Министерство образования и науки Пермского края
ГБПОУ «Уральский химико-технологический колледж»

ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЙ МОДУЛЬ «ВЕДЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА С АВТОМАТИЧЕСКИМ РЕГУЛИРОВАНИЕМ ПАРАМЕТРОВ И РЕЖИМОВ»

Методические указания для обучающихся заочно в системе среднего профессионального образования по специальности 18.02.06 Химическая технология органических веществ

Губаха, 2018 год

Рассмотрено и одобрено
на заседании ПЦК
№ __ от _____ 20___ г.
Председатель ПЦК
Специальностей 18.02.06; 15.02.07.
_____ С.В.Ваганова

УТВЕРЖДАЮ
Зам. директора по УР
_____И.В.Шлегель
«____»_____20____г.

Методические указания для обучающихся заочно в системе среднего профессионального образования по специальности 18.02.06 Химическая технология органических веществ профессиональный модуль «Ведение технологического процесса с автоматическим регулированием параметров и режимов». /Сост. С.В. Ваганова – Губаха: УХТК, 2018 – 225 с

Методические указания содержат материалы для самостоятельного освоения студентами – заочниками профессионального модуля «Ведение технологического процесса с автоматическим регулированием параметров и режимов» и контроля степени его усвоения.

Организация-разработчик: ГБПОУ «Уральский химико-технологический колледж»

Разработчик: Ваганова Светлана Васильевна, высшая квалификационная категория, Почетный работник СПО

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА	4
1.Тематический план и содержание профессионального модуля «Ведение технологического процесса с автоматическим регулированием параметров и режимов»	6
2. Методические рекомендации по выполнению и оформлению контрольных работ	20
3. Методические указания по изучению учебного материала к контрольной работе № 1 (2 курс, семестр 4)	24
3.1. Таблица выбора вариантов заданий к контрольной работе № 1	51
3.2 Задания для выполнения контрольной работы № 1	52
3.3 Методические указания по изучению учебного материала к контрольной работе № 2 (3 курс, семестр 5)	64
3.4 Таблица вариантов заданий к контрольной работе № 2	130
3.5 Задания для выполнения контрольной работы № 2	131
3.6 Методические рекомендации по выполнению заданий к контрольной работе № 3 (3 Курс, Семестр 6)	133
3.7 Задания на контрольную работу № 3	140
3.8 Варианты заданий к контрольной работе № 3	141
3.9 Методические рекомендации по выполнению заданий к контрольной работе № 4 (3 Курс, Семестр 6)	154
3.10 Варианты заданий к контрольной работе № 4	176
3.11 Методические рекомендации по выполнению заданий к контрольной работе № 5 (4 курс, семестр 7)	178
3.12 Варианты заданий к контрольной работе № 5	211
4. Перечень вопросов для подготовки к диффренцированным зачетам, экзаменам	216
5.Перечень рекомендуемых учебных изданий, интернет-ресурсов, допол-	223

нительной литературы
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 Термодинамические характеристики некоторых веществ 225
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 Сборники технологических схем химических производств в условиях ПАО «Метафракс» (часть 1, 2) 225

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Методические указания составлены на основе рабочей программы профессионального модуля «Ведение технологического процесса с автоматическим регулированием параметров и режимов» для специальности среднего профессионального образования по программе подготовки специалистов среднего звена 18.02.06. Химическая технология органических веществ в части освоения основного вида профессиональной деятельности (ВПД) и освоения соответствующих профессиональных компетенций (ПК):

ПК 2.1 Подготавливать исходное сырье и материалы.

ПК 2.2 Поддерживать заданные параметры технологического процесса с помощью контрольно-измерительных приборов и результатов аналитического контроля.

ПК 2.3 Выполнять требования промышленной и экологической безопасности и охраны труда.

ПК 2.4 Рассчитывать технико-экономические показатели технологического процесса.

ПК 2.5 Соблюдать нормативы образования газовых выбросов, сточных вод и отходов производства.

С целью овладения указанным видом профессиональной деятельности и соответствующими профессиональными компетенциями обучающийся в ходе освоения профессионального модуля должен:

иметь практический опыт:

- ✓ подготовки исходного сырья и материалов;
- ✓ безопасного ведения технологического процесса с помощью контрольно-измерительных приборов и результатов аналитического контроля;

уметь:

- ✓ применять знания теоретических основ химико-технологических процессов;
- ✓ снимать показания приборов и оценивать достоверность информации;

- ✓ регулировать и вести технологический процесс на оптимальных условиях по показаниям КИП и А;
- ✓ выявлять, анализировать и устранять причины отклонений от норм технологического режима;
- ✓ следить за своевременной откачкой сточных вод и контролировать их качество;
- ✓ осуществлять контроль работы, пуска и остановки газоочистных установок (ГОУ), выявлять и устранять нарушения в их работе;
- ✓ производить упаковку и отгрузку твердых отходов;
- ✓ рассчитывать технико-экономические показатели технологического процесса.

знать:

- ✓ теоретические основы химико-технологических процессов;
- ✓ устройство и принцип действия средств управления технологическим процессом;
- ✓ сущность технологического процесса производства и правила его регулирования;
- ✓ оптимальные условия ведения технологического процесса;
- ✓ возможные нарушения технологического режима, их причины;
- ✓ состав и свойства промышленных отходов;
- ✓ основные методы утилизации отходов;
- ✓ устройство и принцип работы оборудования для утилизации отходов;
- ✓ основные технико-экономические показатели технологического процесса.

Текущий контроль и оценка результатов освоения курса ПМ 02 «Ведение технологического процесса с автоматическим регулированием параметров и режимов» осуществляется преподавателем в процессе проведения и защиты лабораторных и практических работ, тестирования по каждому разделу, письменного или тестового опроса.

Промежуточная аттестация и оценка результатов освоения курса осуществляется преподавателем в процессе выполнения и защиты обучающимися контрольных, два дифференцированных зачета, два экзамена (5 курс, 10 семестр, 6 курс 12

семестр), квалификационный экзамен в форме защиты курсового проекта (6 курс, 12 семестр).

1.ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН И СОДЕРЖАНИЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО МОДУЛЯ «ВЕДЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА С АВТОМАТИЧЕСКИМ РЕГУЛИРОВАНИЕМ ПАРАМЕТРОВ И РЕЖИМОВ»

Код профессиональных компетенций	**Наименования разделов профессионального модуля**	**Всего часов**	**Объем времени, отведенный на освоение междисциплинарного курса (курсов)**					**Практика**	
			Обязательная аудиторная учебная нагрузка обучающегося			**Самостоятельная работа обучающегося**		**Учебная,** часов	**Производственная,** часов
			Всего, часов	**в т.ч. лабораторные работы и практические занятия,** часов	**в т.ч., курсовая работа (проект),** часов	**Всего,** часов	**в т.ч., курсовая работа (проект),** часов		
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
ПК 2.1 – 2.5	**МДК 02.01. Управление технологическими процессами производства органических веществ**	**942**	**532**	170	30	**266**	30	**144**	**-**
	Производственная практика, часов	**180**							180
Всего:		**1122**	**532**	170	30	**266**	30	**144**	**180**

Наименование разделов профессионального модуля (ПМ), междисциплинарных курсов (МДК) и тем	Содержание учебного материала, лабораторные работы и практические занятия, самостоятельная работа обучающихся, курсовая работа (проект)	
1	**2**	
МДК 02.01 Управление технологическими процессами производства органических веществ		
Тема 1.1 Физико-химические основы химических процессов.	**Содержание**	
	1	**Стехиометрия химических превращений и материальные расчеты.** Стехиометрические уравнения. Степень превращения, выход продукта, селективность. Стехиометрия в технологических расчетах. Характеристики материального баланса реакций. Особенности технологии органических веществ.
	2	**Термодинамика химических превращений.** Тепловой эффект реакции. Тепловой эффект реакции в технологических расчетах. Возможность химического превращения. Химическое равновесие. Равновесный состав реагирующей смеси.
	3	**Кинетика химических превращений.** Схема превращения. Скорость превращения и скорость реакции. Скорость тепловыделения.
	Практические работы	
	4	**Практическая работа №1***«Расчет технических (термодинамических и кинетических) показателей основных процессов».*
	5	**Практическая работа №2** *«Расчет равновесия по термодинамическим данным».*
	Самостоятельная работа	
	1	Изучение базовой литературы – учебников и подготовка тематических обзоров.
	2	Изучение дополнительной литературы - периодические издания, специализированные книги, практикумы.
	3	Конспектирование изученных источников.
	4	Подготовка и написание рефератов, докладов, очерков и других письменных работ на заданные темы.
	5	Выполнение домашних заданий разнообразного характера: 5.1. разработка и составление различных схем; 5.2. проведение расчетов; 5.6. выполнение индивидуальных творческих заданий, направленных на развитие у студентов самостоятельности и инициативы
	6	Самостоятельное решение ситуационных задач
	8	Подготовка тематических диктантов, кроссвордов, глоссариев
	9	Систематическая проработка конспектов занятий, учебной литературы (по вопросам к параграфам к главам учебных пособий, составленным преподавателям)
	10	Подготовка к практическим работам с использованием методических рекомендаций, оформление и подготовка их к защите.
Тема 1.2 Химические реакции и вещества, участвующие в	**Содержание**	
	1	**Классификация реакций.** Гомо – и гетерогенные реакции. Простые и сложные, элементарные и неэлементарные реакции. Молекулярность реакций. Классификация реакций по типу разрыва химической связи: гомолитические и гетеролитические. Клас-

них.		сификация реакций по природе реагента: нуклеофильные, электрофильные и радикальные. Реакции замещения, присоединения, отщепления (элиминирования).
	2	**Нуклеофильные реакции.** Реакции нуклеофильного замещения. Влияние строения реагентов, природы нуклеофильного реагента, уходящей группы, растворителя на нуклеофильное замещение. Ионные реакции отщепления и их механизмы. Конкуренция реакций нуклеофильного замещения и отщепления. Роль изомеризации. Правило Зайцева. Правило Гофмана. Нуклеофильное присоединение по ненасыщенным С - С связям. Нуклеофильное присоединение к α – оксидам. Нуклеофильное присоединение по карбонильной группе.
	3	**Электрофильные реакции.** Реакции электрофильного присоединения по ненасыщенным С- С связям и замещения при атоме углерода в ароматическом ядре. Механизм реакции электрофильного присоединения к олефинам. Влияние природы электрофильной частицы и природы заместителей в олефине на скорость химической реакции. Правила присоединения электрофильных частиц к несимметричным олефинам. Правило Марковникова. Побочные реакции и состав продуктов. Причины появления побочных продуктов. Механизмы реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду: нитрования, сульфирования, галогенирования, алкилирования. Реакционная способность и направление реакций электрофильного замещения в ароматических соединениях. Активирующие заместители (о - и п-ориентанты), дезактивирующие заместители (м-ориентанты). Понятие о граничных резонансных структурах, мезомерном и индукционном эффекте. Катализаторы, используемые при электрофильных реакциях и механизмы их действия. Зависимость избирательности реакции электрофильного замещения от температуры, реакционной среды, катализатора. Зависимость избирательности реакции электрофильногозамещения от температуры, реакционной среды, катализатора.
	4	**Радикальные реакции.** Классификация радикальных реакций, стадии протекания радикальных реакций. Типы радикальных реакций: замещения, расщепления, термическое дегидрирование и пиролиз, термический крекинг, присоединения, полимеризации, реакции передачи цепи. Процессы теломеризации.
	<u>Практические работы</u>	
	5	**Практическая работа № 3** «*Исследование механизма нуклеофильных, Электрофильных и радикальных реакций».*
	Самостоятельная работа	
	1	Изучение базовой литературы – учебников и подготовка тематических обзоров.
	2	Изучение дополнительной литературы - периодические издания, специализированные книги, практикумы.
	3	Конспектирование изученных источников.
	4	Выполнение домашних заданий разнообразного характера: 4.1. подбор и изучение литературных источников; 4.2. выполнение индивидуальных творческих заданий, направленных на развитие у студентов самостоятельности и инициативы

	5	Систематическая проработка конспектов занятий, учебной литературы (по вопросам к параграфам к главам учебных пособий, составленным преподавателям)
	6	Подготовка к практическим работам с использованием методических рекомендаций, оформление и подготовка их к защите.
Тема 1.3 Особенности протекания каталитических реакций.		**Содержание**
	1	**Гомогенный катализ.** Применение и классификация гомогенных каталитических реакций. Характеристика гомогенных каталитических реакций. Промышленное использование гомогенных каталитических процессов.
	2	**Гетерогенный катализ** Применение и классификация катализаторов. Добавки к катализаторам. Цель их введения. Способы получения катализаторов.
	Практические работы	
	3	**Практическая работа № 4** «*Исследование механизма гомогенного и гетерогенного катализа».*
	Самостоятельная работа	
	1	Изучение базовой литературы – учебников и подготовка тематических обзоров.
	2	Изучение дополнительной литературы - периодические издания, специализированные книги.
	3	Конспектирование изученных источников.
	4	Самостоятельное решение ситуационных задач
	5	Выполнение домашних заданий разнообразного характера: 5.1.подбор и изучение литературных источников; 5.2. разработка и составление различных схем; 5.3. выполнение индивидуальных творческих заданий, направленных на развитие у студентов самостоятельности и инициативы
	6	Подготовка к практическим работам с использованием методических рекомендаций, оформление и подготовка их к защите.
	7	Систематическая проработка конспектов занятий, учебной литературы (по вопросам к параграфам к главам учебных пособий, составленным преподавателям)
Тема 1.4 Организация химического производства		**Содержание**
	1	Химическое производство как система.
	2	Моделирование химико-технологической системой. Организация химико-технологического процесса. Выбор схемы процесса
	3	Выбор параметров процесса
	4	Управление химическим производством
	Практические работы	
	5	**Практическая работа № 5 «***Выбор оптимального метода производства. Обоснование технологических параметров химико-технологического процесса. Вычерчивание технологических и операторных схем (по выбору студента)».*
	6	**Практическая работа № 6** *«Обоснование принятых исходных данных (температура, состав исходного сырья, давление, объемная скорость и т.д.) для оптимального ведения химико - технологического процесса».*
	Самостоятельная работа	
	1	Выполнение домашних заданий разнообразного характера.
	2	Подбор и изучение литературных источников.
	3	Разработка и составление различных схем.
	4	Выполнение графических работ.
	5	Проведение оптимизации на основании проведённых расчетов.

	6	Самостоятельное решение ситуационных задач
	7	Систематическая проработка конспектов занятий, учебной литературы (по вопросам к параграфам к главам учебных пособий, составленным преподавателям)
	8	Подготовка к практическим работам с использованием методических рекомендаций, оформление и подготовка их к защите.
Тема 1.5 Химия и теоретические основы методов производства органических веществ		**<u>Содержание</u>**
	1	**Хлорирование углеводородов** Химия и теоретические основы процессы хлорирования алканов, ненасыщенных углеводородов. Хлорирование углеводородов методами замещения и присоединения. Механизм хлорирования. Правила замещения. Заместительное хлорирование олефинов. Присоединение галогенов по месту двойной связи.
	2	**Гидратация углеводородов»** Прямая гидратация олефинов. Сернокислотная гидратация олефинов. Гидратация ацетилена. Теоретические основы процесса. Химизм и катализ реакции.
	3	**Алкилирование углеводородов** Классификация реакций алкилирования. Алкилирующие агенты и катализаторы. Химия и теоретические основы процесса алкилирования ароматических соединений в ядро. Катализаторы и механизм реакции. Алкилирование парафинов. Химия и теоретические основы процесса.
	4	**Сульфирование углеводородов** Сульфирование ароматических соединений. Химия и теоретические основы процесса. Механизм. Сульфирование парафинов. Сульфохлорирование.
	5	**Нитрование углеводородов** Нитрование ароматических соединений, олефинов, парафинов. Химия и теоретические основы процесса нитрования.
	6	**Гидрирование и дегидрирование углеводородов** Классификация реакций гидрирования и дегидрирования. Механизм реакций гидрирования и дегидрирования. Дегидрирование алкилароматических углеводородов. Дегидрирование парафинов.
	7	**Окисление углеводородов** Классификация реакций окисления. Окислительные агенты. Гомогенное окисление парафинов. Механизм образования продуктов окисления. Окисление олефинов по насыщенному атому углерода: окисление парафинов по двойной связи в присутствии катализаторов.
	<u>Практические работы</u>	
	8	**Практическая работа № 4** «*Исследование механизма гидрирования, дегидрирования и окисления углеводородов».*
	<u>Самостоятельная работа</u>	
	1	Изучение базовой литературы – учебников и подготовка тематических обзоров.
	2	Изучение дополнительной литературы - периодические издания, специализированные книги.
	3	Конспектирование изученных источников.
	4	Систематическая проработка конспектов занятий, учебной литературы (по вопросам к параграфам к главам учебных пособий, составленным преподавателям)
	5	Выполнение домашних заданий разнообразного характера: 5.1.подбор и изучение литературных источников; 5.2. выполнение индивидуальных творческих заданий, направленных на развитие у студентов самостоятельности и инициативы

	6	Подготовка к практическим работам с использованием методических рекомендаций, оформление и подготовка их к защите.
Тема 1.6 Основные синтезы органических веществ		**<u>Содержание</u>**
	1	**Синтез на основе оксида углерода**. Химия и теоретические основы процессов конверсии природного газа. Катализатор и механизм реакций. Технология паровой конверсии метана. Отклонения от нормального технологического режима, причины и методы их устранения.
	2	**Синтез метанола.** Химия и теоретические основы. Катализатор и механизм реакций. Технология основного и проточного синтеза метанола. Отклонения от нормального технологического режима, причины и методы их устранения.
	3	**Каталитическое окислительное дегидрирование метанола в формалин.** Химизм и теоретические основы процесса Технология синтеза формалина. Отклонения от нормального технологического режима, причины и методы их устранения.
	4	**Лабораторная работа №1** *«Анализ качественных показателей готового продукта – формалина (массовая доля формальдегида, массовая доля метанола, массовая доля кислоты) с целью выявления отклонений от нормального технологического режима».*
	5	**Поликонденсация и стабилизация карбамидоформальдегидного концентрата.** Химия и теоретические основы процессов. Технология поликонденсации и стабилизации карбамидоформальдегидного концентрата. Отклонения от нормального технологического режима, причины и методы их устранения.
	6	**Синтеза пентаэритрита.** Механизм реакций конденсации альдегидов в щелочной среде. Химия и теоретические основы процесса. Технология синтеза пентаэритрита. Отклонения от нормального технологического режима, причины и методы их устранения.
	7	**Лабораторная работа №2** *«Анализ качественных показателей готового продукта – пентаэритрита (массовая доля воды, pH 5% раствора, массовая доля золы) с целью выявления отклонений от нормального технологического режима».*
	8	**Синтез формальдегида с аммиаком под вакуумом.** Химия и теоретические основы процесса. Технология синтеза уротропина. Отклонения от нормального технологического режима, причины и методы их устранения.
	9	**Лабораторная работа №3** *«Анализ качественных показателей готового продукта – уротропина (массовая доля аминов, массовая доля воды, перманганатная устойчивость, массовая доля остатка после прокаливания) с целью выявления отклонений от нормального технологического режима».*
	10	**Гидролитическая каталитическая полимеризация капролактама.** Химизм и теоретические основы процесса гидролитической каталитической полимеризации капролактама в присутствии активаторов. Технология гидролитической каталитической полимеризации полиамида. Отклонения от нормального технологического режима, причины и методы их устранения.
	<u>Практические работы</u>	
	11	**Практическая работа № 8** *««Составление схем синтеза веществ в условиях ОАО «Метафракс» с указанием условий, механизма реакции по стадиям звена цепи, возможных побочных продуктов и причин их появления».*
	12	**Практическая работа № 9** *««Изучение влияния различных параметров на ход технологического процесса. Расчет материального и теплового балансов химико- технологических процессов. Выполнение элементов технологи-*

		ческого расчета».
	13	**Практическая работа № 10** *«Обоснование мер по устранению причин нарушений технологического процесса (для конкретных производств в условиях ОАО «Метафракс»)».*
	Самостоятельная работа	
	1	Выполнение домашних заданий разнообразного характера: 1.1. разработка и составление различных схем; 1.2. проведение расчетов; 1.3. выполнение индивидуальных творческих заданий, направленных на развитие у студентов самостоятельности и инициативы
	2	Изучение базовой литературы - учебников и монографий.
	3	Изучение дополнительной литературы - периодические издания, специализированные книги, практикумы. Подготовка тематических обзоров по периодике по предложенным темам.
	4	Конспектирование изученных источников.
	5	Самостоятельное решение ситуационных задач. Проведение расчетов.
	6	Систематическая проработка конспектов занятий, учебной литературы (по вопросам к параграфам к главам учебных пособий, составленным преподавателям)
	7	Подготовка к лабораторным и практическим работам с использованием методических рекомендаций. Оформление лабораторно-практических работ и подготовка к их защите
Тема 1.7 Органические синтезы и окружающая среда.		**Содержание**
	1	Окружающая среда и источники ее загрязнения**.** Общая схема образования и переработки отходов
	2	Проблемы окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов. Отражение заботы государства об охране окружающей среды в Конституции РФ.
	3	Государственная система предохранительного законодательства. Государственные стандарты в области охраны природы.
	4	Международное сотрудничество в области охраны природы. Ответственность за загрязнения окружающей среды.
	5	Экологические проблемы химического производства.
		Практические работы
	6	**Практическая работа № 11** *«Экологическая оценка различных способов получения готового продукта».*
	Самостоятельная работа	
	1	Выполнение домашних заданий разнообразного характера: 1.1. разработка и составление различных схем; 1.2. проведение расчетов; 1.3. выполнение индивидуальных творческих заданий, направленных на развитие у студентов самостоятельности и инициативы
	2	Изучение базовой литературы - учебников и монографий.
	3	Изучение дополнительной литературы - периодические издания, специализированные книги, практикумы. Подготовка тематических обзоров по периодике по предложенным темам.
	4	Конспектирование изученных источников.
	5	Самостоятельное решение ситуационных задач.
	6	Систематическая проработка конспектов занятий, учебной литературы (по вопросам к параграфам к главам учебных пособий, составленным преподавателям)
	7	Подготовка к практическим работам с использованием методических рекомендаций, оформление практической работы и подготовка к защите.

Тема 1.8 Химико-технологические методы защиты окружающей среды.		**<u>Содержание</u>**
	1	**Утилизация и обезвреживание жидких отходов.** Химизм и теоретические основы промышленной очистки сточных вод. Технология очистки промышленных сточных вод. Отклонения от нормального технологического режима, причины и методы их устранения.
	2	**Утилизация и обезвреживание газообразных отходов.** Каталитическая очистка от органических веществ. Принципиальная схема каталитической очистки газов. Абсорбционно-каталитическая очистка. Схема абсорбционно - каталитической очистки газа.
	3	**Утилизация и обезвреживание твердых отходов.** Утилизация пластмасс и эластомеров: термическое разложение путем пиролиза, деполимеризация, вторичная переработка.
	4	**Экологические аспекты** при проектировании и разработке новых, расширении и реконструкции действующих производств.
	<u>Практические работы</u>	
	1	**Практическая работа № 12** *«Выявление, анализ и методы устранения причин отклонений от нормального технологического режима установок утилизации и обезвреживания промышленных отходов».*
	<u>Лабораторные работы</u>	
	1	**Лабораторная работа № 4** *«Анализ качественных показателей промышленных сточных вод (pH, химическое поглощение кислорода – ХПК) производств пентаэритрита, уротропина, формалина».*
	<u>Самостоятельная работа</u>	
	1	Выполнение домашних заданий разнообразного характера: 1.1. разработка и составление различных схем; 1.2. выполнение индивидуальных творческих заданий, направленных на развитие у студентов самостоятельности и инициативы
	2	Изучение базовой литературы - учебников и монографий.
	3	Изучение дополнительной литературы - периодические издания, специализированные книги, практикумы. Подготовка тематических обзоров по периодике по предложенным темам.
	4	Конспектирование изученных источников.
	5	Самостоятельное решение ситуационных задач.
	6	Систематическая проработка конспектов занятий, учебной литературы (по вопросам к параграфам к главам учебных пособий, составленным преподавателям)
	7	Подготовка к лабораторной и практической работам с использованием методических рекомендаций, оформление и подготовка их к защите.
Тема 1.9 Общие принципы разработки химико - технологических систем		**<u>Содержание</u>**
	1	**Сырьевые ресурсы химического производства.** Источники сырья. Виды сырья. Источники природных материалов. Классификация природных материалов по происхождению, по запасам, по химическому составу, по агрегатному состоянию. Минеральное сырье: рудный вид сырья, нерудный вид сырья, горючие ископаемые. Воздух и вода. Растительное и животное сырье. Невозобновимое сырье. Полупродукты. Вторичное сырье, источники и пути использования его. Обогащение твердого сырья: грохочение, флотация, экстракция.
	2	**Энергетические ресурсы химического производства.** Энергоемкость химического производства. Источники получения энергии. Первичные и вторичные источники энергии. Тепловая энергия и ее применение в ХТП. Электрическая энергия и ее применение в ХТП. Механическая энергия и ее применение в ХТП. Световая энергия и ее применение в ХТП.
	3	**Вода в химическом производстве.**

		Водные ресурсы Земли. Первичные источники водоснабжения химических предприятий. Характеристика и разновидности вод, используемых в химическом производстве. Качество воды и требования к ней. Промышленная водоподготовка: химизм и теоретические основы процесса водоподготовки. Стадии и технологическая схема. Отклонения от нормального технологического режима, причины и методы их устранения. Водооборотные циклы химических производств: замкнутая, полузамкнутая, комбинированная.
	Практические работы	
	1	**Практическая работа № 13** *«Расчет расходных коэффициентов сырья и энергии для получения готового продукта».*
	2	**Практическая работа № 14** *«Возможные нарушения технологического режима, их причины и способы устранения».*
	Лабораторные работы	
	1	**Лабораторная работа № 5 «***Анализ качественных показателей готового продукта – деминерализованной воды (pH, солесодержание, массовая доля железа, массовая доля кремниевой кислоты)».*
	Самостоятельная работа	
	1	Выполнение домашних заданий разнообразного характера: 1.1. разработка и составление различных схем; 1.2. выполнение индивидуальных творческих заданий, направленных на развитие у студентов самостоятельности и инициативы
	2	Изучение базовой литературы - учебников и монографий.
	3	Изучение дополнительной литературы - периодические издания, специализированные книги, практикумы. Подготовка тематических обзоров по периодике по предложенным темам.
	4	Конспектирование изученных источников.
	5	Самостоятельное решение ситуационных задач.
	6	Систематическая проработка конспектов занятий, учебной литературы (по вопросам к параграфам к главам учебных пособий, составленным преподавателям)
	7	Подготовка к лабораторным и практическим работам с использованием методических рекомендаций, оформление и подготовка их к защите.
Тема 1.10 Общая характеристика химико-технологических систем.		**Содержание**
	1	**Понятие и связь химико-технологического процесса (ХТП) и химико-технологической системы (ХТС).** Химико-технологические системы органического синтеза. Элемент ХТС. Понятие и связь ХТП и ХТС. Операторы ХТС (основные и вспомогательные). Структура ХТС (связь между операторами, ее виды).
	2	**Типовые технологические операторы химико-технологической системы (ХТС).** Основные технологические операторы химического превращения, смешения, разделения, межфазного массообмена. Вспомогательные операторы нагрева и охлаждения, сжатия и расширения, изменения агрегатного состояния веществ. Различия между основными и вспомогательными технологическими операторами. Использование технологических операторов в реальных ХТС.
	3	**Виды технологических связей между операторами химико-технологической системы (ХТС).** Типовые соединения технологических операторов: последовательные, параллельные, последовательно – обводные (байпасные), рециркуляционные. Основные эвристические характеристики применения различных видов связей между технологическими операторами. Использование эвристик в реальных ХТС.
	4	**Практическая работа № 15** *«Вычерчивание операторных схем по описанию.*

		Выбор оборудования и обоснование химико-технологических систем утилизации отходов».
	Самостоятельная работа	
	1	Выполнение домашних заданий разнообразного характера: 1.1. разработка и составление различных операторных схем; 1.2. выполнение индивидуальных творческих заданий, направленных на развитие у студентов самостоятельности и инициативы.
	2	Изучение базовой литературы - учебников и монографий.
	3	Изучение дополнительной литературы - периодические издания, специализированные книги, практикумы. Подготовка тематических обзоров по периодике по предложенным темам.
	4	Конспектирование изученных источников.
	5	Самостоятельное решение ситуационных задач.
	6	Систематическая проработка конспектов занятий, учебной литературы (по вопросам к параграфам к главам учебных пособий, составленным преподавателям)
	7	Подготовка к практическим работам с использованием методических рекомендаций, оформление и подготовка их к защите.
Тема 1.11 Свойства и основные методы расчета химико-технологической системы.		**Содержание**
	1	**Свойства химико-технологической системы (ХТС).** Задачи, решаемые при проектировании ХТС (синтез, анализ структуры, расчет и оптимизация), их последовательность.
	2	**Основные методы расчета ХТС:** интегральные и декомпозиционные методы расчета ХТС. Представление ХТС в виде графов, матриц и таблиц.
	Самостоятельная работа	
	1	Выполнение домашних заданий разнообразного характера: 1.1. разработка и представление различных схем ХТС в виде графов, матриц и таблиц; 1.2. выполнение индивидуальных творческих заданий, направленных на развитие у студентов самостоятельности и инициативы
	2	Изучение базовой литературы - учебников и монографий.
	3	Изучение дополнительной литературы - специализированные книги, практикумы. Подготовка тематических обзоров по периодике по предложенным темам.
	4	Конспектирование изученных источников.
	5	Систематическая проработка конспектов занятий, учебной литературы (по вопросам к параграфам к главам учебных пособий, составленным преподавателям)
Тема 1.12 Синтез и оптимизация химико-технологической системы.		**Содержание**
	1	**Синтез химико-технологической системы (ХТС).** Задачи и методы синтеза ХТС.
	2	**Оптимизация химико-технологической системы.** Концепция полного использования сырьевых ресурсов.
	3	Комбинированные и сбалансированные ХТС, комплексное использование сырья.
	4	Концепция полного использования энергетических ресурсов. Вторичные энергетические ресурсы. Энерготехнологическая система.
	5	Концепция минимизации отходов.
	6	Концепция эффективного использования оборудования. Совмещенные и перестраиваемые процессы. Однородные ХТС.
	Практические работы	
	7	**Практическая работа № 16** *«Составление и расчет теоретического и практического материального и теплового балансов».*

	8	**Практическая работа № 17** *«Расчет выходов продукта, степени конверсии сырья».*
	9	**Практическая работа № 18** *«Составление схем синтеза веществ с указанием условий, механизма реакции по стадиям звена цепи, возможных побочных продуктов и причин их появления».*
	Самостоятельная работа	
	1	Выполнение домашних заданий разнообразного характера: 1.1. разработка и составление различных схем ХТС; 1.2. выполнение индивидуальных творческих заданий, направленных на развитие у студентов самостоятельности и инициативы; 1.3. выполнение графических работ; 1.4. проведение расчетов.
	2	Изучение базовой литературы - учебников и монографий.
	3	Изучение дополнительной литературы - периодические издания, специализированные книги, практикумы. Подготовка тематических обзоров по периодике по предложенным темам.
	4	Конспектирование изученных источников.
	5	Самостоятельное решение ситуационных задач.
	6	Систематическая проработка конспектов занятий, учебной литературы (по вопросам к параграфам к главам учебных пособий, составленным преподавателям)
	7	Подготовка к практическим работам с использованием методических рекомендаций, оформление и подготовка их к защите.
Тема 1.13 Основные технико-экономические показатели технологического процесса	**Содержание**	
	1	Показатели эффективности технологического процесса.
	2	Расходный коэффициент по сырью. Расчёт расходных коэффициентов по сырью, вспомогательным материалам.
	3	Качество продукции.
	4	Критерии эффективности технологического процесса (конверсия (степень превращения реагента), селективность (избирательность, избирательная конверсия), выход целевого продукта, производительность, интенсивность).
	5	Конверсия, выход целевого продукта и селективность. Расчет конверсии.
	6	Селективность (избирательность, избирательная конверсия). Расчет селективности.
	7	Выход целевого продукта. Расчет выхода целевого продукта.
	8	Производительность. Интенсивность. Расчет производительности и интенсивности. Пропускная способность (производительность по сырью). Мощность. Расчет пропускной способности и мощности.
	9	Системный метод в химической технологии. Основные принципы системного подхода.
	Практические работы	
	1	**Практическая работа № 19** *Расчет технико-экономических показателей производства метанола»*
	2	**Практическая работа № 20** *Расчет технико-экономических показателей производства формалина»*
	3	**Практическая работа № 21** *Расчет технико-экономических показателей производства пентаэритрита»*
	4	**Практическая работа № 22** *Расчет технико-экономических показателей производства уротропина»*
		Самостоятельная работа
	1	Систематическая проработка конспектов занятий, учебной и специальной технической литературы (по вопросам к параграфам, главам учебных пособий, составленным преподавателем).

	2	Подготовка к практическим работам с использованием методических рекомендаций преподавателя, оформление практических работ, отчетов и подготовка к их защите.
	3	Выполнение домашних заданий разнообразного характера.
	4	Самостоятельное решение ситуационных задач.
Тема 1.14 Средства управления и регулирования ХТП	**Содержание**	
	1	Классификация химико-технологических процессов и производств как ТОУ. Методика анализа ХТП как ТОУ.
	2	Типовое решение управления и регулирования процесса перемешивания.
	3	Типовое решение управления и регулирования процесса перемещения. Трубопровод как объект управления.
	4	Типовое решение управления и регулирования центробежных насосов.
	5	Типовое решение управления и регулирования кожухотрубного теплообменника.
	6	Типовое решение управления и регулирования процесса выпаривания
	7	Типовое решение управления и регулирования процесса кристаллизации.
	8	Типовое решение управления и регулирования процесса абсорбции.
	9	Типовое решение управления и регулирования процесса сушки.
	10	Типовое решение управления и регулирования процесса ректификации.
	11	Типовое решение управления и регулирования реактора непрерывного действия.
	Практические работы	
	12	**Практическая работа № 23** *«Составление схем синтеза веществ с обоснованием и указанием типового решения управления и регулирования процесса».*
	13	**Практическая работа № 24** *«Вычерчивание принципиальной технологической схемы по описанию* и *обвязка технологического узла технологическими и энергетическими потоками с элементами управления и регулирования основных технологических параметров».*
	Самостоятельная работа	
	1	Изучение базовой литературы – учебников и подготовка тематических обзоров.
	2	Изучение дополнительной литературы - периодические издания, специализированные книги, практикумы.
	3	Конспектирование изученных источников.
	4	Выполнение домашних заданий разнообразного характера: 4.1. подбор и изучение литературных источников; 4.2. выполнение индивидуальных творческих заданий, направленных на развитие у студентов самостоятельности и инициативы
	5	Оформление мультимедийных презентаций учебных разделов и тем
	6	Подготовка тематических диктантов, кроссвордов, глоссариев
	7	Систематическая проработка конспектов занятий, учебной литературы (по вопросам к параграфам к главам учебных пособий, составленным преподавателям)
	8	Подготовка к практическим работам с использованием методических рекомендаций, составленных преподавателем.
	9	Оформление практических работ и подготовка к их защите
Учебная практика **Виды работ:** 1. Освоить методы и виды аналитического контроля. 2. Освоить технику мытья и сушки лабораторной посуды. 3. Производить взвешивание на весах различной конструкции.		

4. Проводить очистку и выделения чистых веществ.
5. Освоить технику определения физических констант неорганических и органических веществ.
6. Производить приготовление растворов.
7. Производить приготовление адсорбентов.
8. Проводить очистку неорганических веществ.
9. Проводить синтез неорганических веществ.
10. Регенерация отработанных осадков.
11. Выполнять реакции нитрования.
12. Проводить синтез органических веществ.
13. Проводить очистку и разделение органических веществ с использованием различных методов.
14. Поддерживать аналитический контроль конкретной технологии в условиях ПАО «Метафракс».

Производственная практика

Виды работ:

- подготавливать исходное сырье и материалы;
- освоить безопасные условия ведения технологического процесса с помощью контрольно-измерительных приборов и результатов аналитического контроля;
- снимать показания приборов и оценивать достоверность информации;
- регулировать и вести технологический режим на оптимальных условиях по показаниям КИПиА;
- выявлять, анализировать и устранять причины отклонений от норм технологического режима;
- следить за своевременной откачкой сточных вод и контролировать их качество;
- осуществлять контроль работы, пуска и остановки газоочистных установок, выявлять и устранять нарушения в их работе;
- производить упаковку и отгрузку твердых отходов;
- поддерживать заданные параметры технологического режима с помощью контрольно-измерительных приборов и результатов аналитического контроля;

Обязательная аудиторная учебная нагрузка по курсовому проектированию

Самостоятельная работа

Примерная тематика курсовых работ (проектов) по модулю:

1. Механическая очистка промышленных сточных вод в условиях ПАО «Метафракс».
2. Осветление речной воды в условиях ПАО «Метафракс».
3. Термическое обезвреживание сточных промышленных вод в производстве пентаэритрита в условиях ПАО «Метафракс».
4. Синтез карбамидно-формальдегидного концентрата в условиях ПАО «Метафракс».
5. Синтез уротропина в условиях ОАО «Метафракс».
6. Выпаривание конденсационного раствора для получения пентаэритрита в условиях ПАО «Метафракс».
7. Синтез формальдегида на пемзо-серебряном катализаторе в условиях ПАО «Метафракс».
8. Получение хозяйственно-питьевой воды в условиях ПАО «Метафракс».
9. Паровая конверсия метана в условиях ПАО «Метафракс».
10. Получение деминерализованной воды в условиях ПАО «Метафракс».
11. Водоподготовка в условиях ПАО «Метафракс».
12. Подготовка воды методом обратного осмоса в условиях ПАО «Метафракс».
13. Синтез карбамидно-формальдегидного концентрата в условиях ПАО «Метафракс».
14. Подготовка воды для промышленных нужд в условиях ПАО «Метафракс».
15. Усреднение и механическая очистка сточных вод в условиях ПАО «Метафракс».
16. Получение азота и кислорода в условиях ПАО «Метафракс».
17. Получение гранулированного полиамида в условиях ПАО «Метафракс».
18. Получение концентрированного формалина в условиях ПАО «Метафракс».
19. Ректификация метанола в условиях ПАО «Метафракс».
20. Фильтрование технического пентаэритрита в условиях ПАО «Метафракс».
21. Получение стержневого полиамида в условиях ПАО «Метафракс».

22. Получение 6-блочного полиамида в условиях ПАО «Метафракс».
23. Синтез метанола на медь-содержащем катализаторе в условиях ПАО «Метафракс».
24. Усреднение и механическая очистка сточных вод в условиях ПАО «Метафракс».
25. Разделение смеси метиловый спирт-вода ректификацией в условиях ПАО «Метафракс».
26. Конверсия метана с водяным паром в условиях ПАО «Метафракс».
27. Проточный синтез в условиях ПАО «Метафракс».
28. Отгонка бензольных углеводородов в условиях ОАО «Губахинский кокс».
29. Очистка коксового газа от аммиака круговым фосфатным способом в производстве бензола в условиях ОАО «Губахинский кокс».
30. Техническое обезвреживание сточных вод органического синтеза в условиях ПАО «Метафракс».
31. Вакуум-кристаллизация товарного пентаэритрита в условиях ПАО «Метафракс».
32. Синтез пентаэритрита в условиях ПАО «Метафракс».

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Контрольная работа является основным видом учебной работы студентов заочной формы обучения. Написание домашней контрольной работы позволяет студенту самостоятельно изучить теоретический материал по профессиональному модулю «Ведение технологического процесса с автоматическим регулированием параметров и режимов».

Цель выполнения контрольной работы:

- закрепить и углубить теоретические знания, приобрести необходимые умения;

- развить умения пользоваться справочными таблицами различных химических величин для решения задач и уравнений;

- помочь практическому осмыслению разделов и тем дисциплины.

- помочь в овладении указанным видом профессиональной деятельности и соответствующими профессиональными компетенциями.

Выполнение контрольной работы должно:

- дать представление о том, насколько глубоко студент усвоил теоретические положения профессионального модуля;

- показать, насколько умело студент способен использовать умения решать задачи, вести расчёты, обосновывать сущность технологического процесса производства и правила его регулирования, выбирать оптимальные условия ведения технологического процесса;

- отличаться чёткостью, аккуратностью, правильностью и полнотой выполнения заданий, разборчивым почерком, быть правильно оформленной и представленной в надлежащие сроки.

По профессиональному модулю «Ведение технологического процесса с автоматическим регулированием параметров и режимов» студент-заочник должен выполнить пять контрольных работ (№1 – 4 курс, № 2, №3, №4 – 5 курс, №5 – 6 курс) и сделать необходимые практические работы.

Каждый студент выполняет вариант в соответствии с заданием и шифром.

Контрольная работа, выполненная не по своему шифру-варианту, не зачитывается и возвращается студенту.

Для выбора варианта к контрольным заданиям прилагаются таблицы. Задание для контрольной работы включает в себя наиболее важные теоретические вопросы и технологические расчеты.

Контрольная работа должна быть выполнена аккуратно. Запрещается дословное списывание из учебника. Ответы на вопросы контрольной работы необходимо давать в том порядке, в каком они поставлены в задании. Ответы на поставленные вопросы должны быть конкретными и ясными.

При выполнении контрольной работы придерживайтесь следующих правил:

1. Работу необходимо выполнять в отдельной тетради, на обложке следует указать: фамилию, имя, отчество, шифр, наименование предмета, дату отправления и обратный адрес.

2. Работа должна быть написана разборчиво, аккуратно, без сокращений. Неграмотная, неряшливая работа возвращается студенту без проверки.

3. Работу пишут пастой синего цвета.

4. Каждое задание начинается с новой страницы, а в конце тетради оставьте несколько страниц для рецензии.

5. Текст задания необходимо переписывать полностью и дать на него полный обоснованный расчет. Он должен быть конкретный, без лишних подробностей. Цифровой ответ не допускается. Теоретический материал должен быть подтвержден примерами, уравнениями реакций, эскизами реакторов и технологическими схемами с указанием материальных и энергетических потоков. Все цифры и химические знаки должны быть написаны четко и правильно. Технологические схемы и эскизы реакторов должны быть выполнены согласно ГОСТам.

6. Расчеты должны сопровождаться теоретическими обоснованиями и пояснениями.

Необходимо овладеть небольшим числом рациональных формул, приведенных в методическом пособии.

При решении каждой задачи необходимо внимательно ознакомиться с решением типовых задач в данной методике и предлагаемой литературе.

Получив прорецензированную работу студент должен выполнить работу над ошибками.

Если работа выполнена неудовлетворительно, то студент выполняет её вторично (тот же вариант или новый по указанию преподавателя).

Контрольные работ, выполненная не по своему варранту, преподавателем не рецензируются и не зачитываются.

После выполнения контрольной работы с оценкой и замечаниями преподавателя студенту следует повторить недостаточно усвоенный материал, и исправить отмеченные ошибки. Все исправления следует выполнить не в тексте контрольной работы, а в конце тетради, указав номер задачи.

Выполнение контрольной работы должно быть не самоцелью; она является формой методической помощи студентам при изучении курса.

Решение задач и ответы на теоретические вопросы должны быть короткими, но четко обоснованными, за исключением тех случаев, когда по существу вопроса такая мотивировка не требуется. При решении задач нужно приводить все математические преобразования, избирая простейший путь решения.

Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена, иметь поля. Писать надо четко и ясно. В работе номера и условия задачи следует переписывать в том порядке, в каком они указаны в задании. Обязательно записываются условия заданий. Каждое задание прописывается с новой страницы. Решение задач необходимо сопровождать краткими и четкими пояснениями.

Вычисление следует производить с необходимой точностью до двух знаков после запятой. При решении задач следует пользоваться Международной системой единиц СИ. Буквенные обозначения единиц измерения ставятся только после окончательного результата и в скобки не заключаются, например: 10кг; 380т; 66^0С, 298К.

Схемы и графики должны выполняться карандашом с применением чертежных инструментов. При выполнении схем следует пользоваться условными графическими обозначениями, установленными ГОСТами. Схемы и графики должны быть построены на миллиметровой бумаге или на бумаге в клетку.

Контрольная работа выполняется в тетради школьного типа, на лицевой стороне тетради следует наклеить адресный бланк учебного заведения.

В конце работы следует привести список использованных источников, поставить дату её выполнения и свою разборчивую подпись.

Контрольная работа предоставляется на проверку не позднее, чем за месяц до начала экзаменационной сессии.

Контрольная работа, сданная позднее указанного срока, не проверяется.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗУЧЕНИЮ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

(к контрольной работе № 1 (2 курс, семестр 4)

ТЕМА 1.1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты реакций, их направление и пределы самопроизвольного протекания. Объект изучения в химической термодинамике – термодинамическая система (в дальнейшем просто система) – это совокупность взаимодействующих веществ, мысленно или реально обособленная от окружающей среды.

По характеру энерго- и массообмена с окружающей средой системы подразделяются на изолированные, закрытые и открытые: изолированные системы не обмениваются с окружающей средой ни массой ($\Delta m = 0$), ни энергией ($\Delta U = 0$); в закрытых системах имеет место только энергообмен (($\Delta m = 0$, $\Delta U \neq 0$); открытые системы обмениваются с окружающей средой и массой ($\Delta m \neq 0$) и энергией ($\Delta U \neq 0$).

Система может находиться в различных состояниях. **Состояние системы определяется численными значениями термодинамических параметров:** температуры, давления, концентраций веществ и пр. При изменении значения хотя бы одного из термодинамических параметров, например, температуры происходит изменение состояния системы**. Изменение состояния системы называется термодинамическим процессом (или просто процессом).**

В зависимости от условий перехода системы из одного состояния в другое, в химической термодинамике различают несколько типов процессов, простейшими из которых являются изотермический, протекающий при постоянной температуре (T=const), изобарный, протекающий при постоянном давлении (p=const) и изохорный, протекающий при постоянном объёме (V=const). Изотермический процесс называется изобарно-изотермическим, если он протекает при постоянном давлении (p=const, T=const), и изохорно-изотермическим, если в ходе процесса неизменным остаётся объём (V=const, T=const).

Чаще всего в химической термодинамике рассматриваются реакции, протекающие в стандартных условиях, т.е. при стандартной температуре и стандартном состоянии всех веществ**. В качестве стандартной принята температура 298К. Стандартным состоянием вещества является его состояние при давлении 101,3 кПа. Если вещество находится в растворе, за стандартное принимается его состояние при концентрации 1 моль/л.**

Химическая термодинамика изучает не свойства термодинамических систем, а термодинамические процессы. Для характеристики процессов химическая термодинамика оперирует особыми величинами, называемыми функциями состояния: U – внутренняя энергия, H – энтальпия, S – энтропия, G – энергия Гиббса и F – энергия Гельмгольца. В любом процессе происходит изменение всех функций состояния. Поэтому **задачей химической термодинамики является не определение значений функций состояния для каждого конкретного состояния системы, а определение их изменения в термодинамическом процессе: ΔU, ΔH, ΔS, ΔG, ΔF.**

ТЕПЛОТА РЕАКЦИИ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ

Теплотой реакции (тепловым эффектом реакции) называется количество выделенной или поглощённой теплоты Q. Если в ходе реакции теплота выделяется, такая реакция называется экзотермической, если теплота поглощается, реакция называется эндотермической.

Теплота реакции определяется, исходя из первого закона (начала) термодинамики, математическим выражением которого в его наиболее простой форме для химических реакций является уравнение:

$$\mathbf{Q = \Delta U + p\Delta V} \qquad (1)$$

где Q – теплота реакции, ΔU – изменение внутренней энергии, p –давление, ΔV – изменение объёма.

Термохимический расчёт заключается в определении теплового эффекта реакции**.** В соответствии с уравнением (1) численное значение теплоты реакции зависит от способа её проведения. **В изохорном процессе, проводимом при V=const, теплота реакции Q_v=ΔU, в изобарном процессе при p = const тепловой эффект Q_p=ΔH.** Таким образом, термохимический расчёт заключается в определении вели-

чины изменения или внутренней энергии, или энтальпии в ходе реакции. Поскольку подавляющее большинство реакций протекает в изобарных условиях (например, это все реакции в открытых сосудах, протекающие при атмосферном давлении), при проведении термохимических расчётов практически всегда производится расчёт ΔH. **Если $\Delta H<0$, то реакция экзотермическая, если же $\Delta H>0$, то реакция эндотермическая.**

Термохимические расчёты производятся, используя или **закон Гесса,** согласно которому тепловой эффект процесса не зависит от его пути, а определяется лишь природой и состоянием исходных веществ и продуктов процесса**,** или, чаще всего, **следствие из закона Гесса:** тепловой эффект реакции равен сумме теплот (энтальпий) образования продуктов за вычетом суммы теплот (энтальпий) образования реагентов.

В расчётах по закону Гесса используются уравнения вспомогательных реакций, тепловые эффекты которых известны. Суть операций при расчётах по закону Гесса заключается в том, что над уравнениями вспомогательных реакций производят такие алгебраические действия, которые приводят к уравнению реакции с неизвестным тепловым эффектом.

Пример 1: Определите теплоту реакции: $2CO + O_2 = 2CO_2$; ΔH - ?

Решение: В качестве вспомогательных используем реакции:

1) $C + O_2 = CO_2$; ΔH_1= -393,51 кДж и

2) $2C + O_2 = 2CO$; ΔH_2 = -220,1 кДж,

где ΔH_1 и ΔH_2 – тепловые эффекты вспомогательных реакций.

уравнения этих реакций, можно получить уравнение заданной реакции, если вспомогательное уравнение 1) умножить на два и из полученного результата вычесть уравнение 2).

Поэтому неизвестная теплота заданной реакции равна:

$\Delta H = 2\Delta H_1 – \Delta H_2 = 2(-393,51) – (-220,1) = -566,92$ кДж.

Если в термохимическом расчёте используется следствие из закона Гесса, то для реакции, выраженной уравнением $aA + bB = cC + dD$, пользуются соотношением:

$$\Delta H = (c\Delta H_{обр,C} + d\Delta H_{обр,D}) - (a\Delta H_{обр,A} + b\Delta H_{обр,B}) \qquad (2)$$

где ΔH – теплота реакции ; $\Delta H_{обр}$ – теплоты (энтальпии) образования, соответственно, продуктов реакции C и D и реагентов A и B; c, d, a, b – стехиометрические коэффициенты.

Теплотой (**энтальпией**) образования соединения называется тепловой эффект реакции, в ходе которой образуется 1 моль этого соединения из простых веществ, находящихся в термодинамически устойчивых фазах и модификациях[1)]. Например, теплота образования воды в парообразном состоянии равна половине теплоты реакции, выражаемой уравнением: $2H_2(г) + O_2(г) = 2H_2O(г)$. **Размерность теплоты образования – кДж/моль.**

В термохимических расчётах теплоты реакций, как правило, определяются для стандартных условий, для которых формула (2) приобретает вид:

$$\Delta H^0_{298} = (c\Delta H^0_{298,обр,C} + d\Delta H^0_{298,обр,D}) - (a\Delta H^0_{298,обр,A} + b\Delta H^0_{298,обр,B} \qquad (3)$$

где ΔH^0_{298} – стандартная теплота реакции в кДж (стандартность величины указывается верхним индексом “0”) при температуре 298К, а $\Delta H^0_{298,обр.}$ – стандартные теплоты (энтальпии) образования также при температуре 298К.

Значения $\Delta H^0_{298,обр.}$ определены для всех соединений и являются табличными данными.[2)] – см. таблицу приложения.

Пример 2 Рассчитайте стандартную теплоты реакции, выраженной уравнением: $4NH_3(г) + 5O_2(г) = 4NO(г) + 6H_2O(г)$.

Решение: Согласно следствию из закона Гесса записываем [3)]:

$$\Delta H^0_{298} = (4\Delta H^0_{298,обр,NO} + 6\Delta H^0_{298,обр,H2O}) - 4\Delta H^0_{298,обр,NH3}.$$

Подставив табличные значения стандартных теплот образования соединений, представленных в уравнении, получим: $\Delta H^0_{298} = (4(90,37) + 6(-241,84)) - 4(-46,19) = -904,8$ кДж.

