С16Н34(ж) С5Н12(г)+2 С4Н8(г) + С3Н6(г)

*н-пентанизобутан пропилен*

Воспользоваться табличными значениями Н⁰₂₉₈, S⁰₂₉₈

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | С16Н34(ж | С5Н12(г) | С4Н8(г) | С3Н6(г) |  |
| Н⁰₂₉₈, | -456,1 | -146,44 | -17,0 | 20,42 | кДж/моль |
| S⁰₂₉₈ | 620.54 | 348,95 | 294.7 | 266,94 | Дж/(мольК) |

5 Теплота реакции неполного окисления углерода при постоянном объеме *∆U = -* 109372Дж при25 °С.Вычислить теплоту реакции *∆H*при той же температуре,нопри постоянном давлении.

6 Связь между теплотами химической реакции при *p=const* и *ʋ= const* дается как ∆*H* = *∆U* + *р∆ʋ.* Назвать примеры реакций, протекающих в газовой фазе, для которых

1. *∆H >∆U* ,
2. ∆*H*<∆*U,*
3. ∆*H =∆U.*

7 .Определить разность между QР и QV при 25 °С для реакции горения водорода с образованием воды в жидком состоянии.

8 Тепловой эффект реакции С+1/2 О₂ = СО при постоянном объеме равен 108,9 кДж/моль при 20 °С. Определить тепловой эффект этой же реакции при постоянном давлении.

9 Теплота реакции неполного окисления углерода при постоянном объеме U=-109372 Дж при 25 °С. Вычислить теплоту реакции Н при той же температуре, но при постоянном давлении.

10-29 Определите возможность протекания для следующих реакций, используя метод Темкина-Шварцмана

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Вариант | Изучаемая реакция | T,K |
| дегидрогенизация нормальных парафинов | | |
| алкан (газ) = 1-алкен (газ) | | |
| 10  11  12  13  14 | С3H8 ↔ C3H6+H2  С2H6 ↔ C2H4+H2  С4H10 ↔ C4H8+H2  С5H12 ↔ C5H10+H2  С3H8 ↔ C2H4+CH4 | 1000  1000  1000  1000  1000 |
| алкан (газ) = 1-алкин (газ) | | |
| 15  16  17  18  19 | С2H6 ↔ C2H2+2H2  С3H8  ↔ C3H4+2H2  С4H10 ↔ C4H8+H2  С4H10 ↔ C4H6+2H2  С5H12 ↔ C5H8+2H2 | 1000  1000  1000  1000  1000 |
| 1-алкен (газ) =1-алкин (газ) | | |
| 20  21  22  23 | С2H4 ↔ C2H2+H2  С3H8↔ C3H4+H2  С4H8 ↔ C4H6+H2  С5H10  ↔ C5H8+H2 | 1000  1000  1000  1000 |
| реакции гидрирования 1-алкенов в нормальные парафины | | |
| 24  25  26  27 | С2H4 +H2 ↔ C2H6  С3H6 +H2 ↔ C3H8  С4H8 +H2 ↔ C4H10  С5H10 +H2 ↔ C5H12 | 500  600  700  800 |
| реакции гидрирования нормальных олефинов | | |
| 28  29 | С6H12(г)+H2 ↔ н - C6H14(г)  С8H16(г) +H2 ↔ н - C8H18(г | 800  500 |

**Тема 2**

1. Определите константы уравнения Ленгмюра при адсорбции СО коксовым углем. Условия опыта:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| p \*10-3, Па | 1,34 | 2,50 | 4,25 | 5,71 | 7,18 | 8,90 |
| x/m, ммоль/кг | 0,38 | 0,58 | 1,016 | 1,17 | 1,33 | 1,46 |

2По экспериментальным данным постройте кривую адсорбции CO2 на цеолите при 293 К и с помощью графического метода определите константы уравнения Лэнгмюра:

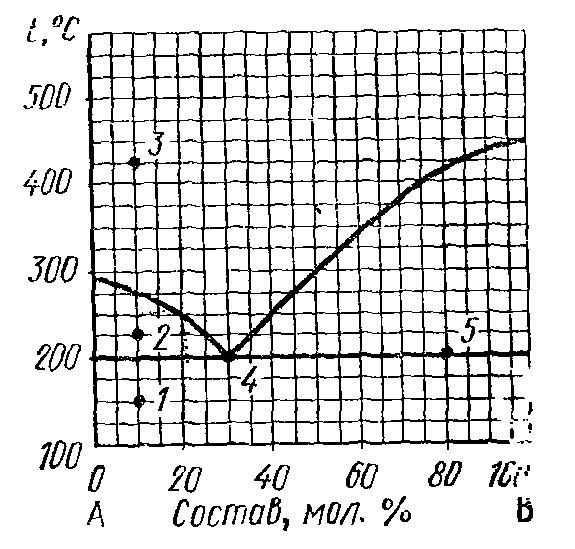
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Равновесное давление p\*10-2, Па | 1,0 | 5,0 | 10,0 | 30,0 | 75,0 | 100,0 | 200,0 |
| Адсорбция А\*103,кг/кг | 35,0 | 86,0 | 112,0 | 152,0 | 174,0 | 178,0 | 188,0 |

3 Рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола на его поверхности. Площадь молекулы бензола So=49\*10-20 м2.

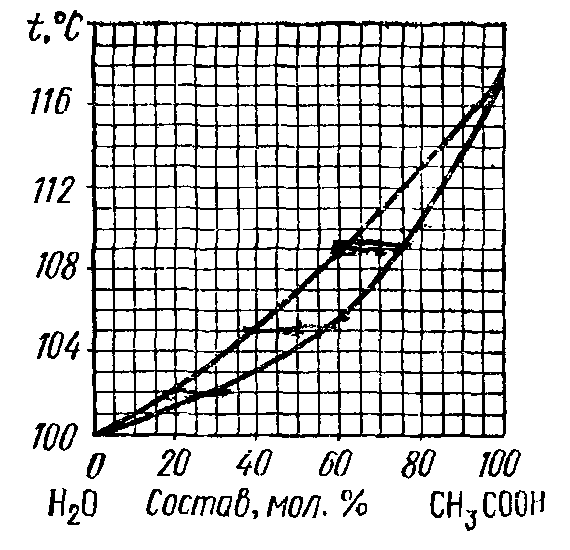
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| p/ps | 0,024 | 0,08 | 0,14 | 0,20 | 0,27 | 0,35 | 0,46 |
| a\*103,моль/кг | 14,9 | 34,8 | 47,2 | 56,8 | 66,3 | 79,3 | 101,0 |

Для решения воспользуйтесь теорией БЭТ.

4 Какие фазы находятся в равновесии в условиях, обозначенных точками *1,2, 3, 4* на рисунке? Укажите их состав.



5 Вычислите в массовых процентах состав раствора, который начинает кипеть при 105,7° С.



6-10.По изотерме адсорбции азота определить удельную поверхность адсорбента (Т=77 К, So=16,2\*10-20 м2).Объем адсорбированного газа приведен к нормальным условиям.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Номер задания | p/ps | a,моль/кг | Номер задания | p/ps | a,моль/кг |
| 6 | 0,04  0,09  0,16  0,20  0,30 | 2,2  2,62  2,94  3,11  3,58 | 9 | 0,05  0,10  0,15  0,20  0,25  0,30 | 0,70  1,10  1,17  1,32  1,45  1,55 |
| 7 | 0,029  0,05  0,11  0,14  0,20 | 2,16  2,39  2,86  3,02  3,33 | 10 | 0,029  0,05  0,11  0,14  0,18  0,20 | 0,48  0,54  0,64  0,68  0,72  0,75 |
| 8 | 0,02  0,04  0,08  0,14  0,16  0,18 | 1,86  2,31  2,72  3,07  3,12  3,23 |  |  |  |

11-14.Определите предельный адсорбционный объем цеолита по изотерме адсорбции бензола при Т= 293 К. Постройте изотерму адсорбции при 323 К.

Таблица 8

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Номер  задания | p/ps | a,моль/кг | Номер  задания | p/ps | a,моль/кг |
| 11 | 1,33\*10-6  8,93\*10-6  1,03\*10-4  4,53\*10-4  4,13\*10-3  1,24\*10-2  4,69\*10-2  0,119  0,247 | 0,22  0,55  1,01  1,45  2,10  2,54  3,15  3,61  4,13 | 12 | 1,33\*10-6  8,93\*10-6  1,03\*10-4  4,13\*10-3 4,53\*10-4  1,24\*10-2  0,119  0,247  0,415 | 0,43  0,90  1,47  2,05  2,87  3,54  4,13  4,44  4,75 |
| 13 | 1,33\*10-6  8,93\*10-6  1,03\*10-4  4,53\*10-4  4,13\*10-3  1,24\*10-2  0,119  0,247  0,415 | 0,33  0,95  1,63  2,34  3,49  4,28  5,74  6,20  6,69 | 14 | 1,06\*10-5 6,09\*10-5  4,53\*10-4  5,84\*10-3  9.87\*10-3  1,93\*10-2  7.83\*10-2  0,198 | 0,30  0,60  1,09  2,06  2,32  2,64  3,21  3,48 |

15-16.Постройте кривую капиллярной конденсации, интегральную и дифференциальную кривую распределения объема пор адсорбента по радиусам по данным конденсации паров гептана на силикагеле при температуре Т=293 К (молярный объем vm=0,147 м3/моль; поверхностное натяжение

σ = 22,0\*10-3 Дж/м2).

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Номер задания | p/ps | aадс\*10-3,моль/кг | aдес\*10-3,моль/кг |
| 15 | 0,3  0,4  0,5  0,6  0,7  0,8 | 3,7  4,8  7,1  14,1  18,7  21,0 | 3,7  5,5  12,4  17,5  19,6  21,0 |
| 16 | 0,5  0,6  0,7  0,75  0,8  0,85 | 4,8  7,2  10,8  15,1  21,8  27,0 | 4,8  7,7  12,6  21,0  26,6  27,0 |

**Тема 4**

1. Определить низшую теплотворную способность каменного угля, состав, масс. %:С-73,0; Н2 - 5,5 ; O2 - 8,0; N2 -2,0 ; S - 1,0; золы - 4.5 ; влаги - 6,0.

Определить теоретический расход воздуха.

2. Определить низшую и высшую теплоты сгорания пропана C3H8.

3 Определить низшую и высшую теплоты сгорания пропана С3Н8, бутана С4Н10, пентана С5Н12.

4 Определить низшую теплотворную способность каменного угля, состав, масс. %: 80,0- углерода; 2,5 – водорода; 4,0- кислорода; 2,0 - азота; 1,0 - серы; 6,0 -золы ;12,0 влаги.