[1)] Состояния веществ в уравнениях реакций указываются с помощью буквенных индексов: (к) – кристаллическое, (т) – твёрдое, (ж) – жидкое, (г) – газообразное, (р) – растворённое.

[2)] По определению, $\Delta H^0_{298,обр.}$ простых веществ равны нулю.

[3)] $\Delta H^0_{298,обр,O2}$ в формуле не фигурирует ввиду её равенства нулю.

Отрицательный знак теплоты реакции указывает на экзотермичность процесса.

В термохимии тепловые эффекты принято указывать в уравнениях реакций. Такие **уравнения с обозначенным тепловым эффектом называются термохимическими.** Например, термохимическое уравнение рассмотренной в примере 2 реакции записывается:

$4NH_3(г) + 5O_2(г) = 4NO(г) + 6H_2O(г)$; $\Delta H^0_{298} = -904{,}8$ кДж.

Если условия отличаются от стандартных, в практических термохимических расчётах допускается использование приближения:

$$\mathbf{\Delta H \cong \Delta H^0_{298}} \qquad (4)$$

Выражение (4) отражает слабую зависимость величины теплоты реакции от условий её протекания.

ЭНТРОПИЯ РЕАКЦИИ

Энтропией реакции называется изменение энтропии ΔS, сопутствующее превращению реагентов в продукты реакции. Энтропию реакции $aA + bB = cC + dD$ рассчитывают по формуле:

$$\mathbf{\Delta S = (cS_C + dS_D) - (aS_A + bS_B)} \qquad (5)$$

где Δ**S** – энтропия реакции;

S – абсолютные значения энтропий продуктов реакции C и D и реагентов A и B;

c, d, a, b – стехиометрические коэффициенты.

Энтропия S – единственная функция состояния, абсолютное значение которой можно определить для любого состояния системы. Для 1 моля вещества абсолютное значение энтропии определяется по формуле:

$$\mathbf{S = RlnW} \qquad (6)$$

где **R** = 8,314 Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;

W – термодинамическая вероятность рассматриваемого состояния – безразмерная величина.

В термодинамических расчётах обычно определяют стандартные энтропии реакций ΔS^0_{298}.

Для реакции aA + bB = cC + dD значение стандартной энтропии рассчитывают по формуле:

$$\Delta S^0_{298} = (cS^0_{298,C} + dS^0_{298,D}) - (aS^0_{298,A} + bS^0_{298,B}) \quad (7)$$

где S^0_{298}– табличные значения абсолютных стандартных энтропий соединений в Дж/(моль·К) – см. таблицу приложения, а ΔS^0_{298} – стандартная энтропия реакции в Дж/К.

Если условия отличаются от стандартных, в практических термодинамических расчётах допускается использование приближения:

$$\Delta S \cong \Delta S^0_{298} \quad (8)$$

Выражение (8) отражает слабую зависимость величины энтропии реакции от условий её проведения.

Пример 3 Рассчитайте энтропию реакции, выраженной уравнением

$4NH_3$(г) + $5O_2$(г) = 4NO(г) + $6H_2O$(г), при давлении 202,6 кПа и температуре 500^0С (773К).

Решение: Согласно условию, реакция протекает при практически реальных значениях давления и температуры, при которых допустимо приближение (9), т.е

$$\Delta S_{773} \cong \Delta S^0_{298}. \quad (9)$$

Значение стандартной энтропии реакции, рассчитанной по формуле (9), равно:

$$\Delta S_{773} \cong \Delta S^0_{298} = (4S^0_{298,NO} + 6S^0_{298,H2O}) - (4S^0_{298,NH3} + 5S^0_{298,O2}) =$$

$$= (4\cdot210,62 + 6\cdot188,74) - (4\cdot192,5 + 5\cdot205,03) = 179,77 \text{ Дж/К}$$

Поскольку **энтропия характеризует степень неупорядоченности системы (её хаотичность)** знак изменения энтропии (знак ΔS) можно оценить по уравнению реакции. В рассмотренном примере 3.1 увеличение энтропии (ΔS>0) происходит в связи с увеличением числа молей газа: согласно уравнению реакции из 9 молей реагирующих газов образуется 10 молей газообразных продуктов.

ЭНЕРГИЯ ГИББСА РЕАКЦИИ

Энергией Гиббса реакции называется изменение энергии Гиббса ΔG при протекании химической реакции. Так как энергия Гиббса системы **G = H – TS,** её изменение в процессе определяется по формуле:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \qquad (10)$$

где **T** – абсолютная температура в Кельвинах.

Энергия Гиббса химической реакции характеризует возможность её самопроизвольного протекания при постоянных давлении и температуре.

Если $\Delta G<0$, то реакция может протекать самопроизвольно,

при $\Delta G>0$ самопроизвольное протекание реакции невозможно,

если же $\Delta G=0$, система находится в состоянии равновесия.

Для расчёта энергии Гиббса реакции по формуле (10) отдельно определяются ΔH и ΔS. При этом в практических расчётах пользуются приближениями (2.4) и (3.4).

Пример 4 Рассчитайте энергию Гиббса реакции, выраженной уравнением $4NH_3$(г) + $5O_2$(г) = 4NO(г) + $6H_2O$(г), при давлении 202,6 кПа и температуре 500^0С (773К).

Решение: Согласно условию, реакция протекает при практически реальных значениях давления и температуры, при которых допустимы приближения (4) и (9), т.е.

$\Delta H_{773} \cong \Delta H^0_{298}$ = - 904,8 кДж = = - 904800 Дж. (см. пример 2),

а $\Delta S_{773} \cong \Delta S^0_{298}$. = 179,77 Дж/К. (см. пример 3).

После подстановки значений ΔH^0_{298} и ΔS^0_{298} в формулу (10) получаем:

$\Delta G_{773} = \Delta H_{773} - 773\Delta S_{773} \cong \Delta H^0_{298} - 773\Delta S^0_{298} = -904800 - 773\cdot 179{,}77 \cong$

$\cong$ - 1043762 Дж = - 1043,762 кДж.

Полученное отрицательное значение энергии Гиббса реакции ΔG_{773} указывает на то, что данная реакция в рассматриваемых условиях может протекать самопроизвольно.

Если реакция протекает в стандартных условиях при температуре 298К, расчёт её энергии Гиббса (стандартной энергии Гиббса реакции) можно производить аналогично расчёту стандартной теплоты реакции по фрмуле, которая для реакции, выраженной уравнением aA + bB = cC + dD, имеет вид:

$$\Delta G^0_{298} = (c\Delta G^0_{298,обр,C} + d\Delta G^0_{298,обр,D}) - (a\Delta G^0_{298,обр,A} + b\Delta G^0_{298,обр,B}) \qquad (11)$$

где **$\Delta G^0_{298,обр.}$ – стандартная энергия Гиббса образования соединения в кДж/моль** (табличные значения**)** – энергия Гиббса реакции, в которой при температуре 298К образуется 1 моль данного соединения, находящегося в стандартном состоянии, из простых веществ, также находящихся в стандартных состояниях[4)]**,** ΔG^0_{298} – стандартная энергия Гиббса реакции в кДж.

Пример 5 Рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции, протекающей по уравнению: $4NH_3$(г)+ $5O_2$(г)= 4NO(г) + $6H_2O$.

Решение: В соответствии с формулой (11) записываем[5)]:

$\Delta G^0_{298} = (4\Delta G^0_{298,NO} + 6\Delta G^0_{298,H2O}) - 4\Delta G^0_{298,NH3}$

После подстановки табличных значений $\Delta G^0_{298,обр.}$ получаем:

$\Delta G^0_{298} = (4(86,69) + 6(-228,76)) - 4(-16,64) = - 959,24$ кДж.

По полученному результату видно, что так же, как и в примере 4, в стандартных условиях рассматриваемая реакция может протекать самопроизвольно.

По формуле (11) можно определить температурный диапазон самопроизвольного протекания реакции. Так как условием самопроизвольного протекания реакции является отрицательность ΔG ($\Delta G < 0$), определение области температур, в которой реакция может протекать самопроизвольно, сводится к решению неравенства $(\Delta H - T\Delta S) < 0$ относительно температуры.

Пример 6 Определите температурную область самопроизвольного протекания реакции, выраженной уравнением:

$CaCO_3$(т) = CaO(т) + CO_2(г).

Решение: Находим ΔH и ΔS:

$\Delta H \cong \Delta H^0_{298} = (\Delta H^o_{298,CaO} + \Delta H^o_{298,CO2}) - \Delta H^o_{298,CaCO3} =$

$= (-635,1 + (-393,51)) - (-1206) = 177,39$кДж $= 177390$ Дж; $\Delta S \cong \Delta S^0_{298} =$

$= (S^0_{298,CaO} + S^0_{298,CO2}) - S^0_{298,CaCO3} = (39,7 + 213,6) - 92,9 = 160,4$ Дж/К.

Подставляем значения ΔH и ΔS в неравенство и решаем его относительно T:

$177390 - T\cdot 160,4<0$, или $177390<T\cdot 160,4$, или $T>1106$.

[4)] Согласно определению, стандартная энергия Гиббса образования простых веществ равна нулю.

[5)] $\Delta G^0_{298,O2}$ в выражении не фигурирует ввиду её равенства нулю.

Т.е. при всех температурах, больших 1106К, будет обеспечиваться отрицательность ΔG и, следовательно, в данном температурном диапазоне будет возможным самопроизвольное протекание рассматриваемой реакции.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химическое равновесие устанавливается в обратимых реакциях – в реакциях, которые могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Если реакция $aA+bB \Leftrightarrow cC+dD$ обратима, это означает, что реагенты A и B способны превращаться в продукты C и D (прямая реакция), а продукты C и D в свою очередь могут, реагируя между собой, вновь образовывать исходные вещества A и B (обратная реакция). **Термодинамическим условием химического равновесия является** неизменность энергии Гиббса реакции, т.е. $\Delta G=0$, а кинетическим условием равновесия – равенство скоростей прямой (V_1) и обратной (V_2) реакции, т.е. $V_1=V_2$.

Так как в состоянии химического равновесия и прямая, и обратная реакции протекают с одинаковыми скоростями, концентрации реагентов и продуктов во времени не изменяются. Эти не изменяющиеся во времени концентрации называются **равновесными.** Равновесные концентрации, в отличие от неравновесных, изменяющихся в ходе реакции, принято обозначать особым образом, а именно, формулой вещества, заключённой в квадратные скобки. Например, записи $[H_2]$, $[NH_3]$ означают, что речь идёт о равновесных концентрациях водорода и аммиака.

При заданной температуре соотношение равновесных концентраций реагентов и продуктов есть величина постоянная и характерная для каждой реакции. Это соотношение количественно характеризуется величиной константы химического равновесия Кс, равной отношению произведения равновесных концентраций продуктов к произведению равновесных концентраций реагентов, возведённых в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам. Для обратимой реакции $\mathbf{aA + bB \Leftrightarrow cC + dD}$ выражение Кс имеет вид:

$$\mathbf{Кс = ([C]^c[D]^d)/([A]^a[B]^b)} \qquad (12)$$

Пример 7 Запишите выражение для константы химического равновесия гетерогенной обратимой реакции

$$\mathbf{Fe_3O_4(т) + 4CO(г) \Leftrightarrow 3Fe(т) + 4CO_2(г).}$$

Решение: Константа химического равновесия данной реакции с учётом того, что концентрации твёрдых веществ постоянны, записывается:

$$Кс = [CO_2]^4/[CO]^4.$$

Для реакций с участием газов константа химического равновесия может быть выражена не только через равновесные концентрации, но и через равновесные парциальные давления газов.[6)].

В этом случае символ констаны равновесия “К” индексируется не символом концентрации “с”, а символом давления “р”.

Пример 8 Запишите выражение константы химического равновесия Кр гетерогенной обратимой реакции Fe_3O_4(т) + 4CO(г)⇔3Fe(т) + 4CO_2(г).

Решение: В результате замены равновесных концентраций равновесными парциальными давлениями газов, получаем следующее выражение константы химического равновесия:

$$Кр = P_{CO2}^4/P_{CO}^4,$$

где P_{CO2} и P_{CO} – соответственно, парциальные давления диоксида углерода CO_2 и монооксида углерода CO.

Численные значения констант равновесия Кс и Кр легко определяются термодинамически по формулам:

$$\Delta G^0_T = -2{,}3RT \lg Kc \qquad (13)$$

$$\Delta G^0_T = -2{,}3RT \lg Kp \qquad (14)$$

Пример 9 Рассчитайте константу равновесия реакции $CaCO_3$(т)⇔CaO(т) + CO_2(г) при температуре 500^0С (773К).

Решение: Поскольку температура не является стандартной, ΔG^0_{773} определяем по формуле: $\Delta G^0_{773} = = \Delta H^0_{773} - 773\Delta S^0_{773}$.

Необходимые для определения ΔG^0_{773} значения ΔH^0_{773} и ΔS^0_{773} возьмём из ранее рассмотренного примера 7, а именно:

[6)] Парциальное (от лат. partial) давление газа в газовой смеси представляет собой часть от общего давления смеси, приходящуюся на долю данного газа.

$\Delta H^0_{773} \cong \cong \Delta H^0_{298} = 177390$ Дж

$\Delta S^0_{773} \cong \Delta S^0_{298} = 160{,}4$ Дж/К.

Соответственно этим значениям

$\Delta G^0_{773} = 177390 - 773 \cdot 160{,}4 = 53401$Дж.

Так как один из участников обратимой реакции CO_2 – газ, рассчитываем Кр, используя уравнение (14):

$\lg Kp = -\Delta G^0_{773}/(2{,}3RT) \; -53401/(2{,}3 \cdot 8{,}314 \cdot 773) = -3{,}6.$

Записываем выражение константы равновесия [7)] и её численное значение:

$Kp = P_{CO2} = 10^{-3{,}6}$.

Столь малое значение Кр свидетельствует о том, что в рассматриваемых условиях прямая реакция практически не протекает.

Из примеров 7, 8, 9 вытекает, что численное значение константы химического равновесия характеризует степень превращения реагентов в продукты:

– **если Кс (Кр) >> 1, в равновесной системе преобладают продукты, т.е. обратимая реакция преимущественно протекает в прямом направлении и, наоборот,**

– **если Кс (Кр) << 1, более выраженной является обратная реакция и степень превращения реагентов в продукты невелика.**

Аналогичный вывод вытекает из выражений (13) и (14):

– **при Кс (Кр) >> 1,** $\Delta G^0_T < 0$ – **самопроизвольно протекает прямая реакция**, **если Кс (Кр) << 1,** $\Delta G^0_T > 0$ – прямая реакция не может протекать **самопроизвольно, протекает обратная реакция.**

Пример 10 Определить влияние избытка водяного пара в исходной смеси на равновесную степень превращения этилена в обратной реакции синтеза этанола $C_2H_4 + H_2O$ <=> C_2H_5OH. Давление процесса P = 3 МПа, константа равновесия K_p**=0.068 МПа$^{-1}$, мольное соотношение λ=H_2O/C_2H_4 в исходной смеси составляет 1;4;9.**

Решение: Уравнение удобно представить в общем виде:

A + B<=>R,

где А – C_2H_4, В –H_2O и R – C_2H_5OH.

Константа равновесия реакции $К_р=P_R/(P_AP_B)$ или $К_р= C_R/(C_AC_BP)$.

Здесь P_R, P_A, $P_В$, C_R, $C_А$, $C_В$ – парциальные давления и концентрации в малярных долях компонентов реакции, Р – общее давление процесса.

Поскольку в реакции изменяется общее количество веществ, для расчета концентрации следует использовать уравнение:

$C_А=\frac{C_{AO}(1-x_p)}{1-C_{AO}x_p}$; $C_В=\frac{C_{AO}(\lambda-x_{равн})}{1-C_{AO}x_{равн}}$; $C_R=\frac{C_{AO}x_p}{1-C_{AO}x_p}$.

Константу равновесия выражаем через x_p:

$К_р=\frac{x_p(1-C_{AO}x_p)}{C_{AO}P(1-x_p)(\lambda-x_{равн})}$.

В этих уравнениях C_{AO} – исходная концентрация этилена, равная для вариантов расчета соответственно 0,5; 0,2 и 0,1 молярной доли. После подстановки C_{AO} и λ в эти уравнения из решения последнего (оно второго порядка относительно x_p) находим: x_p= 0,08 для λ=1, x_p=0,17 для λ=4 и x_p=0,35 для λ=9.

Пример 11 Для окисления хлорводорода

4HCl + O_2<=> 2 Cl_2 + H_2O используется смесь, содержащая в объемных долях, %: O_2 – 32,4; HCl – 67,6. Реакция протекает при P=0,1 МПа. К моменту равновесия в газе содержится 31,4% объемной доли хлора. Рассчитать равновесную степень превращения кислорода, состав равновесной смеси и значение константы равновесия.

Решение: Реакция сопровождается изменение объема или количества вещества, поэтому для расчета равновесных концентраций веществ следует воспользоваться уравнением при известной концентрации хлора C_{Cl_2} = 0,314 молярной доли найдем равновесную степень превращения кислорода x_p:

$C_{Cl_2}=\frac{\frac{v_{Cl_2}}{v_{O_2}}C_{O_2,0}x_p}{1+\frac{\Delta v}{v_{O_2}}C_{O_2,0}x_p}$, Откуда x_p = 0,42.

Равновесные концентрации остальных компонентов определим аналогично: C_{O_2} = 0,22, C_{HCl} = 0,152 и C_{H_2O} = 0,314.

Константу равновесия найдем по уравнению:

$К_р=(\frac{P^2_{Cl_2}P^2_{H_2O}}{P^4_{HCl}P_{O_2}})_{равн}$ = 832 МПа$^{-1}$.

КИНЕТИКА В РАСЧЕТАХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В химической технологии различают скорость превращения веществ и скорость реакции.

Скорость превращения веществ W_i – количество i-ого вещества, которое превращается в единицу времени в единице реакционного пространства:

$$W_i=\frac{\text{количество превращенного } i\text{−го вещества}}{\text{единица времени}\times\text{единицу реакционого пространства}}.$$

Реакционное пространство – область протекания реакции (объем или поверхность). Если вещество образуется, то $W_i > 0$, если расходуется, $W_i < 0$.

Так как количества вещества, участвующих в реакции, связаны между собой стехиометрическими соотношениями, то скорость их превращения находится в зависимости

$W_A/v_A = W_B/v_B = W_R/v_R = W_S/v_S$ = const = r.

Здесь знак v_i определен в соответствии с алгебраической формой записи химического уравнения.

Величину **r** определим как **скорость химической реакции**. Она равна абсолютному значению скорости превращения вещества, у которого стехиометрический коэффициент v_i = 1.

Скорость превращения i-го вещества в сложной реакции

$W_i = \sum v_{ij}\, r_j,$

Где r_j – скорость j-й частной реакции.

Кинетическое уравнение – функциональная зависимость скорости реакции или скорости превращения вещества при условии ее протекания (концентрации реагентов, температуры, давлений):

r = r(T,C) = k(T)f(C),

где k – константа скорости реакции, зависимая только от температуры.

Зависимость k(T) определяется **уравнением Аррениуса**

$k = k_0 \exp^{[-E/(RT)]}$.

Размерность k определяется видом функциональной зависимости f(C) и размерность r.

Вид зависимости f(C) определяется типом и механизмом реакции. Если f(C) представлена степенной функцией, т.е. f(C) = C^n, то величину n называют **порядком реакции.** Его обычно определяют экспериментально, поэтому он может не совпадать со стехиометрическим коэффициентом.

Скорость обратимой реакции v_AA + $v_B B$ <=> $v_R R$ + $v_S S$ записывается в виде разности скоростей прямой $r_{пр}$ и обратной $r_{обр}$ реакций:

r = $r_{пр} - r_{обр} = k_1$(T) f_1(C) – k_{-1}(T) f_2(C) = k_1(T) f_1(C)[1 – ϕ(C)/ K_p],

где $K_p = k_1/k_{-1}$; ϕ(c) = $C_R^r C_S^s/(C_A^a C_B^b)$.

Для сложных реакций вводится **дифференциальная селективность по продукту** (S_R') – отношение скорости превращения исходного вещества в заданный продукт к общей скорости превращения исходного вещества:

$S_R' = W_{A=>R}/W_A$,

где $W_{A=>R}$ – скорость превращения исходного вещества A в продукт R; W_A – общая скорость превращения исходного вещества A.

Для простой реакции $S_R = S_R' = 1$.

Развитие реакций во времени описывается уравнением

dC_i/dt = $W_i(C)$. (2. 1)

Простая необратимая реакция первого порядка, т.е. r(C) = kC, dC/dt = -kC или dx/dt = r(1–x). После интегрирования получим

X = 1 – e^{-kt}.

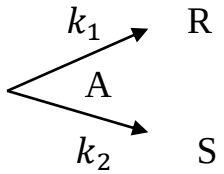
Для обратимой реакции первого порядка A <=> R скорость реакции

r = $k_1 C_A - k_{-1} C_R$ и dx/dt = k_1(1 – x) – $k_{-1} x = k_1 - (k_1 + k_{-1})x$.

Изменение степени превращения во времени

x = $\frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} e^{-(k_1 + k_{-1})t}$

Параллельная реакция:



Изменение концентраций:

$dC_A/dt = -(k_1 + k_2)\, C_A$; $dC_R/dt = k_1 C_A$; $dC_S/dt = k_2 C_A$.

После интегрирования получим:

$C_A = C_0 e^{-(k_1 + k_{-1})t}$; $C_R = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_0[1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$.

$C_S = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_0[1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$.

Последовательная реакция:

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$$

Изменение концентрации:

$dC_A/dt = -k_1 C_A$; $dC_R/dt = k_1 C_A - k_2 C_R$; $dC_S/dt = k_2 C_R$.

После интегрирования получим:

$C_A = C_o e^{-k_1 t}$; (2.2 а)

$C_R = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_0[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$; (2.2 б)

$C_S = C_0 - C_A - C_R$. (2.2 в)

Максимальная концентрация целевого продукта R будет достигнута при условии $dC_S/dt = 0$. Используя решение (2.2 б), получим координаты точки максимума:

$$t_{max} = \frac{ln\frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2};\ C_{R,max} = C_{AO}\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}}. \qquad (2.\ 3)$$

Пример 12 Протекает газофазная обратимая реакция A <=> R исходном состоянии компонента R отсутствует, а парциальное давление компонента A равно 1,275*10^{4}Па. Через 10 мин парциальное давление компонента A стало 5,2*10^{3}Па, а компонента R – 7,55*10^{3}Па. Рассчитать значение парциального давления компонента A через 20 и 40 мин, если отношение k_1/k_{-1} = 3.

Решение. Скорость газофазной обратимой реакции или скорость превращения компонента A можно представить в виде

$r = -W_A = -dP_A/dt = k_1 P_A - k_{-1} P_R$.

Выразим текущие парциальные давления P_A и P_R через степень превращения и P_{A0}, получим

$dx_A/dt = k_1(1 - x_A - x_A/K_p)$.

Интегрирование дифференциального уравнении дает выражение, позволяющее рассчитать k_1:

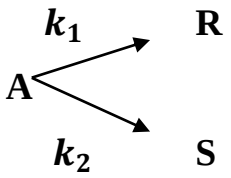
$K_p/(K_p + 1)]ln(1 - x_A - x_A/K_p) = -k_1 t$

Откуда k_1 = 0.115 c^{-1}

Используя полученное выражение, найдем

$P_{A(20)}$ = 3.63*10^3 Па и $P_{A(40)}$ = 3.24*10^3 Па.

Пример 13 При постоянной температуре протекает параллельная реакция



с константами скоростей k_1 = 10^{-3}с$^{-1}$ и k_2 = 10^{-2}с$^{-1}$. Перед началом реакции C_{A0} = 3 кмоль/м^3, C_{R0} = C_{S0} = 0. Определить скорость и степень превращения реагента А, а также селективность по продукту R в момент времени, равный 30с.

Решение: Для решения задачи воспользуемся формулой (2.1) . Скорость превращения вещества А

$-W_A$ = -dC_A/dt = $(k_1 + k_2)\, C_A = (k_1 + k_2)\, C_{A0} e^{-(k_1 + k_2)t}$ = 0.024 кмоль/(м^3*с).

Селективность по R

$$S_R = \frac{k_1[1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]}{(k_1 + k_{2)x_A}}$$

Степень превращения вещества А

$x_A = (C_{A0} - C_A)C_{A0} = 1 - - e^{-(k_1 + k_2)t}$ = 0,28

Пример 14 Для последовательной реакции первого порядка А => R => S с константами скорости реакции k_1 = 7,2*10^{-3}с$^{-1}$ и $k_2 = 4,7 * 10^{-3}$с$^{-1}$ рассчитать максимальную производительность по продукту R, если перерабатывается 4,4*10^{-2}м^3/с реакционной смеси, поступающей с концентрацией C_{A0} = 1,5 кмоль/м^3. Какая при этом будет селективность по промежуточному продукту?

Решение: Максимальная производительность по продукту R будет достигнута при продолжительности реакции, соответствующей получению максимальной концентрации промежуточного продукта C_{Rmax}.

Из формулы (2.3) находим

t_{max} = 523 с и $C_{Rmax} = 1.2 * 10^{-3}$ кмоль/с,

селективность $S_{Rmax} = C_{Rmax}/(C_{A0} - C_A) = 0.186$.

ТЕМА 1.2 ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ВЕЩЕСТВА, УЧАСТВУЮЩИЕ В НИХ

Исследование механизмов нуклеофильных, электрофильных и радикальных реакций

Что такое механизм химической реакции? Для ответа на этот вопрос рассмотрим уравнение реакции сжигания бутена:

$$\mathbf{C_4H_8 + 6O_2 = 4CO_2 + 4H_2O.}$$

Если бы реакция в действительности протекала так, как это описано в уравнении, то одна молекула бутена должна была бы столкнуться одновременно сразу с шестью молекулами кислорода. Однако вряд ли это происходит: известно, что одновременное столкновение более чем трех частиц практически невероятно. Напрашивается вывод о том, что данная реакция, как и абсолютное большинство химических реакций, протекает в несколько последовательных стадий. Уравнение реакции показывает лишь исходные вещества и конечный результат всех превращений, и никак не объясняет, как образуются продукты из исходных веществ. Для того чтобы узнать, как именно протекает реакция, какие стадии она включает, какие промежуточные продукты образуются, необходимо рассмотреть механизм реакции.

Итак, механизм реакции – это детальное описание хода реакции по стадиям, которое показывает, в каком порядке и как разрываются химические связи в реагирующих молекулах и образуются новые связи и молекулы.

Рассмотрение механизма дает возможность объяснить, почему некоторые реакции сопровождаются образованием нескольких продуктов, а в других реакциях образуется только одно вещество. Знание механизма позволяет химикам предсказывать продукты химических реакций до того, как их провели на практике. Наконец, зная механизм реакции, можно управлять ходом реакции: создавать условия для увеличения ее скорости и повышения выхода нужного продукта.

В органической химии реагенты традиционно делят на три типа: нуклеофильные, электрофильные и радикальные. С радикалами вы уже встречались ранее при изучении реакций галогенирования алканов. Рассмотрим более подробно другие типы реагентов.

Нуклеофильные реагенты или просто **нуклеофилы** (в переводе с греческого «любители ядер») – это частицы, обладающие избытком электронной плотности, чаще всего отрицательно заряженные или имеющие неподеленную электронную пару. Нуклеофилы атакуют молекулы с низкой электронной плотностью или положительно заряженные реагенты. Примерами нуклеофилов являются ионы OH^-, Br^-, молекулы NH_3.

Электрофильные реагенты или **электрофилы** (в переводе с греческого «любители электронов») – это частицы с недостатком электронной плотности. Часто электрофилы несут положительный заряд. Электрофилы атакуют молекулы с высокой электронной плотностью или отрицательно заряженные реагенты. Примеры электрофилов – H^+, NO_2^+.

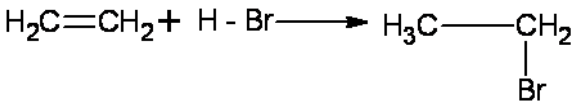
В качестве электрофила может выступать также несущий частичный положительный заряд атом полярной молекулы. Примером может служить атом водорода в молекуле HBr, на котором возникает частичный положительный заряд из-за смещения общей электронной пары связи к атому брома, имеющему большее значение электроотрицательности $H^{\delta+} \rightarrow Br^{\delta-}$.

Реакции, протекающие по ионному механизму, часто сопровождаются образованием карбокатионов. **Карбокатионом** называют заряженную частицу, имеющую свободную p-орбиталь на атоме углерода. Один из атомов углерода в карбокатионе несет на себе положительный заряд. Примерами карбокатионов могут служить частицы $CH_3\text{-}CH_2^+$, $CH_3\text{-}CH^+\text{-}CH_3$. Карбокатионы образуются на одной из стадий в реакциях присоединения к алкенам галогенов и галогеноводородов к алкенам, а также в реакциях замещения с участием ароматических углеводородов.

<u>Механизм присоединения к непредельным углеводородам</u>

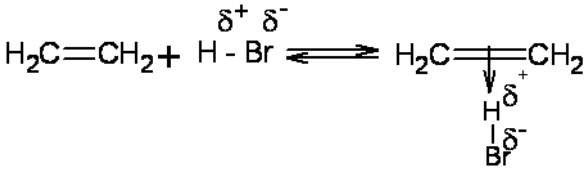
Присоединение галогенов, галогеноводородов, воды к непредельным углеводородам (алкенам, алкинам, диеновым углеводородам) протекает по ионному механизму, называемому электрофильным присоединением.

Рассмотрим этот механизм на примере реакции присоединения бромоводорода к молекуле этилена:

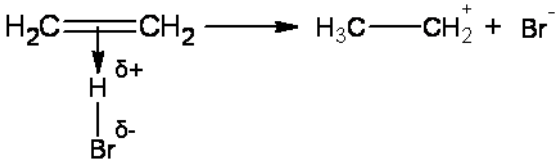


Несмотря на то, что реакция гидробромирования описывается очень простым равнением, ее механизм включает несколько стадий.

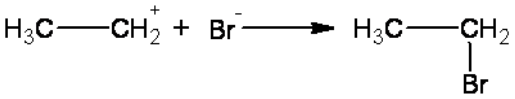
Стадия 1. На первой стадии молекула галогеноводорода образует с π-электронным облаком двойной связи неустойчивую систему – «π-комплекс» за счет частичной передачи π-электронной плотности на атом водорода, несущий частичный положительный заряд.



Стадия 2. Связь водород-галоген разрывается с образованием электрофильной частицы H^+, и нуклеофильной частицы Br^-. Освободившийся электрофил H^+ присоединяется к алкену за счет электронной пары двойной связи, образуя σ-комплекс – карбокатион:

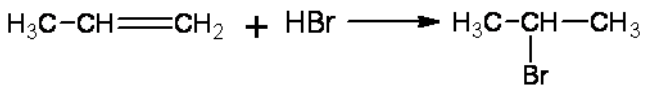


Стадия 3. На этой стадии к положительно заряженному карбокатиону присоединяется отрицательно заряженный нуклеофил с образованием конечного продукта реакции.



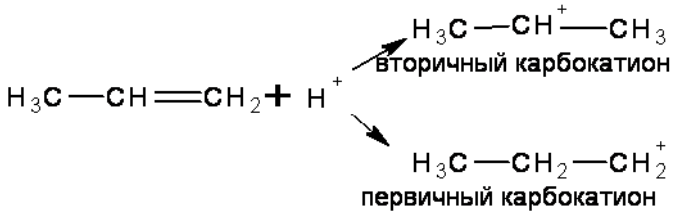
Предложенный механизм хорошо объясняет образование преимущественно одного из продуктов в случае присоединения галогеноводородов к несимметричным алкенам. Напомним, что присоединение галогеноводородов подчиняется правилу Марковникова, согласно которому водород присоединяется по месту двойной связи к наиболее гидрогенизированному атому углерода (т.е. связанному с наибольшим

числом атомов водорода), а галоген к наименее гидрогенизированному. Например, при присоединении бромоводорода к пропену преимущественно образуется 2-бромпропан:



В реакциях электрофильного присоединения к несимметричным алкенам на второй стадии реакции может образоваться два карбокатиона. Далее реагировать с нуклеофилом, а значит, и определять продукт реакции будет более устойчивый из них.

Рассмотрим, какие карбокатионы образуются в случае пропена, и сравним их устойчивость. Присоединение протона H^+ по месту двойной связи может приводить к образованию двух карбокатионов - вторичного и первичного:



Образующиеся частицы очень нестабильны, поскольку положительно заряженный атом углерода в составе карбокатиона имеет неустойчивую электронную конфигурацию. Такие частицы стабилизируются при распределении (делокализации) заряда по возможно большему числу атомов. Электронодонорные алкильные группы, подающие электронную плотность на электронодефицитный атом углерода, способствуют и стабилизируют карбокатионы. Рассмотрим, как это происходит.

Из-за различия электроотрицательностей атомов углерода и водорода на атоме углерода группы $-CH_3$ появляется некоторый избыток электронной плотности, а на атоме водорода – некоторый ее дефицит $C^{\delta-}H_3^{\delta+}$. Наличие такой группы рядом с атомом углерода, несущим положительный заряд, неизбежно вызывает смещение электронной плотности в сторону положительного заряда. Таким образом, метильная группа выступает как донор, отдавая часть своей электронной плотности. Про такую группу говорят, что она обладает положительным индуктивным эффектом (+I-эффектом). Чем большим количеством таких электронодонорных (+I)

- заместителей окружен углерод, несущий положительный заряд, тем более устойчив соответствующий карбокатион. Таким образом, стабильность карбокатионов возрастает в ряду:

$$CH_3^+ < CH_3 \rightarrow CH_2^+ < H_3C \rightarrow CH^+ \leftarrow CH_3 < H_3C \rightarrow \underset{\substack{\uparrow \\ CH_3}}{C^+} \leftarrow CH_3$$

В случае пропена наиболее устойчивым является вторичный карбокатион, так как в нем положительно заряженный атом углерода карбокатиона стабилизирован двумя +I-эффектами соседних метильных групп. Преимущественно образуется и реагирует дальше именно он. Неустойчивый первичный карбокатион, по-видимому, существует очень короткое время, так что за время своей «жизни» не успевает присоединить нуклеофил и образовать продукт реакции:

$$\underset{+I \quad +I}{CH_3 \rightarrow CH^+ \leftarrow CH_3}$$ вторичный карбокатион более устойчив

$$\underset{+I}{CH_3\text{-}CH_2 \rightarrow CH_2^+}$$ первичный карбокатион менее устойчив

При присоединении на последней стадии бромид-иона к вторичному карбокатиону и образуется 2-бромпропан:

$$H_3C-\overset{+}{C}H-CH_3 + Br^- \longrightarrow H_3C-\underset{\substack{| \\ Br}}{C}H-CH_3$$

Рассмотрение механизма реакции гидробромирования пропилена позволяет сформулировать общее правило электрофильного присоединения: «при взаимодействии несимметричных алкенов с электрофильными реагентами реакция протекает через образование наиболее стабильного карбокатиона». Это же правило позволяет объяснить образование в некоторых случаях продуктов присоединения **вопреки правилу Марковникова.** Так, присоединение галогеноводородов к трифторпропилену формально протекает против правила Марковникова:

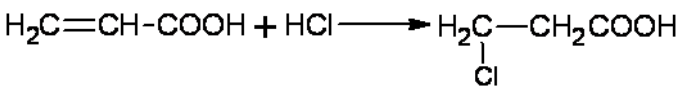
$$CF_3-CH=CH_2 + HBr \longrightarrow F_3C-CH_2-\underset{\substack{| \\ Br}}{C}H_2$$

Как может получиться такой продукт, ведь он образовался в результате присоединения Br^- к первичному, а не ко вторичному карбокатиону? Противоречие

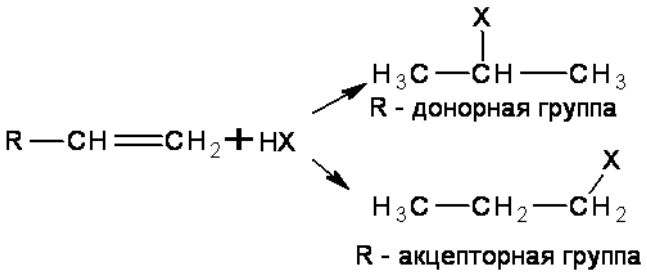
легко устраняется при рассмотрении механизма реакции и сравнении стабильности промежуточно образующихся частиц:

Группа $-CF_3$ содержит три электроноакцепторных атома фтора, стягивающих электронную плотность от атома углерода. Поэтому на атоме углерода появляется существенный недостаток электронной плотности. Для компенсации возникающего частичного положительного заряда атом углерода стягивает на себя электронную плотность соседних углеродных атомов. Таким образом, группа $-CF_3$ является электроноакцепторной и проявляет отрицательный индуктивный эффект (-I). Более устойчивым в этом случае оказывается первичный карбокатион, так как дестабилизирующее влияние группы $-CF_3$ через две σ-связи ослабевает. А вторичный карбокатион, дестабилизированный соседней электроноакцепторной группой CF_3, практически не образуется.

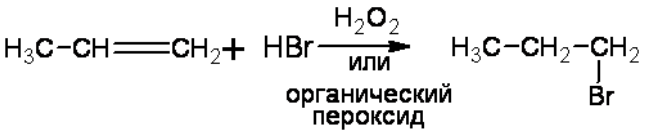
Аналогичное влияние на присоединение оказывает присутствие при двойной связи электроноакцепторных групп $–NO_2$, -COOH, -COH и т.д. В этом случае также образуется продукт присоединения формально против правила Марковникова. Например, при присоединении хлороводорода к пропеновой (акриловой) кислоте образуется преимущественно 3-хлорпропановая кислота:



Таким образом, направление присоединения к непредельным углеводородам легко установить, анализируя строение углеводорода. Кратко это можно отразить следующей схемой:



Следует отметить, что правило Марковникова выполняется только в том случае, если реакция идет по ионному механизму. При проведении радикальных реакций правило Марковникова не выполняется. Так, присоединение бромоводорода HBr в присутствии пероксидов (H_2O_2 или органических пероксидов) протекает против правила Марковникова:



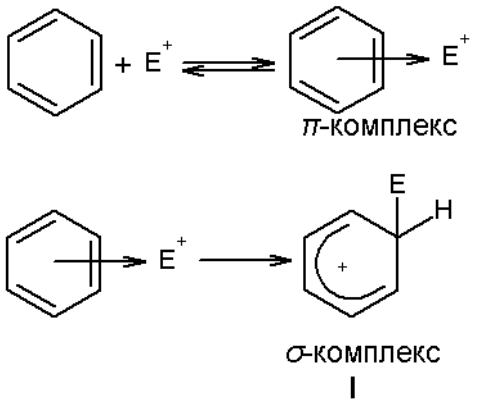
Добавление пероксидов меняют механизм реакции, он становится радикальным. На этом примере видно, как важно знать механизм реакции и условия, в которых он реализуется. Тогда, выбрав соответствующие условия проведения реакции, можно направить ее по нужному в данном конкретном случае механизму, и получить именно те продукты, которые нужны.

<u>Механизм замещения атомов водорода в ароматических углеводородах</u>

Наличие в молекуле бензола устойчивой сопряженной π-электронной системы делает реакции присоединения практически невозможными. Для бензола и его производных наиболее характерны реакции замещения атомов водорода, протекающие с сохранением ароматичности. При этом бензольное ядро, содержащее π-электроны, взаимодействует с электрофильными частицами. Такие реакции называют реакциями электрофильного замещения в ароматическом ряду. К ним относятся, например, галогенирование, нитрование и алкилирование бензола и его производных.

Все реакции электрофильного замещения в ароматических углеводородах протекают по одному и тому же ионному механизму независимо от характера реагента. Механизм реакций замещения включает несколько стадий: образование электрофильного агента E^+, образование π-комплекса, затем σ-комплекса и, наконец, распад σ-комплекса с образованием продукта замещения.

Электрофильная частица E^+ образуется при взаимодействии реагента с катализатором, например, при действии на молекулу галогена хлоридом алюминия. Образующаяся частица E^+ взаимодействует с ароматическим ядром, образуя сначала π-, а затем σ-комплекс:

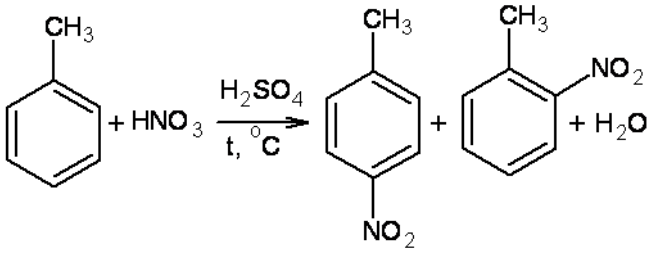


При образовании σ-комплекса электрофильная частица E^+ присоединяется к одному из атомов углерода бензольного кольца посредством σ-связи. В образовавшемся карбокатионе положительный заряд равномерно распределен (делокализован) между оставшимися пятью атомами углерода.

Реакция заканчивается отщеплением протона от σ-комплекса. При этом два электрона σ-связи С-Н возвращаются в цикл, и устойчивая шестиэлектронная ароматическая π-система регенерируется.

В молекуле бензола все шесть атомов углерода равноценны. Замещение атома водорода может происходить с равной вероятностью при любом из них. А как будет происходить замещение в случае гомологов бензола? Рассмотрим в качестве примера метилбензол (толуол).

Из экспериментальных данных известно, что электрофильное замещение в случае толуола всегда протекает с образованием двух продуктов. Так, нитрование толуола протекает с образованием п-нитротолуола и о-нитротолуола:



Аналогично протекают и другие реакции электрофильного замещения (бромирование, алкилирование). Также было установлено, что в случае толуола реакции замещения протекают быстрее и в более мягких условиях, чем в случае бензола.

Объяснить эти факты очень просто. Метильная группа является электронодонорной и вследствие этого дополнительно увеличивает электронную

плотность бензольного кольца. Особенно сильное увеличение электронной плотности происходит в о- и п-положениях по отношению к группе $-CH_3$, что облегчает присоединение именно в эти места положительно заряженной электрофильной частицы. Поэтому скорость реакции замещения в целом увеличивается, а заместитель направляется преимущественно в орто- и пара-положения.

ТЕМА 1.3 ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В катализе различают следующие типы реакций.

1**. Специфический кислотный и основной катализ.** Сюда относятся реакции, в которых активация субстрата осуществляется только ионами водорода и ионами гидроксила соответственно.

2. **Общий кислотный и основной катализ** — реакции с активацией субстрата любым донором протонов, кроме ионов водорода, т. е. под действием обобщенных кислот Бренстеда; и реакции с активацией любым акцептором протонов, кроме OH^-, т. е. обобщенным основанием Бренстеда соответственно.

3. **Электрофильный и нуклеофильный катализ** — это реакции, в которых катализатором является, соответственно, кислота или основание Льюиса.

4. **Общий кислотно-основной катализ** — в каталитической реакции одновременно участвуют Бренстедовские кислота и основание.

5. **Электрофильно-нуклеофильный катализ** — в реакции участвуют одновременно кислота и основание Льюиса.

Кинетика общего кислотного и основного катализа

1) Случай, когда лимитирующая стадия — это процесс взаимодействия катализатора с протонированным субстратом (**1 стадия**):

$SH + H_3O^+ \rightarrow HSH^+ + H_2O$ (k_1)

$2\ SH + OH^- \rightarrow S^- + H_3O^+$ (k_2)

$2\ SH + H_2O \rightarrow HSH^+ + OH^-$ (k_3)

$2\ SH + H_2O \rightarrow S^- + H_3O^+$ (k_4)

Вторая стадия этого процесса — быстрая, поэтому она не оказывает влияние на кинетику всего процесса:

$HSH^+ + H_2O \leftrightarrow P + H_3O+$ k_5

$S^- + H_2O \leftrightarrow P + OH^-$ k_6

$HSH^+ + OH^- \leftrightarrow P + H_2O$ k_7

$S^- + H_3O \leftrightarrow P + H_2O$ k_8

2) Случай, когда первая стадия протекает быстро, а **вторая стадия — лимитирующая.** Общая схема **кислотного катализа** (специфический кислотный катализ) может быть представлен схемой:

$S + H_3O^+ \leftrightarrow SH^+ + H_2O$ k_1

(равновесная стадия процесса),

$SH^+ + H_2O \rightarrow P + H_3O^+$ k_2

(лимитирующая стадия процесса),

где S — субстрат, SH^+ — протонированный субстрат.

Общая схема **основного катализа** (специфический основной катализ) может быть представлен схемой:

$SH + OH^- \leftrightarrow S^- + H\ O$ k_1

(равновесная стадия процесса),

$S^- + H2O \rightarrow P + OH^-$ k_2

(лимитирующая стадия процесса),

где SH — протонизированный субстрат, S^- — депротонированный субстрат.

Специфический кислотный катализ характерен для реакций дегидратаций спиртов и кето-енольной таутомеризации, а специфический основной катализ — для альдольной конденсации. Гидролиз сложных эфиров ускоряется как в кислой, так и в щелочной среде.

Общий кислотный и основной катализ осуществляется кислотами (HA) или основаниями (B) Бренстеда:

$S + HA \leftrightarrow SH^+ + A^- \rightarrow P + HA$ общий кислотный катализ;

$SH + B \leftrightarrow S^- + BH \rightarrow P + B$ общий основной катализ.

В этом случае каталитический эффект зависит от природы кислоты или основания, которые служат катализаторами. Эта зависимость определяется, главным образом, силой кислоты или основания.

<u>Гетерогенные каталитические реакции</u>

Обычно проводятся с участием твердого катализатора. Реагенты могут находиться как в газообразном, так и в жидком состоянии.

Обычно гетерогенно-каталитические реакции протекают в объеме монослоя (взаимодействие нейтральных молекул и активного центра происходит на небольших расстояниях между ними). В этом случае реакционным пространством является этот объем, а скорость реакции пропорциональна количеству молекул на поверхности. Считая, что активные центры катализатора одинаковы, т. е., используя одно значение константы скорости, а также то допущение, что число центров С постоянно или изменяется линейно, для реакции механизм **Аадс + Вадс + К → продукты**

Пример 15 Установлено, что энергия активации разложения карбамида в присутствии катализатора уреазы уменьшается в четыре раза. Оценим при какой температуре необходимо проводить эту же реакцию разложения, чтобы она протекала с такой же скоростью, как и каталитическая реакция при температуре 298 К?

Решение. Запишем для каталитической реакции в присутствии катализатора уравнение Аррениуса $\mathbf{k_1 = A\exp(-E_{a1} / RT_1)}$

где $T_1 = 298$ К; E_{a1} — энергия активации.

В отсутствие катализатора это уравнение примет вид $\mathbf{k_2 = A\exp(-E_{a2} / RT_2)}$.

Где E_{a2} — энергия активации, отличная от E_{a1}; T_2 — температура, при которой $k_2 = k_1$. Приравнивая левые части обоих уравнений, после логарифмирования получим:

$$\mathbf{(-E_{a1} / RT_1) = (-E_{a2} / RT_2)}.$$

Откуда $T_2 = \mathbf{(E_{a1} / E_{a2})\, T_1} = T_2 = 4 \cdot 298 = 1192$ К (919 °С).

Таким образом, для достижения одинаковой с каталитической реакцией скорости требуется значительное повышение температуры по сравнению с 298К, т. е. существенные затраты энергии. Обратим внимание, что для решения задачи не требуется знания численного значения E_{a1} — энергии активации каталитической реакции.

Пример 16 Для некоторой химической реакции присутствие катализатора позволяет уменьшить энергию активации химического процесса, реализуемого при температуре 500°С, от 50 до 35 кДж. Покажем:

1) во сколько раз увеличится скорость каталитической реакции по сравнению с некаталитической, полагая, что все другие факторы скорости реакции остаются неизменными;

2) при какой температуре каталитическая реакция протекала бы с такой же скоростью, что и некаталитическая при 500°С;

3) какие преимущества дает использование катализатора?

Решение: 1) Пусть для не каталитической реакции уравнение Аррениуса имеет вид: $\mathbf{k_1 = A\exp(-E_{a1} / RT_1)}$.

В присутствии катализатора это уравнение имеет вид: $\mathbf{k_2 = A\exp(-E_{a2} / RT_2)}$.

Если поделим уравнение (1) на уравнение (2), то после логарифмирования получим: $\ln(k_2 / k_1) = ((5 - 3{,}5) \cdot 10^4) / (8{,}314 \cdot 773) = 2{,}3$.

Откуда $k_2 / k_1 = 10{,}3$; $k_2 = 10{,}3k_1$.

1) Найдем температуру, при которой k_2 будет иметь такое же значение, что и k_1 при 500 °С (или 773К). Это означает, что надо найти температуру T_2, для которой

$k_2 / k_1 = 1$ и $\ln k_2 / k_1 = 0$. $(-E_{a1} / RT_1) - (E_{a2} / RT_2 = 0$

Откуда $(E_{a1} / RT_1) = (E_{a2} / RT_2)$.

Отсюда $T_2 = (E_{a2} / E_{a1})\, T_1 = 773 \cdot (3{,}5 \cdot 10^4) / 5{,}0 \cdot 10^4) = 541{,}1$ К (261,8 ^{0}С).

Использование катализатора позволяет понизить температуру, не уменьшая скорости процесса, что приведет к экономии энергии (особенно это важно для промышленных процессов).

3.1. ТАБЛИЦА ВЫБОРА ВАРИАНТОВ ЗАДАНИЙ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ № 1

Вариант				Номера заданий					
1,	**31**	**56**	**86**	*1*	*26*	*27*		*79*	*80*
2	**32**	**57**	**87**	*2*	*25*	*28*		*78*	*81*
3	**28**	**58**	**88**	*3*	*24*	*29*		*77*	*82*
4	**29**	**59**	**89**	*4*	*23*	*30*		*76*	*83*
5	**30**	**60**	**90**	*5*	*22*	*31*		*75*	*84*
6	**31**	**61**	**91**	*6*	*21*	*32*		*74*	*85*
7	**32**	**62**	**92**	*7*	*20*	*33*		*73*	*80*
8	**33**	**63**	**93**	*8*	*26*	*34*		*72*	*81*

9	**34**	**64**	**94**	*9*	*25*	*35*		*71*	*82*
10	**35**	**65**	**95**	*10*	*24*	*36*		*70*	*83*
11	**36**	**66**	**96**	*11*	*23*	*37*		*69*	*84*
12	**37**	**67**	**97**	*12*	*22*	*38*		*68*	*85*
13	**38**	**68**	**98**	*13*	*21*	*39*		*67*	*80*
14	**39**	**69**	**99**	*14*	*20*	*27*	*52*	*66*	*81*
15	**40**	**70**	**100**	*15*	*26*	*28*		*65*	*82*
16	**41**	**71**		*16*	*25*	*29*		*64*	*83*
17	**42**	**72**		*17*	*24*	*30*		*63*	*84*
18	**43**	**73**		*18*	*23*	*31*		*62*	*85*
19	**44**	**74**		*19*	*22*	*32*		*61*	*80*
20	**45**	**75**		*7*	*21*	*33*		*60*	*81*
21	**46**	**76**		*8*	*20*	*34*		*59*	*82*
22	**47**	**77**		*9*	*23*	*35*		*58*	*83*
23	**48**	**78**		*10*	*24*	*36*		*57*	*84*
24	**49**	**79**		*11*	*26*	*37*		*56*	*85*
25	**50**	**80**		*12*	*25*	*38*		*55*	*80*
26	**51**	**81**		*13*	*24*	*39*		*54*	*81*
27	**52**	**82**		*14*	*23*	*27*		*53*	*82*
28	**53**	**83**		*15*	*22*	*28*		*78*	*83*
29	**54**	**84**		*16*	*21*	*29*		*79*	*84*
30	**55**	**85**		*17*	*20*	*30*		*60*	*85*

3.2 ЗАДАНИЯ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ № 1

Контрольная работа № 1 состоит из 6 заданий: теоретических вопросов и расчетных задач.