5 Определить низшую теплотворную способность каменного угля, состава 75% углерода; 5,7% водорода; 5% кислорода; 1 % серы; 1,5% азота; 45-;2% летучих веществ; количество влаги колеблется -- 4 - 14%; золы; обычно от;4% - 45%

6 Определить низшую теплотворную способность каменного угля, состав 85% углерода; 1,5-;5,7% водорода; 1,5-15% кислорода; 0,5-;4% серы; до 1,5% азота; 45-;2% летучих веществ; количество влаги колеблется -- 4 - 14%; золы; обычно от;4% - 45%

7 Определить низшую теплотворную способность каменного угля, состав 90% углерода; 1,5-;5,7% водорода; 1,5-15% кислорода; 0,5-;4% серы; до 1,5% азота; 45-;2% летучих веществ; количество влаги колеблется -- 4 - 14%; золы; обычно от;4% - 45%

8 Определить низшую теплотворную способность каменного угля, состав 95% углерода; 1,5-;5,7% водорода; 1,5-15% кислорода; 0,5-;4% серы; до 1,5% азота; 45-;2% летучих веществ; количество влаги колеблется -- 4 - 14%; золы; обычно от;4% - 45%

9 Определить низшую теплотворную способность каменного угля, состав 97% углерода; 1,5-;5,7% водорода; 1,5-15% кислорода; 0,5-;4% серы; до 1,5% азота; 45-;2% летучих веществ; количество влаги колеблется -- 4 - 14%; золы; обычно от;4% - 45%

10 Определить низшую теплотворную способность каменного угля, состав 82% углерода; 1,5-;5,7% водорода; 1,5-15% кислорода; 0,5-;4% серы; до 1,5% азота; 45-;2% летучих веществ; количество влаги колеблется -- 4 - 14%; золы; обычно от;4% - 45%

**Тема 5**

1-20 Вычислить теоретический выход продукта в результате реакции, протекающей в газовой фазе при заданной температуре T и давлении P = 1,0133 ⋅105 Н/м2 (Ротн=1), если исходные вещества взяты для реакции в стехиометрических количествах.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Вариант | Изучаемая реакция | T,K |
| дегидрогенизация нормальных парафинов | | |
| алкан (газ) = 1-алкен (газ) | | |
| 1  2  3  4  5 | С3H8 ↔ C3H6+H2  С2H6 ↔ C2H4+H2  С4H10 ↔ C4H8+H2  С5H12 ↔ C5H10+H2  С3H8 ↔ C2H4+CH4 | 1000  1000  1000  1000  1000 |
| алкан (газ) = 1-алкин (газ) | | |
| 6  7  8  9  10 | С2H6 ↔ C2H2+2H2  С3H8  ↔ C3H4+2H2  С4H10 ↔ C4H8+H2  С4H10 ↔ C4H6+2H2  С5H12 ↔ C5H8+2H2 | 1000  1000  1000  1000  1000 |
| 1-алкен (газ) =1-алкин (газ) | | |
| 11  12  13  14 | С2H4 ↔ C2H2+H2  С3H8↔ C3H4+H2  С4H8 ↔ C4H6+H2  С5H10  ↔ C5H8+H2 | 1000  1000  1000  1000 |
| реакции гидрирования 1-алкенов в нормальные парафины | | |
| 15  16  17  18 | С2H4 +H2 ↔ C2H6  С3H6 +H2 ↔ C3H8  С4H8 +H2 ↔ C4H10  С5H10 +H2 ↔ C5H12 | 500  600  700  800 |
| реакции гидрирования нормальных олефинов | | |
| 19  20 | С6H12(г)+H2 ↔ н - C6H14(г)  С8H16(г) +H2 ↔ н - C8H18(г | 800  500 |

21Вычислить константы равновесия ниже перечисленных реакций, по которым возможен крекинг н-эйкозана, показать, какие продукты будут содержаться в равновесной смеси при 800 °К. Реакция протекает в газовой фазе. При 800 °К для всех веществ, составляющих данную систему известно значение lgКобр:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | С₂₀Н₄₂ | н-С8Н18 | н-С6Н18 | С2Н6 | С6Н6 | С12Н24 |
| lgКобр | *-7*5,211 | -27,838 | - 19,964 | - 4,348 | -14,434 | -45,001 |
| Вещество | 3-гексен (цис) *С*6*Н*12 | циклогексан С6Н12 | изобутан С4Н8 | С3Н6 | С2Н4 |  |
| lgКобр | -21,229 | -20,451 | - 12,974 | -9,509 | - 6,690 |  |

|  |  |
| --- | --- |
| С₂₀H₄₂ | ↔C₁₂H₂₄ + н-C₈H₁₈ (a) |
|  | ↔ 4C₃H₆ + C₂H₆ + C₆H₁₂ (б)  *3-гексен (цис)* |
|  | ↔ н-С₆Н₆ + 3Н₂ + С₂Н₄ + н-С₈Н₁₈ + С₄Н8 |
|  | ↔ н-C₆H₁₄ + 2C₄H₈ + C₆H₁₂ (г)  *Изобутан циклогексан* |

22.Известны следующие значения константы равновесия Крреакции получения хлористого изопропила из стехиометрической смесипропилена и хлористого водорода по уравнению

СН3СН=СН СН3 + HCl ⇔ СН3−СНCl-СН3.

Общее давление*Р*=1атм.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *Т*С°, | 50 | 100 | 150 |
| Кр | 17,29 | 0,9042 | 0,0948 |

Рассчитать степень превращения *х* пропилена С3 Н6.

23 Рассчитать теплоты, энтропии, энергии Гиббса, константы равновесия, равновесный состав реакции дегидрирования циклогексана в бензол C₆H₁₂ → C₆H₆ + 3H₂ при 400 и 600 К. Реакционную смесь можно считать идеальным газом. Термодинамические функции реагирующих веществ в состоянии идеального газа при стандартном давлении взять из справочной литературы

24. Рассчитать теплоты, энтропии, энергии Гиббса, константы равновесия, равновесный состав реакции дегидрирования циклогексана в бензол С₆Н₁₂→ С₆Н₆ + 3Н₂ при тесмпературах 500 и 700 К.

Реакционную смесь можно считать идеальным газом.

Термодинамические функции реагирующих веществ в состоянии идеального газа при стандартном давлении:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | 400 К | | 500 К | | 600 К | | 700 К | |
| ∆Н⁰обр,  \_кДж\_  моль | S⁰,  \_\_Дж\_\_  моль ∙ К | ∆Н⁰обр,  \_кДж\_  моль | S⁰,  \_\_Дж\_\_  моль ∙ К | ∆Н⁰обр,  \_кДж\_  моль | S⁰,  \_\_Дж\_\_  моль ∙ К | ∆Н⁰обр,  \_кДж\_  моль | S⁰,  \_\_Дж\_\_  моль ∙ К |
| Циклогексан | -134,14 | 335,64 | -142,59 | 373,51 | -148,82 | 411,37 | -153,05 | 488,36 |
| Бензол | 77,66 | 297,52 | 73,39 | 325,31 | 69,91 | 352,21 | 67,11 | 377,86 |
| Водород | 0 | 139,12 | 0 | 145,64 | 0 | 150,98 | 0 | 155,51 |

25. Вычислите, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению:

РС15(г) = РСI3(г) + С12(г);.

**Тема 6**

1 Определить тепловой эффект процесса платформинга бензиновой фракции 60-105 °С ло уравнению Жорова и Панченкова, если известно, что выход стабильного катализата 84 % масс; групповой углеводородный состав(в % масс.) сырья : ароматические 6,7; нафтеновые 26,2 ; парафиновые 67,1; катализата : ароматические 37,2 ; нафтеновые 1,8; парафиновые 61,0.

2 Подсчитать тепловой эффект процесса гидрокрекинга вакуумного газойля 360-500 °С, если известен выход продуктов ( в % масс. ) и их качество : газа 16,8 ( Мг=45); бензина 50,1 (М₆=130)% ; дизельного топлива 24,9 ( Мд.т=215); остатка выше 350 8,2 ( М₀=380).

3Подсчитать тепловой эффект процесса гидрокрекинга вакуумного газойля ( 350-460 °С, d₄20=0,934 ), если известно, что выходы продуктов ( в % масс. ) следующие : сухой газ 3,1 ; бутановая фракция 3,2 ; фракция 40-82 °С 5,4; фракция 82-149 °С 9,7 ; фракция 149-288 °С 78,6. Принимают молекулярную массу газа Мг=30.

4 Определить тепловой эффект процесса каталитического крекинга вакуумного газойля, если известны выходы продуктов ( в % масс) : сухого газа 5,5 ; головки стабилизации 11,5; стабильного бензина 32,4; легкого газойля 23,7; тяжелого газойля 18.9; кокса 8,0.

5 Определить тепловой эффект процесса каталитического риформинга бензина, если известно, что плотность и средняя температура кипения сырья d₄²⁰ = 0,762 и 148 ⁰С, выход продуктов (в % масс.): сухого газа 5,2; бутановой фракции 7,8; катализата (d₄²⁰ = 0,777; tср. кип = 130 ⁰С) 87,0.

6 Определить тепловой эффект процесса коксования гудрона в кипящем слое кокса, если известно, что плотность гудрона d₄²⁰ = 1,0205; выход продуктов (в % масс.): газа 8,8; бензина (40-220 ⁰С, d₄²⁰ = 0,7539) 12,6; газойля (220-546 ⁰С, d₄²⁰ = 0,9488) 57,6; кокса 21,0.

7Определить тепловой эффект при 15 ⁰С каталитического риформинга бензиновой фракции 122-182 ⁰С плотностью d₄²⁰ = 0,763, если выход продуктов составляет (в % мас.): водорода 1,8; метена 1,8; этана 2,8; пропана 4,2; бутанов 4,6; бензина (d₄²⁰ = 0,775, tсред. кип= 112 ⁰С) 84,8.

8-32 Определить направление протекания реакции при заданных значениях pi - исходных парциальных давлений компонентов и температуре (см. табл. 7). Величина p⋅10-5 Н/м2, стоящая в заголовке столбцов A, B, C, означает, что приведенные в таблице значения парциальных давлений p следует умножать на 105.