Варианты контрольных заданий выбираются в соответствие с последними цифрами шифра студента.

1. Рассчитать константу равновесия для реакции CO_2 + C <=> CO, если известно, что для углекислого газа величина ΔG^0= - 394572 Дж/моль и для монооксида углерода ΔG^0= - 137334 Дж/моль.

2. Найти константу равновесия при температуре 500 и 2000 К для реакции

H_2O + CO <=> H_2O + CO_2, если ΔG^0_{500}= -20,2 и ΔG^0_{2000}=25,3 кДж/моль.

3. Рассчитать константу равновесия синтеза аммиака, если выход аммиака равен 0,15. Синтез проводится под давлением $3 * 10^7$Па. Азотоводородная смесь поступает на синтез в соотношении 1:3.

4. Константа равновесия реакции CH_3COOH+ C_2H_5OH<=> $CH_3COOC_2H_5$ + H_2O равна четырем. Рассчитать равновесный состав реакционной смеси, если для реакции взята 1 моль кислоты и 1,5 моль спирта.

5. Рассчитать константу равновесия при температуре 573 К, равновесную степень превращения x_{pA} и равновесный состав смеси для жидкофазной реакции A + B <=> 2R, если ΔH^0_{573} = - 24.5 кДж/моль, ΔS^0_{573}= - 58 кДж/(кмоль*град), C_{AO}= 2 кмоль/м^3, C_{BO}= 2 моль/м^3, C_{RO}= 0.

6. Определить равновесную концентрацию превращения реагента A и производительность по продукту R для реакции 2A <=> R + S, протекающей в газовой фазе, если константа равновесия K_C= 0.36, температура проведения реакции T=400 К, парциальное давление компонентов в исходной смеси P_{A0} = 0.1 МПа, объемный расход через реактор 2 м^3/с, выход по продукту E_R= 0.9.

7. Определить константу равновесия, равновесную степень превращения компонента A и состав равновесной реакционной смеси для реакции A + 2B <=> 3R, если ΔG^0_{373}= -11,2 кДж/моль, C_{A0} = 1 кмоль/м^3,C_{BO}= 2 кмоль/м^3, T=373 К.

8. В газовой фазе протекает реакция A <=> 2R. Вычислить равновесную степень превращения компонента A при давлении P = 5 МПа, если K_p = 2.05 МПа$^{-1}$.

9. Обратимая реакция A + B <=> 2R протекает при температуре 298 К и характеризуется тепловым эффектом ΔH^0_{298} = -30000 кДж/кмоль и изменением удельной энтропии ΔS^0_{298} = -80 кДж/(кмоль*К). определить, во сколько раз изменится равновесная степень превращения реагентов, если соотношение начальных концентраций реагентов C_{A0} : C_{BO} измениться от 0,5 до 0,25.

10. Обратимая реакция A + B <=> R + S характеризуется следующим термодинамическими параметрами ΔH^0_{330} = - 59 500 кДж/кмоль, ΔS^0_{330} = -175,5 кДж/9кмоль*К). Определить, состав равновесной реакционной смеси , если C_{A0} = C_{BO} = 1,5* 10^{-2} кмоль/м^3; температура проведения процесса T=330 К.

11. Обратимая реакция первого порядка A <=> B характеризуется следующими термодинамическими параметрами: ΔH^0 = -26 000 кДж/кмоль, $K_{p,298}$ = 17.5. Определить во сколько раз изменится значение равновесной степени превращения x_{pA}, если температура проведения процесса изменить с 298 до 348 К. Считать, что ΔH^0 и ΔS^0 не зависят от температуры.

12. Для обратимой реакции 2A <=> R + S ΔG^0_{298} = -5620 кДж/кмоль. Определить равновесный состав смеси при температуре 289 К, если C_{A0}= 0,2 кмоль/м, C_{R0}=C_{S0}=0.

13. Для обратимой реакции A + B <=> R + S константы скорости прямой и обратимой реакции, л/(моль*с), могут быть рассчитаны по уравнениям: k_1 = 6.2*10^4 exp[-27 600/(RT)], k_1 = 7.5*105 exp[-32 000/(RT)]. Определить сотав равновесной реакционной смеси, если C_{A0} = C_{BO} = 2 кмоль/$м^3$, T=500 К.

14. Для реакции гидрирования бензола C_6H_6 + $3H_2$ <=> C_6H_{12}, проводимой при начальном мольном соотношении реагентов H_2: C_6H_6 = 10:1, равновесная степень превращения бензола равна 0,95. Рассчитать состав равновесной смеси.

15. Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода x_p в газофазной реакции CO + H_2O <=> CO_2 + H_2, протекающей при давлении 0,5 МПа. Исходные реагенты взяты в стехиометрическом соотношении. Константа равновесия реакции k =8. Найти также мольное отношение H_2O : CO, необходимое для увеличения x_p на 10%.

16. Рассчитать равновесное содержание ацетилена, получающегося в процессе восстановления углерода водородом по следующим данным:

Вариант	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Температура, К	700	800	900	1000	1200	1400	1600	1700	1900	2000
Количество H_2 моль	–	1	–	1,5	–	2	–	2,2	–	2,5
$м^3$	100	–	150	–	200	–	250	–	300	–

Температурная зависимость константы равновесия реакции

lgK_p = -1190/T + 2.37.

17. Для реакции конверсии оксида углерода CO + H_2O <=> H_2 + CO_2 температурная зависимость константы равновесия имеет вид

lgK_p = -2203,24/T + 5,1588*10^{-5}T + 2,5426* $10^{-7}T^2$ - 7,4617*$10^{-11}T^3$ - 2,3.

Найти состав равновесной смеси при T = 700 К, если в исходной смеси на 1 моль CO приходится 2,4 моль H_2O.

18. Константа равновесия K_p для реакции SO_2 + 0.5O_2 <=> SO_3 при температуре 723 К и давлении 0,1 МПа равна 431,7 МПа$^{-0,5}$. Найти для заданных условий K_C.

19. Зависимость константы равновесия K_p, Па$^{-1}$, от температуры для реакции дегидрирования вторичного бутилового спирта

$C_2H_5CHOHCH_3$ <=> $C_2H_5OCH_3$ + H_2 имеет вид

lgK_p = -2790/T + 1,51 lg T + 6.869. Найти состав в молярных долях %, равновесной газофазной реакционной смеси при температуре 600К и общем давлении 0,2 МПа, если исходная смесь состоит из 1 моль бутилового спирта и 1 моль водорода.

20. Константа скорости реакции равна 0,025 с$^{-1}$. Исходная концентрация реагента составляет 1 кмоль/м^3. Определить скорости реакции, протекающей в замкнутом объеме через 10, 20, 30, 40, 50 с.

21. Определить энтропию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для константы скорости реакции, значения которой при температуре 273 и 293 К равна соответственно 2,46 и 47,5 с$^{-1}$.

22. Для реакции второго порядка 2А → R + S определить степень превращения и скорость реакции через 10, 30 и 50 с. Константа скорости равна 0,02 м^3(кмоль $*$ с)$^{-1}$, начальная концентрация вещества А – 2 кмоль/м^3.

23. Для обратимой реакции этерификации этилового спирта с концентрации 56,5% массовых долей с помощью муравьиной кислоты с концентрацией 0,07 моль/л k_1 = 1.85*10$^{-3}c^{-1}$и k_{-1} = 1.85*10$^{-3}c^{-1}$. Определить равновесную концентрацию муравьиной кислоты и время, необходимое для того, чтобы этерификация прошла на 90%.

24. Для обратимой экзотермической реакции А <=> R + Q_p зависимость константы равновесия от температуры задана в виде $\ln K_p = \frac{9000}{T} - 27$. Экспериментально установлено, что при температуре 30 °С за время 1140 с степень превращения вещества А x_A = 0.79. При 40°С за 480 с – x_A = 0.65. построить зависимость степени превращения вещества А от температуры и определить оптимальную температуру, при которой достигается максимальная степень превращения, если продолжительность реакции составляет 300 с.

25. Для обратимой реакции A <=> R в начальный момент времени парциальное давление реагента A составляет $1{,}275*10^4$ Па, а вещества R – 0. Через 10 мин парциальное давление реагента A стало $5{,}2*10^3$Па, а вещества R – $7{,}554*10^3$ Па. Рассчитать парциальное давление реагента A через 20 и 40 мин, если отношение k_1/k_{-1} = 3.

26. Газофазная реакция A → R + S проводится при постоянном давлении и постоянной температуре. В исходной смеси содержится 100% вещества A. Равновесная степень превращения составляет 0,6. Как увеличить степень превращения до 0,8, не меняя давления и температуры ?

27 Дайте определение следующим понятиям:

Лимитирующая стадия реакции – _____

Механизм реакции – _____

Нуклеофильный реагент _____

Радикал (частица) _____

Электрофильный реагент _____

Электрофильные реакции замещения - _____

Электрофильные реакции присоединения- _____

Электрофил - _____

Электрофуг - _____

π-комплекс – _____

28 Нижеприведенные реагенты распределите по группам:

$(CH3)_3N$;	Br–;	$Br_2(hv)$;	$(C_2H_5)_3C\bullet$;
$C_2H_5Br(+FeBr_3)$;	CH_3^+,	$(CH3)_3C^-$;	$ZnCl_2$;
H_2O_2;	$(CH_3)_3C^+$.		

А) Радикальные

Б) Нуклеофильные

В) Электрофильные

29 Укажите тип нижеприведенных реакций:

А) $CH_2 = CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2 - CH_2$

$$\begin{array}{cc} | & | \\ Br & Br \end{array}$$

Б) $R\,I + CN^- \longrightarrow R\,CN + I^-$

В) $CH_4 + Br_2 \xrightarrow{hv} CH_3Br + HBr$

30 Органические реакции протекают по разным механизмам. Определите, тип и напишите механизм нижеприведенных реакций. Все реакции, показанные ниже, реальны.

А) $CH_3 – HC = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3 - CH_2 - CH_3$

Б) $HC \equiv CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4\,(H_2SO_4)} CH_3 - \underset{|}{C} = O$

H

В) $CH_3 – \underset{\underset{O}{\|}}{C} - H + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3 - CH_2 – OH$

31 Напишите механизм реакций электрофильного замещения в ароматических соединениях.

32 Влияние заместителей на реакционную способность ароматических соединений.

33 Напишите механизм реакций электрофильного замещения (нитрование, сульфирование).

34 Напишите механизм реакций электрофильного замещения (галогенирование, алкилирование, ацилирование).

35 В каком направлении преимущественно протекают реакции электрофильного присоединения:

А) $(CH_3)_2C = CH_2 \xrightarrow{HCl}$ …..

Б) $CH_2 = CH - OCH_3 \xrightarrow{HBr}$ …..

36 Приведите механизм реакции электрофильного присоединения бромоводорода к пропену. Укажите лимитирующую стадию.

37 Приведите механизм электрофильного присоединения бромоводорода к бутадиену-1,3 по направлениям 1,2 и 1,4. Укажите условия проведения реакции.

38 В каком направлении преимущественно протекают реакции электрофильного присоединения, приведите механизмы реакций:

А) $(CH_3)_2C = CH_2 \xrightarrow{HBr}$ ……

Б) $CH_2 = CH - CH = CH - CH_3 \xrightarrow{HBr,\ -80°C}$ …….

В) $CH_2 = CH - CH = CH - CH_3 \xrightarrow{HBr}$ ……

39 Приведите механизм реакции алкилирования бензола хлористым этилом по Фриделю–Крафтсу. Укажите лимитирующую стадию.

40 По свободно-радикальному механизму протекают реакции:

1) взаимодействие метана с хлором

2) превращение бутана в изобутан

3) разложение метана до сажи и водорода

4) взаимодействие этана с бромом

5) взаимодействие метана с кислородом

6)взаимодействие метана с серной кислотой

41 Взаимодействие 2-метилпропана и брома при комнатной температуре на свету

1) относится к реакциям замещения

2) протекает по радикальному механизму

3) приводит к преимущественному образованию 1-бром-2-метилпропана

4) приводит к преимущественному образованию 2-бром-2-метилпропана

5) протекает с разрывом связи С – С

6) является каталитическим процессом

42 Взаимодействие н-бутана с хлором протекает

1) с разрывом связей в молекуле бутана

2) через образование свободных радикалов

3) с преимущественным образованием 1-хлорбутана

4) с образованием нескольких монохлорпроизводных

5) с промежуточным образованием частицы 6) на свету или при нагревании

43 Взаимодействие толуола с бромом на свету протекает

1) с разрывом π-связей в молекуле толуола 2) через образование свободных радикалов

3) как реакция присоединения 4) как реакция замещения

5) с промежуточным образованием частицы $\cdot CH_3$ – $\cdot C_6H_5$

6) по ионному механизму

Пояснение. Толуол- представитель голомологического ряда аренов (ароматических углеводородов). В случае гомологов бензола при действии хлора на свету

или при нагревании происходит реакция хлорирования на свету радикального замещения (образование свободных радикалов) в БОКОВОЙ цепи. Поэтому правильный ответ: 2,4,5

44 Взаимодействие 2-метилпропана и брома на свету

1) относится к реакциям замещения

2) протекает по радикальному механизму

3) приводит к преимущественному образованию 1-бром-2-метилпропана

4) приводит к преимущественному образованию 2-бром-2-метилпропана

5) протекает с разрывом связи С – С

6) является каталитическим процессом

45 Взаимодействие пропена и хлороводорода протекает

1) по цепному радикальному механизму

2) с промежуточным образованием частицы

3) без катализатора

4) с разрывом пи -связи в молекуле пропена

5) с образованием дихлорпропана

6) с преимущественным образованием 1-хлорпропана

46 Взаимодействие пропена и бромоводорода

1) протекает по правилу В.В. Марковникова

2) приводит к образованию дибромпропана

3) относится к реакциям присоединения

4) не сопровождается разрывом -связи

5) осуществляется по ионному механизму

6) приводит к образованию 2,2-дибромпропана

47 Реакция бромирования метана протекает

1) по радикальному механизму

2) в одну стадию

3) с образованием различных бромпроизводных

4) в темноте и без нагревания

5) с выделением теплоты

6) в соответствии с правилом В.В. Марковникова

48 Взаимодействие пропена и хлороводорода протекает

1) по цепному радикальному механизму

2) с промежуточным образо- $CH_3-CH^+-CH_3$ ванием частицы

3) без катализатора

4) с разрывом - связи в молекуле пропена

5) с образованием дихлорпропана

6) с преимущественным образованием 1-хлорпропана

49 Реакция хлорирования этана протекает

1) по радикальному механизму

2) в одну стадию

3) с образованием различных хлорпроизводных

4) в темноте и без нагревания

5) с выделением теплоты

6) без изменения степеней окисления атомов углерода

50 Взаимодействие этилена и бромоводорода протекает

1) по цепному радикальному механизму

2) с промежуточным образова- $CH_3-CH^+-CH_3$ нием частицы

3) без катализатора

4) с разрывом π - связи в молекуле этилена

5) с образованием дибромэтана

6) с образованием бромэтана

51 По радикальному механизму протекают реакции

1) $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$

2) $C_2H_4 + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH$

3) $C_2H_6 + HNO_3 \longrightarrow C_2H_5NO_2 + H_2O$

4) $C_2H_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO$

5) $C_2H_6 + Br_2 \longrightarrow C_2H_5Br + HBr$

6) $C_2H_5OH + HBr \longrightarrow C_2H_5Br + H_2O$

52 Напишите схемы химических реакций приведенных в тестовых заданиях. Исследуйте механизмы приведенных в тестовых заданиях химических реакций в соответствии с вариантом, указанным ниже.

№ варианта (последняя цифра шифра)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
№ задания	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51

53 Общая характеристика реакций нуклеофильного замещения.

54 Примеры нуклеофильных субстратов и реагентов.

55 Механизм бимолекулярного нуклеофильного замещения.

56 Механизм мономолекулярного нуклеофильного замещения.

57 Стереохимия реакций нуклеофильного замещения.

58 Факторы, влияющие на механизм и скорость нуклеофильного замещения (структура субстрата, активность реагента).

59 Факторы, влияющие на механизм и скорость нуклеофильного замещения (природа замещаемых групп, влияние растворителей и катализаторов).

60 Нуклеофильное замещение в алкилгалогенидах.

61 Нуклеофильное замещение гидроксильной группы в спиртах (основные реакции, условия).

62 Нуклеофильное замещение гидроксильной группы в спиртах (общая схема реакции, катализ кислотами, важнейшие побочные реакции).

63 Общая характеристика реакций нуклеофильного замещения у sp^2-гибридного атома углерода.

64 Приведите основные типы нуклеофильных реакций.

65 Исследуйте механизм химической реакции нуклеофильного присоединения.

66 Исследуйте механизм химической реакции нуклеофильного замещения.

67 Основные классы органических соединений, вступающие в реакции нуклеофильного присоединения и замещения.

68 Влияние электронных, пространственных факторов и стабильности уходящих групп на реакционную способность соединений в реакциях нуклеофильного замещения.

69 Стереохимия реакций нуклеофильного замещения.

70 Реакция гидролиза галогенопроизводных.

71 Реакции алкилирования спиртов, фенолов, тиолов, сульфидов, аммиака и аминов.

72 Реакции элиминирования (дегидрогалогенирование, дегидратация).

73 Реакции нуклеофильного присоединения: гетеролитические реакции с участием s-связи углерод-кислород (альдегиды, кетоны).

74 Реакции карбонильных соединений с водой, спиртами, тиолами, аминами и их производными.

75 Реакции нуклеофильного замещения у sp2-гибридизованного атома углерода (карбоновые кислоты и их функциональные производные).

76 Реакции ацилирования–образование ангидридов, сложных эфиров, сложных тиоэфиров, амидов–и обратные им реакции гидролиза.

77 Оцените вероятность протекания, а также прогнозировать возможные продукты нуклеофильных реакций.

78 Сравните реакционную способность органических соединений в реакциях нуклеофильного замещения.

79 Сравните реакционную способность органических соединений в реакциях нуклеофильного присоединения.

80 Скорость реакции иодирования ацетона проводят в присутствии органических кислот как катализаторов: $CH_3COCH_3 + I_2 \leftrightarrow CH_3COCH_2I + HI$. При стехиометрических соотношениях реагентов скорость этой реакции не зависит от концентрации иода. Наблюдается функциональная зависимость между наблюдаемой (эффективной) константой скорости и значением константы диссоциации кислоты: $\mathbf{k_{эф} = \beta K^n a}$. Изучив экспериментальные данные, определите значения β.

Кислота-катализатор	$\mathbf{K_a}$	$\mathbf{k_{эф}}$**, дм^3/(моль с)**
Дихлоруксусная	$5{,}70 \cdot 10^{-2}$	220
α,β-Дибромпропионовая	$6{,}70 \cdot 10^{-3}$	63
Монохлоруксусная кислота	$1{,}41 \cdot 10^{-3}$	34
Гликолевая кислота	$1{,}54 \cdot 10^{-4}$	8,4

81 Реакция кислотно-каталитического гидролиза 3-изопропил-2-трет-бутилоксазиризина в водном растворе HClO4 (катализатор) описывается брутто-уравнением:

$$(CH_3)CH_2ONC(CH_3)_3 + H_2O \rightarrow (CH_3)_2CHCOH + CH_3NH_2 + (CH_3)_2CO.$$

Первой стадией этого процесса является быстрая реакция протонирования 3-изопропил-2-трет-бутилоксазиризина, а лимитирующей стадией — разрыв оксазиридинового кольца в протонированной молекуле. Экспериментально определены эффективные константы скорости при различной кислотности раствора. Получены следующие данные:

h_0	0,03	0,10	0,22	0,4	0,53	0,67
$k_{эф}$, мин$^{-1}$	0,30	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$4,85 \cdot 10^{-3}$	$4,76 \cdot 10^{-3}$

Постройте график зависимости **$1/k_{эф}$,** от - **$1/ h_0$.** Исследуйте полученную зависимость.

82 Карбононые кислоты не реагируют с гидропероксидами в отсутствие катализаторов. Реакцию образования пероксиэфиров (ROOC(O)R'), протекающую по общей схеме: $ROOH + R^1C(O)OH \rightarrow ROOC(O)R^1 + H_2O$, катализируют добавки сильных кислот. В таблице приведены экспериментальные данные изменения эффективной константы скорости реакции синтеза трет-бутилпероксикапроната из гидропероксида трет-бутила и капроновой кислоты в зависимости от функции кислотности Гаммета. Необходимая кислотность раствора в изученных растворах достигалась изменением концентрации катализатора ($HClO_4$ и H_2SO_4) и изменением концентрации воды:

h_0	–1,23	– 0,954	– 0,585	0,22
$k_{эф} \cdot 10^7$, дм^3/(моль·с)	7,69	4,35	3,33	2,86.

Постройте график зависимости **$1/ k_{эф}$** от - **$1/ h_0$** и исследуйте полученную зависимость.

83 Скорость реакции иодирования ацетона проводят в присутствии органических кислот, как катализаторов: $CH_3COCH_3 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + HI$. При стехиометрических соотношениях реагентов скорость этой реакции не зависит от концентрации иода. Наблюдается функциональная зависимость между наблюдаемой (эф-

фективной) константой скорости и значением константы диссоциации кислоты вида: $\mathbf{k_{эф} = \beta K^n a}$ **.** Изучив экспериментальные данные, определите значения β.

Кислота-катализатор	$\mathbf{K_a}$	$\mathbf{k_{эф}}$**, дм^3/(моль с)**
β-хлорпропионовая	$1{,}01 \cdot 10^{-4}$	5,9
Уксусная	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$	2,4
Пропионовая	$1{,}34 \cdot 10^{-5}$	1,9
Триметилуксусная	$9{,}10 \cdot 10^{-6}$	1,7

84 Для некоторой химической реакции присутствие катализатора позволяет уменьшить энергию активации химического процесса, реализуемого при температуре 600°С, от 50 до 25 кДж. Покажите:

1) во сколько раз увеличится скорость каталитической реакции по сравнению с некаталитической, полагая, что все другие факторы скорости реакции остаются неизменными;

2) при какой температуре каталитическая реакция протекала бы с такой же скоростью, что и некаталитическая при 600°С;

3) какие преимущества дает использование катализатора?

85 Установлено, что энергия активации синтеза метанола в присутствии медьсодержащего катализатора уменьшается в три раза. Оцените при какой температуре необходимо проводить эту же реакцию синтеза, чтобы она протекала с такой же скоростью, как и каталитическая реакция при температуре 543К?

3.3 МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗУЧЕНИЮ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА (к контрольной работе № 2 (3 курс, семестр 5)

ТЕМА 1.4 ОРГАНИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Химико-технологическая система. Основные определения

Прежде чем приступить к расчетам в области проектирования химико-технологических процессов, следует познакомиться с такими понятиями, как система, структура системы и способы ее представления.

Системой называют упорядоченную совокупность объединенных какими-либо связями материальных объектов, предназначенную для достижения определенной цели по возможности наилучшим способом. По субстанциональному при-

знаку различают три класса систем: **естественные, искусственные и концептуальные. К естественным** относят системы, существующие в объективной действительности в живой и неживой природе (молекулы , организмы, молекулы, клетки, общество и пр.). **Искусственные системы** создаются человеком (механизмы, технологические установки, станки, супермаркеты, производства и др.). **Концептуальные системы** включают научные теории, представления о произведениях искусства и т.д.

Химико-технологическая система (ХТС) относится к числу искусственных. Эта система предназначена для выпуска химических продуктов высокого качества с минимальными затратами ресурсов и минимальными воздействиями на окружающую среду.

Каждая система обладает структурой. Под структурой понимают совокупность элементов и связей между ними, обладающую инвариантностью (неизменностью) на определенном отрезке времени. Элементом системы является материальный объект, выполняющий определенные функции в рамках системы и не подлежащий дальнейшему членению. Для ХТС это операторы и подсистемы.

Операторами называют химические и физические процессы, с помощью которых осуществляются последовательные превращение сырья в продукт. К ним относятся массообменные, тепловые, механические, гидромеханические и химические процессы.

Подсистемой называют обладающую относительной автономией в рамках ХТС совокупность операторов, объединенных единой технологической цепью. Ее конкретное оформление соответствует производственной установке. Цель зафиксирована наименовании подсистемы. К основным подсистемам ХТС относят подсистемы: подготовки сырья, химического превращения, выделения целевого продукта их реакционной смеси, обработки технологического продукта.

Операторы объединяются в систему с помощью связей. Связь – это физический канал, по которому происходит обмен веществом, энергией и информацией между элементами системы (внутренняя связь) и между отдельными системами (внешняя связь). На рис. 1 показаны внешние связи системы.

По физическому смыслу связи подразделяют на материальные, энергетические и информационные. Первые два типа связей относят к технологическим.

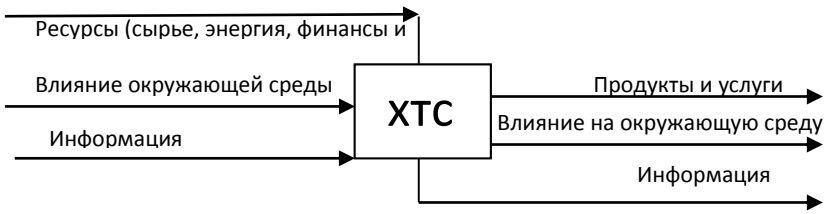


Рисунок 1 - Внешние связи ХТС

Материальные связи представляют собой потоки сырья, вспомогательных материалов, полупродуктов, продуктов, твердых, жидких и газообразных отходов. К энергетическим относят потоки топлива, хладоагентов и теплоносителей, линии электропередачи. С инженерной точки зрения, технологические связи в ХТС представлены в виде магистралей, трубопроводов, газо- и водопроводов, теплопроводов, электрокабелей и т.п. информационные связи поступают в систему в виде пневмо- и электросигналов от информационного оборудования.

Прежде чем приступить к технологическим расчетам следует четко представлять систему и ее структуру, поскольку в основе материального баланса лежит значение абсолютного состава потоков сырья, вспомогательных материалов, полупродуктов, продуктов и т.д., поступающих в аппарат (на установку) и покидающих его.

Химико - технологические системы обладают сложной структурой, которая содержит множество операторов и многочисленные комбинации разнообразных связей между ними. В ходе разработки ХТС из набора альтернативных структур стараются получить оптимальную систему с минимальным, но необходимым наоборот операторов и связей, достаточных для ее нормального функционирования.

Существует несколько форм представления структур: вербальные, графические (топологические) и описание в виде матрицы. Вербальные (словесное) описание используют при документальном оформлении технологической схемы, которая является одним из разделов технологического регламента. Графические методы наиболее наглядны и информативны. В этом случае структуру изображают схематически.

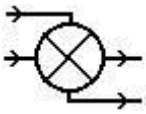
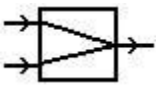
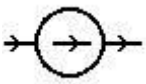
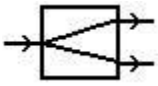
В зависимости от элементного состава, характера связей и предназначения различают **функциональные, операторные, структурные и технологические схемы**. Все эти схемы являются этапами синтеза и анализа ХТС.

Элементами структуры **функциональной схемы** выступают подсистемы, объединенные материальными связями. Элементами операторной схемы служат технологические операторы, также объединенные в систему материальными связями. Эта схема дает наглядное представление о физико-химической сущности технологических процессов, используемых системой для последовательного превращения сырья в готовый продукт. Обе схемы могут быть использованы для составления материального баланса, при условии исключения из операторной схемы тех операторов, в которых не происходит изменение состава.

В таблице 1 показаны графические символы технологических операторов – основных (а-г) и вспомогательных (д-ж) и функции, которые они выполняют.

Структурная схема составляется на основе операторной. Операторы в ней представлены в виде блоков, соединенных между собой горизонтальными линиями материальных связей. Вертикальные линии изображают энергетические связи. Такие схемы используют при проектировании теплового регулирования процесса, т.е. для выбора теплоносителей или хладоагентов для обеспечения заданного температурного режима работы каждого аппарата. На основе структурной схемы составляются тепловые балансы процессов.

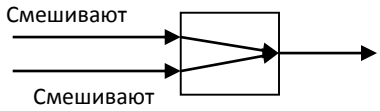
Таблица 1 - Графические символы операторов

Основные технологические операторы		**Вспомогательные технологические операторы**	
	- химическое превращение		- нагрева и охлаждения
	- смешение		- сжатия и расширения
	- разделение		- изменения агрегатного состояния вещества

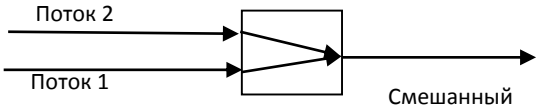
	- межфазный массообмен		

Технологическая схема составляется на основе операторной, при этом каждый оператор заменяется конкретным аппаратом, наиболее соответствующим требованиям той технологической операции, для которой предназначен аппарат (реактор, смеситель, теплообменник и т.д.).

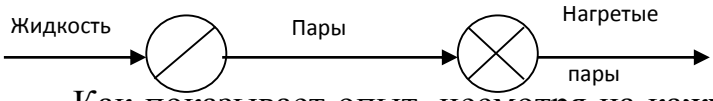
Представленные в этом пособии задачи содержат упрощенные описания предлагаемых для расчета баланса процессов. Словесные описания переведены на язык графики. Если в описании сказано «смешивают», значит, два (или более) потока надо подать в смеситель:



Если сказано «смешанный», значит, поток выходит из смесителя, в котором смешалось минимум два потока:



Если сказано «пары нагревают», значит, жидкость надо сначала испарить, а затем нагреть пары:



Как показывает опыт, несмотря на кажущуюся пустоту и очевидность вышеизложенного, перевод словесного описания в графику вызывает у студентов затруднения.

В качестве примера составления разнообразных схем приведем структуру системы, производящей изопентан из н-пентана.

Описание процесса. Смесь свежего и возвратного н-пентанов поступает в колонну азеотропной осушки и отправки углеводородов выше C_5, смешивается с водородом, затем нагревается в рекуперационных теплообменниках за счет теплоты газообразной реакционной смеси и ее конденсата. Дополнительный нагрев до температуры ракции происходит в трубчатой печи за счет реакции пламени. Горячая

исходная смесь реагентов поступает в реактор, где на твердом катализаторе протекает реакция изомеризации **н**-C_5H_{12} → **изо**-C_5H_{12}**.** Водород в систему добавляют для подавления побочных реакций.

Реакционная смесь после охлаждения а рекуперационных теплообменниках поступает в конденсатор, затем в сепаратор, в котором происходит разделение фаз.

Водород, отделившийся от конденсата, происходит через адсорбер, где освобождается от фтористых соединений, попавших в поток реакционной смеси с катализатором, затем в сепараторе окончательно освобождается от остатков конденсата.

Далее в компрессоре его смешивают со свежим водородом, сжимают и снова подают в процессе.

Конденсат, содержащий изопентан, не превращенный пентан и побочные продукты, через буферную смесь и теплообменники поступает на ректификацию, в результате чего выделяются целевой изопентан, побочные продукты и непревращенный н-пентан, который возвращается в процесс.

Изопентан после очистки от фтористых соединений поступает на склад готовой продукции.

Операторная схема. В соответствии с перечнем операторов и описанием процесса, составляем схему (см. рис 4).

С**труктурная схема.** В качестве примера составим структурную схему реакторного блока изомеризации н-пентана.

<u>Состав исходных и реакционных смесей</u>

Состав смесей является важнейшим параметром технологического режима, оказывающим влияние на скорость химической реакции и сопровождающих ее физических процессов, и т.д.

Изменение состава смесей происходит в **о**ператорах смешения, разделения и химического превращения.

В первых двух состав изменяется в результате физических процессов смешения исходных веществ или разделения смесей на отдельные компоненты или фракции.

В операторе химического превращения состав изменяется за счет протекания химической реакции, когда количество исходных веществ уменьшается, а продуктов – увеличивается.

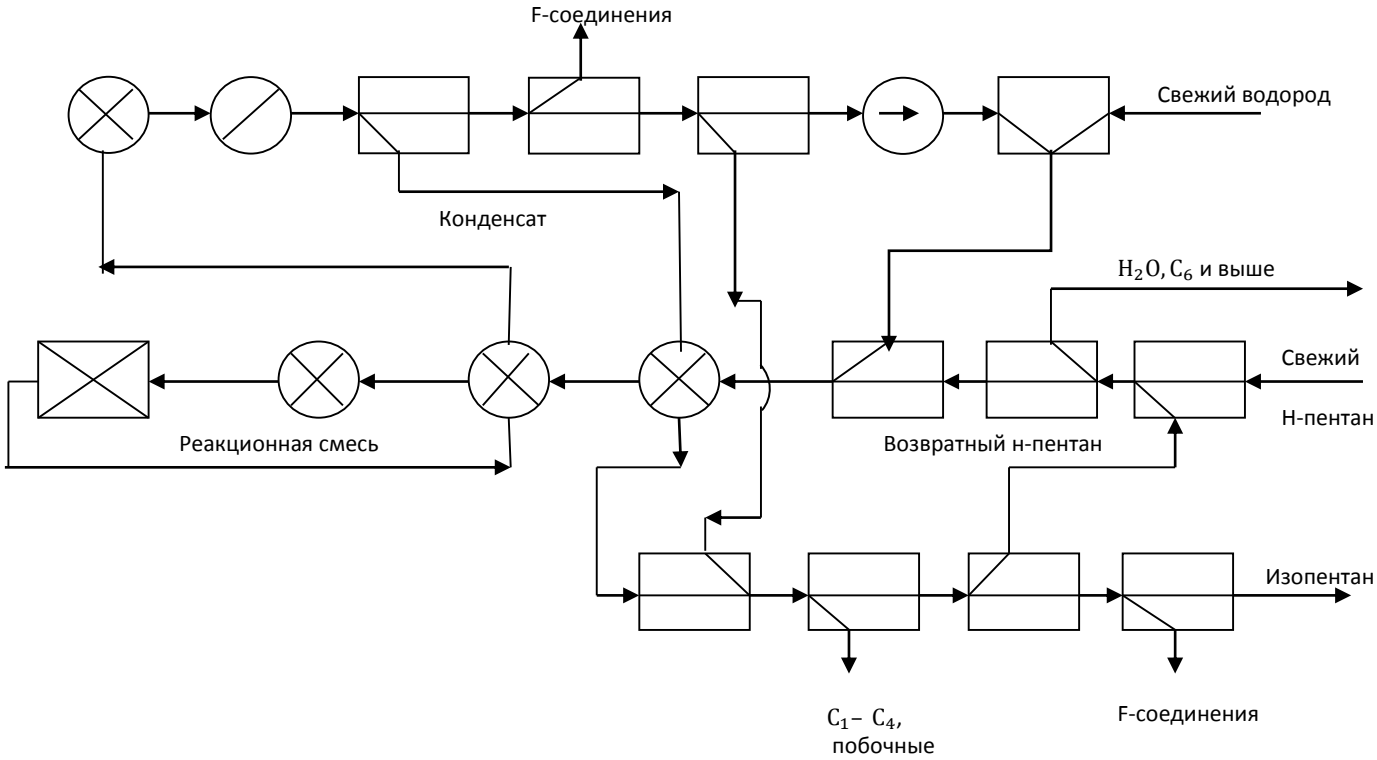


Рис.4 - Операторная схема производства изопентана

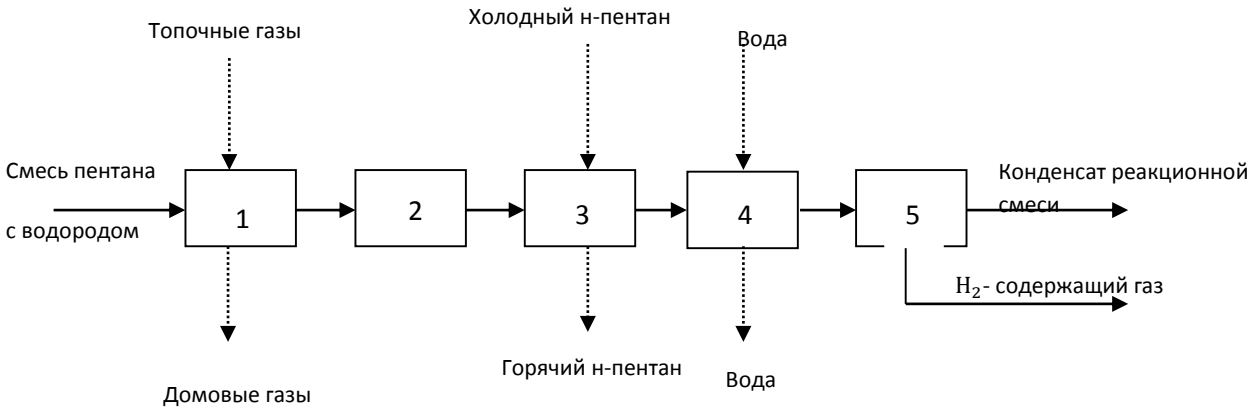
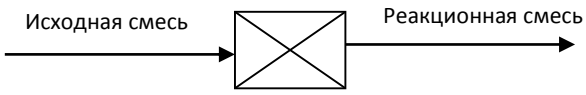


Рис. 5 - Структурная схема реакторного блока изомеризации н-пентана:

1-печь; 2- реактор; 3 – рекуперативный теплообменник; 4 – конденсатор;

1 – сепаратор

Условимся поток реагентов на входе в реактор (в оператор «химическое превращение») называть исходной смесью, а выходящий и реактор потока – реакционной смесью.



Расчет состава исходной смеси

Различают качественный и количественный сосав смеси. Качественный состав включает перечень компонентов, содержащихся в потоке. Например, природный газ содержит метан CH_4 и его гомологи: этан C_2H_6, пропан C_3H_8. А также примеси CO_2 и H_2S. Качественный состав является исходным для расчета количественного состава. Количественный состав характеризуется точными значениями количеств отдельных компонентов смеси и может быть выражен в абсолютных (кг, м^3, кмоль) и относительных (% масс., % об., % моль) единицах. Мерой относительного состава является концентрация (содержание). В технических расчетах состава выражают в массовых, мольных и объемных единицах. Расчет состава проводят в следующей последовательности (рис. 6.).

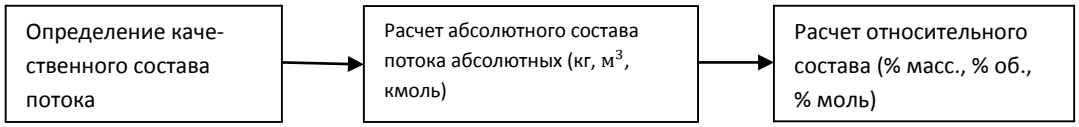


Рис.6 - Логическая структура расчета состава смеси

Расчет массового состава смеси. Единицей измерения массового состава в системе СИ является массовая доля, выраженная в процентах. Технология для упрощения предпочитают говорить №массовый процент». Мы будем пользоваться последним обозначением (% мас.).

Если имеется смесь, в состав которой G_A кг вещества А и G_B кг вещества В, то содержание отдельных компонентов можно вычислить, приняв общую массу смеси за 100%. Тогда концентрации А и В составят:

[A]=$\frac{G_A}{G_A+G_B}$×100% масс., [B]= $\frac{G_B}{G_A+G_B}$×100% масс.

Если массу смеси принять за единицу, то концентрация А и В составят соответственно, масс. доли:

[A]=$\frac{G_A}{G_A+G_B}$, [B]= $\frac{G_B}{G_A+G_B}$.

Выполняя расчеты, проще пользоваться массовыми долями. При расчете многокомпонентных смесей концентрацию последнего компонента, чтобы исключить (скомпенсировать) неизбежную ошибку округления, вычисляют по разности

$[C_n]$= (100–$\sum_{i=1}^{n-1} C_i$)% масс.

Аналогично выполняют расчет и для массовых долей, только сумму долей от первого до последнего компонентов вычитают из единицы:

$[C_n]$= (1–$\sum_{i=1}^{n-1} C_i$)мас.долей.

Расчет молярного состава смеси. Если меняется смесь, содержащая M_A кмоль вещества А и M_Bкмоль вещества В, то содержание отдельных компонентов можно вычислить, приняв сумму киломолей за 100%. Тогда концентрации А и В составят:

[A]=$\frac{M_A}{M_A+M_B}$×100% моль, [B]=$\frac{M_B}{M_A+M_B}$×100% моль.

Если сумму киломолей принять за единицу, получим концентрации в мольных долях:

[A]=$\frac{M_A}{M_A+M_B}$ [B]=$\frac{M_B}{M_A+M_B}$

Расчет объемного состава смеси. Если имеется смесь, содержащая V_Aм^3 вещества А и V_Bм^3 вещества В, то и состав можно вычислить как в объемных процентах (% об.), так и в объемных долях:

[A]=$\frac{V_A}{V_A+V_B}$×100%об, [B]=$\frac{V_B}{V_A+V_B}$×100% об.

[A]=$\frac{V_A}{V_A+V_B}$ [B]=$\frac{V_B}{V_A+V_B}$

Следует отметить, что для газовых смесей мольный и объемный составы совпадают. Это следует из того, что один киломоль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 м^3 (закон Авогадро).

Внимание!

За 100% всегда принимают общее количество смеси (массу, объем или число киломолей). В некоторых расчетах используют мольно-объемную (кмоль/м^3) или массово-объемную (г/л) концентрацию.

Пересчет составов смесей из одной системы в другую. Достаточно часто в технологических расчетах приходится иметь дело с потоками реагентов, состав которых задан в различных единицах, например один поток в %мас., а другой – в % моль. Чтобы не совершать непоправимую ошибку при смешивании этих потоков,

следует составы привести к одним единицам. На нескольких примерах покажем алгоритм пересчета. Расчеты удобнее вести в табличной форме.

Пример 17 Пересчет объемного состава смеси в массовый (табл. 2).

Таблица 2 - Пересчет объемного состава смеси в массовый

Исходные данные			**Расчет массового состава**		
Компонент	**% об.**	$м^3$	**кмоль**	**кг**	**% мас.**
O_2	21,1	21,1	21,1/22,4=0,942	0,942×32=30,14	30,18×100/124,29=24,25
N_2	69,8	69,8	69,8/22,4=3,116	3,116×28=87,25	87,25×100/124,29=70,2
NH_3	9,1	9,1	9,1/22,4=0,406	0,406×17=6,9	6,9×100/124,29=5,56
Итого	**100**	**100**	**4,464**	**124,29**	**100**

В данном примере мы задались общим объемом смеси 100 $м^3$. Можно задаться любым объемом, в том числе использовать конкретное значение существующего газового потока. Зная состав и общий объем смеси, легко вычислить объемы каждого компонента, затем, используя закон Авогадро, перейти к киломолям и, умножая на молекулярную массу, – к масса отдельных компонентов.

Напомним, что для газовых смесей % об. = % моль. Чтобы убедится в этом, найдем мольный состав смеси. Сумму киломолей (0,942+3,116+0,406) принимаем за 100%. Вычисляем содержание компонентов:

$[O_2]$ = 0.942*100/4.464 = 21.1% моль и т.д. Теперь, если задаться количеством смеси 100кмоль, расчет упрощается.

Пример 18 Пересчет объемного состава смеси в массовый (табл. 3.)

Таблица 3 - Пересчет объемного состава смеси в массовый

Исходные данные		**Расчет массового состава**			
Компонент	**% об.**	**%моль**	**кмоль**	**кг**	**% мас.**
O_2	21,1	21,1	21,1	21,1×32=675,2	675,2×100/2784,3=24,25
N_2	69,8	69,8	69,8	69,8×28=1954,4	1954,4×100/2784,3=70,19
NH_3	9,1	9,1	9,1	9,1×17=154,7	154,7×100/2784,3=5,56
Итого	**100**	**100**	**100**	**2784,3**	**100**

Пример 19 Пересчет массового состава смеси в объемный (табл.4).

Таблица 4 - Пересчет массового состава смеси в объемный

Исходные данные		**Расчет массового состава**			
Компонент	**% мас.**	**кг**	**кмоль**	$м^3$	**% об.**
SO_2	50	50	50/64=0,781	0,781×22,4=17,494	17,494×100/57,478=30,43
N_2	50	50	50/28=1,785	1,785×22,4=39,984	39,984×100/57,478=69,57
Итого	**100**	**100**	**2,566**	**57,478**	**100**

Мы задались общей массой смеси 100 кг. Далее, используя те же законы, что и в предыдущих примерах, определяем массы, киломоли, объемы и , наконец, объемные проценты отдельных компонентов. В этом примере можно сразу определить мольные проценты, которые равны объемным.

Примечания

1 Как видим, получилась большая разница между массовыми и объемными единицами, в то время как в первых двух примерах различие не столь велико. Так происходит. Если велика разница молекулярных масс компонентов.

2 Из последнего примера видно, насколько серьезно следует относится в расчетам: если вы не заметите, что даны не массовые проценты, а объемные, то можете смешать компоненты в неприемлемом, иногда взрывоопасном соотношении.

Формирование состава исходной смеси. Состав смеси на входе в оператор может быть задан в форме рецептуры или соотношения. Рецептура может быть представлена массовым, объемным или мольным составом.

Пример 20 Приготовить смесь заданной в примере 1 рецептуры, если в наличии имеется 0,5 т изобутана.

Решение. Определим количество смеси X (100%), которое можно приготовить из 0,5 т изобутана, если известно его содержание в этой смеси (17,6%). Составляем пропорцию:

17,6% – 0,5 т изобутана,

100% – X.

Отсюда находим: X=0,5/0,176=2,84 т.

1. Загрузка изопрена: 2,84*0,006=0,017

2. Загрузка хлористого метила: 2,84-(0,5+0,017)=2,32 т.

Внимание!

В химической технологии понятия «сырье» и «реагент» не всегда совпадают. Реагент – это полезный компонент сырья, который в результате химической реакции превращается в нужный (целевой) продукт. Остальные компоненты сырья являются примесями в реагенту. Технологические расчеты ведут сначала по реагенту, затем вычисляют загрузку сырья.

Например, по расчету в процессе следует ввести 980 кг серной кислоты, а имеется только разбавленная водой (примесей) 70 %-ная H_2SO_4. Сколько следует взять разбавленной кислоты, чтобы загрузить нужное количество (980 кг) реагента? Составим пропорцию:

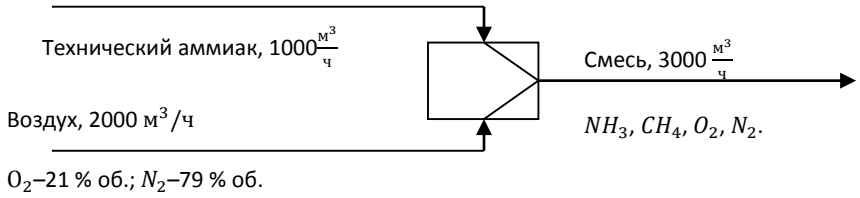
980 кг реагента – 70 %-ная H_2SO_4

X кг реагента – 100 %-ная H_2SO_4,

Отсюда количество разбавленной кислоты составит 980*100/70=1400 кг.

Пример 21 Рассчитать объемный состав потока, полученного смешения технического аммиака и воздуха.

Решение 1 Составим схему материальных потоков смесителя с указанием их направления и оценим их. Ценой потока называют сведения о потоке : количество, состав, примеры состояния и др.



2 Определим качественный состав выходящего из смесителя потока, который, конечно же, будет содержать все компоненты входящих потоков.

3 Найдем состав смеси сначала в абсолютных единицах ($м^3/ч$), затем в относительных (% об.).

Расчет приведен в табл. 5.

Таблица 5 - Расчет объемного состава смеси

Компонент	$м^3/ч$	**% об.**

$\boldsymbol{NH_3}$	1000×0,95=950	950×100/3000=31,7
$\boldsymbol{CH_4}$	1000×0,05=50	50×100/3000=1,6
$\boldsymbol{O_2}$	2000×0,21=420	420×100/3000=14
$\boldsymbol{N_2}$	2000×0,79=1580	1580×100/3000=52,7
Итого	3000	100

Часто состав исходной смеси реагентов удобнее задать в виде массового, объемного, мольного и стехиометрического соотношений компонентов. Форма записи состава в этом случае следующая:

а) $H_2 : N_2$ = 1:2 (мас). Запись читается так: « Водород и азот подают в массовом соотношении один к двум», т.е. на каждый килограмм водорода в смеси приходится 2 кг азота;

б) $H_2 : N_2$ = 1:2 (моль). Запись читается так: « Водород и азот подают в мольном соотношении один к двум», т.е. на каждый киломоль водорода в смеси приходится 3 кмоль азота;

в) $H_2 : N_2$ = 1:2 (об.). Запись читается так: « Водород и азот подают в объемном соотношении один к двум», т.е. на каждый кубометр водорода в смеси содержится 2 м^3 азота;

г) стехиометрическое соотношение – это мольное соотношение, численно равное коэффициентам в стехиометрическом уравнении химической реакции. Например, синтез аммиака протекает по уравнению) $N_2 + H_2 = 2NH_3$.

Коэффициенты уравнения при реагентах – 1 и 3. Взять реагенты в стехиометрическом соотношении – это значит загрузить их в соотношении: N_2: H_2 = 1:3 (моль)

Не следует путать мольное и массовые соотношения, поскольку при одинаковом их численном выражении (массовые загрузки будут совершенно различны. Так для $H_2 : N_2$ + 1:2 (мас) на каждый килограмм водорода надо взять 2 кг азота. Содержание компонентов в смеси следующее: H_2 = 1×100/(1+2)=33,3 % мас.; N_2 = 2×100/(1+2)=66,7 % мас.

Для $H_2 : N_2$ = 1:2 (моль) на каждый киломоль водорода (2 кг) нужно взять 2 кмоль (56 кг) азота. Содержание компонентов в смеси H_2 = 2×100/(2+56)=3,33 % мас.; N_2 = 2×100/58=96,67 % мас.

Если общее количество смеси и соотношение выражены в одинаковых единицах, расчет проблем не вызывает.

Пример 22 В реакторе протекает реакция C_2H_4 + HCN→C_2H_5CN. Реагенты подают в мольном соотношении C_2H_4 : HCN = 2:1. Состав потоков следующий:

1 Этан – этиленовая фракция, % мас.: этилен – 60; этан –40.

Циановодород, % моль: HCN – 90; H_2 – 10.

2 Вычислить абсолютный состав исходной смеси реагентов.

Поскольку задано мольное соотношение, удобнее выполнить расчет исходя из 100 киломолей технического HCN, тем более что состав этого потока выражен в мольных процентах. Затем по соотношению получим число киломолей этилена и вычислим массы всех остальных компонентов. Расчет приведен в таб. 6.

Таблица 6 - Расчет состава смеси

Компонент	**% моль**	**% мас.**	**кмоль**	кг
HCN	90	–	90	90×27=2430
H_2	10	–	10	10×2=20
C_2H_4	–	60	2×90=180	180×28=5040
C_2H_6	–	40	3360/30=112	5040×40/60=3360
Итого	100	100	392	10850

Массу этана в потоке вычислим, составив пропорцию:

массаC_2H_4 (5040 кг) – 60 % мас.,

масса C_2H_6 X – 40 % мас.

Отсюда находим: X = 5040×40/60=3360 кг.

До сих пор мы имели дело с газовыми смесями, для которых % моль =% об.. Для жидкостей подобное равенство не соблюдается. Поэтому для вычисления объемом и объемных концентраций нужно использовать плотность (р, кг/м^3) смешиваемых жидкостей.

Пример 23 Рассчитать массовый, мольный и объемный составы смеси бензола (молекулярная масса 78; р=879 кг/м^3), взятых в мольном соотношении 1:1. Ход расчета понятен из табл.8.

Таблица 7 - Расчет состава жидких смесей

Компонент	**Состав жидких смесей**					
	кмоль	**% моль**	**кг**	**% мас.**	м^3	**% об.**
Толуол	1	50	1×92=92	92×100/170=54,1	92/867=0,106	0,106×100/0,195=54,36
Бензол	1	50	1×78=78	78×100/170=45,9	78/879=0,089	0,089×100/0,195=45,64
Итого	**2**	100	170	100	0,195	100

В предыдущих примерах было приведено несколько вариантов расчета состава смесей, когда не совпадают размерности соотношения и общего количества. Всего сочетаний задания количества смеси и ее состава может быть 12. Все они представлены в табл. 8 в виде контрольных заданий, в которых требуется вычислить массы компонентов в смеси.