Таблица 7

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вариант | | | | | А | | | | | | | | В | | | | | С | | | | | | | Д | | | | | | p⋅10-5 Н/м2  А В С Д | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Т,К | | | | | | |
| **Реакции циклизации (ароматизации)** | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | | | С6Н14 = С6Н6 +  4Н2  гексан бензол | | С6Н14 | | | | | | | | - | | | | | С6Н6 | | | | | | | | | Н2 | | | 6  1 | | | | -  - | | | | 1  2 | | | | | | | 1  4 | | | | | | 1000  1000 | | | | | |
| 9 | | | С6Н14 = С6Н6 + 4Н2  гексан бензол | С6Н14 | | | | | | | | - | | | | | С6Н6 | | | | | | | | | Н2 | | | | 5  2 | | | | -  - | | | | 1  10 | | | | | | | 0,5  4 | | | | | | 1100  1100 | | | | | |
| 10 | | | С7Н16 = С6Н5СН3+4Н2  гептан метилбензол  (толуол) | С7 Н16 | | | | | | | | - | | | | | С6Н5СН3 | | | | | | | | | Н2 | | | | 15  2 | | | | -  - | | | | 2  6 | | | | | | | 1  8 | | | | | | 1200  1200 | | | | | |
| 11 | | | С7Н16 = С6Н5СН3+4Н2  гексан толуол | | | С7Н16 | | | | | - | | | | С6Н5СН3 | | | | | | | | | Н2 | | | | | | 12  1 | | | | | -  - | | | | | | 2  8 | | | 0,5  6 | | | | | | | | 1100  1100 | | | | |
| 12 | | | С8Н18 = Н5С2Н5 + 4Н2  октан этилбензол | | | С8Н18 | | | | | - | | | | С6Н5С2Н5 | | | | | | | | | Н2 | | | | | | 20  3 | | | | | -  - | | | | | | 2  15 | | | 1  5 | | | | | | | | 1200  1200 | | | | |
| 13 | | | С8Н18 = С6Н5С2Н5 ++4Н2 | | | С8Н18 | | | | | - | | | | С6Н5С2Н5 | | | | | | | | | Н2 | | | | | | 12  2 | | | | | -  - | | | | | | 1  5 | | | 1  10 | | | | | | | | 1300  1300 | | | | |
| **Реакции гидрирования ароматических углеводородов** | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 14 | | | С6Н6(г)+3Н2=  С6Н12(г)  циклогексан | | | | С6Н6 | | | | | | | | | Н2 | | | | | - | | С6Н12 | | | | | | | | | | 2  1 | | | | | | | 1 2 | | | - | | | 1  10 | | | | | | | | 500  500 | | |
| 15 | | | С6Н6(г)+3Н2= С6 Н12(г) | | | | С6Н6 | | | | | | | | | Н2 | | | | | - | | С6Н12 | | | | | | | | | | 5  2 | | | | | | | 3 1 | | | - | | | 2  15 | | | | | | | | 500  500 | | |
| 16 | | | С6Н5СН3(г)+3Н2 толуол =С6Н11СН3 | | | | С6Н5СН3 | | | | | | | | | Н2 | | | | | - | | С6Н11СН3 | | | | | | | | | | 1 5 | | | | | | 1 4 | | | | - | | | | 10  1 | | | | | | | 500  500 | | |
| 17 | | | С6Н5С2Н5(г)+3Н2=С6Н11СН3  этилбензол метилциклогексан | | | | С6Н5С2Н5 | | | | | | | | | Н2 | | | | | - | | С6Н11СН3 | | | | | | | | | | 10 2 | | | | | | 5 1 | | | | - | | | | 2  15 | | | | | | | 500  500 | | |
| Вариант | | | | | | | | А | | | | | | | | В | | | | | С | | Д | | | | | | | | | | p⋅10-5 Н/м2  А В С Д | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Т К | | |
| 18 | | | С6Н5С2Н5(г)+3Н2=С6Н11С2Н5  этилбензол этилциклогексан | | | | С6Н5С2Н5 | | | | | | | | | Н2 | | | | | - | | С6Н11С2Н5 | | | | | | | | | | 1 5 | | | | | | 1 10 | | | | - | | | | 10  2 | | | | | | | 500  500 | | |
| 19 | | | С6Н5С2Н5 +3Н2 = С6Н11С2Н5  этилбензол этилциклогексан | | | | С6Н5С2Н5 | | | | | | | | | Н2 | | | | | - | | С6Н11С2Н5 | | | | | | | | | | 0,5  10 | | | | | | 1  5 | | | | - | | | | 15  2 | | | | | | | 500  500 | | |
| 20 | | | н-С6Н5С3Н7(Г)  н-пропилбензол  + 3Н2=  н-С6Н11С3Н7(Г)  н-пропил-циклогексан | | | | н-С6Н5-С3Н7 | | | | | | | | | Н2 | | | | | - | | н-С6Н11-С3Н7 | | | | | | | | | | 2  10 | | | | | | 1  8 | | | | -  - | | | | 20  2 | | | | | | | 500  500 | | |
| 21 | | | н-С6Н5С3Н7(Г) + 3Н2= н-С6Н11С3Н7(Г) | | | | н-С6Н5-С3Н7 | | | | | | | | | Н2 | | | | | - | | н-С6Н11-С3Н7 | | | | | | | | | | 1  7 | | | | | | 0,5  5 | | | | -  - | | | | 10  3 | | | | | | | 500  500 | | |
| **Реакции гидрирования нормальных олефинов .** | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 22 | | С4Н8+Н2=С4Н10  бутен бутан | | | | | | | С4Н8 | | | | | Н2 | | | | | - | | | С4Н10 | | | | | | | 10  2 | | | | | | | 5  1 | | | | | | -  - | | 1  6 | | | | | | | | | | 500  500 | | |
| 23 | | С4Н8+Н2=С4Н10 | | | | | | | С4Н8 | | | | | Н2 | | | | | - | | | С4Н10 | | | | | | | 15  2 | | | | | | | 6  1 | | | | | | -  - | | 3  8 | | | | | | | | | | 500  500 | | |
| 24 | | С5Н10+Н2=С5Н12  пентен пентан | | | | | | | С5Н10 | | | | | Н2 | | | | | - | | | С5Н12 | | | | | | | 12  1 | | | | | | | 7  2 | | | | | | -  - | | 3  7 | | | | | | | | | | 700  700 | | |
| 25 | | С5Н10+Н2=С5Н12 | | | | | | | С5Н10 | | | | | Н2 | | | | | - | | | С5Н12 | | | | | | | 5  2 | | | | | | | 20  3 | | | | | | -  - | | 2  15 | | | | | | | | | | 700  700 | | |
| 26 | | С6Н12+Н2=  н- С6Н14  гексен  н-гексан | | | | | | | С6Н12 | | | | | Н2 | | | | | - | | | н-С6Н14 | | | | | | | 3  1 | | | | | | | 2  2 | | | | | | -  - | | 0,1  8 | | | | | | | | | 800  800 | | | |
| 27 | | С6Н12+Н2=  н - С6Н14 | | | | | | | С6Н12 | | | | | Н2 | | | | | - | | | н-С6Н14 | | | | | | | 4  3 | | | | | | | 10  4 | | | | | | -  - | | 1  18 | | | | | | | | | 800  800 | | | |
| 28 | | С8Н16+Н2=  н - С8Н18  октен  н-октан | | | | | С8Н16 | | | | | | | Н2 | | | | | - | | | н-С8Н18 | | | | | | | 3  1 | | | | | | 5  2 | | | | | | | -  - | | 0,5  9 | | | | | 900  900 | | | | | | | |
| 29 | | С8Н16+Н2=  н - С8Н18 | | | | | С8Н16 | | | | | | | Н2 | | | | | - | | | н-С8Н18 | | | | | | | 10  2 | | | | | | 7  3 | | | | | | | -  - | | 3  10 | | | | 900  900 | | | | | | | |
| **Реакции конверсии метана** | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 30 | | СН4+Н2О= СО+3Н2 | | | | СН4 | | | Н2О | | | | | | | | | | СО | | | Н2 | | | | | 10  2 | | | | 5  1 | | | | | 1  5 | | | | | | 2  15 | | | | | | 700  700 | | | | | |
| 31 | | СН4+Н2О= СО+3Н2 | | | | СН4 | | | Н2О | | | | | | | | | | СО | | | Н2 | | | | | 4  2 | | | | 8  4 | | | | | 2  12 | | | | | | 2  6 | | | | | | 800  800 | | | | | |
| 32 | | СН4+СО2=  2СО+2Н2 | | | | СН4 | | | СО2 | | | | | | | | | | СО | | | Н2 | | | | | 6  1 | | | | 3  2 | | | | | 1  10 | | | | | | 1  5 | | | | | | 900  900 | | | | | |

**Тема 8**

1Концентрация промежуточного продукта В в системе превращений

k₁k₂

А → В → С

достигает максимума через 103 с. Концентрация исходного вещества А уменьшается в 2 раза через 160 с. Определить k₁ и k₂.

2 Константы скорости реакции дегидрирования вещества А равны 5,0 10-3 с--1· при 913 К. За какое время концентрации вещества А уменьшается в 2 раза? Чему равно среднее время жизни молекулы вещества А?

3 Константа скорости реакции при 300 К равна 0,02, а при 350 К – 0,6. Какова энергия активации этой реакции?

4 Для одной из реакций опытным путем были определены две константы скорости: при 443 ⁰С – 0,0067 с-1, а при 508 ⁰С – 0,1059 с-1. Определить энергию активации данной реакции.

5 Для одной из реакций опытным путем были определены две константы скорости: при 443 ⁰С – 0,0067 с-1, а при 508 ⁰С – 0,1059 с-1. Вычислить по правилу Вант-Гоффа, на сколько нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 80 раз, если температурный коэффициент скорости равен 3.

6 Температурный коэффициент реакции равен 3,5. Константа скорости этой реакции при 15 ⁰С равна 0,2 с-1. Какова константа скорости реакции при 40 ⁰С.

7 Концентрация промежуточного продукта В в схеме превращений

k₁ k₂

А → В → С

достигает максимума через 103 с. Концентрация исходного вещества А уменьшается в 2 раза через 80 с. Определить константы k₁ и k₂.

8 Константа скорости реакции дегидрирования вещества А равна 5,0 10-3 с· при 913 К. За какое время концентрации вещества А уменьшается в 2 раза? Чему равно среднее время жизни молекулы вещества А?

9-13 Определить значение константы скорости реакций крекинга и пиролиза.. Проанализировать полученные результаты.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вариант | Реакция | Давление, 10-3 Па | Т, ⁰К |
| 9 | С2Н4 продукты пиролиза | 0,13 | 1370 |
| С2Н4 продукты пиролиза | 1,0 | 1370 |
| 10 | С2Н4 = С2Н2+Н2 | 0,13 | 1370 |
| С2Н4 = С2Н2+Н2 | 1,0 | 1370 |
| 11 | 2С2Н4 = С4Н6+Н2 | 1,0 | 1370 |
| 2С2Н4 = С4Н6+Н2 | 0,13 | 1370 |
| 12 | С2Н4 = С2Н2+Н2 (1)  2С2Н4 = С4Н6+Н2 (2) | 1,0 | 1700 |
| 13 | С2Н4 = С2Н2+Н2 | 1,0 | 1300 |
| С2Н4 = С2Н2+Н2 | 1,0 | 1500 |

14-17 Определить значение константы скорости реакций крекинга и пиролиза: Т=1350 ⁰К. Проанализировать полученные результаты. Вычислить, на сколько градусов необходимо повысить температура, чтобы скорость реакции возросла в 50 раз, в 100 раз, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вариант | Реакция | Давление, 10-3 Па | Т, ⁰К |
| 14 | н- С5Н12 продукты пиролиза | 1,0 | 1350 |
| н- С5Н12 = С2Н4 + др |
| н- С5Н12 = С3Н6 + др |
| н- С5Н12 = С2Н6 + др |
| 15 | н- С6Н14 продукты пиролиза | 1,0 | 1370 |
| н- С6Н14 = С2Н4 + др |
| н- С6Н14 = С3Н6 + др |
| н- С6Н14 = С2Н6 + др |
| 16 | н- С7Н16 продукты пиролиза | 1,0 | 1200 |
| н- С7Н16 = С2Н4 + др |
| н- С7Н16 = С3Н6 + др |
| н- С7Н16 = С2Н6 + др |
| 17 | н- С6Н12 продукты пиролиза | 1,0 | 1300 |
| н- С6Н12 = 3С2Н4 |
| н- С6Н12 =3/2 С3Н6 + 3/2Н2 |
| н- С6Н12 =2 С3Н6 |
| н- С6Н12=3 С2Н2 + 3Н2 |

18Температурный коэффициент скорости реакции разложения вещества А в области указанных ниже температур равен 2. Вычислить по правилу Вант-Гоффа константу скорости этой реакции при 374 ⁰С, если при 356 ⁰С она равна 0,0000809.

19Константа скорости реакции при 25 ⁰С равна9,67 10-3 с-1 , а при40⁰С – 73,4 10-3 с-1· .Определить энергию активации данной реакции в указанном интервале температур.