Разбавление концентрированных потоков. В производственных условиях часто образуются материальные потоки с низким содержанием полезного компонента. С другой стороны, в целом ряде технологий применение высококонцентрированного сырья может вызвать осмоление, высаливание и множество других отрицательных явлений, снижающих показатели качества и эффективности основного процесса. Для разбавления высококонцентрированного сырья до заданного можно воспользоваться инертным растворителем или низкоконцентрированным потоком, содержащим нужный компонент и не имеющим вредных примесей.

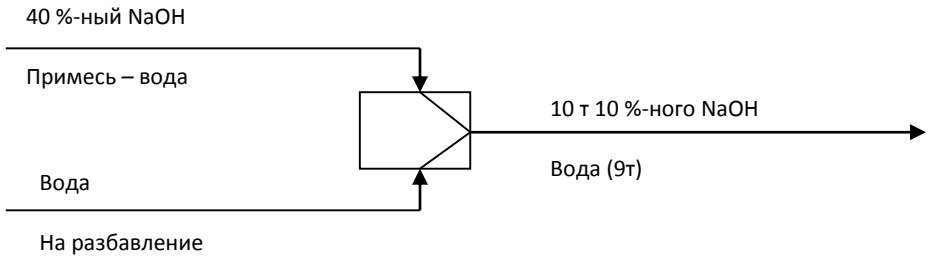
Таблица 8 – Сочетания задания количества смеси и ее состава

№ п/п	**Количество смеси**	**Состав смеси**
1	200 кг	CO – 10 % масс H_2 – 90 % масс.
2	300 кг	SO_2 : O_2 = 1:2 (мас.)
3	500 кг	NH_3 :O_2 = 1:3 (моль)
4	600 кг	H_2S – 10 % моль; O_2 – 90 % моль
5	500 кмоль	CO – 30 % масс.; H_2 – 70 % масс.
6	800 кмоль	SO_2:O_2= 1:2 (мас.)
7	300 кмоль	NH_3:O_2 = 1:4 (моль)
8	400 кмоль	H_2S – 20 % моль; O_2 – 80 % моль.
9	2000 м^3	CO – 20 % масс.; H_2 – 80 % масс.

10	500 м^3	SO_2:O_2 = 1:3 (масс.)
11	1000 м^3	NH_3: O_2 = 1:2 (моль)
12	3000 м^3	H_2S – 40 % моль;O_2 – 60 % моль

Пример 24 Из 40 %-ного раствора NaOH получить 10 т разбавленного до 10 % раствора.

1 Составим схему материальных потоков смесителя:



2 Находим абсолютный состав потока смеси:

NaOH: 10×0,1=1,0 т; вода: 10-1=9 т.

3 Поскольку NaOH (1т) поступает с 40 %-ным потоком, то масса этого потока составит 1/0,4=2,5 т, в том числе вода будет 2,5-1=1,5 т.

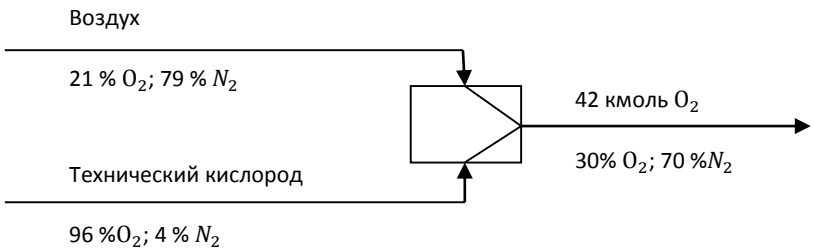
4 Из баланса по воде находим количество воды на разбавление

9-1,5=7,5 т.

Пример 25 Расчет показал, что на проведение процесса потребуется ввести 42 кмоль кислорода. Поток окислителя получают, смешивая воздух с техническим кислородом. Концентрация кислорода в смеси должна составить 30 % об.

Определить массу, объем и число кмоль смешиваемых потоков.

Решение Составим схему материальных потоков смесителя:



По количеству кислорода определим общее количество смеси, составив следующую пропорцию:

42 кмоль O_2 – 30 %,

вся смесь – 100%. Отсюда масса всей смеси составит 42/0,3 = 140 кмоль.

Введем обозначения: количество поступающего воздуха – X кмоль, технического кислорода – 140 – X.

В воздухе содержится 0,21X кмоль кислорода, а в техническом кислороде – 0,96(140-X) кмоль. Всего в смеси должно быть 42 кмоль O_2. Составим баланс по кислороду: 0,21X+0,96(140-X)=42, отсюда X=123,2 кмоль.

Прочие расчеты сведены в табл. 10.

Таблица 10 – Результаты расчета разбавления газовых потоков

Потоки	**Расчет разбавления газовых потоков**		
	кмоль	**м^3**	**кг**
Воздух	123,2	123,3×22,4=2759,68	O_2 : 123,2×0,21×32=827,904 N_2 : 123.2×0.79×28 =2725.184 Всего воздуха 3553,088
Технический кислород	140-123,2=16,8	16,8×22,4=376,32	O_2 : 16,8×0,96×32=516,096 N_2: 16,8×0,04×28=18,816 Всего технического кислорода 534,912
Итого			**4088**

Полезные советы!

1 Необходимо всегда помнить, что материальный баланс сводится только в единицах массы (закон сохранения материи).

2 Стехиометрические расчеты легче выполнять в киломолях. Однако, поскольку 1 кмоль большинства веществ по массе много больше, чем 1 кг, точность расчета в киломолях должна быть не менее 4–5 знаков после запятой. Меньшая точность может привести к «невязке» (несхождению) баланса.

3 При пересчете относительного состава (%) в абсолютной (кг, кмоль, м^3) пользуются пропорцией. Так, если количество смеси 5 т, а содержание в ней i-го компонента 10 % мас., то массу этого компонента определи, составив пропорцию:

5 т смеси – 100%,

m_i в смеси – 10%. Отсюда: m_i = 10×5/100=0.5 т.

Однако проще воспользоваться понятием процента как сотой доли числа. Тогда 10 % от 5 т составят 0,1×5=0,5 т, а 0,5 % от 5 т – 0,005×5=0,025 т и т.д.

4 Часто один из реагентов подают в реактор в избытке. Тогда его количество находят следующим образом. Предположим, что из стехиометрического расчета

следует, что для реакции нужно взять 80 т NaOH. По технологии избыток щелочи должен составлять 1 %. Загрузку рассчитывают по формуле 80×1,01=80,8 т, в том числе избыток 80,8-80=0,8.

Если величина избытка задана как 120%, то это означает, что загрузит следует расчетное количество (например, 5т). Затем еще столько же плюс 20 %, т.е. (5+5+5×0,2)=11 т. Если расчетную загрузку умножить на коэффициент 2,2=(1+1,2), задача решается проще: 5*2,2=11т.

При расчете состава смеси, получаемой в результате протекания химической реакции, пользуются законом стехиометрических соотношений: вещества реагируют друг с другом в соотношении, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении. Так, для реакции SO_2 + 0.5 O_2 <=>SO_3, если прореагирует 1 кмоль SO_2, то кислорода прореагирует 0,5 кмоль и образуется 1 кмоль SO_3. Аналогично, если вступит в реакцию 5 кмоль SO_2, то кислорода прореагирует 2,5 кмоль и появится 5 кмоль SO_3.

Состав реакционных смесей невозможно вычислить без знания величины конверсии реагентов. Слово «конверсия» означает превращение. Различают **общую и избирательную конверсии.**

Общая конверсия служит оценкой глубины протекания реакции или, что то же самое, степени использования реагента. Измеряется конверсия долей превращения реагента от поданного, причем количество поданного реагента может быть принято за 100 % (тогда получают значение конверсии в долях от целого).

Таким образом, конверсия может изменяться в пределах от 0 до 1 или от 0 да 100 %. Величина конверсии 70 % означает, что в реакцию вступило 70 % поданного в реактор реагента А, а 30 % осталось не превращенным. На входе потока в реактор значение a_A = 0. Конверсия a_A = 1 означает, что реагент А прореагировал полностью и его содержание в потоке на выходе из реактора будет равно нулю. Отметим, что в промышленности конверсии по разным причинам практически никогда не достигают 100 %.

Конверсию обозначают X или a и рассчитывают обычно по одному из реагентов (как правило, более дорогому), который называют ключевым, поскольку, зная его конверсию, содержание остальных компонентов реакционной смеси легко

найти с помощью стехиометрических коэффициентов. Для реакции A + B → R + S можно рассчитать конверсию по реагенту A или B:

$$a_A = \frac{\text{Количество превращенного реагента A}}{\text{Количество поданного реагента A}} * 100\%, \quad (15)$$

$$a_B = \frac{\text{Количество превращенного реагента B}}{\text{Количество поданного реагента B}} * 100\% \quad (16)$$

Следует отметить, что конверсия по реагенту A не равна конверсии по реагенту B. Равенство конверсий может наблюдаться только в частном случае, когда равны исходные концентрации реагентов A и B и их стехиометрические коэффициенты. Чтобы рассчитать конверсию реагента A из материального баланса, надо определить количество превращенного A (исчезнувшего в ходе процесса). С этой целью находят в приходной части баланса количество поданного в процессе «чистого» реагента A, т.е. без примесей, и вычитают из него остаток A, приведенный в расходной части баланса.

Общую конверсию можно также рассчитать, используя значения концентраций реагентов:

$$\alpha_A = \frac{C_{AO} - C_A}{C_{AO}}, \quad (17)$$

где C_{AO} – начальная концентрация реагента A; C_A – текущая концентрация реагента A.

разность, состоящая в числителе, равна количеству превращенного реагента A:

$$C_{AO}\alpha_A = C_{AO} - C_A. \quad (18)$$

Количество не превращённого реагента A можно получить, решив уравнение (2.4) относительно C_A:

$$C_A = C_{AO}(1-\alpha_A). \quad (19)$$

Если реакция протекает с изменением объема, в уравнение для расчета конверсии следует включить поправочный коэффициент на изменение объема Ɛ

$$C_A = C_{AO}\frac{1-a_A}{1+\varepsilon_A * a_A}. \quad (20)$$

Расчет состава реакционной смеси необходимо начинать определения ее качественного состава, а затем переходить к расчету количеств.

Пример 26 При различных соотношениях и конверсиях реагентов определить качественный состав реакционной смеси для реакции

$4NH_3 + 5S_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$.

Решение 1 Реагенты загружают в мольном соотношении $NH_3{:}O_2$ = 4:5, конверсия a_{NH_3} = 1. В этом случае реакционная смесь будет содержать только продукты NO и H_2O, поскольку реагенты загружены в стехиометрическом соотношении и полное превращение оного реагента повлечет за собой полную конверсию другого.

2 Реагенты загружают в мольном соотношении $NH_3{:}O_2$ = 4:8, конверсия a_{NH_3} = 1. Теперь реакционная смесь содержит продукты NO и H_2O, а также O_2, поскольку он взят в избытке, и если прореагируют все 4 кмоль NH_3, то в реакцию войдет только к моль O_2.

3 Реагенты загружают в мольном соотношении $NH_3{:}O_2$ = 4:5, конверсия a_{NH_3} =0,8.

Реакционная смесь содержит как продукт, так и оба не превращенных реагента.

На нескольких примерах покажем **алгоритм расчета состава реакционной смесей.**

Пример 27 Рассчитать молярный и массовый составы реакционной смеси для реакции $2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O$.

Реагенты подают в реактор в стехиометрическом соотношении $H_2S{:}O_2$ = 2:3 (моль). Конверсия сероводорода $a_{H_2S} = 10$ %.

Решение 1 Поскольку загрузка реагентов никак не задана, можно принять, что в реактор поступает 2 кмоль H_2S и 3 кмоль O_2.

Результаты расчета реакционной смеси приведены в табл. 11.

Таблица 11 - Результаты расчета реакционной смеси

Компонент	**Исходная смесь, кмоль**	**Расчет состава реакционной смеси**			
		кмоль	**% моль**	**кг**	**% мас.**
$\boldsymbol{H_2S}$	2	2-2×0,1=1,8	1,8×100/4,9=36,76	1,8×34=61,2	61,2×100/164=37,317
$\boldsymbol{O_2}$	3	3-0,3=2,7	2,7×100/4,9=55,1	2,7×32=86,4	86,4×100/164=52,683

$\boldsymbol{SO_2}$	–	0,2	0,2×100/4,9=4,082	0,2×64=12,8	12,8×100/164=7,805
$\boldsymbol{H_2O}$	–	0,2	0,2×100/4,9=4,082	0,2×18=3,6	3,6×100/164=2,195
Итого	5	4,9	100	164	100

1 Определим количество превращенного H_2S : 2×0,1=0,2 кмоль.

2 Определяем количество непревращенного H_2S: 2-0,2=1,8 кмоль.

3 Поскольку для кислорода конверсия не указана, превращенный O_2 находим из пропорции на основании стехиометрического уравнения:

2 кмоль H_2S – 3 кмоль O_2,

0,2 кмоль H_2S – X кмоль O_2.

Отсюда X = 0,2×3/2=0,3 кмоль.

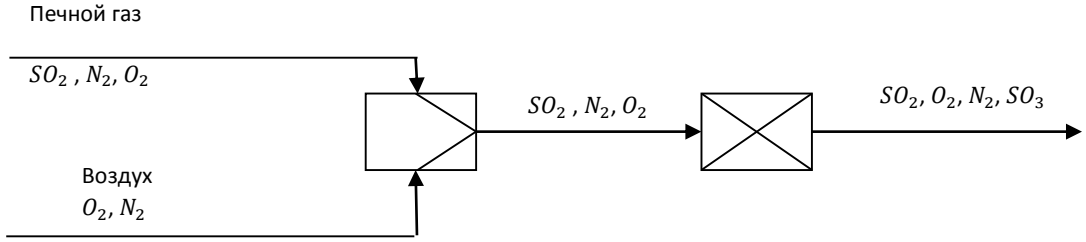
4 Определяем количество непревращенного O_2: 3-0,3=2,7 кмоль.

Количества образовавшихся продуктов в соответствии со стехиометрии равны количеству превращенного H_2S, т. е. SO_2 и H_2O образовалось по 0,2 кмоль.

В предыдущем примере были взяты чистые (100%-ные) реагенты, без примесей. В следующем примере показан расчет состава реакционной смеси, когда поступающие в процесс потоки сырья содержат не только реагенты, но и примеси.

Пример 28 Рассчитать (в % мас.) состав реакционной смеси для реакции SO_2 + $0.5O_2 \rightarrow SO_3$. В качестве сырья используется печной газ (техническое название) который поступает их печей обжига колчедана, и воздух. Состав печного газа, % моль: SO_2 – 7; O_2 – 11; N_2 – 82. Состав воздуха, % моль: O_2 – 21; N_2 – 79. Реагенты диоксида серы a_{SO_2} =80%.

Решение 1 Составим схему материальных потоков и определим качественный состав потоков на входе реактора и выходе из него.



Печной газ, как воздух, в качестве примеси содержит азот, который в реакции не участвует и переходит в реакционную смесь в неизменном виде. В этой сме-

си помимо продукта SO_3 имеются непревращенные SO_2 и O_2, поскольку конверсия диоксида серы не полная, в кислород, кроме того, взят в избытке против стехиометрии.

Так как количество печного газа и воздуха неизвестны, задается величиной одного из потоков. Выбираем наиболее информативный поток (в нашем случае это печной газ). Расчет удобнее провести исходя из количества печного газа 100 кмоль.

Поток воздуха следует подмешать к печному газу в соответствии с заданным соотношением реагентов, которое должно поддерживаться в исходной смеси. Поскольку количество диоксида серы в печном газе составляет 100×0,07=7 кмоль, то количество O_2 в исходной смеси должно составлять 2×7=14 кмоль.

Следовательно, к содержащимся в печном газе 100×0,11=11 кмоль O_2 дополнительные 3 кмоль O_2 должны придти с воздуха.

Тогда воздух следует подать 3/0,21=14,3 кмоль.

Как вы понимаете, здесь скрыта пропорция:

кмоль O_2 составляют 21 % объема воздуха,

тогда весь объем воздуха – 100 %.

Азот, поступающий в составе воздуха, можно определить по разности 14,3-3=11,3 кмоль либо взять 79 % от 14,4, т.е. 14,3×0,79=11,3 кмоль.

Следовательно, всего азота поступает в реактор и покидает его в неизменном виде 100×0,82 (в печном газе)+11,3(с воздуха)=93,3 кмоль.

Покончив с исходной смесью, перейдем к реакционной. Начнем с реагентов. Количество превращенного SO_2–7×0,8=5,6 кмоль, не превращенного – 7-,6=1,4 кмоль. Превращенный кислород в соответствии со стехиометрии составит 0,5*5,6=2,8 кмоль. По разнице между поданным и превращенным кислородом определим количество не превращенного O_2: 14-2,8=11,2 кмоль.

В соответствии с коэффициентами уравнения реакции SO_3 образуется столько же, столько превратилось SO_2, т.е. 5,6 кмоль. Результаты расчета сведены в табл. 12.

Таблица 12 - Результаты расчета

Компонент	Исходная смесь, кмоль	**Расчет состава реакционной смеси**		
		кмоль	**кг**	**% мас.**

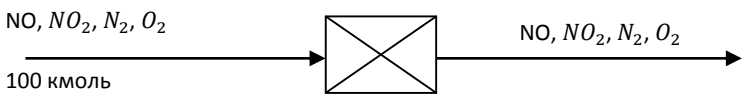
SO_2	7	7-0,8×7=1,4	1,4×64=84,6	84,6×100/3508,4=2,41
N_2	82+11,3=93,3	93,3	93,3×28=2612,4	2612,4×100/3508,4=74,461
O_2	11+3=14	14-0,5×5,6=11,2	11,2×32=358,4	358,4×100/3508,4=10,215
SO_3	–	5,6	5,6×80=448	448×100/3508,4=12,77
Итого	114,3	111,5	3508,4	100

Внимание!

Все предыдущие расчеты состава были выполнены для стандартного состояния системы (температура 273 К, давление 9,8*10^4 Н/м^2). Однако химические реакции и другие процессы химической технологии могут протекать при самых разнообразных условиях, далеких от стандартных. Поэтому объемы газообразных смесей отличаются от определенных для стандартных условий, что сказывается и на мольно-объемных концентрациях (моль/л, кмоль/м^2), которое широко применяются в химической кинетике и проектировании реакторов.

Пример 29 Рассчитать мольно-объемную концентрацию компонентов реакционной смеси для рабочих условий и стандартного состояния для реакции
NO + 0.5O_2→ NO_2. Реакция протекает в газах, выходящих из реактора окисления аммиака и имеющих следующий состав, % моль; NO – 9; NO_2– 1; N_2 – 82; O_2 – 8. Условия реакции: температура – 20°С, давление – 19,6*10^4 Н/м^2. Конверсия оксида азота a_{NO} =80%.

Решение Составим схему материальных потоков:



Внимание!

а) в исходной смеси уже содержится продукт реакции NO_2;

б) реакция протекает с уменьшением объема;

в) задаемся количеством исходной смеси газов 100 кмоль.

2 По уже известному алгоритму вычислим составы исходной реакционной смесей. Результаты приведены в табл. 13.

Таблица 13 - Результаты расчета

Компонент	Исходная смесь, кмоль	Расчет состава реакционной смеси		
		кмоль	(кмоль/м^3)*10^4	
			Стандартные условия	Рабочие условия
NO	9	9-0,8×9=1,8	8,34	15,53
O_2	8	8-0,5×(0,8×9)=4,4	20,38	37,97
N_2	82	82	379,74	707,64
NO_2	1	1+7,2=8,2	37,97	70,76
Итого	100	96,4		

3 Определим объем реакционной смеси в стандартных условиях:

V_0 = 96.4×22.4=2159.36 м^3.

4 Для вычисления объема при рабочих температуре и давлении используем формулу приведения

$$PV/T = P_0V_0/T_0 \quad (21)$$

где P, V, T и P_0, V_0, T_0 – параметры системы в рабочем и стандартном состояниях, соответственно. Тогда объем реакционной смеси составит:

$$V=\frac{P_0V_0T}{PT_0} = \frac{9.8\times10^4\times2159.36\times293}{19.6\times10^4\times273} = 1158.78 \text{ м}^3.$$

1 Определили молярную концентрацию оксида азота в стандартных условиях:

$$C_{NO} = \frac{n_{NO}}{V_0} = \frac{1.8}{2159.36} = 8.335\times10^{-4} \text{ кмоль/м}^3.$$

2 Определим молярную концентрацию оксида азота при 20°С и давлении $19.6 * 10^4$ Н/м^3.

$$C_{NO} = \frac{n_{NO}}{V_0} = \frac{1.8}{1158,78} = 15,53\times10^{-4} \text{ кмоль/м}^3.$$

3 Аналогично вычислим концентрацию остальных компонентов реакционной смеси.

ТЕМА 1.5 ХИМИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Химия и теоретические основы процесса хлорирования алканов, алкенов

При хлорировании парафиновых углеводородов атомы хлора замещают в них атомы водорода, которые отщепляются с образованием хлористого водорода. При этом могут быть получены моно-, ди-, три- и полихлорпроизводные:

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{+Cl_2} C_nH_{2n+1}Cl \xrightarrow{+Cl_2} C_nH_{2n}Cl_2 \ldots \xrightarrow{+Cl_2} C_nCl_{2n+2}$$

Процесс такого замещения был открыт в 1834 г. французским ученым Дюма и получил название металлепсии.

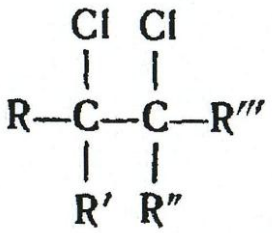
При непосредственном взаимодействии хлора с парафиновыми углеводородами молекула хлора под действием тепловой или лучистой энергии прежде всего диссоциирует на атомы, которые затем взаимодействуют с углеводородом; при этом образуется свободный углеводородный радикал. Он, реагируя с другой молекулой хлора, образует хлорпроизводные углеводорода, а один атом хлора освобождается. Далее протекает цепная реакция:

$$Cl_2 \longrightarrow Cl\bullet + Cl\bullet$$
$$RH + Cl\bullet \longrightarrow R\bullet + HCl$$
$$R\bullet + Cl_2 \longrightarrow RCl + Cl\bullet$$
$$Cl\bullet + RH \longrightarrow R\bullet + HCl$$
$$R\bullet + Cl_2 \longrightarrow RCl + Cl\bullet$$

Каталитическое хлорирование парафиновых углеводородов протекает обычно при более низких температурах, чем термическое; катализаторы ускоряют образование дихлорпроизводных и продуктов более полного замещения атомов водорода хлором. В качестве катализаторов применяют хлориды меди, сурьмы, олова, кремния, иода и серы, нанесенные на высокопористые материалы (активный уголь, пемза, силикагель и др.).

При хлорировании непредельных углеводородов происходит не только замещение атомов водорода, но и присоединение атомов хлора с образованием насыщенных соединений.

Олефины присоединяют хлор по двойной связи, в результате чего образуются дихлорпроизводные, замещенные у соседних углеродных атомов:



Скорость присоединения хлора к олефинам возрастает (до определенного максимума) с увеличением молекулярного веса олефина.

При низких температурах скорость присоединения хлора по двойной связи превосходит скорость замещения хлором атомов водорода у насыщенного углеродного атома, а при высоких температурах наблюдается обратная картина.

Для каждого олефина нормального строения существует определенный интервал температур, в котором становится заметной реакция замещения водородного атома хлором с сохранением двойной связи. С дальнейшим повышением температуры замещающее хлорирование все более преобладает.

Механизмы хлорирования алканов

При непосредственном хлорировании метана не удается получить какое-либо одно индивидуальное хлорпроизводное; практически всегда получается смесь всех четырех хлорпроизводных:

Реакция хлорирования метана протекает с большой скоростью.

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{хлористый метил}}{CH_3Cl} + HCl \qquad \Delta H = -23{,}9 \text{ ккал}$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{хлористый метилен}}{CH_2Cl_2} + HCl \qquad \Delta H = -23{,}3 \text{ ккал}$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{хлороформ}}{CHCl_3} + HCl \qquad \Delta H = -23{,}8 \text{ ккал}$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{четыреххлористый углерод}}{CCl_4} + HCl \qquad \Delta H = -24{,}2 \text{ ккал}$$

При хлорировании метана, как и других углеводородов, следует избегать значительного повышения температуры и местных перегревов реагирующих газов, так как при температуре выше 500 — 550°С может произойти взрыв:

$$\mathbf{CH_4 + 2Cl_2 \rightarrow C + 4HCl}$$

Присоединение галогенов по месту двойной связи

Галогены легко присоединяются по месту разрыва двойной связи с образованием дигалогенопроизводных: $\mathbf{H_2C{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClH_2C\text{-}CH_2Cl}$

Легче идет присоединение хлора и брома, труднее — иода. Фтор с алкенами взаимодействует со взрывом.

Реакцию галогенирования обычно проводят в растворителе при обычной температуре.

Присоединение брома к алкенам — качественная реакция на предельные углеводороды.

Прямая гидратация олефинов

Процесс состоит в непосредственном присоединении воды по двойной связи в присутствии кислотных катализаторов: $\mathbf{C_nH_{2n} + H_2O \rightarrow C_nH_{2n+1}OH}$

В качестве катализаторов применяют фосфорную кислоту, фосфаты и т. д. Их преимущества: одностадийность процесса, отсутствие расхода серной кислоты или установок по ее регенерации, более высокий выход спирта (≈95%), меньшая коррозия аппаратуры.

Скорость реакции зависит от строения олефина и длины его углеродной цепи. С наибольшей скоростью протекает гидратация олефинов разветвленного строения.

Процесс гидратации газообразных олефинов водяным паром происходит с уменьшением объема. Поэтому повышение давления способствует протеканию реакции.

Температура противоположным образом влияет на равновесие и на скорость; кроме того, ее повышение ведет к усиленной полимеризации олефина и уносу фосфорной кислоты с носителя.

Разбавление олефина инертными примесями неблагоприятно сказывается на равновесии и скорости реакции. Поэтому исходный олефин должен быть достаточно концентрированным (97 — 99%).

Присоединение воды к олефинам всегда происходит по правилу Марковникова, вследствие чего из этилена образуется этанол, из пропилена и н-бутена — изопропанол и втор-бутанол, а из изобутена — трет-бутанол:

$CH_2 = CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$,

$CH_3CH = CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHOHCH_3$,

$CH_3CH_2CH = CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2CHOHCH_3$,

$(CH_3)_2C = CH_2 + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH$

Термодинамика реакций. Рассмотрим равновесие основной реакции - гидратации - внутримолекулярной дегидратации:

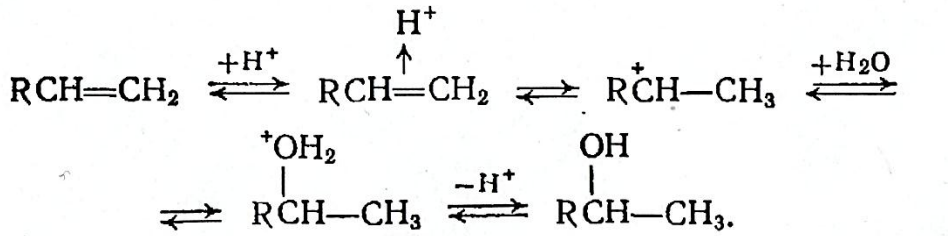
$RCH = CH_2 + H_2O \leftrightarrow RCHOH - CH_3$

Она протекает с выделением тепла, следовательно ее равновесие смещается вправо при понижении температуры. Гидратации олефинов благоприятствует высокое давление, увеличивающее равновесную степень конверсии олефина. Особенно способствуют одновременное снижение температуры и повышение давления.

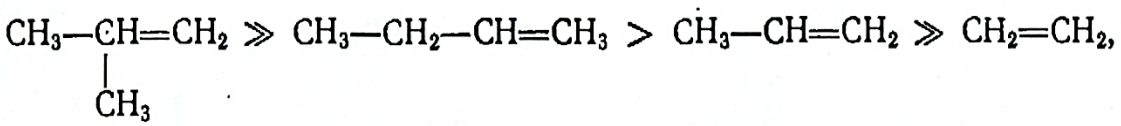
Все рассматриваемые реакции принадлежат к числу кислотно-каталитических процессов.

Типичными катализаторами гидратации являются достаточно сильные протонные кислоты - фосфорная кислота на носителе, поливольфрамовая кислота, сульфокатиониты.

Роль катализаторов при гидратации состоит в протонировании олефина через промежуточное образование π- и σ-комплексов:



Механизм и кинетика реакции. Электрофильный механизм гидратации олефинов определяет уже отмеченное выше направление присоединения по правилу Марковникова, а также изменение реакционной способности олефинов в следующем ряду, определяемом сравнительной стабильностью промежуточных карбокатионов.



При гетерогенно-каталитической внутри- и межмолекулярной дегидратации в газовой фазе кинетика процесса описывается соответственно следующими уравнениями:

$$r_{\text{олеф}} = \frac{kp_{\text{сп}}}{p_{\text{сп}} + Kp_{H_2O}}, \quad r_{\text{эф}} = \frac{k\left(p_{\text{сп}}^2 - p_{\text{эф}}p_{H_2O}/K_p\right)}{p_{\text{сп}} + Kp_{H_2O}}.$$

Они учитывают практическую необратимость внутримолекулярной дегидратации и тормозящее влияние спирта и воды, лучше адсорбирующихся на активных центрах катализатора.

<u>Сильнокислотная гидратация олефинов</u>

Метод состоит в предварительной абсорбции олефинов серной кислотой с образованием моно- и диалкилсульфатов (эфиры серной кислоты):

$$\mathbf{C_nH_{2n} + H_2SO_4 \rightarrow C_nH_{2n+1}\text{-}OSO_2OH}$$

$$\mathbf{2C_nH_{2n} + H_2SO_4 \rightarrow (C_nH_{2n+1}O)SO_2}$$

и их последующем гидролизе водой с образованием одноатомных спиртов:

$$\mathbf{C_nH_{2n+1}\text{-}OSO_2OH + H_2O \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + H_2SO_4}$$

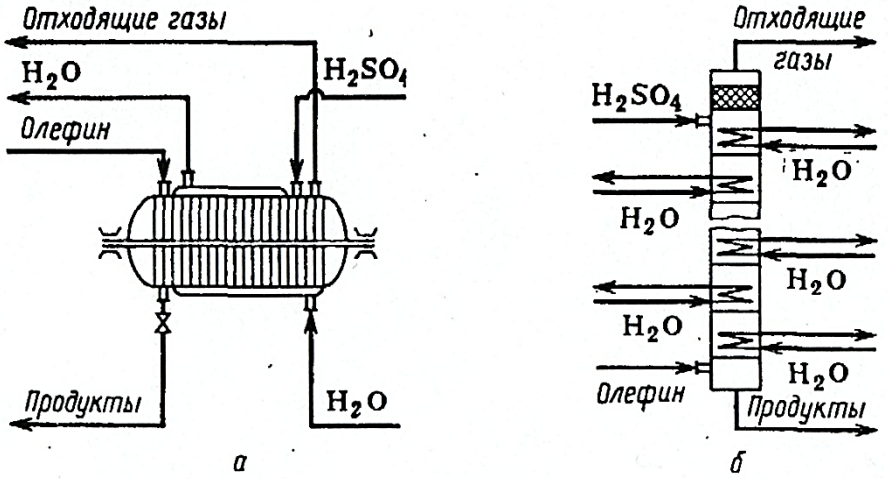
$$\mathbf{(CnH_{2n+1}O)SO2 + 2H2O \rightarrow 2\ C_nH_{2n+1}OH + H_2SO_4}$$

Кроме образования алкил- и диалкилсульфатов, при взаимодействии олефинов с серной кислотой протекают реакции полимеризации олефинов.

Повышение температуры, способствующее образованию алкилсульфатов, одновременно ускоряет и реакции полимеризации. Интенсивность полимеризации олефина зависит от его молекулярного веса, строения, а также от концентрации серной кислоты и ряда других факторов.

Поэтому необходимо установить такой режим процесса (температура, концентрация серной кислоты), при котором максимально подавлялись бы побочные реакции.

Для абсорбции этилена и пропилена серной кислотой применяют аппараты двух типов:



а – горизонтальный абсорбер с дисковой мешалкой;

б – колонный тарельчатый абсорбер непрерывного действия

Гидратация ацетилена

Гидратация с ртутным катализатором проводится в жидкой фазе путем барботирования ацетилена через 10 – 20%-ю серную кислоту, содержащую 0,5—0,6 % Hg0, который находится в растворе в виде $HgSO_4$.

Образуется комплекс ацетилена с Hg^{2+}, дальнейшие превращения которого ведут к получению ацетальдегида:

$$HC{\equiv}HC \xrightleftharpoons{+Hg^{2+}} Hg^{2+} \leftarrow\!- CH{\equiv}CH \xrightleftharpoons{+H_2O} Hg^{+}{-}CH{=}CH{-}\overset{+}{O}H_2 \xrightleftharpoons{+H^{+}}$$

$$\rightleftharpoons Hg^{2+} + CH_2{=}CH{-}\overset{+}{O}H_2 \longrightarrow Hg^{2+} + CH_3CHO + H^{+}.$$

Гидратация с не ртутными катализаторами. Длительное время велись поиски не ртутных катализаторов, которыми являются фосфорная кислота, фосфаты магния, цинка и кадмия. Все они менее активны по сравнению с ртутными солями и работают лишь при высоких температурах как гетерогенные катализаторы. Из них нашла практическое применение смесь состава CdHPO4·Ca3(PO4)2, обладающая кислотными свойствами и содержащая металл той же группы периодической системы, что и ртуть. Эта смесь активна при 350 — 400°С.

Алкилирование углеводородов

Наиболее рациональная классификация процессов алкилирования основана на типе вновь образующейся связи:

– Алкилирование по атому углерода **(С-алкилирование):**

$\mathbf{C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m} \rightarrow C_{n+m}H_{2(n+m+1)}}$,

$\mathbf{ArH + RCl \rightarrow ArR + HCl}$.

– Алкилирование по атомам кислорода и серы **(О- и S-алкилирование):**

$$ArOH + RCl \xrightarrow{+NaOH} ArOR + NaCl + H_2O,$$
$$NaSH + RCl \longrightarrow RSH + NaCl.$$

– Алкилирование по атому азота **(N-алкилирование):**

$\mathbf{ROH + NH_3 \rightarrow RNH_2 + H2O}$

– Алкилирование по атомам других элементов **(Si-, Pb-, Al- алкилирование):**

$$2RCl + Si \xrightarrow{Cu} R_2SiCl_2,$$
$$4C_2H_5Cl + 4PbNa \longrightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 4NaCl + 3Pb,$$
$$3C_3H_6 + Al + 1{,}5H_2 \longrightarrow Al(C_3H_7)_3.$$

Другая классификация реакций алкилирования основана на различиях в строении алкильной группы, вводимой в органическое или неорганическое соединение:

– насыщенная алифатическая **(этильная и изопропильная);**

– циклическая **(циклоалкилирование).**

Алкилирование парафинов олефинами является равновесным экзотермическим процессом, обратным крекингу углеводородов:

$\mathbf{RH + CH_2 = CHR' \leftrightarrow RR'CHCH_3}$

Равновесие обратной реакции алкилирования парафинов смещается вправо при понижении температуры, причем уже при 100 °С и ниже можно считать ее практически необратимой.

Именно в таких условиях процесс каталитического алкилирования изопарафинов и осуществляют в промышленности.

Все алкилирующие агенты по типу связи, разрывающейся в них при алкилировании, целесообразно разделить на следующие группы:

– ненасыщенные соединения (олефины и ацетилен);

– хлорпроизводные с достаточно подвижным атомом хлора;

– спирты, простые и сложные эфиры.

Олефины (этилен, пропилен, бутены и высшие) имеют первостепенное значение в качестве алкилирующих агентов. Ввиду дешевизны ими стараются пользоваться во всех случаях, где это возможно. Главное применение они нашли для С-алкилирования парафинов и ароматических соединений, неприменимы для N-алкилирования и не всегда эффективны при S- и 0-алкилировании и синтезе металлорганических соединений.

Алкилирование олефинами в большинстве случаев протекает по ионному механизму через промежуточное образование карбокатионов и катализируется протонными и апротонными кислотами:

$$\mathbf{RCH = CH_2 + H^+ \leftrightarrow RC + H\text{-}CH_2}$$

Хлорпроизводные пригодны для С-, О-, S- и N-алкилирования и для синтеза большинства элементо- и металлорганических соединений. Применение рационально для тех процессов, в которых их невозможно заменить олефинами или когда они дешевле и доступнее олефинов. Алкилирующее действие хлорпроизводных проявляется в трех различных типах взаимодействий - в электрофильных реакциях, при нуклеофильном замещении и в свободно-радикальных процессах.

$$RCl + AlCl_3 \rightleftarrows \overset{\delta+}{R} \longrightarrow Cl \longrightarrow \overset{\delta-}{AlCl_3} \rightleftarrows R^+ + AlCl_4^-,$$

$$\mathbf{RCl + :NH_3 \rightarrow RN^+H_3 + Cl^- \leftrightarrow RNH_2 + HCl;}$$

$$\mathbf{4PbNa + 4C_2H_5Cl \rightarrow 4Pb + 4NaCl + 4C_2H_5^{\bullet} \rightarrow 4NaCl + Pb(C_2H_5)_4 + 3Pb}$$

Спирты и простые эфиры способны к реакциям С-, О-, N- и S-алкилирования. Из всех простых эфиров, только оксиды олефинов практически используют в качестве алкилирующих агентов. Спирты применяют для О- и N-алкилирования в тех случаях, когда они дешевле и доступнее хлорпроизводных. Для разрыва их алкил-кислородной связи требуются катализаторы кислотного типа:

$$\mathbf{R\text{-}OH + H^+ \leftrightarrow R\text{-}O^+H_2 \leftrightarrow R^+ + H_2O}$$

Химия и теоретические основы процесса алкилирования ароматических соединений в ядро

К процессам этого типа принадлежат очень важные в практическом отношении реакции алкилирования ароматических соединений в ядро и реакции алкилирования парафинов. В более общем плане их можно разделить на процессы алкилирования по ароматическому и насыщенному атому углерода.

Катализатор. При алкилировании ароматических углеводородов (бензол, толуол и др.) хлорпроизводными в промышленности в качестве катализатора используют только хлорид алюминия, отличающийся наибольшей активностью из всех доступных апротонных кислот. Он же применяется при алкилировании углеводородов олефинами, но в этом случае пригодны и другие катализаторы кислотного типа (H_2SO_4, безводный HF, BF_3, фосфорная кислота на носителях, алюмосиликаты, цеолиты).

Механизм реакции. При реакции с хлорпроизводными или олефинами AlCl3 расходуется только в каталитических количествах.

В первом случае он активирует атом хлора, образуя сильно поляризованный комплекс или карбокатион, что с олефинами происходит только в присутствии сокатализатора — HCl:

$$\mathbf{RCH{=}CH_2 + HCl + AlCl_3 \rightarrow RC^{+}H^{-}CH_3 + AlCl_4^{-}}$$

Таким образом, для проведения реакций:

– **хлорирования олефинов необходимо:**

· температуру повышать, эндотермический процесс;

· давление не влияет, т.к. процесс протекает без изменения объемов;

· катализатор не используется, т.к. скорость процесса достаточная.

– **прямой гидратации олефинов необходимо:**

· температуру повышать, эндотермический процесс;

· процесс гидратации газообразных олефинов водяным паром происходит с уменьшением объема. Поэтому повышение давления способствует протеканию реакции.

· Катализатор – ортофосфорная кислота.

– **алкилирования олефинов необходимо:**

· процесс проводить при температуре не выше 1000 С, т.к. - эндотермический процесс;

· процесс алкилирования газообразных олефинов происходит с уменьшением объема. Поэтому повышение давления способствует протеканию реакции.

· катализатором является хлорид алюминия в присутствии сокатализатора соляной кислоты.

Нитрование

Нитрогруппа может быть введена в органические соединения различными методами, зависящими от класса исходных углеводородов. В промышленности главное значение имеют следующие:

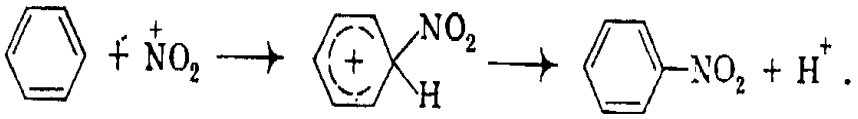
- нитрование в ароматическое ядро;

- нитрование насыщенных углеводородов.

Нитрование ароматических соединений

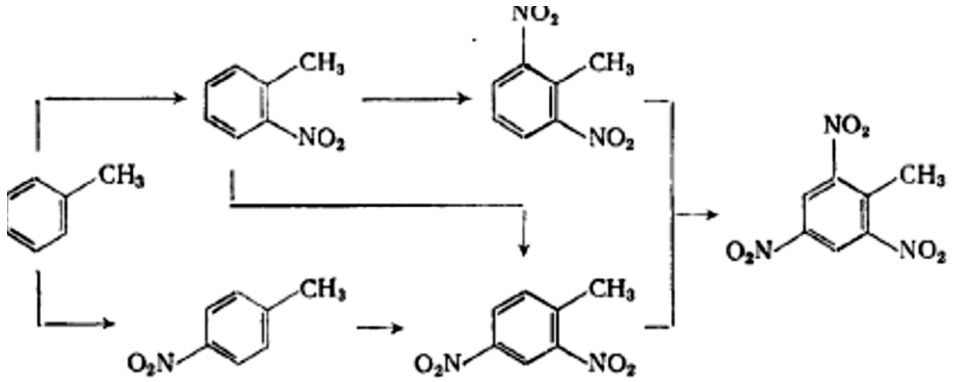
Нитрование ароматических соединений чаще всего осуществляется смесью азотной и серной кислот. Последняя одновременно является катализатором, водоотнимающим средством и веществом, способствующим более полному использованию азотной кислоты и препятствующим окислительным процессам. В нитрующей смеси происходит кислотно-основное взаимодействие, которое ведет к образованию очень активного нитрующего агента - иона нитрония $N0_2$, атакующего ароматическое ядро:

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2\dot{O}-NO_2 + {}^{-}OSO_2OH \rightleftharpoons \dot{N}O_2 + HOSO_2O^- + H_2O,$$



Влияние заместителей на реакционную способность ароматического ядра и ориентацию вступающей нитрогруппы такое же, как при других реакциях электрофильного замещения в ароматическое ядро. Ввиду значительного дезактивирующего влияния нитрогруппы каждая последующая стадия нитрования протекает значительно медленнее предыдущей. Поэтому **реакцию можно осуществить с высоким выходом любого из продуктов последовательно-параллельного замещения** (моно-, ди- или тринитропроизводных), подбирая нитрующий агент и температуру. Так,

при нитровании толуола вначале в более мягких условиях (40^0C) образуются мононитротолуолы (смесь 58-59 % орто-, 4-5 % мета- и 36-39 % пара- изомеров), которые затем в более жестких условиях ($70\text{-}80^0$C) дают динитротолуолы (смесь в основном 2,4- и 2,6- изомеров) и в конце концов - тринитротолуол:



Условия реакции, определяемые в основном температурой процесса и нитрующей способностью серно-азотной смеси, **зависят от реакционной способности ароматического соединения.** Нитрующая способность исходной смеси кислот определяется концентрациями в ней серной кислоты азотной кислоты CHNOз и воды. Для количественной оценки нитрующей способности исходной смеси кислот пользуются фактором нитрующей активности (ф. н. а.).

Фактор нитрующей активности численно равен концентрации отработанной H_2S0_4 при условии полного использования HNO_3. При этом для нитрования каждого ароматического соединения имеется свое предельное значение ф. н. а., тем более высокое, чем ниже реакционная способность этого соединения. В действительности берут некоторый избыток HNO_3, что вызвано стремлением к интенсификации процесса и более полному превращению ароматического соединения. Естественно, что степень использования азотной кислоты оказывается в таком случае ниже 100 %. Так, в предыдущем примере нитрования толуола ф. н. а. на первой стадии должен быть равен 70, на второй 82, а для дальнейшего превращения в тринитротолуол даже 93. При указанных условиях степень использования азотной кислоты достигает соответственно 96, 90 и 50--60%. Аналогично этому бензол последовательно нитруется в нитробензол (ф. н. а. = 70; 65 - 70^OC), а последний в м-динитробенаол (ф. н. а. = 88; 80 - 90^oC).

Нитрование ароматических соединений является необратимой и весьма экзотермической реакцией (~151 кДж на одну нитрогруппу). Тепловой эффект воз-

растает из-за разбавления нитрующей смеси выделяющейся водой и меняется в зависимости от концентрации серной кислоты.

При нитровании углеводородов или хлорпроизводных реакционная масса состоит из двух несмешивающихся жидкостей. Во избежание местных перегревов и побочных реакций окисления необходимо интенсивное охлаждение и перемешивание, что одновременно способствует ускорению процесса. Его обычно проводят в каскаде реакторов с мешалками; после каждого аппарата установлен сепаратор для отделения органической фазы от нитрующей смеси. При этом свежую нитрующую смесь (или углеводород) подают в последний реактор, где необходимы наиболее жесткие условия для исчерпывающего нитрования исходного вещества. Отработанные кислоты из этого реактора отделяют и направляют в предыдущий аппарат и т. д.; так совершается противоток нитрующей смеси по отношению к органическому реагенту (рис. 5).

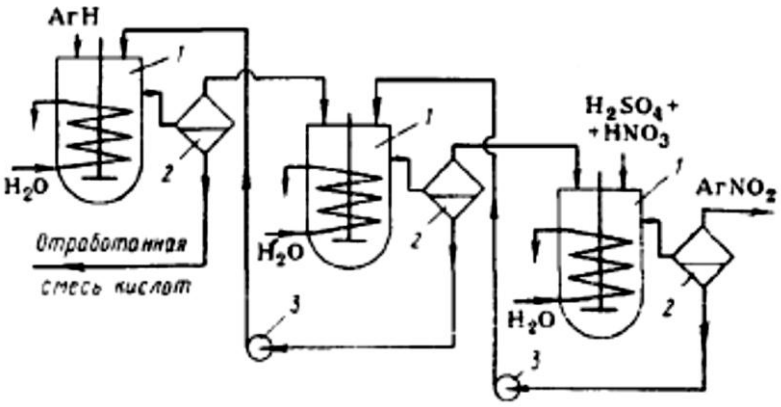


Рисунок 5- Реакционный узел для нитрования ароматических соединений: 1-нитраторы; 2-сепараторы; 3-насосы

Ароматические нитросоединения играют важную роль как взрывчатые вещества и промежуточные продукты для получения главным образом аминов (анилин из нитробензола, толуидины из мононитротолуола, м-фенилендиамин и м-толуилендиамин из динитробенэола и динитротолуола). Нитрофенолы обычно получают через стадию сульфирования (сами фенолы легко окисляются азотной кислотой):

$$C_6H_5OH \xrightarrow[-H_2O]{+H_2SO_4} HOC_6H_4SO_2OH \xrightarrow[-H_2SO_4]{+HNO_3} HOC_6H_4NO_2.$$

Нитрофенолы применяют для ряда синтезов, в том числе в производстве средств защиты растений, обладающих высокой инсектицидной активностью. Так, упоминавшиеся ранее фосфорорганические препараты тиофос и метафос содержат п-нитрофеноксигруппу.

Нитрование парафинов

Нитрование парафинов было впервые осуществлено М. И. Коноваловым в конце XIX в. В дальнейшем практическое значение получили следующие **методы нитрования парафинов:**

– в газовой фазе при 350-500 ос с помощью 40-70 %-й HNO_3;

– в жидкой фазе при 100-200^{0}С с 50-70 %-й HNO_3;

– в жидкой или газовой фазе диоксидом азота.

При нитровании парафинов, как и в процессах их хлорирования, нитрогруппа вступает в любое положение в исходном углеводороде, замещая атомы водорода при различных углеродных атомах; их реакционная способность изменяется в том же порядке, что и при хлорировании парафинов: трет- > втор- > перв-.

Повышение температуры ведет к выравниванию реакционной способности, но в любом случае (когда это возможно исходя из строения исходного углеводорода) образуется смесь изомерных нитропарафинов, причем изомеризации углеродного скелета не происходит:

$$CH_3CH_2CH(NO_2)CH_3 \xleftarrow[-H_2O]{+HNO_3} CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{+HNO_3}$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2NO_2.$$

Нитрогруппа сильно препятствует дальнейшему замещению, поэтому **при газофазном нитровании, которое всегда осуществляют с избытком углеводорода** (от 3:1 до 10:1), динитропроизводные не образуются.

Однако в случае **жидкофазного нитрования** мононитросоединение растворяется в азотной кислоте значительно лучше, чем исходный углеводород, и наблюдается образование динитропроизводных. При этом вторая нитрогруппа вступает или в положения, удаленные от первой, или к тому же углеродному атому, у которого уже находится нитрогруппа. Следовательно, подобно хлорированию, дезактиви-

руются главным образом атомы водорода у соседних углеродных атомов. Вследствие этого из 2-нитропропана можно с хорошим выходом получить 2,2-динитропропан:

$$CH_3{-}CH(NO_2){-}CH_3 + HNO_3 \longrightarrow CH_3{-}C(NO_2)_2{-}CH_3 + H_2O.$$

В процессах высокотемпературного газофазного нитрования парафинов всегда получаются также низшие нитропарафины, образующиеся в результате деструкции углеродной цепи. Состав их соответствует расщеплению любой С-С-связи в исходной молекуле:

$$2C_2H_5NO_2 \xleftarrow[-H_2O]{+2HNO_3} CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{+2HNO_3} CH_3NO_2 + CH_3CH_2CH_2NO_2.$$

Этот процесс можно назвать **деструктивным нитрованием**.

Для разветвленных углеводородов он наблюдается в меньшей степени, чем для парафинов с прямой цепью, но удлинение цепи при прочих равных условиях способствует более значительной деструкции при нитровании.

Так, в результате реакций парафинов с азотной кислотой при 420^{0}С получаются следующие количества низших нитропарафинов: из н-бутана 32 %, из н-пентана 42 %, из изопентана 38 %, из 2,2-диметилпропана 27 %. Понижение температуры приводит к уменьшению доли деструктивного нитрования. Поэтому при жидкофазных реакциях низшие нитропарафины, как правило, не образуются. Например, нитрование пропана азотной кислотой дает следующие суммарные количества нитрометана и нитроэтана (в % от суммы нитропарафинов): 35 % при 430-450 ^{o}С, 39 % при 505-510^{0}С, 57 % при 590-595^{0}С.

Главной нежелательной реакцией во всех процессах нитрования является окисление парафинов азотной кислотой или диоксидом азота. Вследствие этого выход по азотной кислоте довольно низкий - большей частью 50-80 %. В продуктах окисления обнаружены альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты, оксид и диоксид углерода и др. С другой стороны, за счет восстановления нитрующего агента получаются низшие оксиды азота и даже свободный азот. При нитровании циклопарафинов, например циклогексана, среди продуктов окисления получены также дикарбоновые кислоты, а именно адипиновая, глутаровая и янтарная, образовавшиеся за

счет окислительной деструкции цикла. Окислительные процессы усиливаются с повышением температуры. Поэтому для каждого углеводорода имеется оптимальная температура нитрования, дающая лучший выход нитросоединений. При нитровании диоксидом азота эта температура ниже, чем при использовании азотной кислоты.

Сравнение азотной кислоты и диоксида азота как нитрующих агентов при соответствующих оптимальных температурах показывает, что в случае азотной кислоты выход нитропарафинов по азоту и образование олефинов, альдегидов и кетонов являются более высокими, чем с диоксидом азота, а выход нитропарафинов по исходному углеводороду и образование оксидов углерода - более низкими. При использовании HNO_3 снижается также время контакта, необходимое для достаточно полного завершения процесса.

Реакция нитрования парафинов относится к свободно-радикальным процессам. Свободные радикалы возникают за счет гомолитического расщепления азотной кислоты и последующего взаимодействия образовавшихся частиц с углеводородом:

$$HONO_2 \longrightarrow HO\cdot + \dot{N}O_2, \qquad HO\cdot + RH \longrightarrow R\cdot + H_2O.$$

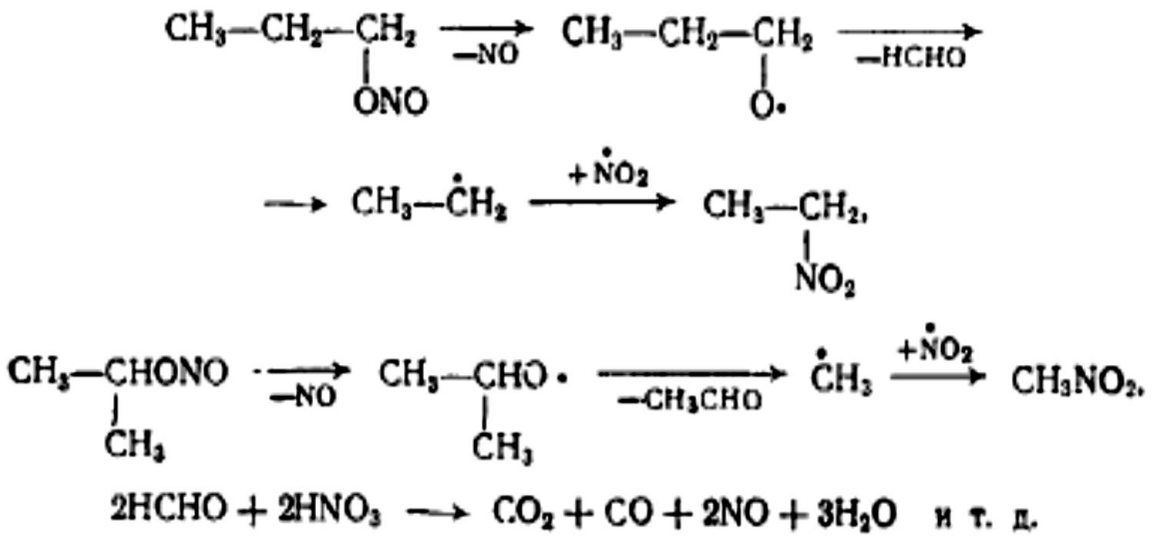
Диоксид азота, выделившийся при первой из реакций или тот, что используется в качестве нитрующего агента, также способен реагировать с углеводородом, отрывая от него атом водорода (это объясняется строением диоксида азота, имеющего неспаренный электрон). Основная реакция нитрования протекает путем взаимодействия свободных радикалов с диоксидом азота, что не позволяет развиться цепному процессу:

$$RH + \dot{N}O_2 \longrightarrow R\cdot + HNO_2, \qquad R\cdot + \dot{N}O_2 \longrightarrow RNO_2.$$

Процессы деструктивного нитрования и окисления обусловлены образованием азотистой кислоты, а также образованием нитритов

$$R\cdot + \dot{N}O_2 \longrightarrow RONO.$$

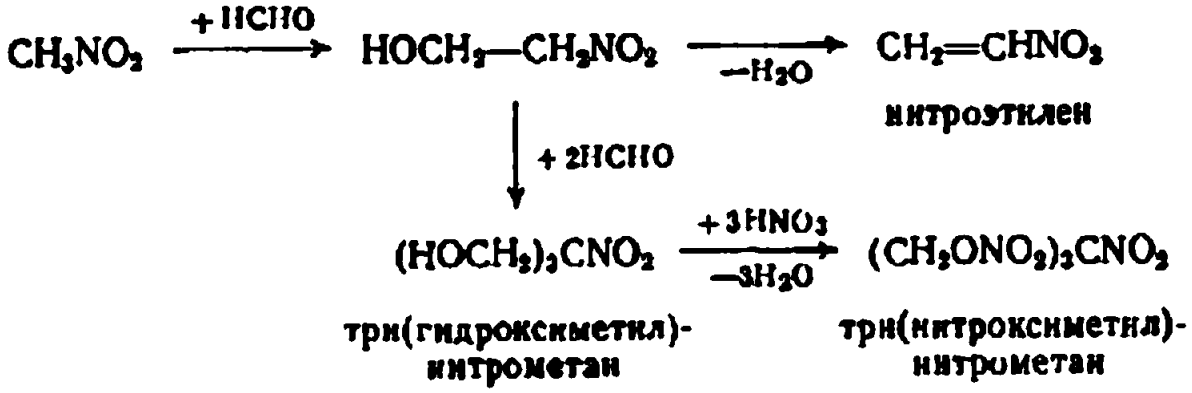
Дальнейшая цепь превращений при деструктивном нитровании пропана может быть изображена так:



Технология процессов нитрования

Из реакций газофазного нитрования парафинов промышленное значение получил процесс нитрования пропана 40-70 %-й азотной кислотой. Оптимальная температура составляет 400-450°С при времени контакта 0,5-2 с и давлении 0,5-1 МПа; мольное отношение пропана к азотной кислоте около 5:1. Смесь получаемых нитропарафнинов содержит 25 % нитрометана (т. кип. 101,2 °С), 10 % нитроэтана (т. кип. 114°С), 25% 1-нитропропана (т. кип. 131,6°С) и 40 % 2-нитропропана (т. кип. 120,3 °С). Их можно разделить ректификацией.

Нитропарафины являются бесцветными жидкостями со слабым запахом. Они все шире применяются в качестве растворителей и приобрели большое значение как промежуточные продукты органического синтеза. Из них получают нитроспирты, аминоспирты, нитроолефины, ряд новых взрывчатых веществ [например, три (нитроксиметил) нитрометан] и другие ценные вещества:



Технологическая схема газофазного нитрования пропана азотной кислотой изображена на рис. 3.3 Процесс осуществляется в цилиндрическом аппарате 2

адиабатического типа, не имеющем теплообменных устройств. Тепло реакции расходуется на нагревание исходного углеводорода и испарение азотной кислоты, которую впрыскивают в реакционное пространство через форсунки, расположенные в разных точках по высоте аппарата. Этим достигается большой избыток углеводорода по отношению к кислоте во всем объеме реактора, предотвращается возможность образования взрывоопасных смесей, перегревов и слишком глубокого окисления.

Подогретый пропан поступает в низ реактора. Продукты нитрования и окисления вместе с непрореагировавшим пропаном, который берут в значительном избытке, охлаждаются водой в холодильнике 3 и поступают в абсорбер 4 для улавливания продуктов окисления (альдегиды и кетоны) и конденсации нитросоединений. Абсорбер орошается водным раствором гидроксиламинхлорнда, связывающего летучие карбонильные соединения в виде оксимов. Жидкость из куба абсорбера направляется в отпарную колонну б, где нигропар афины, а также альдегиды и кетоны, образовавшиеся при гидролизе оксимов, отгоняются от абсорбента, который после охлаждения в теплообменнике 5 возвращают в абсорбер. Пары из отпарной колонны 6 конденсируются в конденсаторе 7, а в сепараторе 8 разделяются на два слоя.

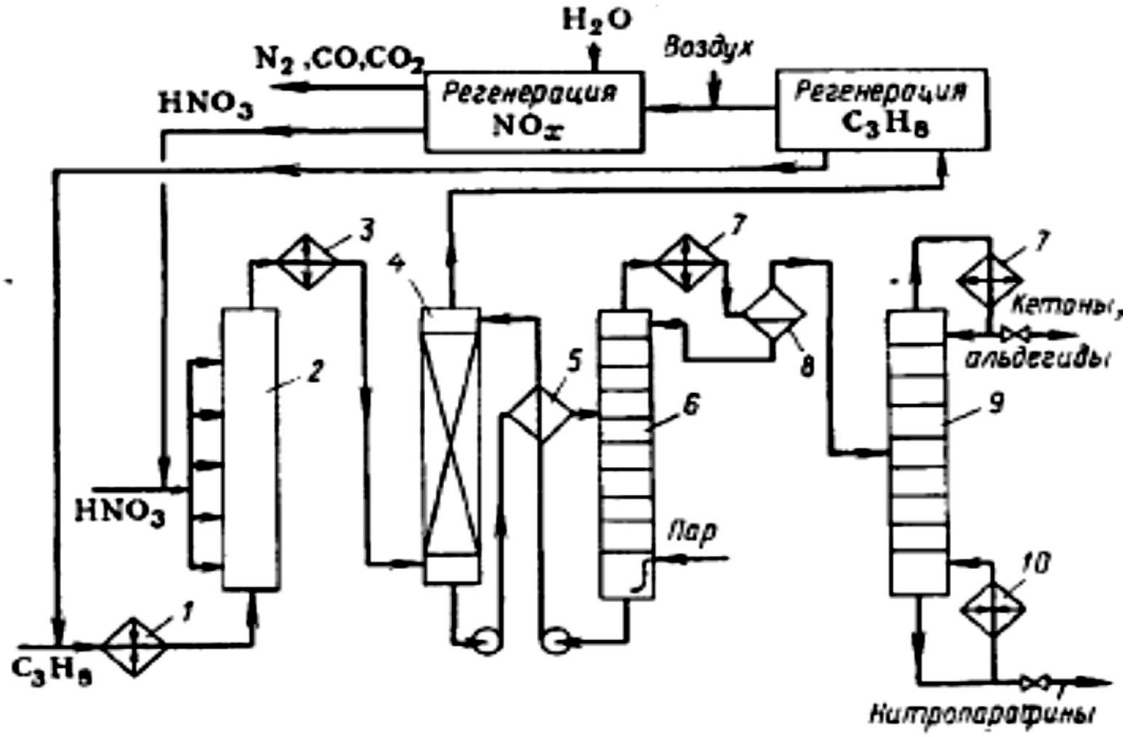


Рисунок 6- Технологическая схема газофазного нитрования пропана азотной кислотой

Нижний, водный слой возвращают на верхнюю тарелку отпарной колонны, а верхний, органический слой направляют в ректификационную колонну 9. Там отгоняются легколетучие альдегиды и кетоны, а смесь нитропарафинов собирается в кубе колонны. Нитропарафины поступают на дальнейшую переработку, состоящую в их очистке и ректификации, при которой последовательно отгоняют воду, нитрометан, нитроэтан, 2- нитропропан и 1-нитропропан.

Экономичность процесса в значительной степени зависит от возможности регенерации пропана и оксидов азота, присутствующих в газах, уходящих из абсорбера. Эти газы содержат ~ 85 % C_3H_8, и 10 % NO. В системе регенерации пропан выделяют из смеси путем компримирования и охлаждения или абсорбции керосином, в котором нерастворимы другие компоненты (N_2, CO, CO_2). К оставшемуся газу добавляют воздух, образовавшийся диоксид азота улавливают водой или разбавленной азотной кислотой. При этом оксиды азота превращают в азотную кислоту, а остаточный газ сбрасывают в атмосферу. Регенерированные пропан и азотную кислоту смешивают со свежими реагентами и возвращают в нитратор.

Производство нитропарафинов описанным методом является взрывоопасным. Кроме того, аппаратура подвергается действию сильно агрессивной азотной кислоты при высокой температуре, и для изготовления аппаратуры применяют легированную сталь, ферросилид, титан и тантал (последний стоек к действию азотной кислоты при любых условиях).

Самым эффективным методом жидкофазного нитрования парафинов $>C_{10}$, кипящих выше 160-180°C, является нитрование парами азотной кислоты. В этом случае жидкий углеводород в реакторе барботажного типа нитруют при 130-220^{0}C. В змеевик, погруженный в реакционную массу, непрерывно подают жидкую кислоту. При нагревании и испарении кислота поглощает тепло, выделяющееся во время реакции. Пары кислоты попадают затем в распределительное устройство и барботируют через реакционную массу, осуществляя нитрованне углеводорода. Преимуществом этого метода является наличие в реакционном объеме только незначительного количества ларов азотной кислоты, благодаря чему процесс безопасен и легко контролируется.

Для нитрования более низкокипящих углеводородов C_6-C_9, если они в газовой фазе дают слишком много продуктов расщепления, имеются два жидкофазных метода. Оба они связаны с применением повышенного, давления (0,2-1 МПа), необходимого для поддержания реакционной массы в жидком состоянии. При одном из них реакция проводится при помощи жидкого диоксида азота, который в отличие от азотной кислоты способен растворяться в углеводородах. Смесь пропускают через охлаждаемый трубчатый аппарат при 170-180°C и времени контакта, измеряемом несколькими минутами. По другому методу нитрование осуществляют 50-70% - й азотной кислотой при 120-180 ^{o}C. Ввиду высокой экзотермичности процесса и гетерофазности реакционной массы, способствующих возникновению местных перегревов, необходимо интенсивное перемешивание или циркуляция жидкости и ее эффективное охлаждение. Процесс ускоряется при добавке диоксида азота, играющего, по-видимому, роль инициатора, генерирующего свободные радикалы.

Жидкофазным нитрованием 2-нитропропана получают 2,2-динитропропан, применяемый как добавка к дизельному топливу для повышения цетанового числа. На жидкофазном нитровании циклогексана в нитроциклогексан основан один из возможных способов получения капролактама.

Процессы дегидрирования и гидрирования

Под дегидрированием понимают химические процессы, связанные с отщеплением атомов водорода от органического соединения.

Гидрирование (или гидрогенизация) заключается в превращениях органических соединений под действием молекулярного водорода.

В ряде случаев гидрирование приводит к восстановлению кислородсодержащих веществ, а дегидрирование - к их окислению.

Процессы дегидрирования и гидрирования имеют очень важное значение в промышленности. Дегидрированием получают ненасыщенные соединения, представляющие большую ценность в качестве мономеров для производства синтетического каучука и пластических масс (бутадиен-1,3, изопрен, стирол), а также некоторые альдегиды и кетоны (формальдегид, ацетон, метилэтилкетон). Реакциями гидрирования синтезируют циклогексан и его производные, многие амины (анилин, гексамегилендиамин), спирты (н-пропанол, н-бутанол и высшие). Процессы гидри-

рования применяют также при гидрогенизации жиров и получении искусственного жидкого топлива (гидрокрекинг, риформинг, гидрогенизация угля и т. д.). Очень часто реакции гидрирования и дегидрирования являются этапами многостадийпых синтезов цепных органических соединений - мономеров, поверхностно-активных веществ, растворителей и т. д.

Наиболее **типичные реакции дегидрирования можно классифицировать** по виду связей между атомами, от которых отщепляется водород (**C-C-, C-O-, C-N-дегидрирование**).

При C-C-дегидрировании парафинов образуются соединения с двойной углерод- углеродной связью, а при дальнейшем развитии реакции - диены:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-H_2]{} CH_3-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow[-H_2]{}$$
$$\longrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2.$$

Боковые цепи ароматических соединений также могут дегидрироваться с образованием веществ типа стирола:

$$C_6H_5-C_2H_5 \xrightarrow[-H_2]{} C_6H_5-CH=CH_2.$$

Дегидрирование по C-O- связи характерно для первичных и вторичных спиртов, из которых образуются соответственно альдегиды и кетоны:

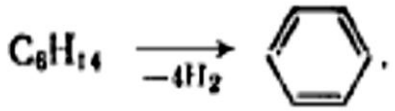
$$RCH_2OH \xrightarrow[-H_2]{} RCHO. \qquad R_2CHOH \xrightarrow[-H_2]{} R_2CO.$$

Примером **дегидрирования по C-N - связи** является отщепление водорода от первичных аминов, протекающее с образованием нитрилов

$$RCH_2NH_2 \xrightarrow[-H_2]{} RCN.$$

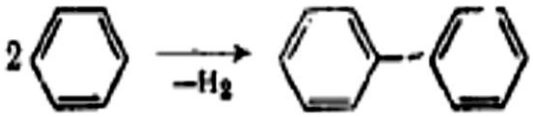
При всех рассмотренных реакциях полностью сохраняется первоначальное расположение атомов в цепи, но имеются процессы дегидрирования, протекающие с его изменением.

Важное значение имеет **процесс дегидроциклизации,** когда из парафинов путем замыкания цикла и дегидрирования получаются ароматические углеводороды:



Это - важнейший путь ароматизации узких фракций нефти.

Другой тип реакций дегидрирования – **дегидрополиконденсация** - приводит к образованию ди- и полиядерных соединений и в конечном счете - к образованию высококонденсированных углеводородов. Протеканием дегидроконденсации объясняется выделение кокса при пиролизе нефтепродуктов и газа.



Иной вид **дегидроконденсации** наблюдается при синтезе аминов и нитрилов из углеводородов и аммиака, когда образуются новые C-N-связи:

$$RCH_3 + NH_3 \xrightarrow[-H_2]{} RCH_2NH_2 \xrightarrow[-2H_2]{} RCN.$$

Многие из приведенных выше превращений можно проводить при помощи реакций окисления, например синтез карбонильных соединений из спиртов, синтез нитрилов из углеводородов и аммиака, синтез нитрилов из аминов:

$$RR'CHOH \xrightarrow{+0{,}5O_2} RR'CO + H_2O, \quad RCH_3 + NH_3 \xrightarrow{+1{,}5O_2} RCN + 3H_2O$$

$$RCH_2NH_2 \xrightarrow{+O_2} RCN + 2H_2O.$$

Иногда такие реакции можно осуществить при недостатке кислорода, когда одновременно происходят и окисление, и дегидрирование:

$$2CH_3OH + 0{,}5O_2 \longrightarrow 2HCHO + H_2O + H_2.$$

В других случаях кислорода берется даже больше, чем требуется по стехиометрии, но реакция сводится к дегидрированию:

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 + 0{,}5O_2 \longrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2O.$$

Такого типа процессы называют окислительным дегидрированием. Они занимают промежуточное положение между окислением и дегидрированием и иногда настолько близко примыкают к окислению, что становится трудно провести точную грань между окислением и окислительным дегидрированием.

Реакции гидрирования (или гидрогенизации) можно разделить на три группы:

– присоединение водорода по ненасыщенным связям;

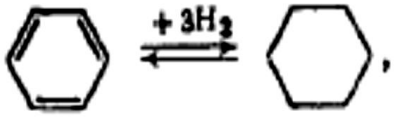
– действие водорода, сопровождающееся отщеплением воды или других веществ, не содержащих углерода;

– реакции с водородом, сопровождающиеся расщеплением углерод-углеродных связей (деструктивное гидрирование).

Реакции первой группы (присоединение водорода по ненасыщенным связям) противоположны только что рассмотренному дегидрированию с сохранением первоначального расположения атомов в цепи. Они могут происходить с присоединением водорода по связям C≡C, C=C, Cар-Cар, по C=O-связи альдегидов и кетонов, по C=N- и C≡N-связям азотсодержащих соединений и т.д.:

$$RCH=CH_2 \overset{+H_2}{\rightleftharpoons} RCH_2-CH_3,$$

$$CH\equiv CH \overset{+H_2}{\rightleftharpoons} CH_2=CH_2 \overset{+H_2}{\rightleftharpoons} CH_3-CH_3,$$



$$RR'CO \overset{+H_2}{\rightleftharpoons} RR'CHOH, \qquad RCN \overset{+2H_2}{\rightleftharpoons} RCH_2NH_2.$$

Записанные реакции наиболее ярко демонстрируют обратимость гидрирования - дегидрирования, составляющую характерную особенность этих процессов.

Вторая группа процессов гидрирования (действие водорода, сопровождающееся отщеплением воды или других веществ, не содержащих углерода) соответствует восстановлению органических соединений (хотя к восстановлению относят и превращение карбонильных соединений в спирты, не сопровождающееся отщепле-

нием воды). К ним принадлежит гидрирование карбоновых кислот в спирты, спиртов - В углеводороды, амидов кислот и нитросоединений - в амины и т.д.:

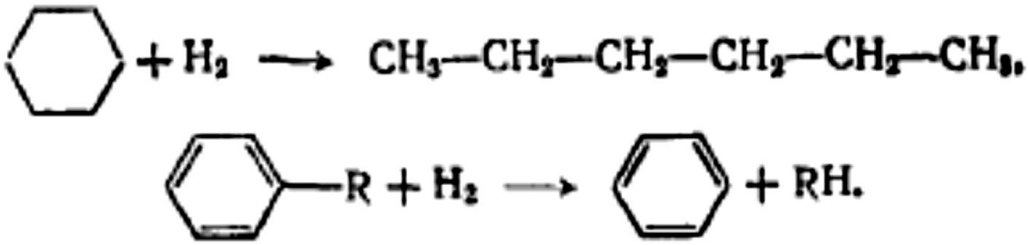
$$RCOOH + 2H_2 \longrightarrow RCH_2OH + H_2O, \qquad ROH + H_2 \longrightarrow RH + H_2O,$$
$$RCONH_2 + 2H_2 \longrightarrow RCH_2NH_2 + H_2O, \qquad RNO_2 + 3H_2 \longrightarrow RNH_2 + 2H_2O.$$

При этом может отщепляться не только вода, но хлорид водорода, аммиак, сероводород:

$$RCOCl + H_2 \longrightarrow RCHO + HCl, \qquad RSH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S.$$

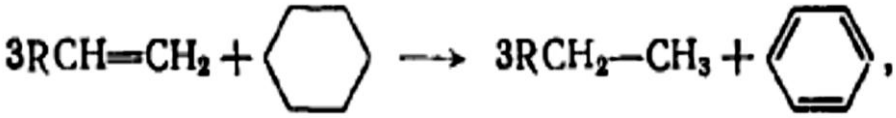
Третья группа реакций гидрирования (деструктивное гидрирование) - с расщеплением углерод-углеродных связей - носит название гидрогенолиза (по аналогии с гидролизом, алкоголизом и т. д.) к ним способны углеводороды с открытой цепью, нафтены, ароматические соединения с боковой цепью:

$$RCH_2R' + H_2 \longrightarrow RCH_3 + R'H,$$



Эти реакции, следовательно, противоположны процессам дегидроконденсации и дегидроциклизации. Нередко к третьей группе относят и упомянутые выше процессы гидрирования с выделением воды и особенно H_2S и NH_3, когда происходит деструкция молекулы по C- S - или по C-N-связям.

Особым типом реакций гидрирования-дегидрирования является перераспределение водорода между двумя молекулами, когда одна из них отщепляет водород, а другая присоединяет его (реакция дегидрогидрирования). При этом молекулярный водород часто вообще не требуется. Такие процессы имеют важное значение в переработке нефтепродуктов (риформинг и др.) и применяются в органическом синтезе.



$$RCHO + R_2'CHOH \longrightarrow RCH_2OH + R_2'CO.$$

Теоретические основы процессов дегидрирования и гидрирования

Реакции дегидрирования и гидрирования имеют много общего в своих физика - химических закономерностях, поскольку они являются системой обратимых превращений. Поэтому их термодинамику, кинетику, катализ и вопросы выбора оптимальных условий лучше изложить при сопоставлении процессов дегидрирования и гидрирования.

Термодинамика реакций дегидрирования и гидрирования Термохимические данные. Ниже приведены тепловые эффекты основных реакций гидрирования для газообразного состояния веществ. Очевидно, что для процессов дегидрирования, обратных соответствующим реакциям гидрирования, тепловые эффекты имеют ту же абсолютную величину, но противоположны по знаку (рис. 3.3).

Из приведенных данных видно, что все реакции гидрировании являются экзотермическими, а дегидрирование, следовательно, всегда протекает с поглощением тепла.

При расчете на одну молекулу присоединяющегося водорода тепловой эффект оказывается наиболее высоким для соединений с тройной углерод-углеродной связью. Для ароматических систем он меньше, чем для олефинов, что обусловлено нарушением устойчивой ароматической системы. При гидрировании карбонильных групп тепловой эффект ниже, чем для двойной углерод-углеродной связи. При этом гидрирование альдегидов (реакция 4) более экзотермично, чем гидрирование кетонов (реакция 5). Близкий к ним тепловой эффект на одну молекулу присоединившегося водорода имеет гидрирование нитрилов (реакция 6). Очевидно, что эти же закономерности, но касающиеся поглощения тепла, соблюдаются для обратных процессов дегидрирования. Из двух реакций гидрирования с выделением воды (реакции 7 и 8) одна имеет самый низкий тепловой эффект, а вторая - самый высокий из всех приведенных процессов гидрирования. Деструктивное гидрирование по углерод-

углеродной связи (реакция 9) сопровождается сравнительно небольшим выделением тепла.

Экзотермичность реакций гидрирования и эндотермичность реакций дегидрирования сильно отражаются на технологическом оформлении этих производств.

Процессы окислительного дегидрирования имеют тепловой эффект, зависящий от доли реакций окисления и собственно дегидрирования. Поскольку окисление всегда протекает с выделением тепла, введением тех или иных количеств кислорода можно широко варьировать тепловой эффект суммарного превращения. Это является одним из преимуществ окислительного дегидрирования - устраняются эндотермичность процесса и необходимость в постоянном подогреве реакционной массы.

Реакция	$-\Delta H^{\circ}_{298}$, кДж/моль
1) $RCH{=}CH_2 \xrightarrow{+H_2} RCH_2{-}CH_3$	113—134
2) $CH{\equiv}CH \xrightarrow{+2H_2} CH_3{-}CH_3$	311
3) $C_6H_6 \xrightarrow{+3H_2} C_6H_{12}$	206
4) $RCHO \xrightarrow{+H_2} RCH_2OH$	67—83
5) $R_2CO \xrightarrow{+H2} R_2CHOH$	≈ 58
6) $RCN \xrightarrow{+2H_2} RCH_2NH_2$	134—159
7) $RCOOH \xrightarrow[-H_2O]{+2H_2} RCH_2OH$	38—42
8) $RNO_2 \xrightarrow[-2H_2O]{+3H_2} RNH_2$	439—472
9) $-CH_2-CH_2- \xrightarrow{+H_2} -CH_3 + -CH_3$	42—63

Тепловые эффекты реакций гидрирования, кДж

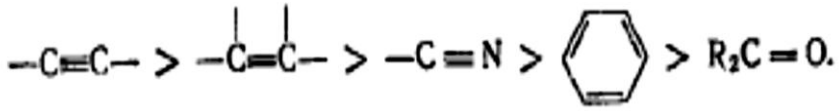
Равновесие реакций гидрирования и дегидрирования. Очень важной особенностью большинства реакций гидрирования и всех процессов дегидрирования является их обратимость. Очевидно, что вследствие экзотермичности гидрирования равновесие будет смещаться в его сторону при пониженных температурах, а для эндотермических реакций дегидрирования, наоборот, благоприятна высокая температура. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для процессов дегидрирования и гидрирования указывают на возможность практического осуществления реакции и на смещение равновесия в соответствии с известным уравнением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

С повышением молекулярной массы парафина равновесие становится более благоприятным для дегидрирования. Наличие фенильных заместителей и разветвление углеродной цепи способствуют отщеплению водорода. Наиболее легко происходит дегидрирование шестичленных циклоалканов, что объясняется образованием устойчивой ароматической системы. Наоборот, отщепление водорода с получением углеводородов с сопряженными двойными и особенно с тройными связями термодинамически наименее выгодно.

Для спиртов и аминов термодинамические отношения при дегидрировании более благоприятны, чем для любых углеводородов, за исключением шестичленных циклоалнанов. Равновесие больше смещено вправо у вторичных спиртов (при образовании кетонов) и у первичных аминов (при получении нитрилов), а меньше - для первичных спиртов (особенно для метанола), дающих при дегидрировании альдегиды.

Для обратной реакции гидрирования термодинамические отношения противоположны. Здесь равновесие более благоприятно для гидрирования низших олефинов, диенов и особенно ацетиленовых углеводородов, причем наличие фенильных заместителей и разветвления углеродной цепи сказывается отрицательно. Менее выгодны условия гидрирования альдегидов, нитрилов, кетонов и ароматических ядер. Если провести сравнение для температуры, при которой Кр = 1 ΔG^0 = О, получим следующий ряд способности к гидрированию, учитывающий только термодинамические факторы:



При дегидрировании с образованием этих же функциональных групп или связей ряд будет обратным, причем для других условий он может несколько измениться.

В процессах гидрирования, сопровождающихся выделением воды, равновесие обычно смещено вправо в большей мере, чем в только что рассмотренных случаях. Так, гидрирование спиртов в углеводороды и нитросоединений в амины практически необратимо при всех допустимых температурах. Исключением является превращение карбоновых кислот в спирты

$$RCOOH + 2H_2 \rightleftarrows RCH_2OH + H_2O,$$

которое сопровождается небольшим изменением, равным -21,3 кДж/моль, причем константа равновесия уменьшается с ростом температуры.

Особенности окислительного дегидрирования вызваны тем, что при его протекании некоторая часть водорода связывается в воду, которая не влияет на равновесие реакций гидрирования - дегидрирования:

$$nAH_2 + 0{,}5mO_2 \rightleftarrows nA + mH_2O + (n - m)H_2.$$

Поэтому равновесие таких процессов зависит от соотношения реакций окисления и дегидрирования. При прочих равных условиях оно всегда смещено вправо больше, чем при собственно дегидрировании, и это является одним из преимуществ окислительного дегидрирования.

<u>Влияние термодинамических факторов на выбор условий дегидрирования</u>

Для получения достаточно высокой фактической степени конверсии реагентов при обратимых процессах гидрирования - дегидрирования необходимо выбрать условия, при которых достигается возможно более выгодное положение равновесия, зависящее от термодинамических факторов.

Процессы дегидрирования, как ясно из высказанных выше соображений, нужно проводить при относительно высокой температуре, которая для разных технологических процессов меняется от 200 до 600-650°С. Она зависит от типа исход-

ного вещества и во многом определяется термодинамическими особенностями реакции.

Так, дегидрирование спиртов и аминов, которые более склонны к этой реакции, проводят при 200400 ос, в то время как при получении олефинов, диенов и арилолефинов требуется температура 500-650^{0}С. Это предопределяет осуществление всех процессов дегидрирования в газовой фазе.

При дегидрировании ввиду отщепления водорода всегда происходит увеличение объема газов, и, следовательно, повышению степени конверсии благоприятствует низкое давление. По этой причине для процессов дегидрирования выбирают давление, близкое к атмосферному, а в некоторых случаях осуществляют процесс в вакууме. Так, при 595 ^{o}С равновесная степень конверсии этилбензола в стирол при ~0,1 МПа составляет 40 %, а при ~ 0,01 МПа уже 80 %. Вместо того чтобы применять вакуум, иногда удобно разбавлять реакционную массу газом или паром, инертным в условиях реакции, что также ведет к снижению парциальных давлений реагентов и росту равновесной степени конверсии. Так как водород смещает равновесие в сторону гидрирования, а другие газы затрудняют выделение целевых продуктов, то на практике часто применяют перегретый водяной пар, сохраняя общее давление ~0,1 МПа.

Процессы гидрирования из термодинамических соображений следует проводить при возможно более низкой температуре, позволяющей, однако, достичь приемлемой скорости реакции. В промышленной практике температура колеблется от 100 до 350- 400^{0}С (в зависимости от активности катализаторов и реакционной способности исходного вещества) в области относительно низких температур равновесие, как видно из рис. 132 и 133, практически полностью смещено в сторону гидрирования, поэтому реакцию можно провести почти нацело при атмосферном давлении.

Поскольку **при гидрировании** (ввиду поглощения водорода) всегда происходит уменьшение объема, то для увеличения равновесной степени конверсии очень часто (особенно при сравнительно высоких температурах) используют повышенное давление. В таких условиях, далеких от идеальных, константа равновесия зависит от

мольных долей N реагентов и их коэффициентов летучести у. Например, для реакции, при которой присоединяется п моль водорода

$$A + nH_2 \rightleftarrows AnH_2,$$

справедливо, такое уравнение константы равновесия:

$$K_a = \frac{a_{AnH_2}}{a_A a_{H_2}^n} = \frac{1}{p^n} \frac{N_{AnH_2}}{N_A N_{H_2}^n} \cdot \frac{\gamma_{AnH_2}}{\gamma_A \gamma_{H_2}^n} = \frac{1}{p^n} K_N K_\gamma.$$

Мольная доля продукта гидрирования растет с повышением давления в большей степени, когда больше присоединяется молекул водорода по стехиометрическому уравнению реакции. В промышленной практике применяют давление от 1,5-5 до 30-40 МПа.

Другой метод повышения равновесной степени конверсии состоит в применении избытка водорода по сравнению со стехиометрическим, что широко используется для гидрирования в газовой фазе. Например, гидрирование бензола при ~0,1 МПа, 200 ос и мольном отношении C_6H_6: H_2 = 1 : 3 дает равновесную степень конверсии 95,7 %, которая при 10-кратном избытке водорода повышается до 99,5 %.

Кроме термических превращений, протекающих при высокой температуре и сопровождающихся глубоким расщеплением и конденсацией, все реакции гидрирования и дегидрирования - каталитические. Применение катализаторов позволяет достигнуть высокой скорости процессов при сравнительно низкой температуре, когда еще не получают значительного развития нежелательные побочные реакции. Ввиду обратимости реакций дегидрирования - гидрирования способности любых катализаторов одинаково ускорять как прямой, так и обратный процесс, обе эти реакции в принципе катализируются одними и теми же веществами. **Катализаторы** можно разделить на три главные группы:

1) металлы VIII группы (Fe, Co, Ni, Pd, Pt) и IБ подгруппы (Cu, Ag) Периодической системы, а также смеси этих металлов (сплавы) ;

2) оксиды металлов (MgO, ZnO, Cr_2O_3, Fe_2O_3 и др.);

3) сложные оксидные и сульфидные катализаторы, состоящие из смеси оксидов или сульфидов (медь- и цинкхромоксидные $CuO \cdot Cr_2O_3$ и $ZnO \cdot Cr_2O_3$, кобальт-

молибденоксидные-$CoO \cdot MoO_3$, никель- и кобальтвольфрамоксидные - $NiO \cdot WO_3$, $CoO \cdot WO_3$).

Эти вещества, особенно металлы, часто наносят на пористые носители и добавляют к ним различные промоторы - оксиды других металлов, щелочи и др. Катализаторы применяют в разных формах - от тонкодиспергированных в жидкости до формованных (в виде цилиндров, колец, таблеток). Они обладают разной активностью и селективностью для каждого конкретного процесса, причем пока не найдено каких-либо общих закономерностей, определяющих оптимальный выбор катализатора.

Реакции гидрирования и дегидрирования относятся к типу **гомолитических превращений**, в принципе подобных гетерогенно-каталитическим реакциям окисления. Важную роль играет хемосорбция реагентов на активных центрах (К), при которой за счет электронных переходов с участием катализатора ослабляются или полностью разрываются химические связи в адсорбированной молекуле. Разными методами показано, что, когда водород сорбируется металлами, за физической адсорбцией следуют частичное ослабление связей и диссоциация молекулы:

$$K + H_2 \rightleftarrows K{-}H_2 \longrightarrow K{-}H{\cdots}H \xrightleftharpoons{+K} 2K{-}H.$$

Насыщенные углеводороды сорбируются в меньшей степени, но для них также возможна диссоциация по С-Н-связи:

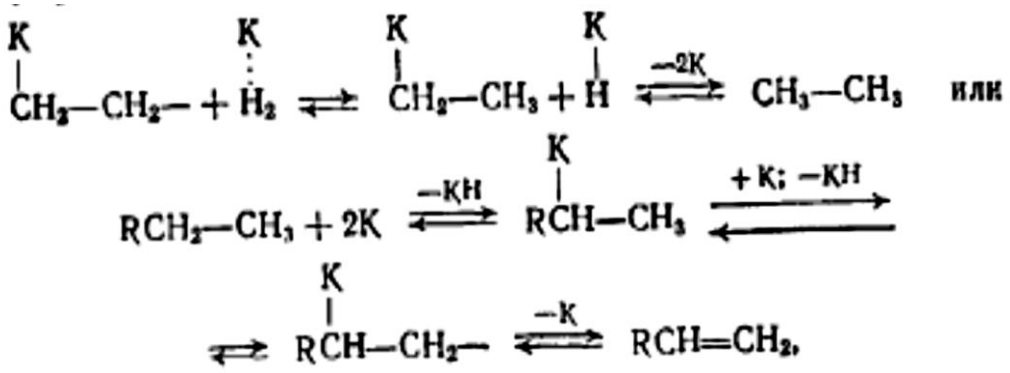
$$K + RH \rightleftarrows \underset{(\text{или } K{-}R{\cdots}H)}{K{-}H{\cdots}R} \xrightleftharpoons{+K} K{-}H + K{-}R.$$

Олефины, ароматические соединения и в еще большей мере ацетилен и его гомологи обладают высокой способностью к сорбции, которая протекает в основном за счет частичного или полного раскрытия ненасыщенной связи:

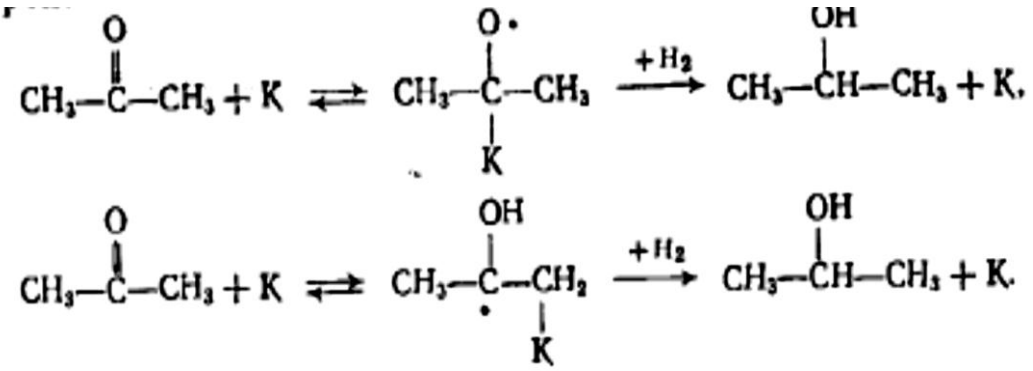
$$K + CH_2{=}CH_2 \rightleftarrows K{-}CH_2{=}CH_2 \rightleftarrows K{-}CH_2{-}CH_2{-}.$$

Оксидные катализаторы ведут себя подобным же образом, но их способность к хемосорбции водорода и углеводородов меньше, чем у металлов. Органические кислород- и азотсодержащие соединения лучше сорбируются на оксидных катализаторах, чем на металлах.

Дальнейшее взаимодействие протекает между двумя хемосорбированными частицами, находящимися на соседних активных центрах поверхности, или между хемосорбированной частицей и физически адсорбированной или налетающей из объема молекулой. При этом в равновесных процессах гидрирования - дегидрирования обратима каждая элементарная стадия:



Реакции гидрирования карбонильных соединений и дегидрирования спиртов имеют некоторые особенности. Для них возможны карбонильный механизм с хемосорбцией по С-О-связи, а также енольный механизм, когда реакция протекает по С-С - связи и включает стадию енолизации карбонильного соединения. Опыты с мечеными соединениями показали, что при низкой температуре преобладает первый механизм, а при более высокой второй:



Скорость реакций гидрирования и дегидрирования, как и для других гетерогенно-каталитических процессов, в общем случае может зависеть от диффузионных и кинетических факторов. Первые из них играют тем меньшую роль, чем интенсивнее перемешивание и турбулентность потоков и чем ниже температура.

Кажущаяся энергия активации процессов дегидрирования довольно высока: для превращения н-бутана в н-бутен 170-190 кДж/моль, для дегидрирования н-бутена в бутадиен 105-140 кДж/моль, для дегидрирования этилбензола в стирол 152 кДж/моль. Это определяет сильную зависимость скорости дегидрирования от тем-

пературы, причем способность к дегидрированию на оксидных катализаторах уменьшается в ряду: спирты > амины > алкилбензолы > парафины, увеличиваясь при удлинении и разветвлении углеродной цепи.

Процессы гидрирования обычно осуществляются в условиях, когда равновесие значительно смещено вправо, и можно пренебречь обратной реакцией дегидрирования. Кроме того, насыщенный продукт гидрирования имеет небольшой адсорбционный коэффициент и поэтому обычно не входит в кинетическое уравнение процесса. Наоборот, при высоком давлении становится существенной сорбция не только исходного вещества, но и H_2.

С такими катализаторами, как платина, палладий и никель, энергично сорбирующими водород, скорость реакции при умеренных температурах (100°С) не зависит от парциального давления водорода. Оно начинает влиять на скорость только при повышении температуры - вначале незначительно, а затем пропорционально возрастанию давления. Наблюдается и отчетливое самоторможение реакции исходным ненасыщенным соединением, причем кажущийся порядок реакции по этому соединению может быть дробным или нулевым (например, при гидрировании бензола).

На оксидных контактах сорбция водорода менее значительна, чем на металлах, вследствие чего скорость обычно зависит от парциального давления водорода линейно. Этим обусловлена большая эффективность применения высоких давлений и избытка водорода при гидрировании на оксидных катализаторах. В жидкофазных процессах высокое давление оказывает Дополнительное влияние, повышая растворимость водорода в реакционной массе; возможна линейная, квадратичная и даже более сильная зависимость скорости реакции от давления.

Температура оказывает на скорость гидрирования (в отличие от дегидрирования) небольшое влияние. Обычно при повышении температуры на 30-50^{0}С скорость примерно удваивается, что соответствует энергии активации 21-42 кДж/моль.

По способности к гидрированию разные классы соединений располагаются в следующие ряды:

Олефины > Ацетилен и его производные > Ароматические углеводороды;

Альдегиды > Кетоны > Нитрилы > Карбоновые кислоты.

Селективность реакций гидрирования и дегидрирования важна в двух отношениях:

- для предотвращения более глубоких превращений, ведущих к снижению выхода целевого продукта,

- для направленного взаимодействия по определенной функциональной группе исходного вещества.

Следовательно, селективность зависит от развития последовательных и параллельных реакций.

Многие процессы гидрирования протекают через ряд промежуточных стадий. Так, карбоновые кислоты, альдегиды и кетоны восстанавливаются последовательно в спирты и углеводороды, нитрилы - в имины, амины и углеводороды:

$$RCOOH \xrightarrow[-H_2O]{+H_2} RCHO \xrightarrow{+H_2} RCH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{+H_2} RCH_3,$$

$$RC{\equiv}N \xrightarrow{+H_2} RCH{=}NH \xrightarrow{+H_2} RCH_2NH_2 \xrightarrow{+H_2} RCH_3 + NH_3.$$

При дальнейшем развитии этих реакций может произойти гидрогенолиз органического соединения с образованием нежелательных продуктов деструкции:

$$C_6H_6 \xrightarrow{+3H_2} C_6H_{12} \xrightarrow{+H_2} C_6H_{14} \xrightarrow{+H_2} CH_4,\ C_2H_6 \text{ и др.}$$

Во всех этих случаях всегда требуется остановить реакцию на определенной стадии, т. е. провести частичное гидрирование исходного вещества, ограничив протекание последующих превращений.

Дегидрирование алкилароматических соединений имеет большое промышленное значение для получения стирола и его гомологов. При этом стадия дегидрирования завершает двухстадийный процесс алкилирования бензола или его гомологов олефином:

$$ArH + \overset{R}{\overset{|}{C}}H{=}CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} Ar{-}\overset{R}{\overset{|}{C}}H{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2]{} Ar\overset{R}{\overset{|}{C}}{=}CH_2.$$

Стирол C_6H_5-CH=CH_2 представляет собой бесцветную жидкость (т. кип. 145,2^{0}С при 0,1 МПа). Он полимеризуется при нагревании или под влиянием инициаторов с образованием твердого полимера – полистирола

$$nC_6H_5-CH=CH_2 \longrightarrow \left[C_6H_5-\underset{|}{C}H-CH_2-\right]_n.$$

Полистирол обладает хорошими электроизоляционными свойствами и большой химической стойкостью. Он применяется для изготовления деталей электро- и радиотехнической аппаратуры, пенопластов, пластмассовых изделий общего назначения. Широко используются сополимеры стирола с акрилонитрилом, дивинилбензолом, N- винилкарбазолом.

Одной из важнейших областей применения стирола является производство синтетических каучуков СКС путем сополимеризации стирола с бутадиеном.

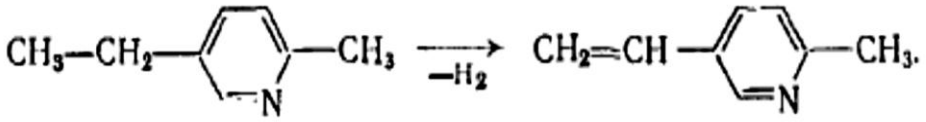
а-Метилстирол C_6H_5-C(CH_3) = CH_2 - бесцветная жидкость, кипящая при 161-162^{0}С. Он полимеризуется медленнее стирола, что облегчает его выделение из реакционных смесей и хранение. В производстве синтетических каучуков (сополимеризацией с бутадиеном) а-метилстирол применяют наравне со стиролом, но для выработки пластических масс его используют в ограниченном количестве.

Из других винильных мономеров ароматического ряда следует отметить винилтолуолы CH_3-C_6H_4-CH=CH_2, представляющие собой смесь 65 % мета- и 35 % пара-изомеров. Их получают из смеси этилтолуолов, образующихся при этилировании толуола. Замена стирола винилталуолами представляет интерес для расширения сырьевой базы (толуол менее дефицитен, чем бензол) и модифицирования свойств полимеров. Указывается на возможности производства и применения хлорстиролов Cl-C_6H_4-CH=CH_2, винилнафталина $C_{1o}H_7$-CH=CH_2 и других аналогичных соединений.

Дивинилбензол C_6H_4(CH=CH_2)$_2$ (смесь изомеров) используется в производстве ионообменных смол - его нерастворимых сополимеров со стиролом, в которые вводят ионообменные группы. Дивинил бензол получают из смеси изомеров диэтилбензола, причем дегидрирование идет с промежуточным образованием винилэтилбензола:

$$C_6H_4(C_2H_5)_2 \underset{-H_2}{\rightleftharpoons} CH_2{=}CH{-}C_6H_4{-}C_2H_5 \overset{-H_2}{\rightleftharpoons} C_6H_4(CH{=}CH_2)_2.$$

Еще один ценный мономер, получаемый дегидрированием соответствующего диалкилпиридина, - 5-винил-2-метилпиридин:



Важнейшим из перечисленных веществ является стирол. Дополнительным его источником стало в последние годы совместное получение пропиленоксида и стирола через гидропероксид этилбензола. Интересны также новые методы - окислительное сочетание бензола с этиленом в присутствии Pd-катализатора и окислительная конденсация толуола в стильбен с последующим диспропорционированием стильбена с этиленом:

$$C_6H_6 + C_2H_4 + 0{,}5O_2 \xrightarrow[-H_2O]{} C_6H_5{-}CH{=}CH_2,$$

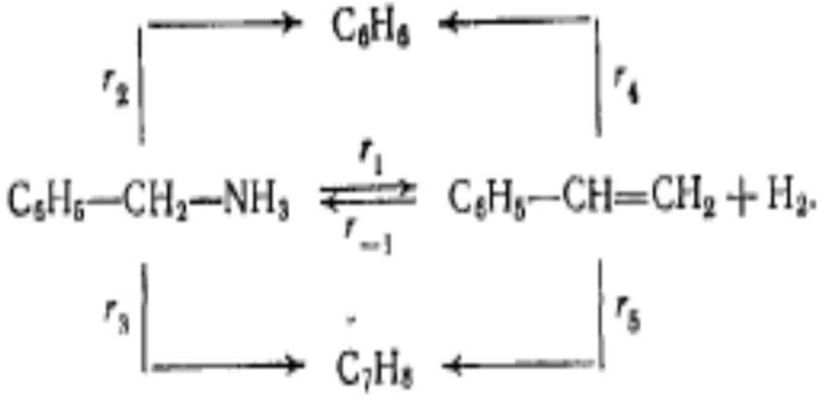
$$2C_6H_5{-}CH_3 \xrightarrow{O_2} C_6H_5{-}CH{=}CH{-}C_6H_5 \xrightarrow{+C_2H_4} 2C_6H_5{-}CH{=}CH_2.$$

Однако метод дегидрирования алкилбензолов остается главным для производства арилолефинов.

Как видно из ранее рассмотренных термодинамических отношений, **равновесие реакций дегидрирования алкилбензолов неблагоприятно для получения арилолефинов.** Поэтому при доступной температуре (600-630°C) для повышения равновесной степени конверсии при атмосферном давлении разбавляют углеводороды водяным паром в массовом отношении от (2,5 - 3):1 , при получении стирола и α-метилстирола до (6 - 8): 1 при синтезе дивинилбензола.

В качестве гетерогенных катализаторов раньше применяли стирол-контакты на основе ZnO, но теперь используют только железооксидные катализаторы, содержащие 55-80 % Fe_2O_3, 2-28 % Cr_2O_3, 15-35 % K_2CO_3, и некоторые оксидные добавки. Считается, что K_2CO_3 способствует саморегенерации катализатора за счет конверсии углеродистых отложений водяным паром. Катализатор работает непрерывно в течение 1-2 месяцев, после чего его регенерируют, выжигая кокс воздухом; общий срок службы катализатора 1-2 года.

При дегидрировании алкилбензолов на этих катализаторах происходит ряд побочных реакций. Так, из этилбензола образуются бензол и толуол, причем схема превращений в этом случае такая:



При дегидрировании изопропилбензола побочно образуются этилбензол, стирол, толуол и бензол, из диэтилбензола - этилбензол, стирол, этилтолуол. метилстирол и др. По этой причине в полученном газе кроме водорода содержатся метан, этилен, этан и (за счет конверсии кокса) оксиды углерода.

Селективность дегидрирования алкилбензолов зависит от температуры, разбавления водяным паром и степени конверсии.

Селективность особенно падает, когда фактическая степень конверсии приближается к равновесной. Разбавление паром, увеличивая равновесную степень конверсии, способствует росту селективности.

Влияние температуры является двояким: с одной стороны, при ее повышении тоже растет равновесная степень конверсии, но, с другой, становятся более существенны некоторые побочные реакции, в том числе закоксовывание катализатора, снижающее его активность. В результате оптимальная температура дегидрирования для этилбензола 580-600°С, для более реакционноспособного изопропилбензола 530-550°С.

Кроме того, степени разбавления водяным паром и температуре соответствует оптимальная фактическая степень конверсии, определяемая экономическими соображениями. Надлежащий выбор катализатора и условий процесса позволяет получить селективность ~90%.

<u>Сульфирование ароматических соединений</u>

Эта реакция являлась одной из первых промышленных реализованных методов органического синтеза. Таким путем до сих пор получают фенолы (β-нафтол, резорцин, крезолы и даже небольшую часть фенола),для чего соли сульфокислот подвергают щелочному плавлению:

$$\mathbf{ArH + H_2SO_4 \rightarrow ArSO_2OH \rightarrow ArSO_2ONa \rightarrow ArONa}$$

Сульфокислоты являются также промежуточными веществами при синтезе некоторых красителей; их применяют как дубители и катализаторы (тиосульфокислота).

Сульфированием сшитых полимеров и сополимеров (особенно стирола с дивинилбензолом) получают наиболее распространенный тип ионнообменных смол (сульфокатиониты), используемых для извлечения катионов редких металлов, для обессоливания, в качестве катализаторов и т.д.

В наиболее крупных масштабах процесс сульфирования применяют для производства ПАВ типа алкиларенсульфонатов $RArSO_2ONa$.

Для сульфирования ароматических соединений применяют:

- Серную кислоту
- Олеум
- SO_3

Сульфирование серной кислотой является обратимой реакцией, протекающей с выделением значительного количества тепла, в том числе за счет разбавления кислоты образующейся водой:

$$\mathbf{ArH + H_2SO_4 \leftrightarrow ArSO_2OH + H_2O}$$

Вследствие этого тепловой эффект зависит от исходной концентрации кислоты и составляет ~ 146 кДж/моль.

Равновесие реакции при обычных условиях сдвинуто вправо, но при повышенной температуре и одновременной отгонке углеводорода иногда проводят обратный процесс, используемый для разделения изомерных алкилбензолов.

Сульфирование относится к типичным реакциям электрофильного замещения в ароматическое ядро.

Реакция тормозится водой, находившейся в исходной кислоте и образующейся при сульфировании, причем скорость реакции часто описывается уравнением:

r = k [ArH] / [H2O]n

Считается, что агентом непосредственно атакующим ароматическое ядро, является ион SO_2OH.