20Константы скорости разложения вещества А при 140 ⁰С равны 5,5 · 10-6 с-1, а при185 ⁰С – 9,2 ·10-3 с-1 . Вычислить температурный коэффициент реакции в указанном интервале температур.

21Вычислить по правилу Вант-Гоффа, при какой температуре реакция закончится за 25 мин, если при 20 ⁰С на это требуется 2 ч. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3

22. Концентрация промежуточного продукта В в системе превращений

k₁k₂

А BC

достигает максимума через 103 с. Концентрация исходного вещества А уменьшается в 2 раза через 160 с. Определить константы k₁ и k₂.

23. Константа скорости реакции дегидрирования вещества А равна 3,0 ∙ 10-3 с-1 при 913 К. За какое время концентрация вещества А уменьшиться в 2 раза? Чему равно среднее время жизни молекулы вещества А?

Варианты 24-29 Определите энергию активации графическим методом, константу скорости при температуре 470о'С, температурный коэффициент реакции крекинга углеводородов и порядок реакции

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Вариант | Углеводороды | Константы скорости крекинга К\*103 с-1 | | |
| при 500 о'С | при 550 о'С | при 600о'С |
| 24 | Циклолентан | 0,015 | 0,17 | 1,3 |
| 25 | Циклогсксан | 0,125 | 0,27 | 2.2 |
| 26 | Декалин | 0,37 | 5,0 | 49.0 |
| 27 | Тетралин | 0.26 | 2,8 | 22,0 |
| 28 | к-Гексан | 0,68 | 6,9 | 55.0 |
| 29 | н-Декан | 4,9 | 50,0 | — |

**Варианты 30-32** Определите энергию активации, константу скорости при температуре 600 оС и температурный коэффициент реакции крекинга нефтяных фракций

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вариант | Фракции нефти | Константа скорости реакции при температуре, °С | | | | | |
| 470 | 490 | 510 | 530 | 540 | 550 |
| 30 | Фракция 300—360 °С грозненской парафинистой нефти (d=0,840) |  |  | 1,73 | 4,64 |  | 10,28 |
| 31 | Фракции 300—180 грозненской непарафинистой нефти (d= 0.885) | 0,49 | 1,9 | 3,20 |  | 10,40 |  |
| 32 | Фракции 320—450 С ромашкинской нефти (d= 0.896) . |  |  | 1,10 |  | 4,36 |  |

Варианты 33-34Определите константу скорости реакции при температурах540 и 600 оС и температурный коэффициент реакции крекинга нефтяных фракций

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вариант | Фракции нефти | Константа скорости реакции при температуре, °С | | | | Энергия активации  Е\*, кал/моль |
| 510 | 530 | 540 | 550 |  |
| 33 | Фракция 300—360 °С грозненской парафинистой нефти (d=0,840) |  | 4,64 |  | 10,28 | 56000 |
| 34 | Фракции 320—450 С ромашкинской нефти (d= 0.896) . | 1,10 |  | 4,36 |  | 57800 |

**5 Содержание и оформление контрольной работы**

5.1 Контрольные работы выполняются в тетрадях или на листах формата А4 по ГОСТ 2.301-68. Текст должен быть выполнен рукописно или набран на компьютере. Рукописный текст может быть записан на одной стороне листа формата А4 с высотой прописных букв не более 10 мм. Текст следует размещать, соблюдая размеры полей:

правое –15 мм;

левое – 30 мм;

верхнее - 15 мм;

нижнее – 25 мм.

При оформлении текста, заголовков, иллюстраций, таблиц и приложений следует руководствоваться с требованиями ГОСТ Р 1.5-2002, ГОСТ 2.105-95, используя стандартную терминологию, а при ее отсутствии принятую в технической литературе. Применяемые наименования величин в выполненном задании должны соответствовать требованиям ГОСТ 8.417-2003 и ОК 015-94.

Листы контрольной работы нумеруют арабскими цифрами. Номер листа проставляют на нижнем поле листа справа. На титульном листе номер листа не проставляют.

Оформление иллюстраций в форме графиков и диаграмм выполняют по ГОСТ Р 50-77-88.

Графики, которые необходимо выполнить по условиям заданий, вычерчиваются на миллиметровой бумаге или, в крайнем случае, на бумаге в клетку. Выполняя график, необходимо помнить следующее:

1. Размер графика должен быть не меньше половины листа тетради.

2. На осях координат отмечаются через равные интервалы масштабные единицы.

3. Масштаб выбирается таким образом, чтобы от точки пересечения координат до их конца расстояние было немного больше, чем разность между наибольшими и наименьшими значениями координат точек;

4. Точки должны четко наноситься на график в соответствии с выбранным масштабом без нанесения дополнительных линий их координат.

5. Точки соединяются плавной кривой таким образом, чтобы большинство из них попало на кривую или были в одинаковой мере отдалены по обе стороны кривой.

Допускается построение графиков и выполнение расчетов в программе EXEL или Mathcad/

5.2 Структура и содержание разделов контрольной работы:

- теоретическая часть, в которой кратко излагаются ответы на теоретические вопросы;

- практическая часть, в которой приводятся решения задач, математические доказательства, методики, формулы, расчеты др.;

- список использованных источников, в которых приводятся сведения об использованных источниках, упомянутых в тексте контрольной работы в порядке их упоминания по ГОСТ 7.1-2003.

*Пример*

Семенов, В. В. Философия: итог тысячелетий. Философская психология [Текст] / В. В. Семенов, – Пущино : ПНЦ РАН, 2000. – 64, [3] с. ;

Щепакин, М. Б. Реклама. Дипломное проектирование: учеб. пособие для вузов по специальности «Реклама» / М. Б. Щепакин, Г. М. Мишулин ; М-во образования Рос. Федерации ГОУ ВПО, Кубан. гос. технол. ун-т. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Краснодар : Изд-во КубГТУ, 2004. – 145 с. ;

**6 Вопросы для подготовки к экзамену**

1. Сущность каталитического действия. Технологические принципы подбора и оценки эффективности катализатора.
2. Термодинамические принципы подбора и оценки эффективности катализатора.
3. Основные технологические характеристики катализатора.
4. Основные физико-химические характеристики катализатора.
5. Механизм каталитического крекинга.
6. Основные особенности химизма каталитического крекинга. Термодинамика каталитического крекинга.
7. Кинетика каталитического крекинга.
8. Теоретические основы каталитической изомеризации углеводородов: термодинамика, механизм, кинетика.
9. Теоретические основы синтеза высокооктановых углеводородов на основе реакции алкилирования.
10. Теоретические основы синтеза высокооктановых углеводородов на основе реакций ступенчатой полимеризации олефинов.
11. Общая характеристика гидрогенизационных процессов. Катализаторы гидрогенизационных процессов.
12. Разновидности гидрогенизационных процессов.
13. Термодинамика процесса гидроочистки.
14. Химизм и термодинамика процесса гидрокрекинга.
15. Механизм процессов гидроочистки и гидрокрекинга. Механизм действия катализаторов различной гидрирующей кислотной активности.
16. Механизм процессов гидроочистки и гидрокрекинга. Механизм действия катализаторов окислительно-восстановительного типа.
17. Термодинамика и кинетика каталитических методов синтеза из СО и Н2.
18. Механизм каталитических методов синтеза из СО и Н2.
19. Катализаторы каталитических методов синтеза из СО и Н2. Получение высокооктановых топлив.
20. Термодинамика каталитического риформинга.
21. Механизм каталитического риформинга.
22. Термодинамика процесса пиролиза и термического крекинга.
23. Кинетика и механизм процесса пиролиза и термического крекинга.
24. Основы управления процессом термического крекинга. 25.Основы управления процессом пиролиза.
25. Особенности термических реакций углеводородов в жидкой фазе.
26. Научные основы образования нефтяного кокса.
27. Основы управления термической переработки нефтяного сырья при наличии жидкой фазы. Коксование.

29.Основы управления термической переработки нефтяного сырья при наличии жидкой фазы. Производство окисленных битумов.

1. Механизм химических реакций, протекающих при газификации и горении твердых горючих ископаемых.
2. Кинетика процесса газификации.
3. Термодинамика процесса газификации.Понятие об углеродных материалах, особенности их производства и применения в промышленности.
4. Свойства углеродных материалов.
5. Структура и свойства наполнителей.
6. Структура и свойства связующих веществ.
7. Превращение промежуточных форм углерода в графит.
8. Закономерности формирования кристаллической структуры углеродных материалов.
9. Межфазные явления на границе твердая фаза - связующее вещество.
10. Термическая деструкция органической массы твердых горючих ископаемых.
11. Теория спекания.
12. Элементы теории жидкокристаллического состояния.
13. Научные основы формирования структуры и свойств кокса в стадии его образования и технического углерода.
14. Последовательно-параллельные реакции термических превращений сложных многофункциональных соединений.
15. Общая характеристика природных энергоносителей.
16. Образование и превращение горючих ископаемых в соответствии со стадиями углеобразовательного процесса.
17. Образование и превращение горючих ископаемых в соответствии со стадиями нефтеобразовательного процесса.
18. Безразмерные характеристики материального баланса.
19. Уравнение материального баланса.
20. Задачи термодинамического анализа и их краткая характеристика.
21. Термодинамическая вероятность самопроизвольного протекания химических реакций.
22. Основные задачи кинетического анализа и их краткая характеристика.
23. Простые и сложные реакции. Кинетическая классификация химических реакций.
24. Кинетика реакций в гетерогенных системах.
25. Кинетика топохимических реакций.
26. Кинетика гомогенных реакций.

57.Области протекания гетерогенных газофазных каталитических реакций.

1. Теоретические основы подготовки к переработке твердых видов сырья.
2. Теоретические основы подготовки к переработке газообразного сырья. Очистка

газа.

1. Теоретические основы подготовки к переработке газообразного сырья. Осушка

газа.

1. Теоретические основы подготовки нефти к переработке.
2. Понятие о топливо-дисперсных системах и элементах структуры дисперсной фазы – дисперсной частицы.
3. Кинетика фазовых переходов.
4. Основные положения теории фазовых переходов.
5. Мембранные методы разделения. Стеклование.
6. Экстракция. Кристаллизация и экстрактивная кристаллизация.
7. Абсорбция
8. Адсорбция.
9. Перегонка и ректификация. Азеотропная и экстрактивная ректификация.
10. Адсорбция как необходимая стадия каталитических процессов.

**7. Основная и дополнительная литература**

**Основная литература**

1. Магарил Р.З [Теоретические основы химических процессов переработки нефти](https://xn--90ax2c.xn--p1ai/catalog/000199_000009_003406207/).- [КДУ](javascript:void(0);),[2008](javascript:void(0);) - 278, с

2. С.А. Ахметов. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: Учебное пособие / С.А. Ахметов, М.Х. Ишмияров, А.А. Кауфман; Под ред. С.А. Ахметова. - СПб.: Недра, 2009. 832 с.

3. Вержичинская С. В., Дигуров Н. Г., Синицин С. А. Химия и технология нефти и газа: учебное пособие. – М.:Форум: Инфра-М, 2007. – 400 с.

**Дополнительная и справочная литература**

4. Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки : учеб. для хим.-технол. специальностей вузов / В. М. Потехин, В. В. Потехин . – СПб.: Химиздат, 2005. – 910 с.

51Стромберг А.Г. Сборник задач по химической термодинамике [Текст] : учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов / Под ред. А.Г. Стромберга. - 3-е изд., стер. - М. : Альянс, 2009 . – 192с

6. Жоров ЮМ. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа - М.: Химия, 1985,-464 с.

7. Сороко В.Е., Вечная СВ., Попова Н.Н. Основы химической технологии . - Л.:Химия, 1986 . - 296 с.

8. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций . - М.: Химия, 1975 .- 536 с.

9Жоров Ю.М. Расчеты и исследования химических процессов нефтепереработки .-М.: Химия, 1973 . - 216 с.

8. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесии. Сборник примеров и задач .- М.: Высш. шк., 1974,- 288 с.

10. Бесков С.Д. Технохимическне расчеты.- М,: Высш. шк.,1966.-520 с.

11. Справочник нефтехимика . Т.1/ Под ред. С.К. Огородннкова .- Л.: Химия, 1978 .- 496 с.

12Сарданашвили А.Г., Львова А.И. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. - М.: Химия, 1980.- 256 с.

14. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций : Справ, изд. .- М.:Химия, 1989 .- 384 с.

15. Справочник нефтехимика. Т.2 / Под ред. С.К. Огородникова .- Л.: Химия, 1978 .-592 с.

16. Методические указания к изучению дисциплины « Теоретичесжче основы химической технологии топлива и углеродных материалов» для студентов 4-го курса заочной формы обучения специальности 250400,.-Химическая технология природных энергоносйтелев и углеродных материалов. / Кубан. гос. технол. ун-т .Сост. Н.В. Фролова, А.Ю. Аджиев. Краснодар. 1999,- 39 с

17. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред.А.А. Равделя и А.М. Пономаревой - Л.: Химия, 1983.

Приложение А ( справочное)

**Основные обозначения**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Величина | Обозначение | | Величина | | Обозначение |
| Внутренняя энергия | U | | Теплота  Теплота процесса | | Q  qn |
| Внутренняя энергия реакции  (изменение внутренней энергии в результате реакции) | ΔU | | Теплоемкость  изобарная  изохорная | | C  Cp  Cv |
| Давление  общее  компонента  насыщенного паря компонента  приведенное  стандартное | P  Pi  Poi  Pотн  Ро | | Работа | | W |
| Активность | а | | Число С - атомов в молекуле | | n |
| Летучесть (фугитивность) | f | | Число реакций, независимых реакций | | n |
| Константы равновесия | Kp,KN,  Kc, Ka  Kf, Ko | | Число реагирующих веществ | | n |
| Концентрация  число молей  мольно-объемная  доля, мольная  доля объемная  доля массовая | ν  C  N  φ  ω | | Энергия Гельмгольца | | F |
| Коэффициент летучести  сжимаемости | γf  z | | Энергия Гельмгольца реакции или процесса (изменение энергии Гельмгольца в результате реакции или процесса | | ΔF |
| Коэффициент активности | γa | | Энергия Гиббса | | G |
| Масса | m | | Изменение энергии Гиббса в реакции или процессе | | ΔG |
| Объем  приведенный | | V  φ | | Энтальпия | H |
| Плотность | | ρ | | Энтальпия реакции (процесса), тепловой эффект реакции (процесса) Изменение энтальпии в реакции или процессе | ΔH |
| Химический потенциал | | μ | | Энтропия | S  So |
| Степень превращения | | x | | Энтропия реакции (процесса) | ΔS |
| Температура, оС  Абсолютная, К  приведенная | | t  T  t | | Химическая переменная | λ |
| Время | | τ | | теплота разрыва одной С-С связи | h |
| При записи реакций и обозначении процессов используют следующие индексы:  ‘ – исходные вещества  ‘’ – продукты реакции  в- возгонка; и - испарение; кп- кипение, пл – плавление; фп - фазовый переход;  гж -газожидкостная система: ж -жидкость; т -твердое вещества; г-газ;  с - сгорание; обр или f - образование;  °- стандартное состояние (верхний); 0- начальное состояние (нижний): к -критический;  i – компонент в смеси, исходные вещества (реагенты) в реакции, j- компонент в смеси, продукты реакции. | | | | | |

Приложение Б

**Основные газовые законы термодинамики**

|  |  |
| --- | --- |
| Название или условия процесса | Формула |
| Идеальные газы | |
| Закон Бойля-Мариотта | PV=const при T=const |
| Закон Шарля | P/T = const при V = const  , |
| Закон Гей-Люссака | V/T = const при P = const |
| Закон Клапейрона |  |
| Уравнение состояния 1 моля газа | PV = kN0T = RT,  где R=8.314Дж/(моль.К),  N0=6,02.1023 моль-1  k= 1,28.1023Дж/К |
| Уравнением Менделеева – Клайперона для произвольной массы газа | PV = νRT |
| Уравнением Менделеева – Клайперона для произвольного объема газа | P= nkT, где  n = N/V - концентрация молекул в объеме V. |
| Закон Дальтона для смеси газов |  |
| Уравнение состояния для смеси газов | PV = (ν1+ν1+…+νn)RT |
| Уравнение состояния для смеси газов, если известны масса mc и молярная масса Мссмеси |  |
| Закон Бойля | давление изменяется пропорционально плотности при Т = const, |
| Масса газа меняется в изотермическом процессе | , где |
| Неидеальные газы | |
| Уравнение Ван-дер-Ваальса (уравнение состояния 1 моля неидельного газа) | uде a и b – постоянные, которые не зависят от температуры, но зависят от природы газа |
| Уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольной массы газа |  |
| Вириальные уравнения состояния |  |
| Дитеричи |  |
| Бертло |  |

Продолжение таблицы

|  |  |
| --- | --- |
| Название или условия процесса | Формула |
| Битти-Бриджмена | , , , |

Приложение В

**Основные соотношения, вытекающие из I и II начала термодинамики, для сложной термодинамической системы, в которой изменяются массы компонентов**

|  |  |
| --- | --- |
| Условия | Соотношения |
| I начало термодинамики | |
| Общая формула | δQ = dU+δWQ = ΔU +W |
| Простая система | δW =PdV; δQ = dU + PdV = dHdU=dH-PdV  ΔU=ΔH-PΔV = ΔH - ΔnRT |
| Теплота и работа | |
| P=const | δW =PdV; δQp = dH Cp=dH/dT |
| V=const | δW =0; δQv = dU Cv=dU/dT |
| T=const | W = RTln(P1/P2) (расширение 1 моль идеального газа)  W=RTln(V2/V1) |
| Адиабатическая система  δQ=0 | δW= - dU; δW= - -CVdT  W=-ΔU; W=CV(T1 – T2) |
| Работа расширения |  |
| Тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса | |
| 1-следствие | ΔН0Т=Σ(niΔH0f,Т)кон-Σ(niΔH0f,Т)нач |
| 2 следствие | ΔН0, = ∑ (ni⋅ΔН0,c)нач - ∑( ni⋅ΔН0с)кон |
| 3 следствие | ΔНразл =-ΔНобр |
| 4 следствие | Если две реакции имеют одинаковое начальное состояние и разные конечные, то разность их тепловых эффектов равна разности перехода из одного конечного состояния в другое  ΔН2-ΔН1 = ΔН12 |
| Закон  Кирхгоффа |  |
| II начало термодинамики | |
| *Общая форма:* | dS>δQ/T, dS = δQобр/T , TdS= δQ +δQ’; δQ' >*0* |
| Т, v = const | δW’ = -dF,F =U-TS |
| T,p = const | δW’ = -dG,G =H-TS |
| Изменение энтропии различных процессов | |
| Фазовые переходы | *ΔSфп = nΔHфп/ Tфп* |
| Нагревание вещества |  |
| Химическая реакция | *ΔS0298=* |
| Дифференциальные термодинамические функции | |
| Основные  соотношения | dU=TdS-PdV  dH=TdS+VdP  dF=-PdV-SdT  dG=VdP –SdT |
| Уравнение Гиббса-Гельмгольца | *dG = (G/Т) рdT + (G/р)ТdP*  *ΔF = ΔU + Т(ΔF/Т) v,*  *ΔG = ΔH + Т(ΔG/Т)р* |

Продолжение таблицы

|  |  |
| --- | --- |
| Условия | Соотношения |
| Общие условия равновесия | |
| Изолированная система | dS=0, энтропия S - максимальна |
| Закрытая система  Т, V = const | .dF = 0., энергия Гельмгольца F - минимальна |
| Открытая система  Т, P = const | dG= 0., энергия Гиббса G - минимальна |
| Соотношения для производных F и G | (G/Т)р= - S, (ΔG/Т)р= - ΔS,  (G/р)Т = v, (ΔG/р)Т = Δv.  (F/Т) v = - S, (ΔF/Т) v = - ΔS,  (F/ v) T = - р, (ΔF/ v) T = - Δр |
| Определение химического потенциала | μi =(∂U/∂ni)v,T,n = (∂H/∂ni)p,t,n = (∂G/∂ni)p,t,n =(∂F/∂ni)v,t,n |
| Условия химического равновесия | |
| Т, v = const  Т, р = const | μ′idn′i, + μ″id″i. = 0 ; |
| Следствия из второго начала термодинамики | |
| Уравнение для химического потенциала | |
| идеальный газ  идеальный раствор  реальный газ | = |
| неидеальные растворы |  |
| Дифференциальные термодинамические функции для смесей | |
| Т, v = const  Т, р = const | dU = TdS - pdv + Σμidni; dF = - Sd T – pdv + Σμidni.  dH = TdS + vdp + Σμidni; dG = - SdT + vdp + Σμidni; |
| Уравнение стандартного химического сродства | |
| Стандартные системы |  |
| Уравнение изотермы химической реакции в смеси идеальных газов  ν1А1 + ν2А2 = ν’1А’1 + ν’2А’2 | |
| Т, р = const  T,v = const |  |

Продолжение таблицы

|  |  |
| --- | --- |
| Условия | Соотношения |
| Уравнение изотермы химической реакции в смеси неидеальных газов  ν1А1 + ν2А2 = ν’1А’1 + ν’2А’2 | |
| Т, р = const |  |
| Уравнения изобары и изохоры химической реакции | |
| P= const  V-const |  |

Приложение Д

**Соотношения для расчета термодинамических функций в зависимости от давления**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Функция | Агрегатное состояние и условия | | | | |
| Жидкость | Твердое тело | Идеальный газ | | Реальный газ |
| При стандартном давлении | | | При давлении Р | |
| Теплоемкость |  |  | Соp | СР = Соp |  |
| Энтальпия | ΔHб,ж =Hoоб2 - ΔHoоб1 | ΔHб,т =Hoоб2 - ΔHoоб1 | ΔHoоб |  |  |
| Энтропия |  |  | So |  |  |
| Свободная энергия Гиббса | ΔGoж = ΔGoтв = ΔGoб  (фазовое равновесие) | | ΔGo |  |  |

б – базовое значение

Приложение Е(справочное)