Образование побочных веществ при сульфировании серной кислотой незначительно и в основном определяется ее окисляющим действием.

Для сульфирования характерна средняя селективность в отношении ориентации сульфогруппы и относительной реакционной способности.

Например, толуол сульфируется в 5 раз быстрее бензола, причем получается 75% пара-, 20% орто- и 5% мета- толуолсульфокислот.

Ввиду обратимости сульфирования серной кислотой и сильного снижения активности кислоты при ее разбавлении образующейся водой реакция обычно прекращается по достижении определенной концентрации кислоты. Это явление характеризуется величиной сульфирования.

Для снижения расхода H_2SO_4 и уменьшения количества отработанной кислоты нужно использовать возможно более концентрированную серную кислоту.

Ввиду невысокой активности серной кислоты как сульфирующего агента обычно проводят процесс при повышенной температуре (80-100^{0}С и более).

Реакционная масса состоит из двух фаз, причем сама химическая реакция протекает в кислотной фазе и уже при небольшом перемешивании лимитируется скорость химического превращения без существенного влияния диффузионных факторов.

Реакции **сульфирование олеумом и SO_3** ароматических соединений с олеумом протекают в две стадии.

Первая состоит в превращении избыточного триоксида серы:

$$\mathbf{ArH + H_2SO_4 \cdot SO_3 \rightarrow ArSO_2OH + H_2SO_4}$$

Эта реакция является:

- Необратимой
- Высокоэкзотермичной

– Тепловой эффект зависит от концентрации олеума, составляя 180 кДж/моль для 20% олеума

Во второй стадии в сульфировании начинает принимать участие серная кислота.

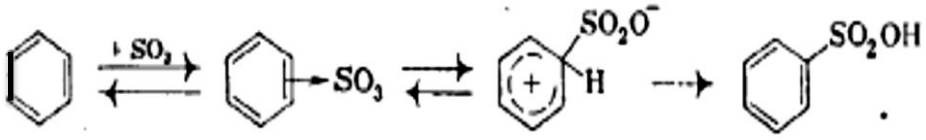
Сульфирование свободным триоксидом серы

$$\mathbf{ArH + SO_3 \rightarrow ArSO_2OH}$$

Реакция протекает необратимо.

Относится к одной из самых экзотермических реакций органического синтеза (ΔH^0_{298}=217 кДж/моль)

Механизм первой стадии сульфирования ароматических углеводородов олеумом и их реакций со свободным SO_3 состоит в электрофильной атаке, углеводорода молекулой SO_3 через промежуточные α и σ – комплексы:



Реакция имеет первый порядок по ArH и SO_3 и протекает практически моментально.

Вследствие этого при гетерофазном процессе скорость зависит от: интенсивности перемешивания; отвода большого количества выделяющегося тепла.

При использовании олеума и SO_3 , в отличие от сульфирования серной кислотой, протекает значительное число побочных реакций.

Высокая активность этих агентов дает возможным вступление в ароматическое ядро второй сульфогруппы по типичной схеме последовательных превращений:

$$C_6H_6 \xrightarrow{+SO_3} C_6H_5SO_2OH \xrightarrow{+SO_3} м\text{-}C_6H_4(SO_2OH)_2.$$

Это используют при целевом синтезе м-бензолдисульфокислоты и из нее резорцина, когда первую стадию ведут с помощью H_2SO_4, а вторую под действием олеума.

При сульфировании олеумом образуется некоторое количество сульфонов:

$$\mathbf{2ArH + 2SO_3 \rightarrow ArSO_2Ar + H_2SO_4}$$

Эта реакция особенно заметна при сульфировании бензола, но для алкилбензолов она наблюдается в незначительной степени.

Описанные побочные реакции, а также окислительные превращения и деструкцию алкильных групп под действием SO_3 ограничивают оптимальным соотношением реагентов, способом их смешения и главным образом температурой, которая при сульфировании олеумом и SO_3 обычно изменяется от -10 до 40-60 ^{0}C.

В 1941 г. были открыты две важные реакции насыщенных углеводородов – **сульфохлорирование** и сульфоокисление, занявшие для углеводородов этого класса такое же место, как действие серной кислоты и ее производных на ароматические соединения.

Сульфохлорирование состоит во взаимодействии диоксида серы и хлора с парафином при облучении

$$\mathbf{RH+SO_2+Cl_2 \rightarrow RSO_2Cl+HCl.}$$

Диоксид серы и кислород при облучении или в присутствии инициаторов радикально-цепных реакций образуют с парафинами сульфокислоты (реакция сульфоокисления):

$$\mathbf{RH+SO_2+0{,}5O_2 \rightarrow RSO_2OH.}$$

Благодаря этим процессам стало возможным получать сульфокислоты алифатического ряда путем замещения атомов водорода в парафинах.

Реакцией сульфохлорирования, открытой в 1936 г. Ридом и Хопфом, получают поверхностно – активные вещества типа алкансульфонатов. Для этого сульфохлориды действием щелочи переводят в соли сульфокислот:

$$\mathrm{AlkH} \xrightarrow[-\mathrm{HCl}]{+\mathrm{SO_2};\ +\mathrm{Cl_2}} \mathrm{AlkSO_2Cl} \xrightarrow[-\mathrm{NaCl};\ -\mathrm{H_2O}]{+2\mathrm{NaOH}} \mathrm{AlkSO_2ONa}.$$

Алифатические сульфонилхлориды – весьма реакционноспособные вещества, пригодные для синтеза ряда ценных продуктов. Они реагируют со спиртами, фенолами, аминами и дают сложные эфиры и амиды (RSO_2OR, RSO_2NHR), которые находят применение в качестве пластификаторов и промежуточных продуктов. Сульфохлорирование полиэтилена дает каучукоподобный полимер, легко вулканизируемый диаминами.

Сульфохлорирование является сильно экзотермическим и необратимым процессом; его осуществляют путем барботирования газообразных диоксида серы и хлора через исходный реагент при облучении ультрафиолетовым светом. Аналогично хлорированию парафинов реакция протекает по следующему механизму:

$$\text{зарождение цепи: } Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\dot{Cl},$$

$$\text{развитие цепи: } \dot{Cl} + RH \longrightarrow \dot{R} + HCl,$$

$$\dot{R} + SO_2 \longrightarrow R\dot{S}O_2,$$

$$R\dot{S}O_2 + Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + \dot{Cl}.$$

Чтобы избежать ингибирования реакции кислородом, при сульфохлорировании необходимо пользоваться газом, полученным испарением жидкого хлора.

Предъявляются дополнительные требования к качеству органического сырья: оно не должно содержать серосодержащих и других примесей, оказывающих ингибирующее действие.

Одной из побочных реакций при сульфохлорировании является параллельное фотохимическое хлорирование исходных реагентов с образованием хлорпроизводных:

$$RCl + \dot{Cl} \xleftarrow{+Cl_2} \dot{R} \xrightarrow{+SO_2} R\dot{S}O_2 \xrightarrow{+Cl_2} RSO_2Cl + \dot{Cl}.$$

Очевидно, что подавлению хлорирования способствует избыток диоксида серы по отношению к хлору. В случае углеводородов с прямой цепью уже при мольном отношении $S0_2$: Cl_2 = 1,1: 1 доля реакции хлорирования составляет 3-5 %, что вполне приемлемо для промышленной практики. Олефины и ароматические углеводороды при сульфохлорировании преимущественно хлорируются. Поэтому их примеси к исходному сырью недопустимы, и сырье нужно подвергать соответствующей очистке.

Некоторая часть хлорпроизводных получается также за счет десульфирования сульфонилхлоридов с выделением диоксида серы:

$$\mathbf{RS0_2Cl \rightarrow RCl + S0_2}$$

Этому разложению способствует повышенная температура, вследствие чего при сульфохлорировании ее ограничивают величиной 30-350^{0}С.

Относительная реакционная способность различных атомов водорода при сульфохлорировании иная, чем при хлорировании, по-видимому, из-за пространственных затруднений при подходе молекулы диоксида серы к третичному алкильному радикалу: втор- > пера- > трет-. Это приводит к тому, что при сульфохлорировании изопарафинов для побочной реакции хлорирования значительно повышается. В случае н - парафинов $C1_2$-$C1_8$ получаются преимущественно вторичные сульфонилхлориды, в которых $ClS0_2$ - группа находится при любом из вторичных атомов углерода.

Образующиеся хлорпроизводные также могут сульфохлорироваться. Вследствие этого при сульфохлорировании углеводородов, особенно с их рециркуляцией, когда постепенно накапливаются хлорпроизводные, побочно появляются хлорсульфонилхлориды:

$$C_nH_{2n+1}Cl + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow Cl{-}C_nH_{2n}{-}SO_2Cl + HCl.$$

Сульфохлорирование, как и хлорирование парафинов, принадлежит к типу последовательно - параллельных процессов.

Образовавшийся вначале моносульфонилхлорид, подвергается дальнейшему замещению, при котором получается дисульфонилхлорид и т. д.:

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow[-HCl]{+SO_2;\ +Cl_2} C_nH_{2n+1}SO_2Cl \xrightarrow[-HCl]{+SO_2;\ +Cl_2} C_nH_{2n}(SO_2Cl)_2 \text{ и т. д.}$$

Вторая стадия протекает медленнее первой, так как хлорсульфонильная группа снижает способность к дальнейшему замещению. Вследствие этого максимальное содержание моносульфонилхлорида в реакционной массе довольно высоко и достигает 50 % (мол.). При этом состав продуктов зависит, как и в других аналогичных случаях, от соотношения исходных реагентов, т. е. от отношения $S0_2$ (или Cl_2) к RH, или, другими словами, от относительных количеств хлорсульфонильных групп и исходных молекул углеводорода в реакционной массе.

Следовательно, для получения моносульфонилхлорида нужен избыток углеводорода, а в реакционной массе допускается накопление только ограниченного количества сульфонилхлоридов.

Непрореагировавший углеводород после его отделения от продуктов реакции возвращают на сульфохлорирование. Необходимость такой процедуры вызвана малой поверхностной активностью дисульфонатов и экономией в расходе сырья.

3.4 ТАБЛИЦА ВАРИАНТОВ ЗАДАНИЙ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ № 2

Контрольная работа № 2 состоит из 3 заданий: теоретического вопроса и 2 расчетных задач.

Варианты контрольных заданий выбираются в соответствие с последними цифрами шифра студента.

Варианты к заданию № 86, 87, 88

№ варианта	**1, 4, 6, 10, 14, 17, 18, 22, 26, 30**	**2, 5,7, 9, 11, 15, 19, 21, 23, 27, 29**	**3, 8, 12, 13,16, 20, 24, 25,28**
№ задания	*86*	*87*	*88*

Исходные данные к контрольному заданию № 89

№ варианта (по последним цифрам шифра)				a_{H_2}	**Подача смеси, кг/ч**	**Мольное соотношение реагентов C_2H_2:CO: H_2**
1	**26**	**51**	**76**	0,1	620	2,7:1,2:1
2	**27**	**52**	**77**	0,4	800	2,5:1:1
3	**28**	**53**	**78**	0,2	550	2:0,8:1
4	**29**	**54**	**79**	0,3	1000	2,9:1:1
5	**30**	**55**	**80**	0,2	600	3,8:0,9:1
6	**31**	**56**	**81**	0,2	700	2,1:1:1
7	**32**	**57**	**82**	0,3	500	4:1,5:1
8	**33**	**58**	**83**	0,3	680	2,3:1:0,8
9	**34**	**59**	**84**	0,1	400	3,3:0,9:0,8
10	**35**	**60**	**85**	0,3	980	2,5:1,2:1
11	**36**	**61**	**86**	0,4	1500	2,7:1,3:1
12	**37**	**62**	**87**	0,2	1200	2,6:0,8:1
13	**38**	**63**	**88**	0,2	500	2,9:1,4:1
14	**39**	**64**	**89**	0,4	740	4:1,8:1
15	**40**	**65**	**90**	0,6	740	3:2:1
16	**41**	**66**	**91**	0,5	820	3,1:0,9:1
17	**42**	**67**	**92**	0,2	460	3:1,5:1
18	**43**	**68**	**93**	0,5	490	3:1,4:1
19	**44**	**69**	**94**	0,3	880	3,2:1,1:1
20	**45**	**70**	**95**	0,4	280	3,4:0,7:0,7
21	**46**	**71**	**96**	0,3	650	3,3:1,4:1

22	**47**	**72**	**97**	0,4	750	2,2:0,9:0,9
23	**48**	**73**	**98**	0,25	1600	3,5:1,6:1
24	**49**	**74**	**99**	0,4	750	2,2:0,9:1
25	**50**	**75**	**100**	0,6	800	2,8:1,2:1

Варианты к заданию № 90 (выбираются в соответствие с последними цифрами шифра студента).

№ варианта	**1, 6, 11, 16, 21, 26**	**2, 7, 12, 17, 22, 27**	**3, 8, 13, 18, 23, 28**	**4, 9, 14, 19, 24, 29**	**5,10, 15, 20, 25, 30**
Углеводород	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	CH_4	C_5H_{12}
	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_2H_4	C_6H_{12}

3.5 Задания для выполнения контрольной работы № 2

86. В реакторе протекает реакция окисления метана

$CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow CH_3OH$. Реагенты загружают в мольной соотношении $CH_4 : O_2$ = = 9:1. Состав метансодержащего газа, % масс.: метан–95;азот–5. Состав кислорода, равной 80 % технического кислорода, % моль: кислород–80; азот–20. Рассчитать состав реакционной смеси в % масс., % моль и кмоль/м^3 для конверсии.

87 В реакторе протекает реакция хлорирования метана

$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$.

Реагенты загружают в мольном соотношении $CH_4 : Cl_2$ = 3:1. Состав природного газа, % моль: CH_4 –98; C_2H_6 –2. Этан считаем инертной примесью. Состав технического хлора, % масс.: Cl_2 – 95; O_2 – 5. Рассчитать состав реакционной смеси в % масс, % моль и кмоль/м^{3}для конверсии хлора 95%.

88. В реакторе протекает реакция хлорирования метана

$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$.

Реагенты загружают в мольном соотношении $CH_4 : Cl_2$= 4:1. Состав природного газа, % моль: CH_4 – 96; C_2H_6 – 4. Этан считаем инертной примесью. Состав технического хлора, % масс.: Cl_2 – 94; O_2 – 6. Рассчитать состав реакционной смеси в % масс, % моль и кмоль/м^{3}для конверсии хлора 90%.

89. Составить схему материальных потоков для смесителя и реактора, рассчитать составы исходной и реакционной смесей в % масс., 5 моль и кмоль/м^3, определить массовые расходы реагентов и реакционной смеси для реакции карбонилирокания ацетилена: $2C_2H_2 + 2CO + H_2 \rightarrow HO - (C_6H_4) - OH$.

Исходные данные к контрольному заданию № 89 приведены в таблице

№ варианта (по последним цифрам шифра)				a_{H_2}	Подача смеси, кг/ч	Мольное соотношение реагентов C_2H_2:CO: H_2
1	**26**	**51**	**76**	0,1	620	2,7:1,2:1
2	**27**	**52**	**77**	0,4	800	2,5:1:1
3	**28**	**53**	**78**	0,2	550	2:0,8:1
4	**29**	**54**	**79**	0,3	1000	2,9:1:1
5	**30**	**55**	**80**	0,2	600	3,8:0,9:1
6	**31**	**56**	**81**	0,2	700	2,1:1:1
7	**32**	**57**	**82**	0,3	500	4:1,5:1
8	**33**	**58**	**83**	0,3	680	2,3:1:0,8
9	**34**	**59**	**84**	0,1	400	3,3:0,9:0,8
10	**35**	**60**	**85**	0,3	980	2,5:1,2:1
11	**36**	**61**	**86**	0,4	1500	2,7:1,3:1
12	**37**	**62**	**87**	0,2	1200	2,6:0,8:1
13	**38**	**63**	**88**	0,2	500	2,9:1,4:1
14	**39**	**64**	**89**	0,4	740	4:1,8:1
15	**40**	**65**	**90**	0,6	740	3:2:1
16	**41**	**66**	**91**	0,5	820	3,1:0,9:1
17	**42**	**67**	**92**	0,2	460	3:1,5:1
18	**43**	**68**	**93**	0,5	490	3:1,4:1
19	**44**	**69**	**94**	0,3	880	3,2:1,1:1
20	**45**	**70**	**95**	0,4	280	3,4:0,7:0,7
21	**46**	**71**	**96**	0,3	650	3,3:1,4:1
22	**47**	**72**	**97**	0,4	750	2,2:0,9:0,9
23	**48**	**73**	**98**	0,25	1600	3,5:1,6:1
24	**49**	**74**	**99**	0,4	750	2,2:0,9:1
25	**50**	**75**	**100**	0,6	800	2,8:1,2:1

90. Исследуйте механизмы реакций гидрирования, дегидрирования, хлорирования, алкилирования и нитрования углеводородов по следующему плану:

- классификация реакции;

- теоретические основы (термодинамика, кинетика) по каждому классу реакций;

- механизм реакции по каждому классу реакций.

Вариант выберите в соответствие с таблицей заданий.

3.6 МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЗАДАНИЙ

(К контрольной работе № 3 (3 Курс, Семестр 6)

Технико-экономические показатели химико-технологического процесса

Технические показатели. Технико-экономический уровень химического производства определяется совокупностью технико-экономических показателей. К ним относят: расходные коэффициенты по сырью и энергии, выход готового продукта и степень превращения сырья, селективность процесса, производительность, интенсивность работы аппарата, качество продукции, производительность труда, себестоимость продукции.

Выход готового продукта. Определяется как отношение массы полученного продукта к массе сырья, затраченного на его производство. Для одностадийного процесса, протекающего по схеме $A \to B$, выход определяется по формуле (1)

$$\eta_B = \frac{m_B}{m_A} \qquad (1)$$

Если в основе процесса лежит химическая реакция, описываемая конкретным уравнением, то для многостадийного процесса по схеме $A \to B \to D$ суммарный выход всего процесса равен произведению выходов каждой стадии (2)

$$\eta_\Sigma = \eta_A \times \eta_B \ldots \eta_n \qquad (2)$$

Степень превращения (конверсии) сырья. Степенью превращения называется отношение массы сырья, вступившего в химическое превращение за время τ, к исходной массе его (m_{a0}). Степень превращения рассчитывается по формуле

$$X_a = \frac{m_{a_0} \quad m_{a\tau}}{m_{a_0}}, \qquad (3)$$

где $m_{a\tau}$ - количество сырья, не вступившего в реакцию превращения за время τ.

Выход продукта и степень превращения сырья выражаются в долях единицы или процентах.

Селективность - это отношение массы целевого продукта к общей массе продуктов, полученных в данном процессе, или к массе превращенного сырья за вре-

мя τ. Селективность характеризует преобладание одного из направлений процесса, если превращение сырья приводит к образованию нескольких конечных продуктов.

Выход продукта, степень превращения сырья и селективность характеризуют глубину протекания химико-технологического процесса, его полноту и направленность в сторону образования целевого продукта.

Производительность. Производительностью называется количество целевого продукта или переработанного для его получения сырья в единицу времени. Производительность может быть отнесена к отдельному аппарату, технологической линии, цеху, предприятию в целом. Максимально возможная в данных условиях производительность называется мощностью. Производительность и мощность выражаются в кг/ч, т/ч, т/год и так далее в зависимости от масштабов производства.

Интенсивность. Интенсивностью аппарата называется его производительность, отнесенная к единице величины, характеризующей размеры рабочей части аппарата – его реакционного объема V или площади сечения S.

Интенсивность – это критерий эффективности работы аппарата. Она позволяет сравнивать по эффективности аппараты различной мощности. Выражается интенсивность, соответственно в кг/м^3 и кг/м^2.

Качество продукции. Качеством продукции называется совокупность технических, эксплуатационных, экономических и других свойств, обуславливающих пригодность для производственных потребностей в соответствии с ее назначением.

Расходные коэффициенты. Расходными коэффициентами называется количество сырья или энергии каждого вида, затрачиваемое на производство единицы массы или объема готовой продукции. Единицы измерения расходных коэффициентов по энергии кВт·ч/т, кВт·ч/нм^3, по сырью кг/кг, т/кг, т/т и так далее.

Для расчета расходных коэффициентов необходимо знать все стадии производства в результате которых происходит превращение исходного сырья в готовой продукт. Теоретические расходные коэффициенты учитывает стехиометрическое соотношение, по которому происходит превращение (по реакции). Практические расходные коэффициенты кроме стехиометрических соотношений учитывают производственные потери на всех стадиях процесса, а также возможность побочных реакций.

Расходные коэффициенты для одного и того же продукта зависят от состава

исходного материала и могут сильно отличаться.

Пример 1. Рассчитать расход бензола и пропан-пропиленовой фракции газов крекинга (30% объемных пропилена CH_3-CH=CH_2 и 70% объемных пропана CH_3-CH_2–CH_3) для производства 1 тонны фенола. Если выход изопропилбензола из бензола составляет 90% от теоретически возможного, а фенола из изопропилбензола 93%.

Решение. Mr (C_6H_6) = 78; Mr (C_3H_6) = 42;

Mr (C_6H_8) = 44; Mr (C_6H_5OH) = 94

Кумольный способ получения фенола из бензола с получением еще одного ценного продукта ацетона, который идет через три стадии.

1 стадия – получение кумола

$$C_6H_6 + CH_3 - CH = CH_2 \rightarrow C_6H_5 - CH(CH_3)_2$$

2 стадия – окисление кумола в гидроперекись кумола

$$C_6H_5 \quad CH(CH_3)_2 + O_2 \rightarrow C_6H_5 - C(CH_3)_2 - O \quad OH$$

3 стадия – разложение гидроперекиси кумола

$$C_6H_5 - C(CH_3)_2 - O - OH \rightarrow C_6H_5OH + (CH_3)_2CO$$

Все три стадии процесса изображаем схемой

$$C_6H_6 + CH_3 - CH = CH_2 \rightarrow C_6H_5 - CH(CH_3)_2 \quad {}^{O_2}\rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5 - C(CH_3)_2 - O - OH \rightarrow C_6H_5OH + (CH_3)_2CO$$

Судя по схеме для получения, один моль фенола требуется один моль бензола, то есть теоретически расход бензола на одну тонну фенола будет равен

78 ---- ----- 94

X (т) ------ 1 г x = 0,83 т

С учетом степеней превращения на стадиях процесса, бензола требуется больше. Рассчитаем практический расходный коэффициент бензола

$\frac{0,83}{0,9 \times 0,03} = 0,99$ т, расходный коэффициент бензола составляет 0,99 тонн для получения 1 тонны фенола.

Для получения 1 моль фенола требуется 1 моль (94 кг) пропилена или 22,4 м^3. Рассчитаем объем пропилена (y м^3), вступившего в реакцию

$$y = \frac{1000 \times 22,4}{94} = 238 м^3$$

С учетом степеней превращения на стадиях пропилена потребуется больше

$$\frac{238}{0{,}9 \times 0{,}93} = 284 м^3$$

Масса пропилена составит

42 кг ----------22,4 $м^3$ * 10^3

X кг ----------284,3 $м^3$ x = 0,533 т

Вместе с пропиленом подано пропана

$$\frac{284{,}3 \times 70}{30} = 662 м^3$$

Массу пропана находим аналогично, что составит 1,3 т.

Расходный коэффициент пропан-пропиленовой фракции составит: 662 + 284 = 946 $м^3$ или 0,533 т + 1,3 т = 1,833 т.

Пример 2 Рассчитать производительность колонны синтеза аммиака при работе ее на свежем катализаторе и после двухлетней работы на том же катализаторе. Содержание NH_3 на выходе C_2 – 17%; высота колонны H – 14 м; Внутренний диаметр колонны D – 0,85 м; содержание в цикле инертных примесей η – 7%; Конечная температура конденсации t - 5°C; содержание NH_3 на входе в колонну C_1 – 4%; объемная скорость s – 25000 $с^{-1}$; давление в системе – 30 МПа; коэффициент использования внутреннего объема (паковки) колонны β – 35%; снижение активности катализатора после двухлетней работы z – 20%.

Решение. Объем катализатора, загруженного в колонну синтеза, рассчитываем по формуле (4)

$$V = \frac{\pi \times D^2 \times H \times \beta}{4 \times 100} \qquad (4)$$

Подставив все значения получим V = 2,8 $м^3$.

Производительность колонны синтеза аммиака (кг/ч) рассчитываем по формуле (5)

$$Q_н = \frac{s \times V \times \rho \times (C_2 - C_1)}{100 + C_1}, \qquad (5)$$

где ρ - плотность аммиака, кг/$м^3$ (ρ = 0,771).

Подставив значения получим $Q_н$ = 6,75 т/ч или 162 т/сут.

Через два года в результате снижение активности катализатора содержание

аммиака после колонны уменьшится и составит

$$C_1 = C_2 \times \frac{100 - z}{100} = 13{,}6\%$$

Следовательно, производительность колонны через два года будет равна

$$Q_R = \frac{25000 \times 2{,}8 \div (13{,}6 - 4) \times 0{,}771}{104} = 5$$

Q_R = 5 т/ч или 120 т/сут

Пример расчета материального баланса

При разработке химико-технологических процессов проводятся разнообразные расчеты для количественной оценки протекающих операций, а также для определения оптимальных значений параметров технологического процесса. Во всех случаях при расчетах учитываются законы гидродинамики, тепло- и массопередачи и химической кинетики, поэтому расчеты материальных потоков обычно сочетаются с энергетическими расчетами, для этого составляют материальный и энергетический балансы.

Материальный баланс – это вещественное выражение закона сохранения массы, согласно которому во всякой замкнутой системе масса веществ, вступивших во взаимодействие, равна массе веществ, образовавшихся в результате этого взаимодействия, то есть приход веществ равен его расходу. Таким образом, уравнение материального баланса можно представить в виде

$$\sum B_{прих} = \sum B_{расх} \qquad (6)$$

Для периодических процессов материальный баланс составляют в расчете на одну операцию, для непрерывных процессов – за единицу времени.

Материальный баланс составляют по уравнению основной суммарной реакции с учетом параллельных и побочных реакций. Он может быть составлен для всех веществ, участвующих в процессе, или только для одного какого – либо вещества. Обычно учитываются не все протекающие реакции и получаемые побочные продукты, а лишь те, которые имеют существенное значение, то есть материальный баланс носит приближенный характер.

Материальный баланс составляют для процесса в целом или для отдельных

его стадий. При этом учет массы веществ производиться отдельно для твердой, жидкой и газовой фаз, поэтому в общем виде материальные балансы выражаются обычно в виде уравнения (7)

$$В_т + В_ж + В_г = В'_т + В'_ж + В'_г, \qquad (7)$$

где $В_т; В_ж; В_г$ - массы твердых, жидких и газообразных веществ, поступающих в производство или данную операцию в единицу времени;

$В'_т + В'_ж + В'_г$ - массы получаемых продуктов.

Иногда при проведении практических расчетов могут не приниматься во внимание отдельные фазы (твердая, жидкая или газообразная) либо в одной какой – либо фазе не учитывается существование несколько разных веществ, поэтому уравнение (7) соответственно упрощается или усложняется. При проектировании обычно задаются массой целевого продукта; массу сырья и массу побочных продуктов определяют по уравнению материального баланса. Материальный баланс считается верным, если невязка баланса (процент ошибки) составляет до 5 %.

Все данные записываются в виде таблицы 1.

Таблица 1 – Материальный баланс

Приход				**Расход**			
Компонент	**кг**	**м^3**	**%**	**Компонент**	**кг**	**м^3**	**%**

Пример 3 Составить материальный баланс обжига колчедана, содержащего 42% S и 4% H_2O. Концентрации SO_2 и SO_3 в сухом обжиговом газе 14,5 и 0,1% объемных. Содержание серы в огарке 1%.

Решение. Вычислим составляющие материального баланса на 1000 кг колчедана $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8\ SO_2$

Статьи прихода

1. Сухого колчедана, поступающего на обжиг $1000 \cdot 0{,}96 = 960$ кг;
2. Влаги, поступающей с колчеданом $1000 \cdot 0{,}04 = 40$ кг;
3. содержание серы в сухом колчедане

$G_{S_{факт}}$ = 42/0,96 = 43,75%

5. Выход огарка на 1 тонну сухого колчедана

$$x = \frac{160 \quad 43{,}75}{160 \quad 1} = 0{,}731 \text{ т}$$

6. Количество выгоревшей серы

$$C_{S_{выг}} = 43{,}75 \quad 0{,}731 \times 1 = 43\%$$

7. Расход воздуха на 1 т сухого колчедана

$$V_{возд} = \frac{700}{C_{SO_2}} + 7(m - 1) \quad \times C_{Sввы}$$

где C_{SO2} – сумма концентраций SO_2 и SO_3 в газе;

m – стехиометрическое отношение числа молекул кислорода к числу молекул диоксида серы;

$$V_{возд} = \frac{700}{14{,}6} + 2{,}625 \quad \times 43 = 2190 м^3,$$

где 14,6 – сумма концентраций SO_2 и SO_3 в газе;

расход воздуха на 1 т влажного колчедана $2190 \cdot 0{,}96 = 2100 м^3$

8. Количество кислорода и азота, поступающих с воздухом

$$V_{O_2} = 2100 \times \frac{21}{100} = 441 м^3 \quad \text{или} \quad 441 \times \frac{32}{22{,}4} = 629 кг$$

$$V_{N_2} = 2100 \times \frac{79}{100} = 1660 м^3 \quad \text{или} \quad 1660 \times \frac{28}{22{,}4} = 2075 кг$$

9. Количество влаги, поступающей с воздухом. Принимаем, что воздух поступает с температурой 20ºС и степень насыщения его влагой равна 0,5. Содержание водяного пара в воздухе при 20ºС равно 17,29 г/м^3 (Справочник сернокислотчика).

10. Количество влаги, приносимой воздухом

$$2100 \times \frac{17{,}29 \times 0{,}5}{760 - 17{,}29 \times 0{,}5} = 23{,}6 кг$$

Статьи расхода

1. количество полученного огарка: $731 \times 0{,}96 = 703 кг$

2. количество образовавшегося сухого обжигового газа вычислим по формуле (8)

$$V_Г = \frac{700 C_{S_{выг}}}{C_{SO_2} + C_{SO_3}} \qquad (8)$$

Подставив значения в формулу (8) получим $V_Г = 1980 м^3$

3. содержание в газе:

кислорода

$C_{O_2} = 21 - 1{,}296 \times C_{SO_2} - 1{,}692 \times C_{SO_3} = 21 - 1{,}296 \times 14{,}5$

$1{,}642 \times 0{,}1 = 2{,}05\%(об.)$;

азота (по разности) 100 – 14,5 – 0,1 – 2,05 = 83,35% (об.);

влаги, поступающей из колчедана и воздуха 40 + 23,6 = 63,6 кг или 79 м^3

Состав влажного печного газа:

SO_2 – 287 м^3 или 820 кг;

SO_3 – 2 м^3 или 7,1 кг;

O_2 – 42 м^3 или 60 кг;

N_2 – 1650 м^3 или 2075 кг;

H_2O – 79 м^3 или 63,6 кг.

Составим сводную таблицу материального баланса.

Таблица 2 - Материальный баланс обжига 1 т влажного колчедана

Приход			**Расход**		
Компонент	**Кг**	**м^3**	**Компонент**	**Кг**	**м^3**
1 колчедан сухой 2 влага колчедана 3 сухой воздух: O_2 N_2 4 влага воздуха	960 40 2704 629 2075 23,6	- - 2100 441 1659 29,3	1огарок 2 печной газ: SO_2 SO_3 O_2 N_2 - H_2O	703 3025,7 820 7,1 60 2075 63,6	- 1869 287 2 42 1650 79
Итого:	3727,6	2129,3	Итого:	3728,7	2068

Невязка баланса составляет

$$\frac{3728{,}7 - 3727{,}6}{3728{,}6} \times 100 \approx 0{,}03\%$$

3.7 ЗАДАНИЯ НА КОНТРОЛЬНУЮ РАБОТУ № 3

Контрольная работа №3 состоит из 6 заданий, из которых 2 – теоретические вопросы и 4 – расчетные технологические задачи.

Вариант задания определяется двумя последними цифрами шифра студента.

3.8. Варианты заданий к контрольной работе № 3

Вариант 1

1 Описать общую технологическую структуру химического производства, качественные и количественные критерии оценки эффективности химического производства.

2 Перечислить и сравнить способы синтеза метнола. Изобразить технологическую и операторную схему основного синтеза метанола.

3 Рассчитать расходные коэффициенты 76%-ного C_2H_5OH и Na, необходимого для производства диэтилового эфира, если выход C_2H_5ONa составляет 90% от теоретически возможного, а выход бромэтана из этанола 89%. Расчет вести на 500 кг эфира.

4 Определить расходный коэффициент раствора муравьиной кислоты, содержащей 70% HCOOH необходимой для реакции нейтрализации гидроксидом натрия. Если степень превращения муравьиной кислоты 47%. Расчет вести на 5 тонн готового продукта.

5 Составить материальный баланс производства технического карбида кальция содержащего (%масс.): CaC_2 – 75%; CaO – 19%; C – 6%. Если в производстве используется известь, содержащая 92,7% CaO, и кокс следующего состава (%масс.): зола – 5%; летучие соединения – 5%; влага – 5%. Расчет вести на 1т технического продукта.

6 Определить выход огарка при обжиге колчедана, содержащего 45% серы, если последняя выгорает полностью.

Вариант 2

1 Описать общую технологическую структуру химического производства, общие функции, основные технологические компоненты химического производства.

2 Описать теоретические основы процесса поликонденсация и стабилизация карбамидоформальдегидного концентрата. Охарактеризовать виды сырья для производства карбамидоформальдегидного концентрата.

3 Рассчитать расходные коэффициенты ацетилена и водородного газа следующего состава: H_2 – 96%; O_2 – 0,91%; N_2 – 3,09%, для получения 4 тонн бензола, если степень превращения ацетилена составляет 72%, выход этилена 61% от теоретически возможного, а выход готового продукта 73% от теоретически возможного.

4 Определить расход оксида фосфора (V) и воды при получении 782 кг фосфорной кислоты, если степень превращения оксида составляет 76%, а выход готового продукта 71% от теоретически возможного.

5 Составить материальный баланс процесса получения 1000т генераторного газа следующего состава (%масс.): CO – 48%; H_2 – 12%; N_2 – 40%. Если бурый уголь содержит 68% углерода. Состав воздуха примите (%об.): O_2 – 21%; N_2 – 79%.

6 Определить количество огарка, удаляемого из печного отделения за 1 ч. Печное отделение сернокислотного завода состоит из печей КС (кипящего слоя), каждая из которых имеет производительность 200 т колчедана в сутки. На обжиг поступает колчедан, содержащий 43% S (в расчете на сухой). Выходящий из печи огарок содержит 1% S.

Вариант 3

1 Охарактеризовать сырьевые источники химического производства. Привести примеры использования отходов производства как источников вторичных материальных ресурсов. Перспективные и альтернативные источники сырья.

2 Описать химическую и структурную схемы производства карбамидоформальдегидного концентрата.

3 Рассчитать расходные коэффициенты Zn и 98% H_2SO_4 для получения гидроксида цинка, если степень превращения серной кислоты 79%, выход сульфата цинка 86% от теоретически возможного, а выход готового продукта 91% от теоретически возможного. Расчет вести на 597 кг гидроксида.

4 Определить объем оксида углерода(II), выделившегося при обжиге известняка, содержащего 10% примесей. Расход известняка 500 тонн. Степень превращения 86%.

5 Составить материальный баланс производства 8т ацетилена из карбида кальция следующего состава (%масс.): CaC_2 – 83%; CaO – 14%; C – 3%. Степень превращения карбида кальция составляет 81%.

6 Определить часовой расход ангидрита, содержащего 86,8% $CaSO_4$ при переработке его в серную кислоту в цехе мощностью 150.000 т моногидрата в год. Количество рабочих дней в году 350, коэффициент использования серы во всем процессе – 90%.

Вариант 4

1 Охарактеризовать сырьевые источники химического производства. Описать методы подготовки сырья в химико-технологическом процессе. Метод флотации.

2 Описать каталитическое окислительное дегидрирование метанола в формалин.

3 Рассчитать расходные коэффициенты и массовый состав воздуха (O_2 –21%, N_2 – 79%) и аммиака следующего состава: NH_3 – 17%, N_2 – 11%, H_2 –72%, в производстве азотной кислоты, если в реакцию вступает 97% аммиака, выход NO составляет 77% от теоретически возможного, а выход готового продукта 17%. Расчет вести на 1572кг азотной кислоты.

4 Определить расходный коэффициент раствора, содержащего 10% NaOH, необходимого для нейтрализации H_2SO_4. Степень превращения щелочи 58%. Расчет вести на 7,3 тонн Na_2SO_4.

5 Составить материальный баланс производства 5,5т ацетилена из природного газа следующего состава (%об.):

CH_4 – 93%; C_2H_6 – 4%; C_3H_8 – 1%; N_2 – 2%.

Степень превращения метана составляет 85%.

4 Определить количество моногидрата в сборнике. Вертикальный цилиндрический сборник диаметром 3 м заполнен на 1,5 м 92 %-ной серной кислотой. Плотность 92 %-ной кислоты при 20 °С 1824 кг/м^3.

Вариант 5

1 Описать классификацию химико-технологических процессов по условиям работы, по типу реакций, по состоянию реагирующих веществ.

2 Привести химическую схему и термодинамические характеристики процес-

са паровой конверсии метана. Охарактеризовать риформинга печь для паровой конверсии метана.

3 Рассчитать расход пирита, содержащего 78% FeS_2, и воздуха (O_2 – 21%, N_2 – 79%) в производстве 540 кг серной кислоты. Выход SO_2 15% от теоретически возможного, Степень превращения SO_3 – 50%, а выход готового продукта 70% от теоретически возможного.

4 Определить расходный коэффициенты аммиака и азотной кислоты для получения 5 тонн нитрата аммония, если степень превращения аммиака составляет 49%, а выход готового продукта 74% от теоретически возможного.

5 Составить материальный баланс производства окиси этилена прямым каталитическим окислением этилена воздухом. Состав исходной газовой смеси (%об.): C_2H_6 – 3%; Воздух - 97%. Степень окисления этилена 0,5. Расчет вести на 1т окиси этилена.

6 Определить состав газа, получаемого при сжигании сероводородного газа, содержащего 85% H_2S и 4% (об.) H_2O. Количество воздуха, подаваемого в горелку, равно десятикратному объему газа. Воздух содержит 1,5% (об.) H_2O.

Вариант 6

1 Описать технологическую схему промышленной водоподготовки. Вода как сырье и вспомогательный компонент производства. Источники воды.

2 Составьте схему синтеза формальдегида с указанием условий, механизма реакции по стадиям звена цепи, возможных побочных продуктов и причин их появления.

3 Рассчитать расход водяного пара и природного газа, содержащего 76% метана, в производстве 1470 кг аммиака. Степень превращения CH_4 – 81%, выход водорода составляет 70% от теоретически возможного, а выход готового продукта 81% от теоретически возможного.

4 Определить расходный коэффициент 10%-ной H_2SO_4, необходимой для реакции нейтрализации NaOH. Степень превращения серной кислоты 71%. Расчет вести на 1 тонну Na_2SO_4.

5 Составить материальный баланс реактора каталитического окисления метанола в формальдегид. Содержание метанола в спирто-воздушной смеси 15% об. Сте-

пень превращения метанола 70%. Расчет вести на 1,5 т готового продукта.

6 Подсчитать максимальное содержание двуокиси серы в обжиговом газе, полученном при сжигании колчедана, при условии, что весь кислород поступающего в печь воздуха расходуется на обжиг.

Вариант 7

1 Привести общую характеристику и классификацию энергетических ресурсов. Описать способы энерготехнологического комбинирования и использования энергетического потенциала сырья и тепла экзотермических реакций. Вторичные энергоресурсы (ВЭР).

2 Составьте схему синтеза пентаэритрита с указанием условий, механизма реакции по стадиям звена цепи, возможных побочных продуктов и причин их появления.

3 Рассчитать расходные коэффициенты воздуха (O_2 –21%, N_2 – 79%) и природного газа следующего состава: CH_4 – 98%, N_2 – 2%, в производстве метанола следующего состава: CH_3OH – 93%, H_2O – 6%, примеси 1%, если степень конверсии метана составляет 87%, выход метанола 15% от теоретически возможного.

4 Определить количество чугуна, содержащего 95% железа, который можно получить из железной руды (Fe_2O_3), если расход руды составляет 5 тонн, а степень превращения руды 61%.

5 Составить материальный баланс производства 5т обычного стекла, если известняк содержит 10%примесей, сода используется следующего состава (%масс.): Na_2CO_3 – 93%; $NaHCO_3$ - 6%; другие примеси – 1%. Степень превращения соды и известняка 81% и 85% соответственно. Для расчета принимаем, что кварцевый песок без примесей. Сырьем для производства обычного стекла служит кварцевый песок, сода и известняк.

6 Рассчитать производительность печи пылевидного обжига колчедана, если ее диаметр 4,2 м, высота 8 м, а интенсивность 1000 кг/(м^3*сут).

Вариант 8

1 Описать химическое производство как химико-технологическую систему (ХТС), виды технологических связей элементов ХТС, их назначение и характеристика. Привести пример блок-схемы с циклической технологической связью.

2 Составьте схему синтеза КФК с указанием условий, механизма реакции по стадиям звена цепи, возможных побочных продуктов и причин их появления.3 Рассчитать расходные коэффициенты этана и водяного пара, необходимого в производстве 3,2 тонн этанола, если степень превращения этана составляет 29%, выход этилена 85% от теоретически возможного, выход этанола составляет 41% от теоретически возможного. Готовый продукт содержит 25% этанола.

4 Определить массу жженой извести, содержащей 80% CaO, которая может быть получена из карбоната кальция. Расход карбоната 810кг. Степень превращения карбоната кальция 76%.

5 Составить материальный баланс производства 7,5т азотной кислоты. Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси 6%об. Степень окисления аммиака 97%

6 Определить интенсивность печи, т.е. количество колчедана (в пересчете на 45 %-ный), сжигаемого на 1 $м^2$ пода печи в сутки, если площадь основного пода печи 17,7 $м^2$. В печи КС-200 сгорает в 1 ч 10 т колчедана, содержащего 40% серы.

Вариант 9

1 Привести классификацию химико-технологических процессов (ХТП), основные показатели ХТП, их взаимосвязь. Способы повышения эффективности ХТП.

2 Составьте схему синтеза уротропина с указанием условий, механизма реакции по стадиям звена цепи, возможных побочных продуктов и причин их появления.

3 Рассчитать расход колчедана, содержащего 40% S на 1 тонну серной кислоты, если потери S и SO_2 в производстве серной кислоты по 3%, а степень абсорбции 98%

4 Определить расходный коэффициент газа, содержащего 70% HCl, необходимого для получения NaCl, если степень превращения хлорводорода 65%, а выход готового продукта 43% от теоретически возможного.

5 Составить материальный баланс производства 3,3т TiO_2. Состав ильменитовой руды (%масс.): $FeTiO_3$ – 74%; Fe_2O_3 - 24%; другие примеси – 2%. Степень превращения $FeTiO_3$ 77%. В производстве используется 76%-ная серная кислота.

6 Подсчитать максимальное содержание двуокиси серы в обжиговом газе, полученном при сжигании колчедана, при условии, что весь кислород поступающего в печь воздуха расходуется на обжиг. Воздух подается с 50 %-ным избытком.

Вариант 10

1 Описать гомогенные химические процессы, влияние условий проведения и химических признаков на скорость превращения и дифференциальную селективность. Пути и способы интенсификации гомогенных процессов.

2 Составьте схему синтеза формальдегида с аммиаком под вакуумом с указанием условий, механизма реакции по стадиям звена цепи, возможных побочных продуктов и причин их появления.

3 Рассчитать расходные коэффициенты воды и технического карбида кальция, содержащего CaC_2 – 81%, CaO – 13%, C – 6%, в производстве 2 тонн ацетальдегида, если степень превращения CaC_2 75%, выход ацетилена 71% от теоретически возможного, а выход ацетальдегида 69% от теоретически возможного.

4 Сколько тонн 98% H_2SO_4 можно получить из 2,4 тонн пирита. Степень превращения пирита 71%.

5 Составить материальный баланс солено-сульфатного производства 3,4т Na_2SO_4, если в производстве используется поваренная соль содержащая 98,5% (масс.) – NaCl и купоросное масло, содержащее 7% (масс.) примесей. Степень разложения соли и купоросного масла 91% и 85% соответственно.

6 Подсчитать теоретическое количество воздуха, которое необходимо подать в печи для сжигания серы. Сырьем для производства серной кислоты служит сера 1-го сорта следующего состава: S – 99,6%; As – 0,01%; H_2O – 0,2%; зола – 0,19 %. Обжиговый газ содержит 12% (об.) SO_2.

Вариант 11

1 Представить и описать технологическую схему совмещенной каталитической конверсии метана и оксида углерода под атмосферным давлением.

2 Описать методы очистки технологических газов от CO_2.

3 Определить расход оксида фосфора (V) и воды при получении 1т фосфорной кислоты, если степень превращения оксида составляет 63%, а выход готового продукта 79% от теоретически возможного.

4 Рассчитать расходные коэффициенты Zn и 96% H_2SO_4 для получения гидроксида цинка, если степень превращения серной кислоты 81%, выход сульфата цинка 73% от теоретически возможного, а выход готового продукта 69% от теоретически

возможного. Расчет вести на 700 кг гидроксида.

5 Составить материальный баланс производства ортофосфорной кислоты из 5т ортофосфата кальция, содержащего 6% примесей. Степень превращения ортофосфата кальция 92%. В производстве используется 93%-ная серная кислота.

6 Определить выход огарка при обжиге колчедана, содержащего 47% серы, если в огарке содержится невыгоревшей серы 1%.

Вариант 12

1 Изложить теоретические основы синтеза аммиака, обосновать оптимальные условия процесса и необходимость проведения синтеза аммиака по циклической схеме.

2 Описать методы очистки технологических газов от сернистых соединений.

3 Рассчитать расходные коэффициенты ацетилена и водородного газа следующего состава: H_2 – 96%; O_2 – 0,91%; N_2 – 3,09%, для получения 4 тонн бензола, если степень превращения ацетилена составляет 72%, выход этилена 61% от теоретически возможного, а выход готового продукта 73% от теоретически возможного.

4 Определить расходный коэффициент раствора гидроксида натрия, содержащего 10% NaOH необходимого для реакции нейтрализации муравьиной кислоты. Если степень превращения щелочи 77%. Расчет вести на 2 тонны готового продукта.

5 Составить материальный баланс процесса окисления 67,2м^3 газа следующего состава (%об.): бутан – 94%; пропан – 4%; этан – 2%. Состав воздуха примите (%об.): O_2 – 21%; N_2 – 79%. Степень превращения бутана 86%.

6 Определить количество огарка, удаляемого из печного отделения за 2,5 ч. Печное отделение сернокислотного завода состоит из печей КС (кипящего слоя), каждая из которых имеет производительность 150 т колчедана в сутки. На обжиг поступает колчедан, содержащий 41% S (в расчете на сухой). Выходящий из печи огарок содержит 2% серы.

Вариант 13

1 Описать физико-химические основы и аппаратурное оформление процесса очистки обжигового газа от контактных ядов.

1 Составьте схему каталитического окислительного дегидрирования метанола в формалин с указанием условий, механизма реакции по стадиям звена цепи, воз-

можных побочных продуктов и причин их появления.

3 Рассчитать расходные коэффициенты воздуха (O_2 –21%, N_2 – 79%) и аммиака следующего состава: NH_3 – 19%, N_2 – 12%, H_2 –69%, в производстве азотной кислоты, если в реакцию вступает 95% аммиака, выход NO составляет 80% от теоретически возможного, а выход готового продукта 95%. Расчет вести на 500кг азотной кислоты.

4 Определить расходный коэффициент раствора, содержащего гидроксида калия – 72% (масс.), необходимого для нейтрализации H_2SO_4. Степень превращения щелочи 91%. Расчет вести на 1,2 тонн Na_2SO_4.

5 Составить материальный баланс производства 5,5т ацетилена из природного газа следующего состава (%об.): CH_4 – 90%; C_2H_6 – 5%; C_3H_8 – 2%; N_2 – 3%. Степень превращения метана составляет 91%.

6 Определить количество моногидрата в сборнике. Вертикальный цилиндрический сборник диаметром 1,5 м заполнен на 0,75 м 92 %-ной серной кислотой. Плотность 92 %-ной кислоты при 20 °С 1824 кг/м^3.

Вариант 14

1 Описать технологическую схему и оборудование очистного отделения современного производства контактной серной кислоты из колчедана.

2 Изложить влияние различных факторов на процесс получения аммиака.

3 Рассчитать расходные коэффициенты 96%-ного C_2H_5OH и Na, необходимого для производства диэтилового эфира, если выход C_2H_5ONa составляет 85% от теоретически возможного. Расчет вести на 300 кг эфира.

4 Рассчитать расходные коэффициенты ацетилена и водородного газа следующего состава: H_2 – 96%; O_2 – 0,91%; N_2 – 3,09%, для получения 4 тонн бензола, если степень превращения ацетилена составляет 72%, выход этилена 61% от теоретически возможного, а выход готового продукта 73% от теоретически возможного.

5 Составить материальный баланс производства технического карбида кальция содержащего (%масс.): CaC_2 – 81%; CaO – 12%; C – 7%. Если в производстве используется известь, содержащая 91% CaO, и кокс следующего состава (%масс.): зола – 3%; летучие соединения – 3%; влага – 3%. Расчет вести на 1т технического продукта.

6 Определить часовой расход ангидрита, содержащего 83,3% $CaSO_4$ при переработке его в серную кислоту в цехе мощностью 12.000 т моногидрата в год. Количество рабочих дней в году 350, коэффициент использования серы во всем процессе – 87%.

Вариант 15

1 Охарактеризовать катализаторы, применяемые в производстве метанола.

2 Изложить физико-химические основы процесса получения карбамида.

3 Рассчитать расход пирита, содержащего 69% FeS_2, и воздуха (O_2 – 21%, N_2 – 79%) в производстве 1300 кг серной кислоты. Выход SO_2 60% от теоретически возможного, Степень превращения SO_3 – 68%, а выход готового продукта 81% от теоретически возможного.

4 Определить расходный коэффициент 76%-ной H_2SO_4, необходимой для реакции нейтрализации NaOH. Степень превращения серной кислоты 90%. Расчет вести на 1 тонну Na_2SO_4.

5 Составить материальный баланс производства окиси этилена прямым каталитическим окислением этилена воздухом. Состав исходной газовой смеси (%об.): C_2H_6 – 5%; Воздух - 95%. Степень окисления этилена 60%. Расчет вести на 500кг оксида этилена.

6 Подсчитать максимальное содержание двуокиси серы в обжиговом газе, полученном при сжигании колчедана, при условии, что весь кислород поступающего в печь воздуха расходуется на обжиг.

Вариант 16

1 Описать физико-химические основы синтеза на основе оксида углерода.

2 Изложить теоретические основы разделения жидкого воздуха на азот и кислород методом ректификации. Привести операторную схему процесса.

3 Рассчитать расход водяного пара и природного газа, содержащего 91% метана, в производстве 1 аммиака. Степень превращения CH_4 – 87%, выход водорода составляет 91% от теоретически возможного, а выход готового продукта 79% от теоретически возможного.

4 Определить расходный коэффициенты аммиака и азотной кислоты для получения 1т нитрата аммония, если степень превращения аммиака составляет 59%, а

выход готового продукта 81% от теоретически возможного.

5 Составить материальный баланс реактора каталитического окисления метанола в формальдегид. Содержание метанола в спирто-воздушной смеси 10%об. Степень превращения метанола 85%. Расчет вести на 1т готового продукта.

6 Определить состав газа, получаемого при сжигании сероводородного газа, содержащего 87% H_2S и 5% (об.) H_2O. Количество воздуха, подаваемого в горелку, равно десятикратному объему газа. Воздух содержит 2,5% (об.) H_2O.

Вариант 17

1 Описать теоретические основы процессов конверсии природного газа. Катализатор и механизм реакций.

2 Составьте схему каталитического окислительного дегидрирования метанола в формалин с указанием условий, механизма реакции по стадиям звена цепи, возможных побочных продуктов и причин их появления.

3 Определить количество чугуна, содержащего 85% железа, который можно получить из железной руды (Fe_2O_3), если расход руды составляет 2 тонн, а степень превращения руды 73%.

4 Рассчитать расходные коэффициенты этана и водяного пара, необходимого в производстве 1,5 тонн этанола, если степень превращения этана составляет 37%. Выход этилена 71% от теоретически возможного. Выход этанола составляет 59% от теоретически возможного. Готовый продукт содержит 76% этанола.

5 Составить материальный баланс производства 5т обычного стекла, если известняк содержит 10%примесей, сода используется следующего состава (%масс.): Na_2CO_3 – 93%; $NaHCO_3$ - 6%; другие примеси – 1%. Степень превращения соды и известняка 81% и 85% соответственно. Для расчета принимаем, что кварцевый песок без примесей. Сырьем для производства обычного стекла служит кварцевый песок, сода и известняк.

6 Определить интенсивность печи, т.е. количество колчедана (в пересчете на 45 %-ный), сжигаемого на 1 $м^2$ пода печи в сутки, если площадь основного пода печи 16,7 $м^2$. В печи КС-200 сгорает в 1 ч 10 т колчедана, содержащего 41% серы.

Вариант 18

1 Описать значение и область применения промышленного катализа. Сущ-

ность и виды катализа.

2 Описать технологию получения азотоводородной смеси методом паровоздушной конверсии метана. Приведите операторную схему производства.

3 Определить количество чугуна, содержащего 95% железа, который можно получить из железной руды (Fe_3O_4), если расход руды составляет 15 тонн, а степень превращения руды 81%.

4 Определить массу жженой извести, содержащей 91% CaO, которая может быть получена из карбоната кальция. Расход карбоната 8 т. Степень превращения карбоната кальция 91%.

5 Составить материальный баланс производства 100т азотной кислоты. Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси 3%об. Степень окисления аммиака 89%.

6.Рассчитать производительность печи пылевидного обжига колчедана, если ее диаметр 5,2 м, высота 9 м, а интенсивность 1100 кг/($м^3$*сут).

Вариант 19

1 Описать методы производства водорода конверсией углеводородных газов. Привести сравнительный анализ этих методов.

2 Описать методы очистки азотоводородной смеси от диоксида углерода и сероводорода.

3 Рассчитать расход колчедана, содержащего 40% S на 1 тонну серной кислоты, если потери S и SO_2 в производстве серной кислоты по 3%, а степень абсорбции 98%.

4 Сколько тонн 76% H_2SO_4 можно получить из 16 тонн пирита. Степень превращения пирита 80%.

5 Составить материальный баланс производства 10т TiO_2. Состав ильменитовой руды (%масс.): $FeTiO_3$ – 70%; Fe_2O_3 - 29%; другие примеси – 1%. Степень превращения $FeTiO_3$ 81%. В производстве используется 76%-ная серная кислота.

6 Подсчитать теоретическое количество воздуха, которое необходимо подать в печи для сжигания серы. Сырьем для производства серной кислоты служит сера 1-го сорта следующего состава: S – 98,2%; As – 0,01%; H_2O – 1,5%; зола – 0,29 %. Обжиговый газ содержит 18% (об.) SO_2.

Вариант 20

1 Описать производство водорода (азотоводородной смеси) паровой конверсией метана.

2Составьте схему синтеза уротропина с указанием условий, механизма реакции по стадиям звена цепи, возможных побочных продуктов и причин их появления

2 Рассчитать расходные коэффициенты воды и технического карбида кальция, содержащего CaC_2 – 82%, CaO – 11%, C – 7%, в производстве 15 тонн ацетальдегида, если степень превращения CaC_2 85%, выход ацетилена 81% от теоретически возможного, а выход ацетальдегида 79% от теоретически возможного.

4 Определить расходный коэффициент газа, содержащего 85% HCl, необходимого для получения NaCl, если степень превращения хлорводорода 79%, а выход готового продукта 70% от теоретически возможного.

5 Составить материальный баланс солено-сульфатного производства 10т Na_2SO_4, если в производстве используется поваренная соль содержащая 93% (масс.) – NaCl и купоросное масло, содержащее 9% (масс.) примесей. Степень разложения соли и купоросного масла 87% и 79% соответственно.

6 Подсчитать максимальное содержание двуокиси серы в обжиговом газе, полученном при сжигании колчедана, при условии, что весь кислород поступающего в печь воздуха расходуется на обжиг. Воздух подается с 25 %-ным избытком.

Вариант 21

1 Изложить особенности основного синтеза метанола. Изобразить технологическую и операторную схему.

2 Объясните влияние различных параметров на ход каталитического окислительного дегидрирования метанола в формалин.

3 Определить расход оксида фосфора (V) и воды при получении 30т фосфорной кислоты, если степень превращения оксида составляет 76%, а выход готового продукта 65% от теоретически возможного.

4 Определить количество чугуна, содержащего 91% железа, который можно получить из железной руды (FeO_2), если расход руды составляет 15 тонн, а степень превращения руды 90%.

5 Составить материальный баланс процесса получения 150т генераторного га-

за следующего состава (%масс.): CO – 52%; H_2 – 15%; N_2 – 33%. Если бурый уголь содержит 92% углерода. Состав воздуха примите (%об.): O_2 – 21%; N_2 – 79%.

6 Определить состав газа, получаемого при сжигании сероводородного газа, содержащего 70% H_2S и % (об.) H_2O. Количество воздуха, подаваемого в горелку, равно десятикратному объему газа. Воздух содержит 4% (об.) H_2O.

3.9 МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЗАДАНИЙ

(К контрольной работе № 4 (3 КУРС, Семестр 6)

Виды материального баланса

Расчет материального баланса является важнейшим этапом системного проектирования. На основании материального баланса рассчитываются:

– потребность предприятия в сырье и вспомогательных материалах;

– количество единиц и объем оборудования ХТС;

– количество единиц и объем емкостного парка ХТС;

– технологические и некоторые технические и экономические показатели эффективности функционирования ХТС;

– тепловой баланс ХТС как частный случай энергетического баланса, и экономико-математические модели ХТС для выполнения задач системного анализа.

В практике технологических расчетов составляется несколько материальных балансов: **по участвующим в процессе веществами и степени надежности используемых для расчета баланса данных.**

По веществам, участвующим в процессе, различают:

– общий, или брутто-баланс,

– баланс по компоненту, или частный баланс,

– баланс по элементу, или элементный баланс.

Общий баланс составляют по всем компонентам сырьевого и продуктового потоков, а **частный баланс** – по одному из компонентов сырья. Этот вид баланса является одним из этапов расчета общего баланса. К составлению **элементного баланса** прибегают в том случае, когда нельзя или сложно разделить покомпонентно сырьевые и продуктовые потоки. При этом выбирают тот элемент молекулы полез-

ного компонента сырья, который в процессе химического превращения образует желаемую функциональную группу в молекуле продукта. Чаще всего такими элементами являются углерод –для углеводородных смесей сложного состава; азот – для нитросоединений или других азотсодержащих соединений, сера и др. Для составления элементного баланса достаточно определить содержание балансируемого элемента в известных массах сырьевой и продуктовой смесей. Указанные балансы могут быть составлены на основе теории (теоретический баланс) и производственной практики (фактический баланс). Более надежным для проектирования является фактический материальный баланс.

Теоретический баланс рассчитывают исходя из стехиометрии реакции и известных молекулярных масс реагентов и продуктов. Этот вид баланса составляют при проектировании производства нового продукта в условиях неполной информации о процессе. Теоретический баланс необходим в системном анализе при составлении экономико-математической модели процесса, а также сопоставительного анализа работы действующей установки качестве основы для сравнения.

Фактический материальный баланс составляют на основе анализа работы лабораторных, пилотных, полупромышленных и промышленных установок. При изменении масштаба производства степень надежности данных возрастает. В этих балансах учитываются состав сырья и размер производственных потерь, которых нельзя избежать при массовом производстве продуктов. Производственные потери представляют собой расход сырья, материалов и готового продукта на разлив, утечку через не плотности аппаратов, емкостей и аппаратуры, потери при сливе и перекачках, унос из реакторов абгазами (отходящими газами), потери через вентиляционные линии и пр.

При расчете баланса величиной производственных потерь задаются исходя из данных работы аналогичных производств или среднестатистическим значением потерь для соответствующих процессов. Каждый технологический процесс превращения сырья в готовый продукт вносит свою долю в величину потерь.

Статистика приводит следующих усредненные **данные по величине потерь** для различных процессов химической технологии: фильтрация – 1 - 2%, сушка – 1 - 10%, размол, дробление, смешение - 0,5%, выпаривание, дистилляция, ректификация-

5-15%, упаковка-0,5% от загрузки сырья.

Фактические потери на действующем производстве определяют по разности между загрузками сырья и выгруженными продуктами. Минимизация потерь возможна только при высоком уровне организации производства, высокой технологической дисциплине, а также при техническом совершенстве ХТС на всех ее уровнях.

Место материального баланса в проектной документации

Основным технологическим документом производства химического продукта является технологический регламент.

Технологический регламент определяет оптимальный технологический режим, порядок проведения операции технологического процесса, обеспечивающий выпуск продукции требуемого качества, безопасные условия эксплуатации производства, а также требования по охране окружающей среды. Материальный баланс в технологическом регламенте помещается после описания технологической схемы и данных по правовой защите технологического процесса и основного оборудования.

Особенности составления материальных балансов для реакций разных технологических классов (технологических схем)

В методике расчета материальных балансов для разного класса реакций и технологических схем имеется ряд особенностей. По типу механизма в технологической классификации различают необратимые и обратимые, простые и сложные реакции. В основе расчета материального баланса необратимых реакций лежат законы сохранения массы и стехиометрических соотношений.

Простые необратимые реакции протекают в одном направлении с образованием одного ряда продуктов. Рассчитать материальный баланс реакции типа $A+B \rightarrow R_ц+S$ не составляет труда, так как состав реакционной массы определяется только величиной конверсии и может быть рассчитан из стехиометрии реакции при известном составе потока питания реактора:

$G_A+ G_B= G_R+ G_S+ G_P$.

Сложные необратимые реакции протекают в одном направлении с образованием нескольких рядов продуктов. В этом классе различают реакции: параллельные, консекутивные (последовательные) и смешанного типа. При расчете баланса таких реакций для определения состава реакционной смеси, кроме конверсии, следует

учитывать селективность процесса, т.е. распределение сырья между отдельными реакциями. Практика работы промышленных установок показывает, что с увеличением конверсии возрастает количество побочных продуктов. Поэтому обычно при выборе оптимального значения конверсии предварительно рассматривают корреляцию между конверсией и селективностью, причем оптимум конверсии не означает оптимума выхода продукта, поскольку на выбор влияет также величина рецикла не превращённого сырья.

В зависимости от класса реакций целевой продукт может быть получен в результате одной или нескольких реакций:

1) $A + B \rightarrow R_ц$ (целевая реакция)

2) $A + B \rightarrow S$ (побочная реакция)

При расчете параллельной реакции следует определить расход сырья на обе реакции.

Уравнение материального баланса параллельной реакции записывается так:

$$\mathbf{G_A + G_B = G_R + G_S + G'_A + G'_B + G'_P}$$

где G'_A и G'_B - массы не превращённого сырья;

G_R и G_S - массы продуктов;

G'_P - потери.

В обе части уравнения должны входить массы инертных примесей. Следует отметить, что потери можно рассчитать по всем или по одному из видов сырья или продукта. Ниже дан пример расчета материального баланса со сложной параллельной реакцией на основе ее химической схемы и состава отходящих из реактора газов.

Внимание!

При расчете материального баланса параллельных реакций необходимо вычислить расход реагента на все реакции, в которых он участвует.

Пример 1. Требуется: 1) составить материальный баланс производства формальдегида окислением метанола кислородом воздуха; 2) рассчитать технологические показатели процесса.

Исходные данные

Производительность установки по формальдегиду, кг/ч - 2550

Массовый состав метанола, % мас.:

Метанол 95

Вода 5

Молярный состав сухих отходящих газов, % мол:

Азот 70

Водород 22

Углекислый газ 6

Кислород 1

Метан 1

Конверсия спирта, 98%.

В процессе окисления протекают следующие реакции:

$CH_3OH+0,5O_2 \rightarrow CH_2O+H_2O$, (1)

$CH_3OH \rightarrow CH_2O+H_2$ (2)

$CH_3OH+1,5\ O_2 \rightarrow CO_2+2H_2O$ (3)

$CH_3OH+H_2 \rightarrow CH_4+ H_2O$ (4)

Краткое описание процесса

Смесь паров метанола и воздуха подается в контактный аппарат на окисление. Реакционная смесь охлаждается и поступает делитель фаз, где разделяется на водный конденсат, содержащий, кроме воды, не превращенный спирт и формальдегид, и поток сухих отходящих газов.

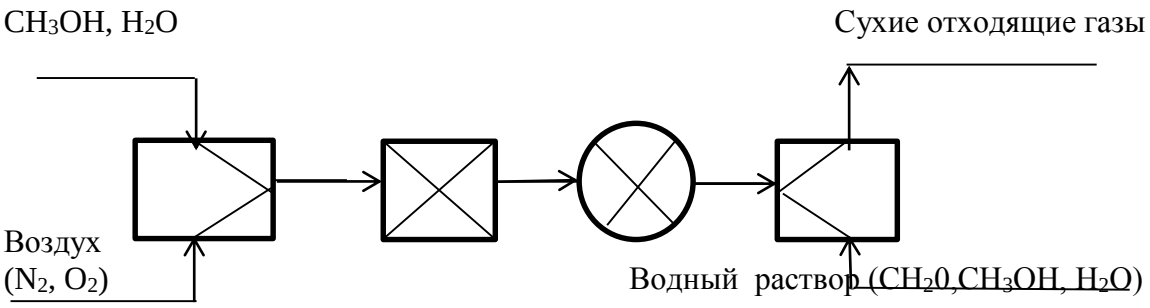
Расчет баланса

1) Составим схему материальных потоков баланса. Анализ схемы позволяет найти число потоков: входящие-потоки, технического метанола и воздуха, выходящие-потоки водного конденсата, содержащего целевой продукт, и отходящих газов. Исходная информация содержит данные по составу трех потоков (состав воздуха известен).

По условиям задачи следует рассчитать массу потоков на входе (приход) в реактор и выходе (расход) из него, для чего необходимо найти массу составляющих эти потоки компонентов, т.е. перейти от относительного состава потоков к абсолютному.

Расчет начинаем, задаваясь показателями (массой, объемом или количеством киломолей в зависимости от способа выражения состава: массового, объемного или молярного) одного из потоков. Затем, руководствуясь законом стехиометрических

соотношений, связывающим расход сырья с количеством получаемых продуктов, находим недостающие для баланса данные.



Анализ исходных показателей позволяет выбрать в качестве основы для расчета поток сухих отходящих газов как наиболее информативный, поскольку он содержит продукты всех четырех реакций. Расчет на этом этапе решения задачи производим исходя из 100 кмоль сухих отходящих газов (задан молекулярный состав).

2) Рассчитаем массу потока сухих отходящих газов; результаты расчета занесены в таблицу 1.

Таблица 1– Масса потока сухих отходящих газов

Компонент	**% мол**	**Абсолютный состав**	
		кмоль/ч	**кг/ч**
N_2	70	70	70×28=1960
H_2	22	22	22×2=44
CO_2	6	6	6×44=264
CH_4	1	1	1×16=16
O_2	1	1	1×32=32
Итого	100	100	2316

3) Рассчитаем массу потока воздуха, подаваемого на окисление. Задачу решаем, исходя из того, что 70 кмоль N_2 попали в отходящие газы из воздуха. В свою очередь воздух представляет смесь N_2 (79%) и O_2 (21%). Следовательно, количество воздуха, поступающего в реактор, можно найти, составив следующее соотношение:

70 кмоль N_2 - 79%

Воздух - 100%

Тогда количество воздуха, поступающего в реактор, будет равно: 70/0,79=88,6076 кмоль/ч.

Напоминаем, что при расчете составов количество смеси принимают за 100%.

Масса поступающего воздушного потока может быть определена как сумма N_2 и O_2:

N_2 - 70 кмоль кг/ч · 28 = 1960 кг/ч

O_2 – 88,6067 – 70 = 18,6076 × 32 = 595,4432 кг/ч

Итого воздуха подается: 1960 + 595,4432 = 2555,4432 кг/ч.

4 Определим расход кислорода на реакции (1), (3) как разность между поступившим и оставшимся в отходящих газах кислородом:

18,6076 – 1 = 17,6076 кмоль/ч.

5 Рассчитаем балансы реакций (1) и (2). Для этого следует определить, как распределяется кислород между ними. Найти расход O_2 на реакцию (2) позволяет количество CO_2 в абгазах, который поставляет только эта реакция. В соответствии со стехиометрией реакции (2) на 1 кмоль CO_2 расходуется 1,5 кмоля O_2.

Следовательно, для получения 6 кмолей CO_2 следует затратить

1,5 × 6 = 9 кмолей O_2.

Тогда количество O_2, израсходованного на реакцию (1), составит

17,6076 – 9 = 8,6076 кмоль/ч

6 Рассчитаем расход метанола на реакции (1)-(4):

1) на реакцию (1): 2×8,6076=17,2152 кмоль (по расходу O_2);

2) на реакцию (2): 22+1=23 кмоль/ч (по расходу H_2 всего образовалось водорода 22 кмоль в отходящих газах и 1 кмоль израсходовался на реакцию (4);

3) на реакцию (3): 6 кмоль/ч (по количеству образовавшегося CO_2);

4) на реакцию (4): 1,0 кмоль/ч (по количеству образовавшегося метана).

Всего расход метанола составил 47, 2152 кмоль/ч.

7 Используя известное значение конверсии метанола (отношение превращенного к поданному), рассчитаем количество поступившего в реакцию метанола:

472152 / 0,98 = 48,178775 кмоль/ч, или

48,178775 × 32 = 30,8344 кг/ч (32 - молекулярная масса метанола).

Поскольку в качестве сырья используют не 100% -, а 95%-ный метанол, масса потока технического метанола составит 1541,7208 / 0,95=1622,864 кг/ч, в том числе воды 1622,864 - 1541,7208 = 81,1432 кг/ч.

8 Рассчитаем количество формальдегида (по расходу спирта на каждую ре-

акцию):

реакция (1): 17,2152 кмоль/ч;

реакция (2): 23кмоль/ч.

Всего формальдегида образовалось 40,2152 кмоль/ч, или

40,2152 × 30 = 1206,456 кг/ч.

9 Определим количество воды, полученной при реакциях (1),(3), (4) и поступившей в состав технического метанола:

1) реакция (1)- 17,2152 кмоль (по расходу метанола);
2) реакция (3)- 2×6=12 кмоль (по количеству CO_2);
3) реакция (4)- 1 кмоль (по количеству метана).

Всего воды образовалось 30,2152 кмоль/ч, или 543,8736 кг/ч.

Общее количество воды в водном конденсате составило 543,8736+81,1432=625,0168 кг/ч.

9 Определим массу водного конденсата. Водный конденсат включает следующие компоненты: не превращённый метанол, формальдегид и воду

10 30,8344 + 1206,456 + 625,0168 = 1862,3072кг/ч.

11 Составим таблицу 2 материального баланса производства формальдегида на 100 кмоль сухих отходящих газов.

12. По нашему расчету формальдегида получается меньше, чем задано по условиям. Пересчитаем материальный баланс процесса на заданную производительность, коэффициент пересчета составит

К =2550 / 1206,456 = 2,1136.

Каждую цифру таблицы 2 умножим на этот коэффициент.

Материальный баланс производства формальдегида в пересчете на заданную производительность приведен в таблице 3.

Таблица 2 - Материальный баланс производства формальдегида на 100 кмоль сухих отходящих газов

Приход		**Расход**	
Компонент	**кг/ч**	**Компонент**	**кг/ч**
95%-ный метанол	**1622, 864**	Водный конденсат	**1862,3072**
В том числе: Метанол вода	 **1541,7208** **81,1432**	В том числе: Формальдегид Метанол	 **1206,456** **30,8344**

		Вода	**625,0168**
Воздух	**2555,4432**	Сухие отходящие газы	**2316**
В том числе:		В том числе:	
Кислород	**595,4432**	Азот	**1960**
Азот	**1960**	Кислород	**32**
		Водород	**44**
		Углекислый газ	**264**
		Метан	**16**
Итого	**4178,3072**	Итого	**4178,3071**

Таблица 3 - Материальный баланс производства формальдегида в пересчете на заданную производительность

Приход		**Расход**	
Компоненты	**кг/ч**	**Компоненты**	**кг/ч**
95%-ный метанол	**3430,0853**	Водный конденсат	**3936,1724**
В том числе:		В том числе:	
Метанол		Формальдегид	**2550**
Вода		Метанол	**65,1706**
		Вода	**1321,0018**
Воздух	**5401,5287**	Сухие отходящие газы	**4895,0976**
В том числе:		В том числе:	
Кислород	**1258,5287**	Азот	**4142,6560**
Азот	**4142,656**	Кислород	**67,6352**
		Водород	**92,9984**
		Углекислый газ	**557,9904**
		Метан	**33,8176**
Итого	**8831,2700**	Итого	**8831,27**

13 Рассчитаем технологические показатели.

Общая конверсия по метанолу

α (CH_3OH) = (3258,58-65,17) / 3258,58 = 0,98.

Для того чтобы найти избирательную конверсию (селективность), необходимо определить расход метанола для получения 2550 кг формальдегида (X).

Составим соотношение:

30 кг формальдегида - 32 кг метанола,

2550 кг формальдегида - X кг метанола.

Отсюда находим: $X = 32 \times 2550 / 30 = 2720$.

Избирательная конверсия по метанолу

S_{CH3OH} = 2710 / 3258,58 - 65,17 = 0,851.

Выход формальдегида по метанолу

β_{CH3OH} = 2550 / 3055 × 100 = 83,5%,

где 2550 – фактический выход формальдегида;

3055 – теоретический выход формальдегида, который находим, составив пропорцию:

32 кг метанола - 30 кг формальдегида,

3258,58 кг метанола – $G_т$ кг формальдегида.

Отсюда определяем $G_т$ = 30 × 3158,58 / 32 = 3055 кг.

Выход формальдегида на превращенный метанол

β'_{CH3CH} = 2550 / 2962,6 × 100 = 86,07%,

где 2962,6 – теоретический выход формальдегида, рассчитанный исходя из количества превращенного формальдегида из аналогичной пропорции:

$G'_т$ = 30× (3258,58 - 65,1706) / 32 = 2962,6 кг.

Определим расходные коэффициенты по сырью, т/т:

теоретические:

по метанолу: γ^{T}_{CH3OH} = 32 / 30 = 1,066,

по воздуху: γ_B^{T}= 16 / (30 * 0,21) = 2,54;

фактические:

по метанолу $\gamma^{Ф}_{CH3OH}$ = (3258,58 - 65,1707) / (2550,0 × 0,85) = 1,318,

по воздуху $\gamma_B^{Ф}$ = 5401,1847 / 2550 = 2,118.

При расчете материального баланса последовательной реакции возможны два случая:

1) целевой продукт R является промежуточным продуктом реакции

$\boldsymbol{A + B \rightarrow R_ц \rightarrow S;}$ (1)

2) целевой продукт является конечным продуктом реакции

$\boldsymbol{A + B \rightarrow S \rightarrow R_ц.}$ (2)

В первом случае (реакция(1)) фактически продукта R($G^{Ф}_R$) получим меньше, чем его образовалось в результате реакции $A + B \rightarrow S \rightarrow R_ц$, поскольку некоторая часть израсходуется в реакции $R_ц \rightarrow S$. Тогда материальный баланс реакции (1) можно записать следующим образом:

$$G_A+G_B=G_R^{Ф}+G^{Ф}_S+G'_A+G'_B+G'_P,$$

где G_A *и* G_B – массы участвующих в процессе реагентов;

G'_A *и* G'_B-массы не превращенных реагентов;

G_R^{Φ} *и* G^{Φ}_S- массы продуктов реакции;

G_P- потери.

В свою очередь фактически полученный целевой продукт определяется по формуле

$$G_R^{\Phi}=G_{R1}- G_{R2},$$

где G_{R1}, G_{R2}- массы целевого продукта R, образовавшегося в результате реакции (1) и израсходованного в реакции (2), соответственно.

Если исходные данные содержат значения G_A *и* G_B и конверсию реагента *A* или *B*, потери (в процентах от сырья или целевого продукта), а также выход конечного продукта на поданное или превращенное сырье, задачу решаем по следующему алгоритму:

1) находим количество превращенного реагента *A(B) :* G_{AO} α_A

2) по разности определяем количество не превращенного реагента G_{AO} - G_{AO} α_A;

3) потери реагента *A* (если заданы) определяем, взяв соответствующий % от превращенного и вычтя полученное количество G_P из превращенного сырья G_{A1}= G_{AO} α_A-G_P. Именно это количество реагента расходуется в реакции (1).

Если заданы потери целевого продукта *R*, то их величину находят только после вычисления G_{R1}(%):$G_R \cdot P=G_P$, где P- массовая доля потерь.

Исходя из стехиометрии реакции (1) и величины G_{A1}находим общее количество продукта *R*, образовавшегося в этой реакции (G_{R1}); по выходу β_S конечного продукта *S* находим его фактическое количество G^{Φ}_S (напомним, что $\beta_S= G^{\Phi}_S /G^m_S$). Теоретическое количество $G^{т}_S$ определяем по стехиометрии реакции $A \rightarrow S$ (как бы минуя промежуточный продукт). Для расчета используем массу поданного (превращенного) реагента *A* за минусом потерь.

Определив G^{Φ}_S по стехиометрии реакции (2), легко вычислить G_{R2}- количество промежуточного продукта, пошедшего на образование *S*.

Фактически полученное количество продукта *R* находим по формуле G_R^{Φ}= G_{R1}- G_{R2}. Если заданы потери целевого продукта R, то фактическое его количество G_R^{Φ}= G_{R1}- G_{R2}-G_P. Расход второго реагента B находим из стехиометрии реакции (1),

используя G_{A1}

Внимание!

Фактическое количество (выход) целевого продукта, который является промежуточным в последовательной реакции, меньше, того количества, которое образовалось в результате целевой реакции, из-за его конечной реакции.

Рассмотрим производство анилина каталитическим гидрированием нитробензола, которое является простым необратимым процессом.

Нитробензол испаряют, его пары перегревают до 250^0С. Водород смешивают с парами нитробензола и подают под распределительную решетку реактора с кипящим слоем катализатора. При 270^0С и давлении 0,15 Мпа происходит образование анилина:

$$\mathbf{C_6H_5 - NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_5 - NH_2 + 2H_2O.}$$

Тепловой эффект снимается хладоагентом через U – образные трубы, введенные в зону реакции. Продукты, полученные в результате реакции, охлаждают в конденсаторе, газообразный водород отделяют в сепараторе и рециркулируют в процесс. Жидкую фазу отстаивают от воды, органический слой дважды подвергают дистилляции для выделения товарного анилина.

В смешанных последовательно-параллельных реакциях

$$\boldsymbol{A + B \rightarrow R_ц} \ (1)$$

$$\boldsymbol{R + B \rightarrow S} \ (2)$$

Реагент *B* расходуется параллельно в обеих реакциях, реагент *A* – только в первой, образуя последовательность $A \rightarrow R \rightarrow S$, а промежуточный продукт *R* частично превращается в *S* при реакции (2) (G_{R2}). Материальный баланс такого процесса может быть представлен в виде

$$\boldsymbol{G_A + G_{B1} + G_{B2} = G_R^{Ф} + G_S^{Ф} + G'_A + G'_B + G'_P,}$$

где $G_R^{Ф} = G_{R1} - G_{R2}$.

В зависимости от комбинации исходных данных возможны несколько вариантов расчета недостающих для баланса величин.

Так, если известны количества фактически полученного продукта S ($G_S^{Ф}$) и превращенного в реакциях (1) и (2) реагента *B*, то алгоритм расчета будет состоять из последовательного определения следующих величин:

1) расхода *B* (G_{B2}) в реакции (2) по величине фактически полученного продукта *S*;

2) расхода *R*(G_{R2}) в реакции (2) по стехиометрии;

3) расхода *B* (G_{B1}) в реакции (1) по разности $G_{B1}=G_{Bпр}- G_{B2}-G_{Bp}$, где $G_{Bпр}$- количество превращенного *B*; G_{Bp}- потери *B*;

4) расхода *A* (G_{A1}) по стехиометрии реакции (1) исходя из количества G_{B1};

5) фактически полученного *R* ($G_R^{Ф}$) в результате реакции (1) по расходу G_{B1}или G_{A1}.

6) Если известны выходы β_Rи β_S по реагенту А и конверсия последнего α_A, то расчет выполняется по следующему алгоритму:

7) задаемся количеством поданного в процессе реагента А (G_A) и находим массу вступившего в реакцию реагента А (α_A G_A) и непревращенного G'_A;

8) определяем по величине β_S фактически полученный продукт S($G_S^{Ф}$);

9) определяем по величине ($G_S^{Ф}$) и стехиометрии реакции (2) расходы *R*(G_{R2}) и *B* (G_{B2}) на эту реакцию;

10) находим по величине β_R фактически полученное количество продукта R($G_S^{Ф}$);

11) определяем расход реагента *B* на реакцию (1) через ее стехиометрию и количество образовавшегося в реакции (1) продукта *R*($G_S^{Ф}+G_{R2}$).

К обратимым относятся реакции, которые протекаю в прямом и обратном направлениях с образованием одного (простая обратимая реакция) или несколько (сложная обратимая реакция) рядов продуктов.

Если в необратимых реакциях величина максимальной конверсии определяется только временем пребывания потока в реакторе (временем реакции), то в обратимых реакциях максимальная степень превращения сырья ограничена состоянием равновесия, которое устанавливается в реагирующей системе при достижении равенства скоростей прямой и обратной реакций. Положение равновесия (равновесная конверсия) зависит от условий проведения процесса (температуры, давления, состава потока, питания реактора). При их изменении равновесие смещается в сторону большей или меньшей конверсии, в соответствии с принципом Ле Шателье. Поэтому для расчета материального баланса обратимой реакции кроме законов сохранения массы

и стехиометрических соотношений используют выражение для константы равновесия, которое связывает между собой константу равновесия K_P с равновесным составом реакционной смеси. **Для газофазной реакции**

$$A + 2B \leftrightarrow R + S$$

уравнение для константы равновесия запишется в виде

$$K_P = P_R P_S / P_A P_в^2,$$

где P_A, $P_в$, $P_R P_S$ – парциальные давления реагентов и продуктов в реакционной смеси к моменту равновесия. Взамен парциальных давлений в уравнении можно использовать также значения концентраций или активностей компонентов системы.

По закону Дальтона, парциальное давление i-го компонента

$$P_i = m_i P / \sum^{n}_{i=1\ m1}$$

Где P - общее давление смеси, атм;

m_i-количество киломолей i-го компонента;

n- число компонентов в системе;

$\sum^{n}_{i=1\ m1}$- общее число киломолей компонетов системы.

Уравнение для расчета константы равновесия берут из справочной литературы или составляют на основе уравнения стехиометрии реакции. Поскольку константа равновесия зависит от температуры, при расчете K_P следует воспользоваться уравнением для температурной зависимости константы, которое можно найти в справочниках термодинамических величин. Так, для обратимой реакции синтеза аммиака

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3 + 46100 \text{ кДж/моль}$$

вместо $K_p = P^2_{NH3} / (P^3_{H2} P_{N2})$ записывают $K_p = P^3_{H2}\, P_{N2} / P^2_{NH3}$

Внимание!

Независимо от вида стехиометрического уравнения в числитель заносят концентрации (парциального давления) тех реагентов, которые взаимодействуют с выделением тепла (экзоэффект), а в знаменатель – с поглощением тепла.

Расчеты с использованием обеих формул приводят к одинаковым результатам, однако при поиске в литературе, например, зависимость K_p от температуры следует точно установить, для какой системы записи приведено данное выражение.

Расчет материального баланса обратимой реакции начинают с определения равновесного состава реакционной смеси при заданных условиях синтеза. Решив его

относительно равновесного содержания целевого продукта или любого компонента реакционной смеси. Задаются степенью приближения к равновесию и находят фактический состав на выходе из реактора.

Решение задачи по определению состава равновесной смеси сводится к нахождению мольных долей ее компонентов, так, как общее давление в системе обычно известно. Мольные доли компонентов в равновесной смеси чаще всего связывают с числом молей *X* исходного вещества, прореагировавшего к моменту равновесия. Так, для реакции

$$A+B \leftrightarrow D$$

Положим, что количество молей реагентов *A и B* в исходной смеси $n_{AO}=a$, $n_{BO}=b$.Тогда в равновесной смеси $n_A=a-x$, $n_B=b-x$, $n_D=x$ Суммарное количество молей в системе

$$\sum n_i = n_A + n_B + n_D = (a-x) + (x) = (b-x) = a + b - x$$

Парциальные давления каждого компонента в системе составляют:

$$P_A = P_\sum (a-x) / a + в - x,$$

$$P_B = P_\sum (в-x) / a + в - x,$$

$$P_D = P_\sum x / a + в - x.$$

После подстановки выражений P_i в формулу K_P получим квадратное уравнение:

$$K_P = x (a + в - x) / P (a - x) (в - x)$$

Корень этого уравнения, удовлетворяющий условиям $0 \le x \le a$, $x \le b$ дает количества прореагировавших к моменту равновесия реагентов А и В.

В зависимости от стехиометрии реакции уравнения могут быть дробной или третьей и выше степеней. Решать такие уравнения можно методами последовательных приближений или с помощью математических пакетов для персонального компьютера (ПС). В состав исходной смеси можно включать любые (в том числе и заданные в условиях) количества исходных реагентов. Иногда расчет удобнее сначала выполнять на 1 кмоль реагента, а затем делать пересчет на реальную подачу.

Если стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции равны единице, определение мольных долей компонентов не вызывает затруднений. В более сложных случаях учитывают стехиометрию.

Например, в реакции $2A \leftrightarrow B$ к моменту равновесия прореагировало 2X молей реагента A ($n_A = a - 2x$), однако образовалось X молей продукта B($n_B = x$). В реакции $2A \leftrightarrow B$ прореагировало X молей реагента A, образовалось же $2X$ молей продукта.

Возможны три варианта математического описания равновесной смеси:

1) за неизвестное (x или y) принимают количество реагентов A и B, прореагировавших к моменту установления равновесия.

2) за неизвестное (x или y) принимают количество в равновесной смеси ключевого компонента, чаще всего промежуточного продукта.

3) за неизвестное (x или y) можно принимать равновесную конверсию реагента (выраженную в долях от единицы).

Результаты вычислений во всех случаях одинаковы, однако математические выражения для констант равновесия в некоторых вариантах получаются проще. Например, для сложной обратимой реакции

$$A + B \leftrightarrow D(K_1),\ D \leftrightarrow C\ (K_2).$$

Мольные доли компонентов в равновесной смеси можно выразить, тремя способами (таблица 4.)

Таблица 4 - Мольные доли компонентов в равновесной смеси

Компонент	**Исходная смесь, кмоль**	**Равновесная смесь кмоль**		
		Вариант 1	**Вариант 2**	**Вариант 3**
A	a	$a-x$	$a-x-y$	$a-ax=a(1-x($
B	b	$b-x$	$b-x-y$	$b-ax$
C		y	y	axy
D		$x-y$	x	$ax-axy=ax(1-y)$
	$a+b$	$a+b-x$	$a+b-x-y$	$a(1-x)+b$

В **варианте 1** принято: x – количество реагентов A и B, y- количество промежуточного продукта D, прореагировавших к моменту равновесия. Поэтому количество D в равновесной смеси определяется разностью $x-y$ (образовалось минус расходовалось).

В **варианте 2** выражения для остаточных количеств исходных реагентов A и B получены из следующих соображений: реагент расходуется на промежуточный продукт (x –моль), из которого в свою очередь образуется конечный продукт (y-моль). Следовательно, в равновесной смеси осталось $a-x-y$ моль реагента A

В **варианте 3** принято x-равновесная конверсия реагента *A*, *y*- промежуточного продукта *D*.

Выражения для констант равновесия приведены ниже.

Вариант 1: $K_1=(x-y)(a+b-x)/P_{\sum}(a-x)(b-x)$, K_2=y/x-y.

Вариант 2: $K_1=x(a+b-x-y)/ P_{\sum}(a-x-y)(b-x-y)$, $K_2=y/x$

Вариант 3: $K_1=x-(1-x)\ [b+a(1-x)]/ P_{\sum}(1-x)(b-ax)$, $K_2=/1-y/$.

Как видим, в варианте 2 получаются несколько более простые математические выражения. Несмотря на очевидную сложность варианта 3 его достоинство в том, что напрямую вычисляется равновесная конверсия реагентов.

В данном пособии все примеры с обратимыми реакциями рассчитаны по варианту 1.

<u>Производство метанола из синтеза-газа</u>

Пример 2. Свежую газовую смесь сжимают компрессором К-1 до 5 Мпа, смешивают с циркуляционным газом и подают в теплообменник Т-1 и Т-2, где она нагревается до 230^0С за счет теплоты реакционной смеси. Нагретая газовая смесь поступает в контактный аппарат Р-1, заполненный окисным $ZnO-Cu-AI_2O_3$ – катализатором.

В реакторе протекает сложная реакция:

$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$,

$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$,

$CH_3OH \leftrightarrow (CH_3)_2O + H_2O$.

Реакционная смесь, содержащая продукты реакции и непревращенное сырье, после выхода из реактора отдает свое тепло в теплообменниках Т-1 и Т-2 и через холодильник-конденсатор Х поступает в сепаратор С. Здесь конденсат продукта реакции отделяется о не превращенных газов, которые циркуляционным компрессором К-1дожимаются до давления свежего газа, смешиваются с ним и вновь поступают на реакцию. Жидкая фаза (метанол-сырец) поступает в сборник Е-1.

Принципиальная технологическая схема производства представлена на рисунке 1.

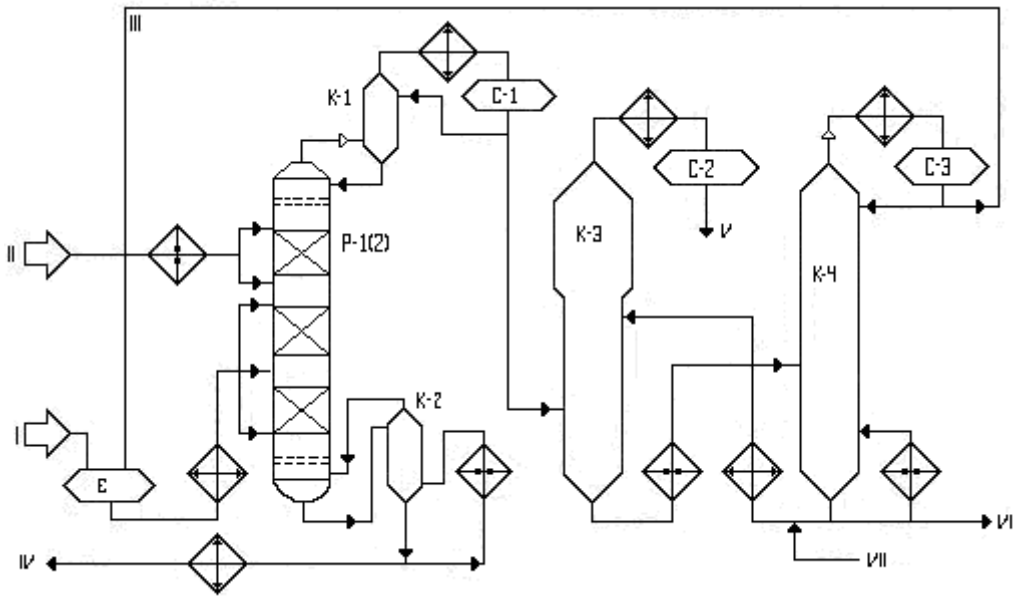


Рисунок 1 - Принципиальная технологическая схема производства метанола

На основании описания составляем функциональную схему синтеза метанола, выполнив декомпозицию технологической схемы и расчленив ее на отдельные подсистемы (рисунок 2). На схеме показаны все материальные потоки, поэтому ее можно использовать для расчета баланса: $G_0 + G_R = G_M + G_R + G_п$.

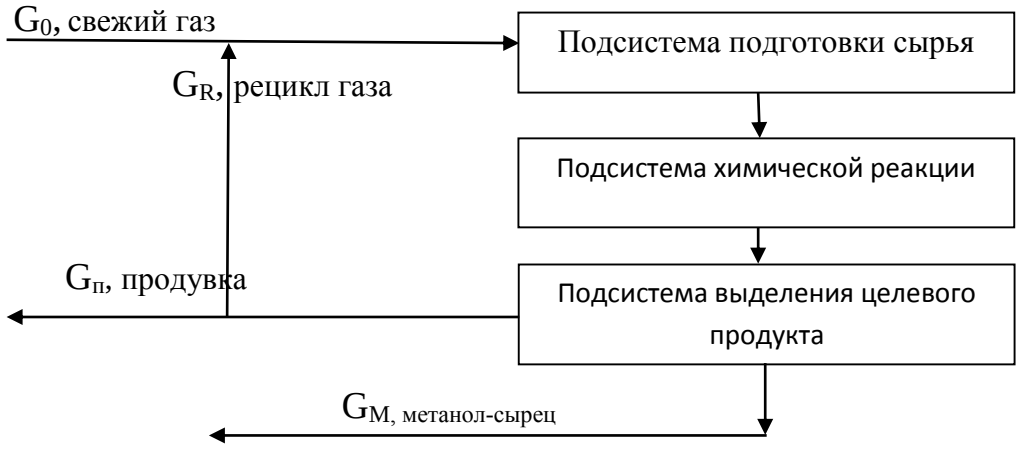


Рисунок 2 - Функциональная схема синтеза метанола

Операторная схема синтеза метанола (рисунок 3) может быть получена из технологической схемы.

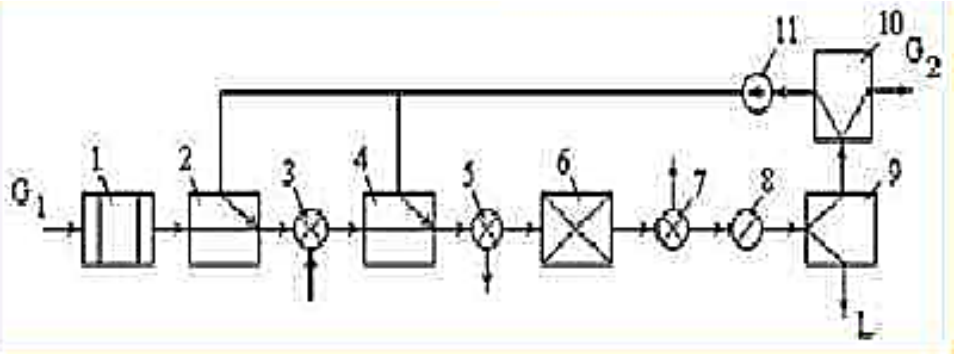


Рисунок 3 - Операторная схема синтеза метанола

Исключив из операторной схемы подогреватель, компрессор и холодильник, можно построить схему материальных потоков баланса с указанием «цены» каждого из них:

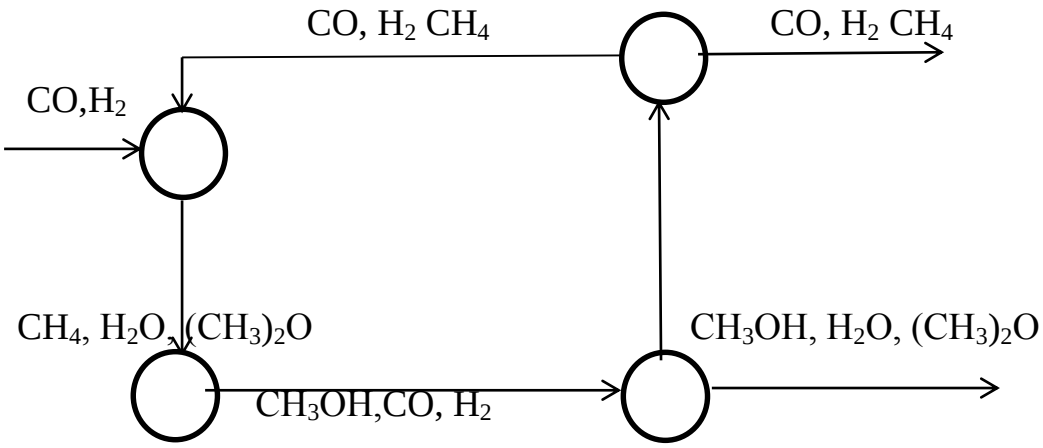


Рисунок 4 - Схема материальных потоков баланса

Если известны массы всех потоков на входе и выходе, то материальный баланс будет выглядеть так же, как и баланс, составленный для функциональной схемы: $\mathbf{G_0 + G_R = G_M + G_R + G_n}$ **.**

1. Подбор единиц расчета баланса, физических и химических констант, технологических показателей.

2. Расчет недостающих данных. Чтобы составить баланс нужно знать массу потоков, входящих в систему и покидающих ее. Масса каждого компонента слагается из масс составляющих его компонентов. Если масса потока или отдельных его компонентов неизвестна, то прибегают к ее расчету, использую стехиометрию реакции и исходные данные о процессе. Расчет производят на основе стереометрических

уравнений реакций, оперируя количествами исходных веществ, расходуемых в реакции, и количествами получаемых продуктов. Примеси сырья, исключенные из этой стадии расчета, учитывают при составлении окончательного баланса.

3. Составление общего материального баланса и представление его в удобной для выполнения дальнейших расчетов форме.

Форма представления материального баланса. Материальный баланс может быть представлена в форме уравнения, таблицы или диаграммы. Наиболее часто материальный баланс представляют в виде табл. 13. Частный и элементарные балансы, а также экономико-математическую модель приводят обычно в форме уравнения.

Таблица 5 - Материальный баланс производства_____

Наименование продукта

Приход				Расход			
№ п/п	Компонент	кг/ч	% мас.	№ п/п	Компонент	Кг/ч	% мас.

Таблица материального баланса состоит из двух частей.

Левая часть именуется приходной и обозначается словами **«Приход»** или «Подано». Здесь записываются все сырьевые потоки, поступающие в ХТС, подсистему или отдельный аппарат, с покомпонентной расшифровки.

Правая часть именуется расходной и обозначается словами **«Расход»** или «Получено». В этой части баланса записывают все потоки, покидающие ХТС, подсистему (установку) или отдельный аппарат. Сюда относят потоки продуктов (целевого и побочных), не превращенного сырья и потери. Следует подчеркнуть, что в расходной части записывают массу не превращенного сырья, т.е. его остаток. Израсходованное на реакцию сырье определяют как разность между поданным на переработку сырьем и его остатком, т.е. разность между приходной и расходной частями баланса.

Таким образом, слово «Расход» для обозначения правой части баланса вовсе не означает, что здесь перечислены вещества, израсходованные в процессе. Просто наименование заимствовано технологией из бухгалтерской терминологии, но потеряло первоначальный смысл.

Под первым номером в расходной части баланса записывают целевой продукт, на последнем помещают потери. Не следует размещать компоненты реакционных

смесей как простую последовательность веществ. Лучше компоновать их по принадлежности к отдельным потокам: газообразному, жидкому или твердому.

Отдельные слагаемые приходной и расходной частей называют статьями баланса. Приходная часть должна равняться расходной. В случае неравенства частей баланса следует установить причины расхождения - «невязки» - баланса. Они могут быть разными: не принятые во внимание примеси сырья, неучтенные потери, в том числе испарение, утечки через неплотности, «мертвые» остатки в резервуарах, ошибки анализа при определении покомпонентного состава потоков, невысокий класс точности расходомерных устройств.

Простые обратимые процессы получения этилбензола алкилированием бензола этиленом

Реакция протекает в колонне-алкилаторе, снабженной рубашкой для охлаждения и сепаратором для отделения жидкого катализаторного комплекса на основе безводного хлористого алюминия. Этан-этиленовую фракцию и осушенный бензол подают в низ колонны. При 90-100^{0}С протекает реакция:

$C_2H_4 + C_6H_6 \leftrightarrow C_6H_5\ C_2H_5$

Абгазы, выходящие из реактора, охлаждают в обратном конденсаторе для возвращения испарившегося бензола, промывают водой и сбрасывают в атмосферу. Реакционную массу отстаивают от катализаторного комплекса. Углеводородный слой, отбираемый из сепаратора, охлаждают , очищают от растравленного катализатора и HCI и подают на ректификацию.

Производство этанола методом прямой гидратации этилена

Свежий этилен и рециркулирующий газ, сжатые до 8-10 Мпа, смешивают с водой. Смесь подогревают до 200^{0}С за счет горячих реакционных газов. Далее пары перегревают до 290^{0}С в трубчатой печи и подают в гидрататор, где в присутствии гетерогенного катализатора протекает реакция:

$C_2H_4 + H_2O \leftrightarrow C_2H_5OH$.

Реакционные газы нейтрализуются раствором щелочи и в теплообменниках отдают свое тепло исходной смеси. В результате охлаждения образуется конденсат, который отделяют в сепараторе. Неконденсирующиеся газы дополнительно охлаждают и компрессором снова направляют на реакцию. Водный раствор из сепаратора

дросселируют до 0,5-0,6 Мпа для отделения растворенных газов и направляют на ректификацию.

Производство формальдегида методом дегидрирования метанола

Эндотермическую реакцию дегидрирования проводят в трубчатом реакторе, в межтрубном пространстве которого циркулирует горячий газ от сжигания топлива. Метанол предварительно испаряют, пары перегревают до 450^0С и подают в реактор:

$CH_3OH \leftrightarrow CH_2O + H_2$.

По выходе из реактора контактные газы охлаждают в холодильнике – конденсаторе. Жидкая фаза поступает на ректификацию, а водосодержащие газы утилизируются.

3.10 ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ № 4

Контрольная работа состоит из 3 технологических расчетных задач.

Варианты контрольных заданий выбираются в соответствие с последней цифрой шифра студента.

Задача № 91

Нитробензол испаряют, его пары перегревают до 250^0С. Водород смешивают с парами нитробензола и подают под распределительную решетку реактора с кипящим слоем катализатора.

При температуре 270^0С и давлении 0,5 Мпа происходит образование анилина:

$C_6H_5\text{-}NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_5\text{-}NH_2 + 2H_2O$.

Тепловой эффект снимается хладоагентом через U-образные трубы, введенные в зону в реакции.

Продукты, полученные в результате реакции, охлаждают в конденсаторе, газообразный водород отделяют в сепараторе и рециркулируют в процесс.

Жидкую фазу отстаивают от воды, органический слой дважды подвергают дистилляции для выделения товарного анилина.

Исходные данные	**Вариант**			
	1	**2**	**3**	**4**
Нагрузка установки по нитробензолу, т/сут	20	25	30	35
Состав технического нитробензола, % мас.				
Нитробензол	98,5	99	97,5	98
Бензол	1,5	1	2,5	2

Конверсия нитробензола, %	99	98,5	98	97,5
Мольное соотношение «нитробензол: H_2»	1:3	1:3,5	1:4	1:4,5
Содержание H_2 в сырье (примесь-N_2), % об.	97	95	96	98
Потери нитробензол,% мас. От поданного	1	1,5	1,3	1,2

Задача № 92 (см. условия задачи 91)

Исходные данные	**Вариант**			
	5	**6**	**7**	**8**
Производительность установки, т/сут	15	10	17	18
Состав реакционной смеси (без учета воды), %мас.:				
Анилин	80	94	85	86
Нитробензол	18,2	5	14,1	13
Бензол	1,8	1	0,9	1
Мольное соотношение «нитробензол: H_2»	1:3	1:3,5	1:4	1:4,5
Содержание H_2 в сырье (примесь-N_2), % об.	98	99	97	98
Потери анилина, % мас. от полученного	0,7	0,5	1	0,8

Задача № 93

Сжатый до 20-35 МПа синтез-газ подогревают до 230^0С и подают в колонну синтеза метанола, где на гетерогенном медьсодержащем катализаторе протекает обратимая реакция:

$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$

По выходе из зоны реакции газы охлаждают, при этом конденсируются, а затем в сепараторе отделяется метанол-сырец и побочные продукты реакции.