**Термодинамические свойства углеводородов в газообразном состоянии**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Углеводо-  роды | | Т,К | | | | СP⋅ | | | | Sо | | ΔHf0 | | | ΔGf0 | | lgKP |
| Дж/(моль К) | | | | | | кДж/моль | | | | |
| 1 | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | 5 | | | 6 | | 7 |
| АЛКАНЫ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CH4 | | | | | 298 | | | | 35,73 | | 186,27 | -74,85 | -50,84 | | | 8,903 | |
| метан | | | | | 500 | | | | 46,53 | | 207,15 | -80,75 | -32,84 | | | 3,432 | |
|  | | | | | 600 | | | | 52,51 | | 216,15 | -83,26 | -23,05 | | | 2,005 | |
|  | | | | | 700 | | | | 58,20 | | 224,68 | -85,35 | -12,80 | | | 0,957 | |
|  | | | | | 800 | | | | 63,51 | | 232,80 | -87,11 | -2,76 | | | 0,1554 | |
|  | | | | | 900 | | | | 68,37 | | 240,58 | -88,49 | -8,33 | | | −0,484 | |
|  | | | | | 1000 | | | | 72,80 | | 248,03 | -89,54 | -19,58 | | | −1,001 | |
| С2Н6 | | | | | 298 | | | | 52,63 | | 229,49 | -84,68 | -32,93 | | | 5,765 | |
| этан | | | | | 500 | | | | 78,07 | | 262,80 | -93,89 | 4,85 | | | − 0,508 | |
|  | | | 600 | | | | | 89,33 | | | 278,07 | -97,45 | 24,94 | | | − 2,171 | |
|  | | | 700 | | | | | 99,24 | | | 292,59 | -100,37 | 45,61 | | | − 3,402 | |
|  | | | 800 | | | | | 108,07 | | | 306,44 | -102,68 | 66,57 | | | − 4,347 | |
|  | | | 900 | | | | | 115,85 | | | 319,62 | -104,47 | 87,86 | | | −5,100 | |
|  | | | 1000 | | | | | 122,72 | | | 332,17 | -105,77 | 109,33 | | | − 5,711 | |
| С3Н8 | | | 298 | | | | 73,51 | | | 269,91 | -103,85 | -23,47 | | | 4,115 | |
| пропан | | | 500 | | | | 113,05 | | | 317,57 | -115,56 | 34,43 | | | − 3,596 | |
|  | | | 600 | | | | 129,20 | | | 339,66 | -119,91 | 64,85 | | | −5,644 | |
|  | | | 700 | | | | 143,09 | | | 360,66 | -123,34 | 95,94 | | | − 7,157 | |
|  | | | 800 | | | | 155,14 | | | 380,53 | -125,98 | 127,40 | | | − 8,318 | |
|  | | | 900 | | | | 165,73 | | | 399,45 | -127,95 | 159,20 | | | − 9,240 | |
|  | | | 1000 | | | | 175,02 | | | 379,74 | -129,24 | 191,25 | | | − 9,988 | |
| С4Н10 | | | 298 | | | | 97,45 | | | 310,12 | -126,15 | -17,15 | | | 3,004 | |
| бутан | | | 500 | | | | 147,86 | | | 372,79 | -140,21 | 60,88 | | | − 6,358 | |
|  | 600 | | | | | 168,62 | | | | 401,62 | -145,31 | | 101,55 | | − 8,841 | |
|  | 700 | | | | | 186,40 | | | | 428,99 | -149,29 | | 143,05 | | −10,674 | |
|  | 800 | | | | | 201,79 | | | | 454,88 | -152,34 | | 184,97 | | −12,078 | |
|  | 900 | | | | | 215,22 | | | | 479,44 | -154,52 | | 227,32 | | −13,193 | |
|  | 1000 | | | | | 226,86 | | | | 502,75 | -155,85 | | 269,87 | | −14,095 | |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | | Т,К⋅ | | СP⋅ | | Sо | | | ΔHf0 | | | ΔGf0 | | lgKP | | |
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | | 5 | | | 6 | | 7 | | |
| С5Н12 | | 298 | | 120,21 | | | 348,95 | | | -146,44 | | -8,37 | | | 1,468 | |
| пентан | | 500 | | 182,34 | | | 426,27 | | | -162,92 | | 90,04 | | | − 9,406 | |
|  | | 600 | | 207,69 | | | 461,79 | | | -168,87 | | 141,21 | | | −12,291 | |
|  | | 700 | | 229,41 | | | 495,47 | | | -173,47 | | 193,26 | | | −14,422 | |
|  | | 800 | | 248,11 | | | 527,35 | | | -176,90 | | 245,85 | | | −16,053 | |
|  | | 900 | | 264,35 | | | 557,56 | | | -179,28 | | 298,90 | | | −17,347 | |
|  | | 1000 | | 278,45 | | | 586,14 | | | -180,75 | | 352,17 | | | −18,394 | |
| С6Н14 | | 298 | | 143,09 | | | 388,40 | | | -167,19 | | 76,48 | | | −11,936 | |
| гексан | | 500 | | 216,86 | | | 480,41 | | | -186,10 | | 80,54 | | | − 8,412 | |
|  | | 600 | | 246,81 | | | 522,67 | | | -192,88 | | 87,53 | | | − 7,619 | |
|  | | 700 | | 272,38 | | | 562,66 | | | -198,07 | | 94,89 | | | − 7,079 | |
|  | | 800 | | 294,39 | | | 600,49 | | | -201,92 | | 102,47 | | | − 6,690 | |
|  | | 900 | | 313,51 | | | 636,30 | | | -204,56 | | 110,25 | | | − 6,399 | |
|  | | 1000 | | 330,08 | | | 670,23 | | | -206,06 | | 118,20 | | | − 6,173 | |
| С7Н16 | | 298 | | 165,98 | | | 427,90 | | | -187,78 | | 62,72 | | | −10,989 | |
| гептан | | 500 | | 251,33 | | | 534,59 | | | -209,12 | | 93,93 | | | − 9,814 | |
|  | | 600 | | 285,89 | | | 583,54 | | | -216,73 | | 110,71 | | | − 9,638 | |
|  | | 700 | | 315,39 | | | 629,90 | | | -222,51 | | 128,03 | | | − 9,553 | |
|  | | 800 | | 340,70 | | | 673,67 | | | -226,77 | | 145,69 | | | − 9,511 | |
|  | | 900 | | 362,67 | | | 715,13 | | | -229,62 | | 163,59 | | | − 9,495 | |
|  | | 1000 | | 381,58 | | | 754,33 | | | -231,21 | | 181,71 | | | − 9,491 | |
| С8Н18 | | 298 | | 188,87 | | | 466,73 | | | -208,45 | | 16,40 | | | -2,872 | |
| октан | | 500 | | 285,85 | | | 588,10 | | | -232,21 | | 175,81 | | | -18,364 | |
|  | | 600 | | 324,97 | | | 643,75 | | | -240,62 | | 258,19 | | | -22,475 | |
|  | | 700 | | 358,40 | | | 696,43 | | | -247,02 | | 341,87 | | | -25,511 | |
|  | | 800 | | 387,02 | | | 746,17 | | | -251,71 | | 426,27 | | | -27,832 | |
|  | | 900 | | 411,83 | | | 793,24 | | | -254,81 | | 511,28 | | | -29,672 | |
|  | | 1000 | | 433,46 | | | 837,76 | | | -256,44 | | 554,71 | | | -31,160 | |
| АЛКЕНЫ | | | | | | | | | | | | | | | | |
| С2Н4 | | 298 | | 43,56 | | 219,45 | | | 52,30 | | | 76,48 | | −11,936 | | |
| этилен | | 500 | | 63,43 | | 246,81 | | | 46,61 | | | 80,54 | | − 8,412 | | |
|  | | 600 | | 71,55 | | 259,12 | | | 44,35 | | | 87,53 | | − 7,619 | | |
|  | | 700 | | 78,49 | | 270,70 | | | 42,47 | | | 94,89 | | − 7,079 | | |
|  | | 800 | | 84,52 | | 281,58 | | | 40,88 | | | 102,47 | | − 6,690 | | |
|  | | 900 | | 89,79 | | 291,83 | | | 39,54 | | | 110,25 | | − 6,399 | | |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Т,К⋅ | СP⋅ | Sо | ΔHf0 | ΔGf0 | lgKP |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|  | 1000 | 94,43 | 301,54 | 38,53 | 118,20 | − 6,173 |
| С3Н6 | 298 | 63,89 | 266,94 | 20,42 | 62,72 | −10,989 |
| пропен | 500 | 94,64 | 307,44 | 11,72 | 93,93 | − 9,814 |
|  | 600 | 107,53 | 325,85 | 8,28 | 110,71 | − 9,638 |
|  | 700 | 118,70 | 343,30 | 5,48 | 128,03 | − 9,553 |
|  | 800 | 128,37 | 359,78 | 3,22 | 145,69 | − 9,511 |
|  | 900 | 136,82 | 375,43 | 1,46 | 163,59 | − 9,495 |
|  | 1000 | 144,18 | 390,20 | 0,17 | 181,71 | − 9,491 |
| С4Н8 | 298 | 85,65 | 305,60 | -0,21 | 71,30 | −12,489 |
| бутен-1 | 500 | 129,41 | 360,66 | -11,30 | 122,97 | −12,847 |
|  | 600 | 147,03 | 385,85 | -15,52 | 150,25 | −13,078 |
|  | 700 | 161,96 | 409,66 | -18,87 | 178,15 | −13,293 |
|  | 800 | 174,89 | 432,17 | -21,51 | 206,44 | −13,479 |
|  | 900 | 186,15 | 453,42 | -23,51 | 235,10 | −13,644 |
|  | 1000 | 195,89 | 473,55 | -24,85 | 263,93 | −13,786 |
| С5Н10 | 298 | 109,58 | 345,81 | -20,92 | 79,12 | −13,861 |
| пентен-1 | 500 | 164,14 | 415,85 | -34,43 | 150,92 | −15,766 |
|  | 600 | 186,44 | 447,90 | -39,41 | 188,45 | −16,406 |
|  | 700 | 205,27 | 477,98 | -43,35 | 226,77 | −16,922 |
|  | 800 | 221,54 | 506,47 | -46,36 | 265,56 | −17,338 |
|  | 900 | 235,64 | 533,42 | -48,58 | 304,72 | −17,684 |
|  | 1000 | 247,73 | 558,90 | -49,96 | 344,09 | −17,972 |
| АЛКИНЫ | | | | | | |
| С2Н2 | 298 | 43,93 | 200,83 | 226,73 | 209,20 | -36.646 |
| ацетилен | 500 | 54,27 | 226,31 | 226,10 | 197,44 | −20,627 |
| (этин) | 600 | 57,45 | 236,48 | 225,60 | 191,75 | −16,693 |
|  | 700 | 60,12 | 245,56 | 225,02 | 186,19 | −13,892 |
|  | 800 | 62,47 | 253,76 | 224,35 | 180,67 | −11,795 |
|  | 900 | 64,64 | 261,21 | 223,63 | 175,23 | −10,170 |
|  | 1000 | 66,61 | 268,15 | 222,97 | 194,43 | − 8,875 |
| С3Н4 | 298 | 60,67 | 248,11 | 185,43 | 194,43 | −34,060 |
| метил- | 500 | 82,59 | 284,93 | 181,08 | 201,75 | −21,077 |
| ацетилен | 600 | 91,21 | 300,79 | 179,20 | 206,06 | − 17,939 |
|  | 700 | 98,66 | 315,43 | 177,49 | 210,71 | −15,722 |
| (пропин) | 800 | 105,19 | 329,03 | 176,02 | 215,52 | −14,072 |
|  | 900 | 110,92 | 341,75 | 174,77 | 220,58 | −12,800 |
|  | 1000 | 115,94 | 353,72 | 173,76 | 225,73 | −11,789 |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Т,К⋅ | СP⋅ | Sо | ΔHf0 | ΔGf0 | lgKP |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| С4Н6 | 298 | 81,42 | 290,83 | 202,09 | 165,18 | −35,400 |
| Этилаце | 500 | 115,60 | 341,41 | 229,16 | 158,07 | −23,937 |
| тилен | 600 | 128,99 | 363,72 | 243,63 | 155,18 | −21,208 |
| (бутин-1) | 700 | 140,46 | 384,47 | 152,80 | 258,57 | −19,294 |
|  | 800 | 150,41 | 403,92 | 150,79 | 273,80 | −17,876 |
|  | 900 | 159,08 | 422,12 | 149,20 | 289,28 | −16,789 |
|  | 1000 | 166,69 | 439,28 | 148,03 | 304,93 | −15,928 |
| С5Н8 | 298 | 106,69 | 329,78 | 144,35 | 210,25 | −36,833 |
| пентин-1 | 500 | 151,04 | 395,85 | 135,10 | 257,61 | −26,911 |
|  | 600 | 169,03 | 425,01 | 131,50 | 282,46 | −24,588 |
|  | 700 | 184,10 | 452,25 | 128,57 | 307,86 | −22,972 |
|  | 800 | 197,07 | 477,69 | 126,19 | 333,63 | −21,782 |
|  | 900 | 208,36 | 501,54 | 124,39 | 359,66 | −20,874 |
|  | 1000 | 218,40 | 524,05 | 123,14 | 385,93 | −20,157 |
| ЦИКЛОАЛКАНЫ | | | | | | |
| С6Н12 | 298 | 106,27 | 298,24 | -123,14 | 31,76 | − 5,560 |
| цикло | 500 | 190,25 | 373,51 | -142,59 | 142,55 | − 14,893 |
| гексан | 600 | 225,22 | 411,37 | -148,82 | 200,20 | − 17,428 |
|  | 700 | 254,68 | 448,36 | -153,05 | 258,74 | − 19,308 |
|  | 800 | 279,32 | 484,05 | -155,60 | 317,73 | − 20,745 |
|  | 900 | 299,91 | 518,15 | -156,69 | 377,02 | − 21,880 |
|  | 1000 | 317,15 | 550,66 | -156,48 | 436,35 | −22,791 |
| С7Н14 | 298 | 135,02 | 343,34 | -154,77 | 27,28 | − 4,781 |
| метил- | 500 | 231,00 | 436,64 | -175,60 | 156,90 | − 16,391 |
| цикло | 600 | 269,70 | 482,25 | -181,84 | 223,97 | − 19,498 |
| гексан | 700 | 302,21 | 526,35 | -186,15 | 292,00 | − 21,789 |
|  | 800 | 329,45 | 568,52 | -188,70 | 360,45 | − 26,012 |
|  | 900 | 352,29 | 608,69 | -189,66 | 429,19 | − 24,909 |
|  | 1000 | 371,50 | 646,80 | -189,24 | 498,02 | − 26,012 |
| С8Н16 | 298 | 158,82 | 382,58 | -171,75 | 39,25 | − 6,874 |
| этил- | 500 | 266,94 | 491,20 | -194,51 | 189,12 | − 19,759 |
| цикло | 600 | 310,03 | 543,75 | -201,71 | 266,52 | − 23,201 |
| гексан | 700 | 346,44 | 594,38 | -206,48 | 345,01 | − 25,743 |
|  | 800 | 376,98 | 642,66 | -209,28 | 423,92 | − 27,679 |
|  | 900 | 402,50 | 688,60 | -210,41 | 503,21 | − 29,204 |
|  | 1000 | 423,84 | 732,16 | -209,99 | 582,54 | − 30,428 |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Т,К⋅ | | СP⋅ | | Sо | | ΔHf0 | | ΔGf0 | | lgKP | |
| 1 | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | | 6 | | 7 | |
| н-С9Н18 | 298 | | 184,22 | | 419,53 | | -193,30 | | 47,32 | | − 8,288 | |
| пропил- | 500 | | 303,76 | | 544,13 | | -218,03 | | 217,82 | | − 22,756 | |
| цикло | 600 | | 350,62 | | 603,71 | | -225,85 | | 305,72 | | − 26,616 | |
| гексан | 700 | | 390,37 | | 660,82 | | -231,08 | | 394,84 | | − 29,461 | |
|  | 800 | | 423,42 | | 715,17 | | -234,26 | | 484,42 | | − 31,628 | |
|  | 900 | | 451,04 | | 766,68 | | -235,60 | | 574,38 | | − 33,335 | |
|  | 1000 | | 474,47 | | 815,42 | | -235,35 | | 664,46 | | − 34,706 | |
| БЕНЗОЛ И АЛКИЛБЕНЗОЛЫ | | | | | | | | | | | | |
| С6Н6 | | 298 | | 81,67 | | 269,20 | | 82,93 | | 129,66 | | − 22,714 |
| бензол | | 500 | | 137,24 | | 325,31 | | 73,39 | | 164,18 | | − 17,152 |
|  | | 600 | | 157,90 | | 352,21 | | 69,91 | | 181,84 | | − 15,901 |
|  | | 700 | | 174,68 | | 377,86 | | 67,11 | | 201,71 | | − 15,051 |
|  | | 800 | | 188,53 | | 402,12 | | 64,89 | | 221,08 | | − 14,434 |
|  | | 900 | | 200,12 | | 425,01 | | 63,18 | | 240,71 | | − 13,970 |
|  | | 1000 | | 209,87 | | 446,60 | | 62,01 | | 260,54 | | − 13,602 |
| С6Н5−СН3 | | 298 | | 103,64 | | 320,66 | | 50,00 | | 122,01 | | − 21,376 |
| толуол | | 500 | | 171,46 | | 391,08 | | 37,87 | | 174,47 | | − 18,225 |
|  | | 600 | | 197,48 | | 424,72 | | 33,56 | | 202,17 | | − 17,599 |
|  | | 700 | | 218,95 | | 456,81 | | 30,29 | | 230,58 | | − 17,205 |
|  | | 800 | | 236,86 | | 487,23 | | 27,82 | | 259,32 | | − 16,931 |
|  | | 900 | | 252,00 | | 516,01 | | 26,11 | | 288,40 | | − 16,736 |
|  | | 1000 | | 264,93 | | 543,29 | | 25,15 | | 317,61 | | − 16,589 |
| С6Н5−С2Н5 | | 298 | | 128,41 | | 360,45 | | 29,79 | | 130,58 | | − 22,875 |
| этилбензол | | 500 | | 206,48 | | 446,27 | | 15,52 | | 203,13 | | − 21,222 |
|  | | 600 | | 236,14 | | 486,60 | | 10,38 | | 241,12 | | − 20,992 |
|  | | 700 | | 260,58 | | 524,88 | | 6,40 | | 279,95 | | − 20,890 |
|  | | 800 | | 280,96 | | 561,07 | | 3,35 | | 319,20 | | − 20,842 |
|  | | 900 | | 298,19 | | 595,17 | | 1,13 | | 358,86 | | − 20,827 |
|  | | 1000 | | 312,84 | | 627,35 | | -0,21 | | 398,74 | | − 20,826 |
| нС6Н5−С3Н7 | | 298 | | 152,34 | | 400,66 | | 137,24 | | 7,82 | | − 24,045 |
| пропил | | 500 | | 241,21 | | 501,45 | | -8,79 | | 229,91 | | − 24,018 |
| бензол | | 600 | | 275,56 | | 548,56 | | -14,69 | | 278,19 | | − 24,218 |
|  | | 700 | | 303,88 | | 593,21 | | -19,25 | | 327,44 | | − 24,432 |
|  | | 800 | | 327,61 | | 635,38 | | -22,68 | | 377,15 | | − 24,624 |
|  | | 900 | | 347,69 | | 675,17 | | 427,31 | | -25,10 | | − 24,799 |
|  | | 1000 | | 364,68 | | 712,70 | | 477,69 | | -26,48 | | − 24,951 |

Приложение Ж.(справочное)

**Термодинамические свойства водорода, воды и оксидов углерода**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединение | Т | СP | S | ΔHf0 |
| К | Дж/(моль⋅К) | Дж/(моль⋅К) | кДж/моль |
| H2  водород | 298  500  600  700  800  900  1000 | 28,84  29,26  29,32  29,43  29,61  29,87  30,20 | 130,59  145,64  150,98  155,51  159,44  162,95  166,12 | 0,00  0,00  0,00  0,00  0,00  0,00  0,00 |
| H2O  вода | 298  500  600  700  800  900  1000 | 33,60  35,23  36,32  37,45  38,70  39,96  41,21 | 188,74  206,48  212,97  218,66  223,76  228,36  232,67 | -241,84  -243,84  -244,76  -245,64  -246,48  -247,19  -247,86 |
| СО | 298  500  600  700  800  900  1000 | 29,16  29,79  30,46  31,17  31,88  32,59  33,18 | 197,90  213,09  218,57  223,34  227,57  231,33  234,81 | -110,54  -110,04  -110,16  -110,50  -110,96  -111,46  -112,01 |
| СО2 | 298  500  600  700  800  900  1000 | 37,11  44,60  47,32  49,54  51,42  52,97  54,27 | 213,68  234,81  243,17  250,62  257,36  263,51  269,16 | -393,51  -393,67  -393,80  -394,01  -394,22  -394,43  -394,63 |

Приложение З (справочное)

**Уравнения для расчета константы равновесия и равновесной степени превращения** \*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Реакция | Константаравновесия *КN* | Равновеснаястепень превращения *х* | Константаравновесия *КР* |
| *А1→А'1+А*'2,  *Σvi=1*  *(*крекинг, дегидрирование, циклизаця парафинов в нафтены и др) |  |  |  |
| *A1→A'1,*  *Σvi=0*  (изомеризация ) |  |  |  |
| *A1→A'1+3A'2,*  *Σvi=3*  (дегидрирование шестичленных нафтенов) |  | Определяется численнымпоиском |  |
| *A1+A2→A'1+A'2,*  *Σvi=0*  (гидрокрекинг парафинов и др.) |  |  |  |
| *A1+A2→A'1,*  *Σvi=-1*  (гидрокрекинг, нафтенов,  алкилирование) |  |  |  |

* В исходной смеси нет продуктов реакции *δ1=δ2=δ3,* отношение молей реагентов стехиометрическое (*δ2= v2/v1*).

Приложение И (справочное)

**Тепловые эффекты процессов деструктивной переработки нефти и газа**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Процессы | Тепловой эффект, кДж/кг сырья |  |
|  |
| ***Термические*** |  |  |
| Термический крекинг  :газойля | от +1257 до +1466 (на 1 кг бензина) |  |
| мазута | от +1257 до +1676 (на 1 кг бензина) |  |
| гудрона (легкий) | от +125 до +230 |  |
| Пиролиз: этана | +4470 |  |
| пропана | от +1257 до 1466 |  |
| н-бутана | +1257 |  |
| бензина | от +1466 до +2095 |  |
| Коксование гудрона:  замедленное | от +84 до +170 |  |
| контактное | + 209 |  |
| Термическое деалкилирование толуола | -544 |  |
| ***Каталитические*** |  |  |
| Каталитический крекинг газойля | от +209 до +272 (на 1 кг бензина)  от +293 до +628 (на 1 кг бензина) |  |
| Каталитический риформинг бензина: |  |  |
| парафинового | от +209 до +293 |  |
| нафтенового | от +419 до +586 |  |
| Каталитическаяизомеризация  парафиновых углеводородов | от -71 до -113 |  |
| Гидрокрекинг парафинового сырья | от -293 до 419 |  |
| ***Переработка углеводородных газов*** |  |  |
| Каталитическая полимеризация: |  |  |
| пропилена | -1550 |  |
| бутилена | -725 |  |
| Каталитическое алкилирование изобутана бутиленам | от -733 до 963 (на 1 кг бензина) |  |

Приложение К (справочное)

**Теплоты различных превращений индивидуальных углеводородов**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Реакция | Теплота реакции ∆Н⁰ (кДж/моль) при температурах. К | | |
|
| 700 | 800 | 900 |
| Крекинг нормальных парафинов | | | |
| (до н-парафина и этилена): | | | |
| н-С₆Н₁₄→ С₂Н₄ + н-С4Н10 | 91,1 | 90,3 | 89,5 |
| н-С8Н₁₈→ С₂Н₄ + н-С₆Н₁₄ | 91,1 | 90,7 | 89,9 |
| н-С₁₀Н₂₂→ С₂Н₄ + н-С₈Н₁₈ | 91,1 | 90,3 | 89,9 |
| н-С₁₂Н₂₆→ С₂Н₄ + н-С₁₀Н₂₂ | 91,1 | 90,3 | 89,9 |
| (до н-парафина и н-олефинов С₃-С₅): | | | |
| н-С₁₂Н₂₆→ С₃Н₆ + н-С₉Н₂₀ | 78,6 | 77,7 | 76,5 |
| н-С₁₂Н₂₆→ н-С₄Н₈ + н-С₈Н₁₈ | 79,0 | 77,7 | 76,.9 |
| н-С₁₂Н₂₆→ н-С₅Н₁₀ + н-С₇Н₁₀ | 79,0 | 77,7 | 76,.9 |
| Изомеризация нормальных парафинов: | | | |
| н-С₆Н₁₄→ изо-С₆Н₁₄ | -6,3 | -5,9 | -5,9 |
| н-С₈Н₁₈→ изо-С₈Н₁₈ | -4,2 | -4,2 | -4,2 |
| Изомеризация шестичленных нафтенов (до пятичленных нафтенов): | | | |
| С₆Н₁₂→ н-С₅Н₉― СН₃ | 15,5 | 14,2 | 13,4 |
| С₆Н₁₁СН₃→ С₅Н₈(СН₃)₂ | 16,7 | 15,5 | 14,2 |
| Дегидроциклизация парафинов (с образованием нафтенов): | | | |
| н-С₆Н₁₄→ С₆Н₁₂  -Н₂ | 45,1 | 46,4 | 47,7 |
| н-С8Н₁₈→ С₆Н₁₁ ― С₂Н₅  -Н₂ | 40,5 | 42,6 | 44,3 |
| н-С₁₀Н₂₂→ С₆Н₁₁ ― н-С₄Н₁₀  -Н₂ | 41,4 | 43,1 | 44,7 |
| н-С₁₂Н₂₆→ С₆Н₁₁ ― н-С₆Н₁₃  -Н₂ | 41,4 | 43,1 | 45,1 |
| Дегидрирование шестичленных нафтенов (до ароматических углеводородов): | | | |
| С₆Н₁₂→ С₆Н₆  -3Н₂ | 219,9 | 220,9 | 219,9 |
| С₆Н₁₁― С₂Н₅ → С₆Н₅ ― С₂Н₅  -3Н₂ | 212,8 | 212,8 | 211,5 |
| С₆Н₁₁― С₄Н₉ → С₆Н₅ ― С₄Н₉  -3Н₂ | 209,8 | 209,8 | 209,0 |
| Гидрокрекинг парафинов (с образованием метана н-парафина): | | | |
| +Н₂  н-С₄Н₁₄→ СН₄ + н-С₅Н₁₂ | -60,6 | -61,9 | -63,5 |
| +Н₂  н-С₈Н₁₈→ СН₄ + н-С₇Н₁₆ | -60,6 | -61,9 | -63,5 |
| +Н₂  н-С₁₀Н₂₂→ СН₄ + н-С₉Н₂₀ | -60,6 | -61,9 | -63,5 |

Приложение Л (справочное)

**Уравнения кинетики топохимических реакций и области их применения**

|  |  |
| --- | --- |
| Уравнение\* | Области применения уравнения |
| http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/08_elektrodnye_protsessy_khimicheskaya_kinetika_i_diffuziya_kolloidnaya_khimiya/images/Razdel_2/2_1_2.files/Image10305.gif | Описание кинетики реакций разложения перманганатов, карбонатов, оксалатов, гидроксидов |
| http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/08_elektrodnye_protsessy_khimicheskaya_kinetika_i_diffuziya_kolloidnaya_khimiya/images/Razdel_2/2_1_2.files/Image10306.gif | Описание кинетики реакций термического разложения и взаимодействия твердого тела с газом.Описание кинетики процессов кристаллизации |
| http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/08_elektrodnye_protsessy_khimicheskaya_kinetika_i_diffuziya_kolloidnaya_khimiya/images/Razdel_2/2_1_2.files/Image10307.gif | Уравнение Яндера. Описание кинетики реакции твердофазного синтеза равновеликих сферических зерен при параболическом законе роста слоя продукта |
| http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/08_elektrodnye_protsessy_khimicheskaya_kinetika_i_diffuziya_kolloidnaya_khimiya/images/Razdel_2/2_1_2.files/Image10308.gif | Уравнение Гистлинга — Браунштейна |
| http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/08_elektrodnye_protsessy_khimicheskaya_kinetika_i_diffuziya_kolloidnaya_khimiya/images/Razdel_2/2_1_2.files/Image10309.gif | Уравнение Картера — Валенси.Описание кинетики реакций взаимодействия в порошках между твердыми и между твердыми и жидкими веществами |
| http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/08_elektrodnye_protsessy_khimicheskaya_kinetika_i_diffuziya_kolloidnaya_khimiya/images/Razdel_2/2_1_2.files/Image10310.gif | Уравнение Журавлева |
| http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/08_elektrodnye_protsessy_khimicheskaya_kinetika_i_diffuziya_kolloidnaya_khimiya/images/Razdel_2/2_1_2.files/Image10311.gif | Уравнение Кригера — Циглера |
| http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/08_elektrodnye_protsessy_khimicheskaya_kinetika_i_diffuziya_kolloidnaya_khimiya/images/Razdel_2/2_1_2.files/Image10312.gif | Уравнение анти-Валенси — Картера |
| http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/08_elektrodnye_protsessy_khimicheskaya_kinetika_i_diffuziya_kolloidnaya_khimiya/images/Razdel_2/2_1_2.files/Image10313.gif | Уравнение анти-Гистлинга — Браунштейна |
| http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/08_elektrodnye_protsessy_khimicheskaya_kinetika_i_diffuziya_kolloidnaya_khimiya/images/Razdel_2/2_1_2.files/Image10314.gif | Универсальное уравнение Акулова |
| \**z* — отношение объемов продукта реакции и реагента;  *m* — фактор гетерогенности: *m* = 1 для гомогенной реакции и *m*< 1 для гетерогенной. | |

Приложение М (справочное)

**Формы кинетических уравнений технических контактных химических процессов.**

|  |  |
| --- | --- |
| Процесс | Кинетическое уравнение |
| Крекинг газойлей |  |
| Термоконтактный крекинг, гидрокрекинга |  |
| Дегидрирование нефтенов, циклизация иизомеризация парафинов при платформинге |  |
| Дегидрирование бутана (прямая реакция) |  |
| Дегидрирование бутилена (прямая реакция) |  |
| Пиролиз этана | K=1014exp(52000/RT) |

Приложение Н (справочное)

**Величина Мnдля вычисления стандартного изменения энергии Гиббса по методу Теркина и Шварцмана**

*ΔG°T*= *ΔН°298 — Т* ΔSо298 — *Т* (ΔаМо + *ΔbML*+ Δс.М2+ Δс' *М-2 )*

где ΔН°298 - стандартный тепловой эффект; ΔSо298= Σ(viS298)npод-Σ(viS298)иcx

Δа (соответственно *Δb,* Δс, Δс') = Σ(via)npод - Σ(via)иcxВеличины а.b, c’ –коэффициенты уравнения для расчета теплоемкости органических веществ Cp(Т) =а + bТ +cТ2.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Т, К | М0 | М110-3 | М210-4 | М-210-5 |
| 300 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| 400 | 0,0392 | 0,0130 | 0,0043 | 0.0364 |
| 500 | 0,1133 | 0,0407 | 0,0140 | 0,0916 |
| 600 | 0,1962 | 0,0759 | 0,0303 | 0,1423 |
| 700 | 0,2794 | 0,1153 | 0,0498 | 0,1253 |
| 800 | 0,3597 | 0.1574 | 0,0733 | 0.2213 |
| 909 | 0,4361 | 0,2012 | 0,1004 | 0,2521 |
| 1000 | 0,5088 | 0,2103 | 0,1310 | 0.2783 |
| 1100 | 0.57С5 | 0.29J2 | 0.1052 | 0,2983 |
| 1200 | 0.6410 | 0,3389 | 0,2029 | 0,3176 |
| 1300 | 0,7019 | 0,3560 | 0,2440 | 0.3340 |
| 1100 | 0,7595 | 0,4336 | 0,2386 | 0,34835 |
| 1500 | 0,8111 | 0,4814 | 0,3362 | 0,3610 |
| 1000 | 0,8665 | 0,5296 | 0,3377 | 0,3723 |
| 1700 | 0,9102 | 0.5780 | 0,4424 | 0,5624 |
| 1300 | 0,9635 | 0.6265 | 0,5005 | 0,3915 |
| 1900 | 1,009 | 0,6752 | 0,5619 | 0.3S98 |
| 2000 | 1,0525 | 0,7240 | 0,6265 | 0,4072 |
| 2100 | 1,094 | 0,7730 | 0,0348 | 0,4140 |
| 2200 | 1,134 | 0,8220 | 0,7662 | 0,4203 |
| 2300 | 1,173 | 0,8711 | 0,8411 | 0,4260 |
| 2400 | 1,210 | 0;9203 | 0,9192 | 0,4314 |
| 2500 | 1,246 | 0,9696 | 1,0008 | 0,4353 |
| 2600 | 1,280 | 1,0189 | 1,0856 | 0,4408 |
| 2700 | 1,314 | 1,0683 | 1,1738 | 0,44505 |
| 2800 | 1,346 | 1,1177 | 1,2654 | 0,4490 |
| 2900 | 1,3775 | 1,1672 | 1,3603 | 0,4527 |
| 3000 | 1,408 | 1,2166 | 1,4585 | 0,4562 |

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ**

**ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ТОПЛИВА**

Методические указания

Составитель: Шабалина Светлана Григорьевна

Редактор

Компьютерная верстка С.Г.Шабалина