Газовую фазу из сепаратора сжимают до давления синтеза и рециркулируют в процесс. Жидкие продукты разделяют ректификацией.

Исходные данные	**Вариант**			
	9	**0**	**1**	**2**
Производительность по метанолу, т/сут	40	50	60	60
Потери метанола, % мас.	1	1	1	1
Соотношение оксидов углерода,% мас.:				
CO	99,8	97	98,5	99
CO_2	0,2	3	1,5	1
Мольное соотношение CO:H_2	1:4	1:8	1:6	1:5
Условия реакции:				
Температура ^{0}С	300	320	340	360
Давление, атм	200	210	280	280
Температурная зависимость K_P	$Ig\ K_P$=3970/T-7,49 $IgT+0,00177T-0,0311T^2+9,22$			
Степень достижения равновесия	0,9	0,9	0,8	0,9

Задача№ 94 (см. условия задачи 93)

Исходные данные	Вариант			
	3	**4**	**5**	**6**
Пропускная способность по водороду, т/сут	100	50	60	20
Потери метанола, % мас.	1	1	1	1
Соотношение оксидов углерода, % мас.:				
CO	99	98	99	99
CO_2	1	2	1	1
Мольное соотношение $CO:H_2$	1:4	1:6	1:8	1:5
Условия реакции:				
Температура ^0C	350	400	350	320
Давление, атм	200	230	250	300
Температурная зависимость K_P	$IgK_p=3970/T-7,49IgT+0,00177T-0,0311\ T^2+9,22$			
Степень достижения равновесия	1	1	1	1

Задача№ 95

Раствор поваренной соли насыщают газообразным аммиаком в абсорбционной колонне барботажного типа. Амонизированный раствор подают в верхнюю часть карбонизационной колонны, а в нижнюю и среднюю ее части с помощью компрессоров – двуоксид углерода. В результате реакции при 60 – 65 ^0C образуется суспензия бикарбоната натрия:

$NaCl + NH_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$.

Суспензию отводится из нижней части колонны, где поддерживается температура около 30^0C.

Бикарбонат отфильтровывают на вращающихся барабанных вакуум-фильтрах и транспортёром подают в барабанные печи кальцинации.

При температуре 140-70^0C протекает реакция:

$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$.

Кальцинированную соду отправляю на склад, а газы кальцинации добавляют в поток CO_2, поступающий на карбонизацию.

Исходные данные	Вариант			
	7	**8**	**9**	**0**
Производительность установки:				
по Na_2CO_3, т/сут	100	100	140	110
по $NaHCO_3$, % от образовавшегося	5	3	4	6
Состав рассола, % мас.:				
NaCI	25	28	25	28
NH_3	6,8	5,2	6,8	5,2
H_2O	68,2	66,8	68,2	66,8

Содержание углекислоты (примесь – азот), % об.	68	67	69	70
Потери CO_2, % мас.	5	4	6	5
Конверсия, %				
CO_2	65	65,5	86	84,5
NH_3	100	100	100	100

Задача № 96 (условия см. в задании 95)

Исходные данные	**Вариант**			
	1,5,9	**2,6,0**	**3,7**	**4,8**
Пропускная способность по рассолу, т/сут	100	150	140	160
Состав рассола, % мас.				
NaCI	25	28	25	28
NH_3	6,8	5,2	6,8	5,2
H_2O	68,2	6,8	68,2	66,8
Содержание углекислоты (примесь – N_2), % об.	68	67	69	70
Конверсия, %				
$NaHCO_3$	85	85,5	86	84,5
NH_3	100	100	100	100
CO_2	65	65,5	86	84,5

3.11 МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЗАДАНИЙ (к контрольной работе № 5 (4 курс, Семестр 7)

ТЕМА 1.14 СРЕДСТВА УПРАВЛЕНИЯ И РЕГУЛИРОВАНИЯ ХТП

Предметом изучения в данной теме являются проблемы автоматизации основных химических производств.

Основные химические производства и составляющие их технологические процессы мы рассматриваем в данном курсе **как объекты управления**.

Определение ТОУ:

- ***ТОУ*** **- это совокупность совместно функционирующих технологического оборудования и реализованного на нем технологического процесса.**
- **К ТОУ относят** как отдельные технологические **агрегаты и установки**, реализующие локальный технологический процесс, так и целые **производства** (участки, цехи). Существуют «супер-ТОУ» - установки, включающие сотни технологических аппаратов (на нефтеперерабатывающих заводах).

Требования к ТОУ

- Оборудование ТОУ должно быть полностью механизировано и должно
- безотказно работать в межремонтный период.
- ТОУ должен быть управляем, т.е. разделен на определенные зоны с возможностью воздействия на технологический режим в каждой из них изменением материальных и энергетических потоков.
- возможность воздействия на характеристики оборудования.
- возможность доступа обслуживающего персонала к местам установки датчиков, исполнительных механизмов, регулирующих органов.
- число возмущающих воздействий должно быть сведено к минимуму, что возможно в результате установки: ресиверов; емкостей с мешалками; теплообменников, уменьшающих амплитуду и частоту изменения таких параметров, как ***давление, состав, температура***.

Типовая технологическая схема производства состоит из стадий подготовки сырья, химического синтеза, выделения и очистки целевых продуктов.

Классификация химико-технологических процессов и производств как ТОУ.

1. По тоннажу продукции и структуре ассортимента:

- ***крупнотоннажные ТОУ*** - ориентированные на продукцию конкретной ,фиксированной номенклатуры с объемами выпуска: **сотни - десятки тысяч тонн.**

- ***малотоннажные ТОУ*** - ориентированные на выпуск продукции разнообразной и быстро меняющейся номенклатуры, с объемами выпуска: **граммы - десятки тонн.**

2. По характеру временного режима функционирования:

ТОУ периодического действия - ТОУ, в которых аппараты (ТО) работают в циклическом режиме, а технологические процессы (ТП) представляют собой последовательность технологических и организационных операций, имеющих конечную продолжительность. Термину «***периодический процесс***», принятому в химической технологии соответствует общесистемный термин ***« дискретный процесс***».

- ***ТОУ непрерывного действия*** - ТОУ, в которых аппараты работают непрерывно, на вход аппарата непрерывно подаются исходные реагенты, на выходе аппарата непрерывно отводятся выходные продукты а технологический процесс ведется в установившемся режиме.

- ***ТОУ полунепрерывного действия*** - ТОУ, в которых аппараты функционируют непрерывно только в пределах интервала времени, необходимого для переработки конечной порции сырья или промежуточного продукта. В этих пределах в аппараты непрерывно подаются исходные реагенты, а с выходов - непрерывно отводятся продукты. Технологические процессы ведутся в установившемся режиме. Между интервалами времени работы аппараты находятся в режиме ожидания.

3. По степени важности ТОУ в производстве:

- ***Основные ТОУ*** - ТОУ для реализации основных технологических процессов производства. **К основным ТОУ относят процессы и оборудование для реализации стадий подготовки сырья, химического синтеза, разделения и очистки целевых продуктов.**

Вспомогательные ТОУ - к вспомогательным ТОУ относят процессы и оборудование для временного хранения исходных реагентов, промежуточных и конечных продуктов, осуществления транспортных операций.

4. По информационной емкости ТОУ:

Степень сложности ТОУ характеризуется информационной сложностью объекта, т.е. числом технологических параметров, участвующих в управлении.

Таблица 1 - Классификация ТОУ по информационной емкости

Информационная емкость объекта	Число параметров, участвующих в управлении	Пример ТОУ
Минимальная	10 - 40	Насосная станция
Малая	41 - 160	Массообменная колонна
Средняя	161 - 650	Установка первичной перегонки нефти
Повышенная	651 - 2500	Производство Этилена
Высокая	2500 и выше	Производство метанола

5. По характеру параметров управления.

- ***ТОУ с сосредоточенными параметрами*** - ТОУ, в которых регулируемые параметры (в данный момент времени, в разных точках аппарата), имеют одно значение соответствующего параметра.

-***ТОУ с распределенными параметрами*** - ТОУ, в которых значения параметров неодинаковы в различных точках объекта в данный момент времени. Большинство процессов химической технологии являются объектами с распределенными

параметрами.

Например: температура и концентрация по высоте ректификационной колонны.

6. По типу технологического процесса.

Гидромеханические процессы - процессы, осуществляющие перенос количества движения.

Тепловые процессы - процессы переноса энергии в форме теплоты (теплопроводностью, конвекцией, излучением).

Массообменные процессы - процессы перемещения вещества в пространстве за счет разности концентраций.

Механические процессы - процессы переработки твердых материалов под действием механических сил (их измельчение и разделение по фракциям).

Химические процессы - процессы, характеризующие образование новых, отличающихся от исходных по химическому составу или строению, веществ при сохранении общего числа атомов и изотопного состава.

Методика анализа ХТП как ТОУ.

1. Определение критерия эффективности ТОУ.

Для производств - это, как правило, экономические критерии максимизации прибыли или минимизации себестоимости продукции.

Для технологических процессов - это технологические критерии максимизации качества или максимизации выхода целевого продукта.

2. Разработка математического описания процесса как объекта управления в статике и динамике.

При разработке математического описания сложных ХТП стремятся к созданию наиболее простых моделей. Строят не полные и исчерпывающие матмодели, но достаточные для решения задач управления.

3. Математическое моделирование и исследование статических режимов ТОУ.

Основные методы создания матописания для целей управления - аналитические; статистические; модели на основе нечетких методов.

Исследование статических характеристик ТОУ, на основании которого опре-

деляют: возможные диапазоны варьирования параметров при управлении; возможное число стационарных состояний процесса; анализ устойчивости стационарных состояний процесса; влияние основных режимных параметров на рабочие области ТОУ и т.д.

4. Построение информационной схемы ТОУ.

Информационная схема ТОУ - это схема, показывающая входные и выходные пе-ременные ТОУ и их связи. Построение информационной схемы возможно на основе мат. описания (при разработке новых технологий) или на основе информации по эксплуатации объекта (при модернизации системы управления).

5. Анализ информационной схемы.

Выполняется анализ информационной схемы на предмет классификации входных и выходных воздействий на следующие группы: возможные возмущающие воздействия; возможные управляющие воздействия; наиболее целесообразные управляемые переменные. Осуществляется выбор возможных каналов управления.

6. Математическое описание динамики ТОУ.

Составляется мат. описание динамики объекта по возможным каналам управления.

Выполняется исследование динамики возможных каналов управления, выбор наиболее целесообразных каналов управления, составляется структурная схема системы управления.

7. Выбор параметров контроля, сигнализации и защиты.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Перемешивание - гидромеханический процесс взаимного перемещения частиц в жидкой среде с целью их равномерного распределения во всем объеме под действием импульса, передаваемого среде мешалкой, струей жидкости или газа (Тябин Н.В.,с.95).

Цели перемешивания

♦ *Создание суспензий* - обеспечение равномерного распределения твердых частиц в объеме жидкости;

♦ *Образование эмульсий, аэрация* - равномерное распределение и дробление

до заданных размеров частиц жидкости в жидкости или газа в жидкости;

♦ *Интенсификация нагревания или охлаждения* орабатываемых масс;

♦ *Интенсификация массообмена* в перемешиваемой системе (*растворение, выщелачивание*).

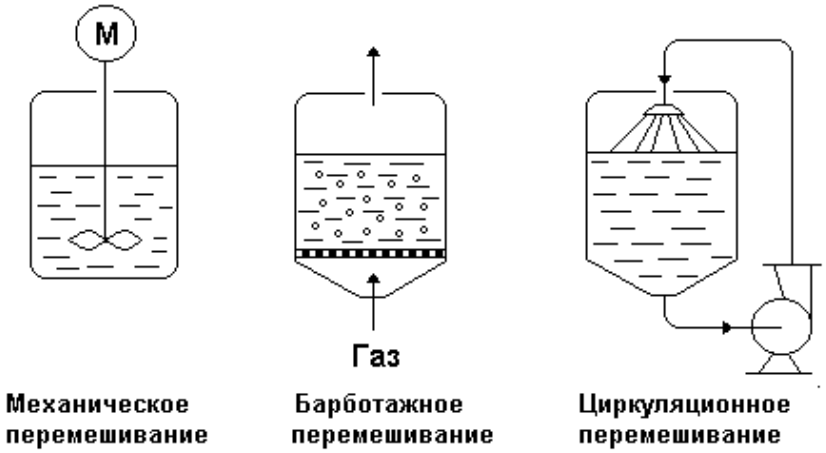


Рисунок 1 - Основные схемы перемешивания

- **Механическое** - перемешивание мешалками, вращающимися в аппарате с перемешиваемой средой.
- **Барботажное** - перемешивание путем пропускания через жидкую среду потока воздуха или газа, раздробленного на мелкие пузырьки, которые, поднимаясь в слое жидкости под действием Архимедовой силы, интенсивно перемешивают жидкость.
- **Циркуляционное перемешивание** - перемешивание, осуществляемое путем создания многократных циркуляционных потоков в аппарате с помощью насоса.

Объект управления - емкость с мешалкой, аппарат непрерывного действия, в котором смешиваются две жидкости А (с концентрацией целевого компонента **Са**) и Б (с концентрацией целевого компонента **Сб**) для получения гомогенизированного раствора с заданной концентрацией целевого компонента **Ссм**.

Показатель эффективности процесса - концентрация целевого компонента в гомогенизированном растворе (смеси) - **Ссм**.

Цель управления процессом - обеспечение заданной концентрации смеси при эффективном и интенсивном перемешивании.

Эффективность перемешивания обеспечивается выбором параметров аппарата, перемешивающего устройства, числа оборотов мешалки, обеспечивающих равномерность концентрации смеси в аппарате с **заданной интенсивностью** (т.е. за заданное время).

Однако в реальных условиях технологические объекты подвержены действию ***внешних и внутренних возмущений***, которые приводят к отклонению технологических режимов работы от расчетных.

Задача разработки системы автоматизации обеспечить в условиях действия внешних и внутренних возмущений в процессе эффективное и интенсивное его функционирование с требуемыми характеристиками качества.

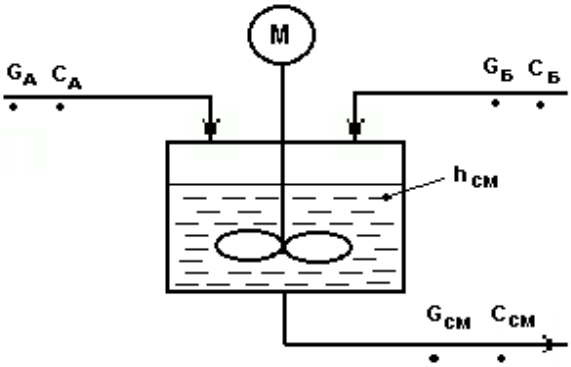


Рисунок 2 - Схема объекта управления

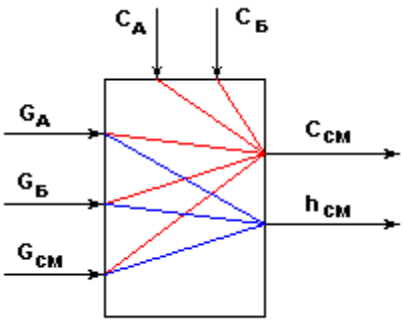


Рисунок 3 - Информационная схема объекта

- Управляемые переменные - $C_{см}$ и $h_{см}$.
- Возможные контролируемые возмущения: $\mathbf{C_А}, \mathbf{C_Б}$, причем задано, что $\mathbf{C_А} >> \mathbf{C_Б}$.
- Возможные управляющие воздействия: $\mathbf{G_А}, \mathbf{G_Б}, \mathbf{G_{см}}$.
- Однако, в данном случае, $G_{см}$ определяется последующим технологическим процессом и поэтому не может использоваться в качестве регулирующего воз-

действия.

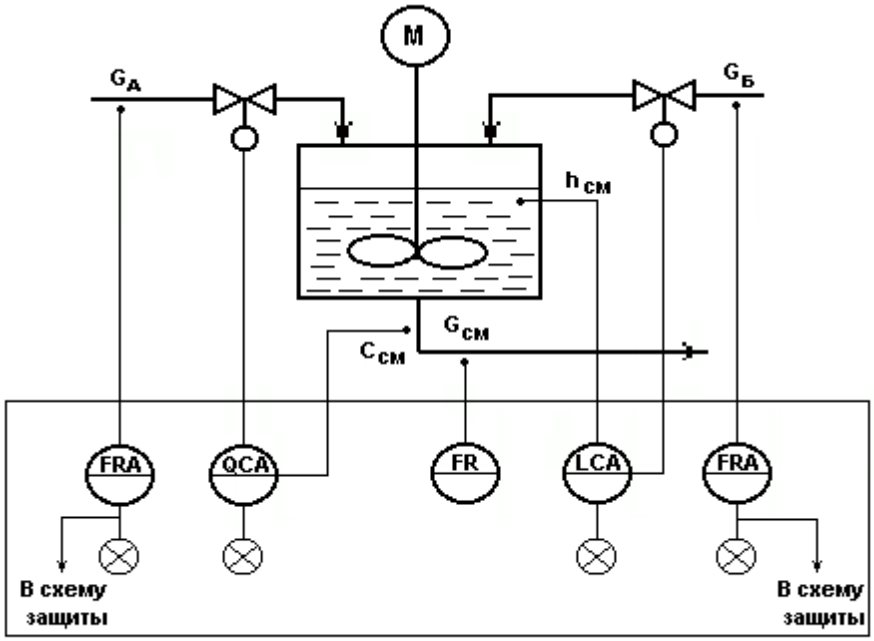


Рисунок 4 – Типовая схема автоматизации процесса перемешивания

Типовое решение автоматизации процесса перемешивания

1. ***Регулирование.***

- Регулирование концентрации $C_{см}$ по подаче реагента $G_А$ - как показателя эффективности процесса перемешивания с целью получения гомогенизированного раствора.
- Регулирование уровня в аппарате $h_{см}$ по подаче реагента $G_Б$ - для обеспечения материального баланса по жидкой фазе.

2. ***Контроль.***

- расходы - $G_А$, $G_Б$, $G_{см}$;
- концентрация - $C_{см}$;
- уровень - $h_{см}$.

3. ***Сигнализация.***

- существенные отклонения $C_{см}$ и $h_{см}$ от задания;
- резкое падение расходов исходных реагентов $G_А\downarrow$ или $G_Б\downarrow$, при этом формируется сигнал «В схему защиты».

4. ***Система защиты.***

По сигналу «В схему защиты» - отключаются магистрали подачи исходных реагентов $G_А$, $G_Б$ и отбора смеси $G_{см}$.

ТИПОВАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ЖИДКОСТИ

1.Объект управления - схема, приведенная на рис.5.

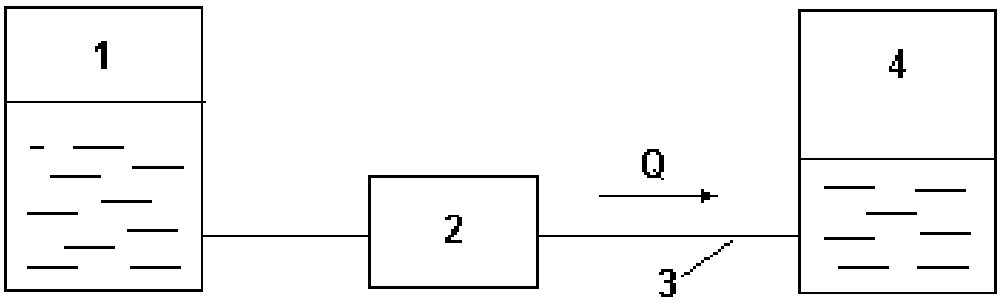


Рисунок 5 - Объект управления

Из емкости 1 насосом 2 по трубопроводу 3 жидкость перекачивается в емкость 4.

2. Показатель эффективности процесса - расход Q.

3. Цель управления процессом Q = Qзд.

4. Анализ типовой схемы как объекта управления: основные элементы, подлежащие анализу - трубопровод 3 и насос 2.

Автоматизация центробежных насосов

Основные показатели работы насосов:

- ***Производительность, или подача, Q*** **($м^3$/сек)** - объем жидкости, подаваемой насосом в нагнетательный трубопровод в единицу времени.
- ***Напор H (м)*** - удельная энергия, сообщаемая насосом единице веса перекачиваемой жидкости.

$$\mathbf{H} = \underbrace{\mathbf{h}}_{\text{чл}1} + \underbrace{\frac{\mathbf{P_н} - \mathbf{P_{вс}}}{\rho * \mathbf{g}}}_{\text{чл}2} + \underbrace{\frac{\mathbf{v_н^2} - \mathbf{v_{вс}^2}}{2 * \mathbf{g}}}_{\text{чл}3} \qquad (1)$$

где чл.1 - высота подъема жидкости в насосе;

чл.2 - разность пьезометрических напоров;

чл.3 - разность динамических напоров.

- ***Полезная мощность Nп*** - *это мощность,* затрачиваемая насосом на сообщение жидкости энергии:

$$N_п = \gamma QH = \rho gQH \quad (2).$$

- ***Мощность на валу насоса N_e*** – это отношение полезной мощности ***Nп*** к к.п.д. насоса:

$$N_e = \frac{N_п}{\eta_н} = \frac{\rho gQH}{\eta_н} \quad (3).$$

- ***Коэффициент полезного действия насоса $\eta_н$***

$$\eta_н = \eta_v * \eta_г * \eta_{мех} \quad (4).$$

где $\eta_V = Q/Q_T$ - объемный к.п.д.;

$\eta_г = \frac{H}{H_т}$ - гидравлический к.п.д.

$\eta_{мех}$ - механический к. п. д.

- ***Основная цель управления насосами*** - обеспечить эффективную работу насоса на сеть.

- ***Насосы как объекты управления классифицируются*** по принципу действия на:
- центробежные;
- поршневые.

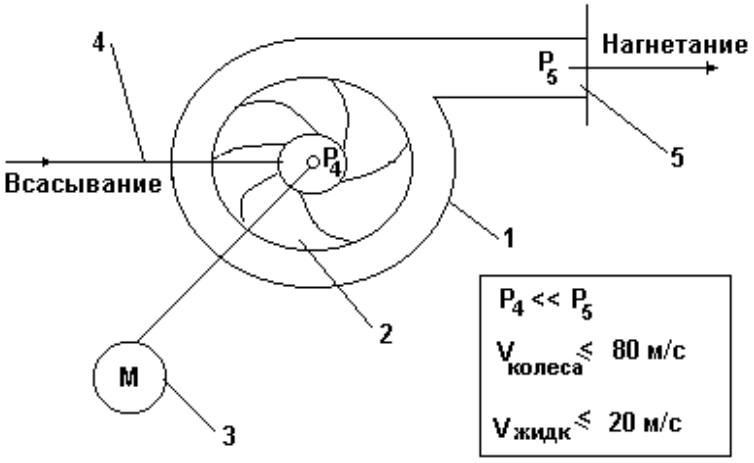


Рисунок 6 - Схема центробежного насоса:
1 - корпус; 2 - рабочее колесо; 3 - привод насоса; 4 - линия всасывания;
5 – патрубок нагнетания.

Принцип действия центробежных насосов - основан на создании центробежных полей давления при вращении рабочего колеса в жидкости.

Работа схемы. В корпусе 1 вращается рабочее колесо 2 от привода 3. При этом залитая в корпус жидкость также вращается и возникает центробежное поле давлений: с максимальным давлением на периферии (давление P5) и минимальным давлением по оси потока (давление P4) т.е. создается $P_4 << P_5$. Поэтому подача жидкости осуществляется через патрубок 4, а нагнетание – через патрубок 5.

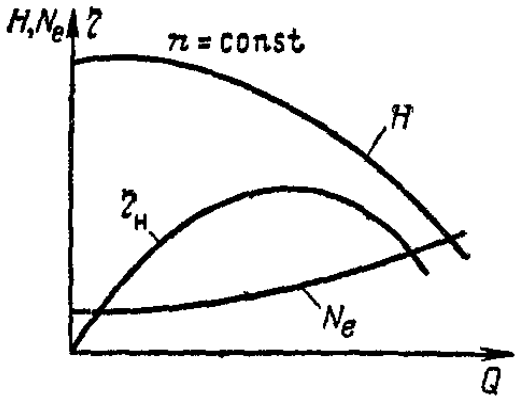


Рисунок 7 - Основные характеристики центробежных насосов

1. Зависимость напора от производительности - $H=f_1(Q)$;
2. Зависимость мощности на валу насоса от производительности - $N_e = f_2(Q)$;
3. Зависимость к.п.д. насоса от производительности : $\eta_н=f(Q)$.

Характеристики насоса получают: в ходе специального эксперимента; на основе основного уравнения Эйлера для центробежных машин.

Параллельное включение насосов используют:

- для увеличения производительности насосной установки;
- когда характеристика сети является достаточно пологой;
- увеличение напора при этом незначительно.

Последовательное включение насосов используют:

- для увеличения напора насосной установки;
- когда характеристика сети является достаточно крутой;
- увеличение производительности при этом незначительно.

Стабилизация подачи методом дросселирования осуществляется на линии нагнетания.

Установка Р.О. перед насосом недопустима, т.к. это ведет к снижению давле-

ния в насосе и способствует возникновению кавитации (колебательного режима).

Применение системы целесообразно при $\mathbf{H_с \approx H_н}$.

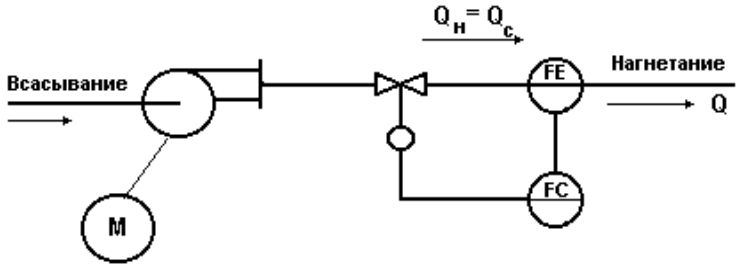


Рисунок 8 - Схема регулирования на основе стабилизации Qн =Qс (метод дросселирования).

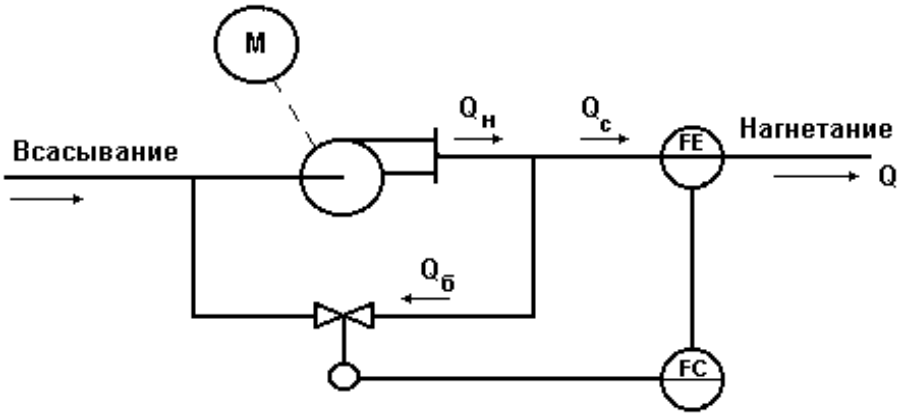


Рисунок 9 - Схема регулирования на основе стабилизации Hн =Hс (метод байпассирования).

При данном способе регулирования:

$Q_б$ - байпасный поток;

$Q_н$ - производительность насоса;

$Q_с=Q_н-Q_б$ - производительность сети;

$H_с=H_н$.

Применение системы целесообразно при $\mathbf{Q_с \approx Q_н}$.

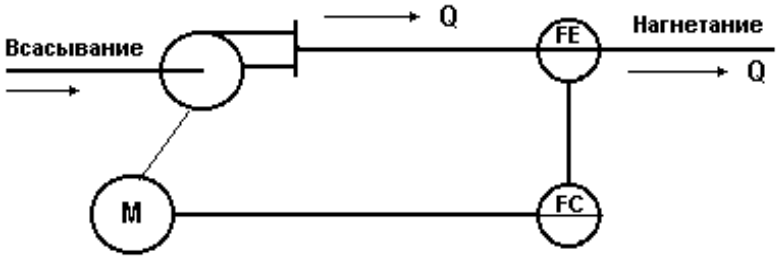


Рисунок 10 - Схема регулирования производительности насоса на основе стабилизации $\eta_н = \eta_с$.

Регулирование подачи осуществляется путем изменения скорости вращения привода насоса.

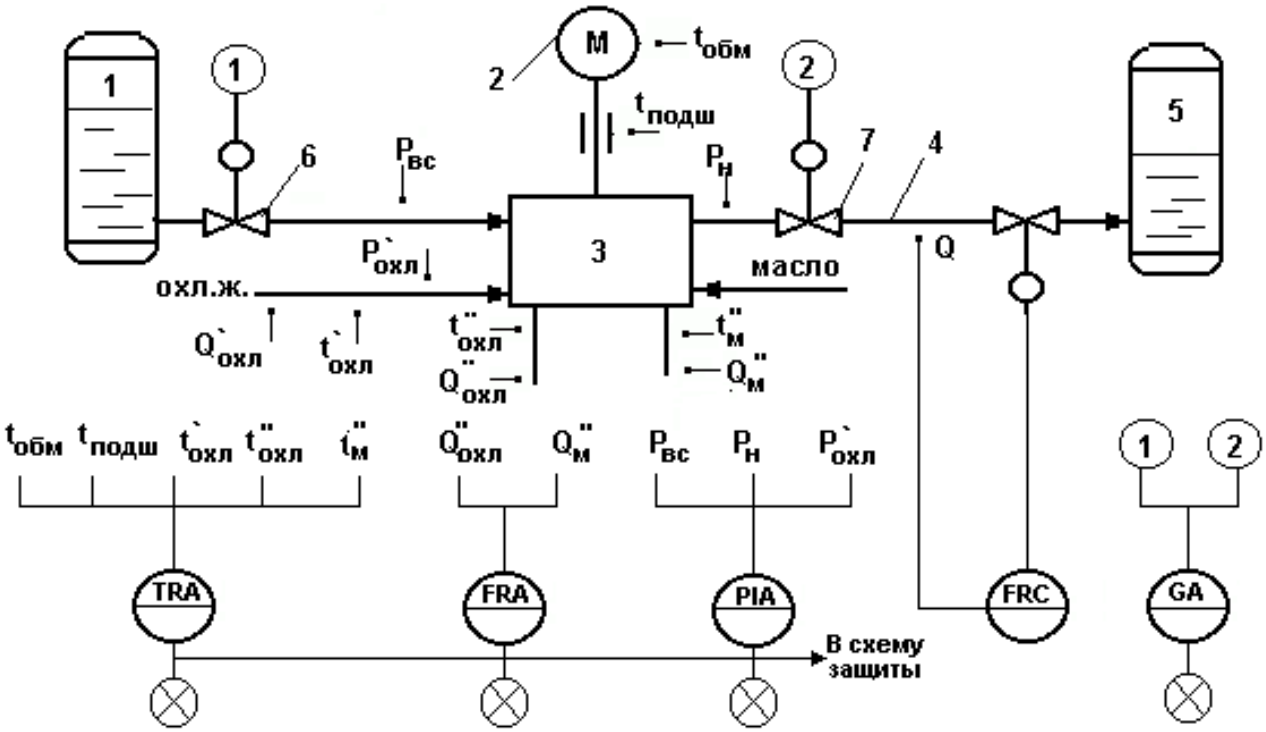


Рисунок 11 - Типовая схема автоматизации процесса перемещения жидкости центробежным насосом

<u>Типовое решение автоматизации процесса перемещения жидкости центробежным насосом</u>

1. ***Регулирование.***

- Подача насоса Q - методом дросселирования.

2. ***Контроль.***

- температуры: $t_{обм}$, $t_{подш}$, $t_{охл}`$, $t_{охл}"$, $t_м"$;
- давления: $P_{вс}$, $P_н$, $P_{охл}$;
- расходы: $Q_{охл}"$, $Q_м"$, Q.

3. ***Сигнализация.***

Сигнализации подлежат все контролируемые параметры:

температуры - $t > t_{пред}$;

давления - $P < P_{пред}$;

расходы - $Q < Q_{мин}$ (наличие потоков масла и охлаждающей жидкости).

4. ***Система защиты.***

По сигналам «В схему защиты» - отключается действующий насос и включа-

ется резервный.

АВТОМАТИЗАЦИЯ КОЖУХОТРУБНЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ

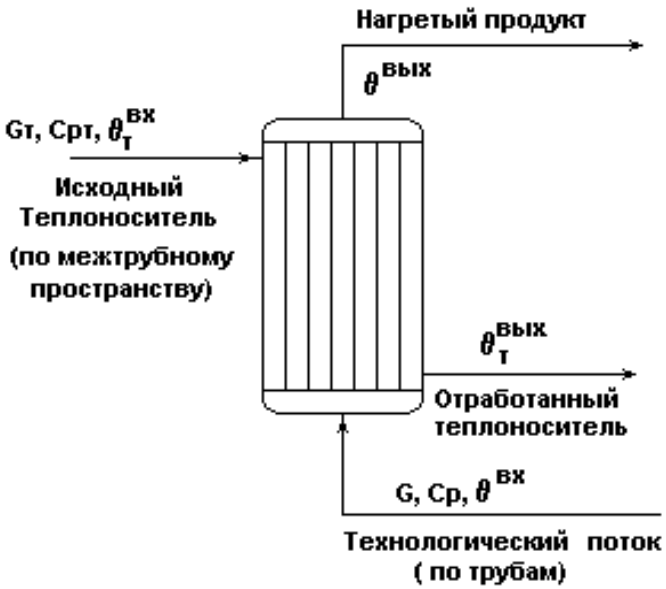


Рисунок 12 - Схема кожухотрубного теплообменника с неизменяющимся агрегатным состоянием веществ

Технологический процесс: нагревание технологического потока G до температуры $\theta^{вых}$ с помощью теплоносителя $G_т$ с неизменяющимся агрегатным состоянием.

Показатель эффективности: $\theta^{вых}$.

Цель управления: поддержание $\theta^{вых} = \theta_{зд}$.

Типовое решение автоматизации кожухотрубных теплообменников включает в себя подсистемы регулирования, контроля, сигнализации и защиты.

1. Регулирование.

- Регулирование температуры $\theta^{вых}$ по подаче теплоносителя $G_т$ - как показателя эффективности процесса нагревания в кожухотрубном теплообменнике.

2. Контроль.

- расходы - $G_т$, G;
- температуры - $\theta_т^{вх}, \theta_т^{вых}, \theta^{вх}, \theta^{вых}$;
- давление - $P_т$, P.

3. Сигнализация.

- существенные отклонения $\theta^{вых}$ от задания;
- резкое падение расхода технологического потока G↓ , при этом формируется сигнал «В схему защиты».

4. Система защиты.

По сигналу «В схему защиты» - отключается магистраль подачи теплоносителя Gт.

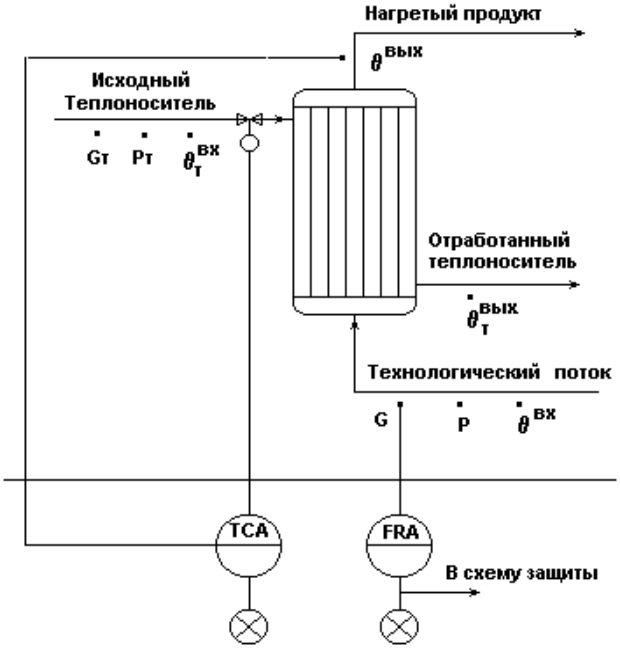


Рисунок 13 - Типовая схема автоматизации кожухотрубного теплообменника

<u>ТИПОВОЕ РЕШЕНИЕ АВТОМАТИЗАЦИИ ИСПАРИТЕЛЕЙ</u>

1. Регулирование.

- Регулирование уровня $h_ж$ по подаче греющего пара $G_{гр}$ - как показателя эффективности процесса нагревания в испарителе.
- Регулирование давления $P_п$ по отбору паровой фазы из испарителя - для обеспечения материального баланса по паровой фазе и стабилизации $r_ж=f(P_п)$.

2. Контроль.

- расходы - $G_{гр}$, $G_п$, $G_ж$;
- температуры - $\theta_{гр}, \theta_к, \theta_ж, \theta_п$;
- давление - $P_{гр}$, $P_ж$ $P_п$;
- уровень - $h_ж$

3. Сигнализация.

- существенные отклонения $h_ж$ и $P_п$ от заданий;
- резкое падение расхода технологического потока $G_ж$, при этом формируется сигнал «В схему защиты».

4.Система защиты.

По сигналу «В схему защиты» - отключаются магистрали подачи греющего пара $G_{гр}$ и отбора пара для технологических нужд.

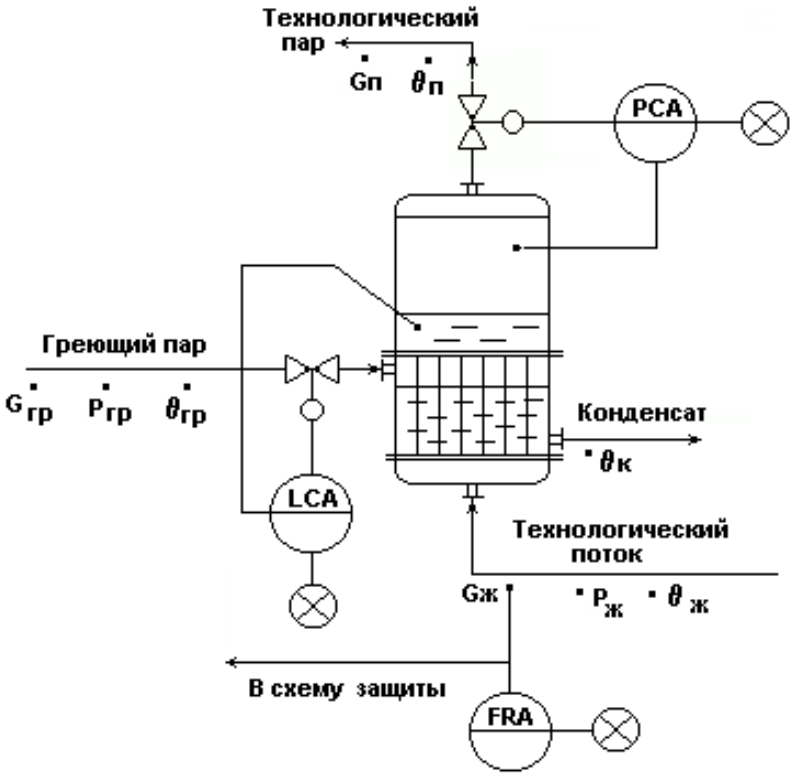


Рисунок 14 - Типовая схема автоматизации испарителей

ТИПОВАЯ СХЕМА АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ВЫПАРИВАНИЯ

Исходный раствор подается по трубам кипятильника 1, где нагревается до температуры кипения с образованием парожидкостной смеси, которая далее поступает в выпарной аппарат (сепаратор) 2.

В сепараторе 2 парожидкостная смесь разделяется на паря растворителя и концентрированный раствор.

Пары растворителя проходят через брызгоулавливатель 3 и выводятся из процесса из верха сепаратора в виде парового потока $G_п$.

Выделенная брызгоулавливателем жидкая фаза из паров растворителя возвращается в кипятильник 1 по циркуляционной трубе 4.

Сконцентрированный раствор в виде потока $G_к$ выводится из низа сепаратора.

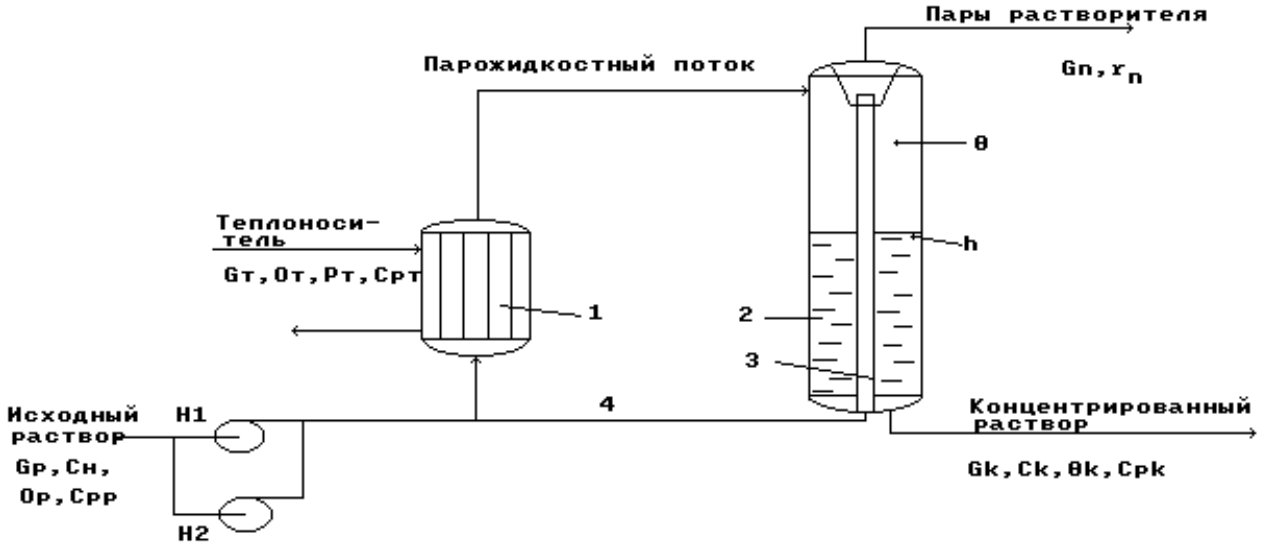


Рисунок 15 - Схема выпарной установки естественной циркуляции
с вынесенной греющей камерой:
1-греющая камера; 2- выпарной аппарат; 3-брызгоулавливатель; 4 -циркуляционная труба

Показатель эффективности процесса - концентрация концентрированного раствора $C_к$.

Цель управления - обеспечение $C_к = C_к^{зд}$ (на максимально возможном для данной установки значении).

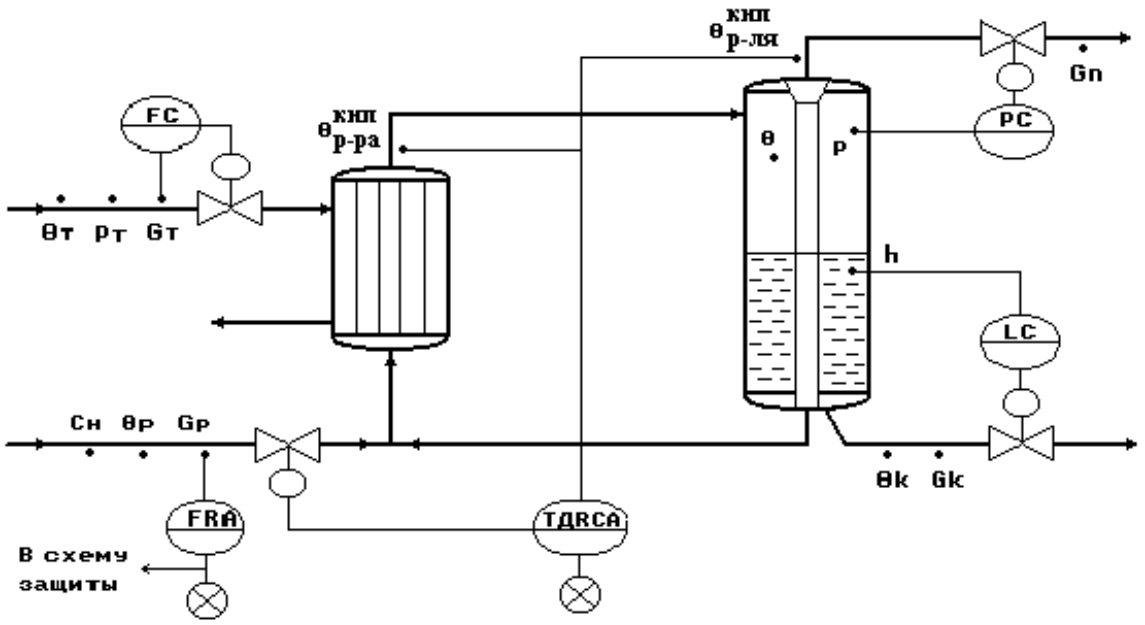


Рисунок 16 - Типовая схема автоматизации процесса выпаривания.

Типовое решение автоматизации процесса выпаривания.

5. Регулирование.

- Регулирование температурной депрессии $\Delta_д$ по подаче исходного раствора $G_р$ - как параметра, косвенно характеризующего показатель эффективности процесса выпаривания $c_к$.
- Регулирование давления в сепараторе $P_п^{апп}$ по отбору паров растворителя $G_п$ - для обеспечения материального баланса по паровой фазе.
- Регулирование уровня в сепараторе $h_к$ по отбору концентрированного раствора $G_к$ - для обеспечения материального баланса по жидкой фазе.
- Стабилизация расхода теплоносителя $G_т$ - для обеспечения теплового баланса установки

6. Контроль.

- расходы - $G_т$, $G_р$, $G_к$, $G_п$;
- температуры - $\theta_т, \theta_р, \theta_к, \theta_{апп}, \Delta\theta$;
- давление - $P_п^{апп}$, $P_т$;
- уровень концентрированного раствора в аппарате - $h_к$;

7. Сигнализация.

- существенные отклонения $\Delta_д = \mathbf{f}(\mathbf{c_к})$ от задания;
- Прекращение подачи исходного раствора $G_р$, при этом формируется сигнал «В схему защиты».

8. Система защиты.

По сигналу «В схему защиты» - открывается магистраль $G_п$, отключается подача теплоносителя и отбор концентрированного раствора.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

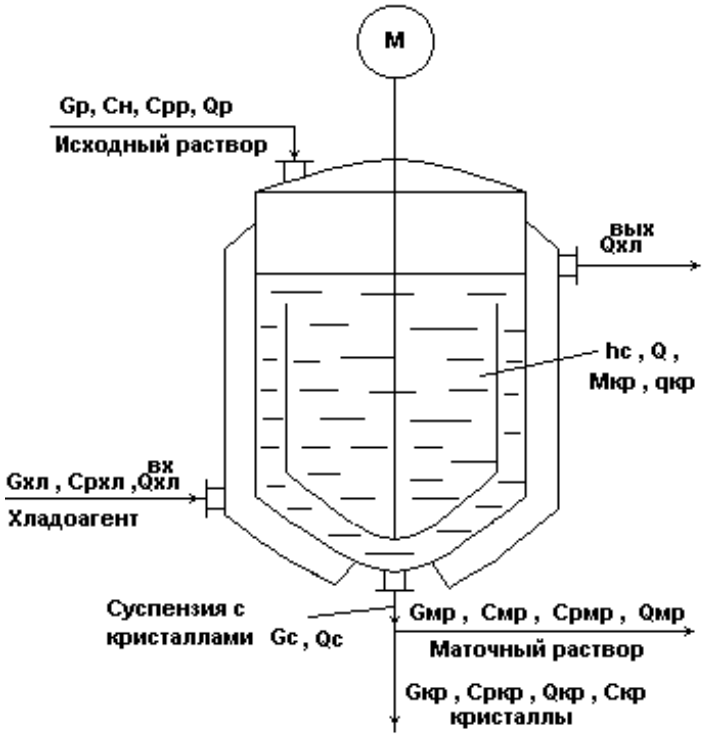


Рисунок 17 - Изогидрический кристаллизатор непрерывного действия с мешалкой

В схеме принято:

$G_c=G_{мр}+G_{кр}$; $\theta_{мр} = \theta_{кр} = \theta_c = \theta$; $C_{кр} = 1$, т.е. кристаллы чистые.

Исходный горячий насыщенный раствор подается сверху в аппарат, где охлаждается с помощью хладоносителя, подаваемого в рубашку и становится пересыщенным.

В результате пересыщения раствора и при интенсивном перемешивании происходит кристаллизация целевого компонента из раствора с образованием кристаллов ($M_{кр} \rightarrow G_{кр}$).

При этом концентрация раствора понижается и оставшаяся жидкая фаза $G_{мр}$ в смеси с $G_{кр}$ в виде потока суспензии G_c выводится из процесса.

Показатель эффективности процесса - диаметр кристаллов, $\mathbf{d_{кр}}$.

Цель управления процессом - обеспечение $\mathbf{d_{кр} = d_{кр}^{зд}}$.

1. Регулирование.

- *Регулирование θ* в аппарате по подаче хладоагента $G_{хл}$ - обеспечивает косвенное регулирование показателя эффективности процесса: $\theta = f(d_{кр})$.
- *Регулирование h* по отбору маточного раствора $G_{мр}$ - для обеспечения материального баланса по жидкой фазе.

- *Стабилизация расхода исходного раствора G_p* - для обеспечения заданной производительности установки.

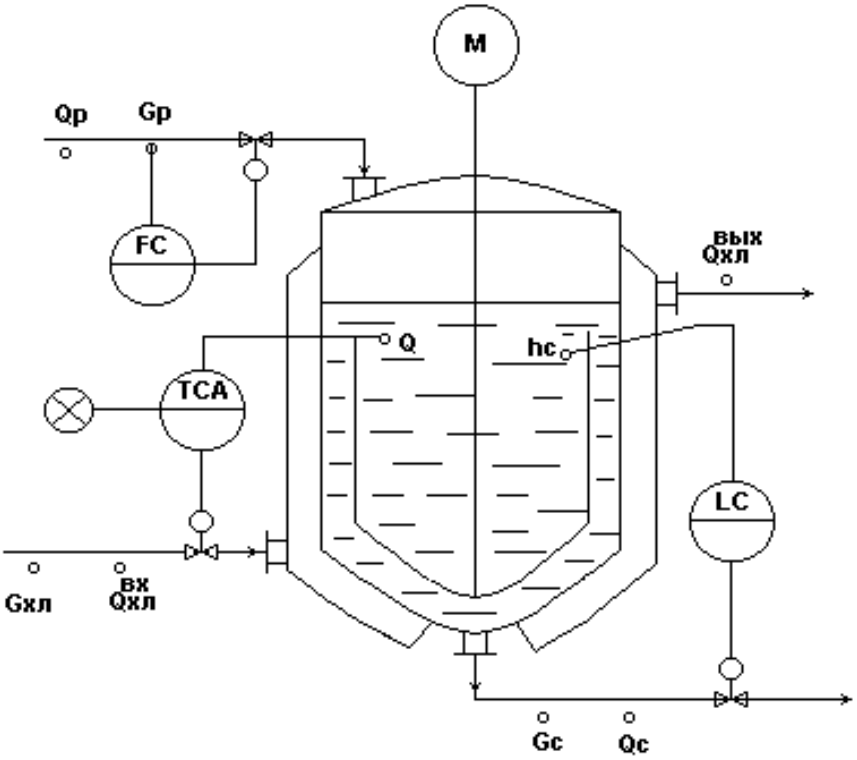


Рисунок 18 - Типовая схема автоматизации процесса кристаллизации

2. Контроль.

- Расходы: $\mathbf{G_р, G_{мр}, G_{хл}}$.
- Температуры: $\theta^{вх}_{хл}, \theta^{вых}_{хл}, \theta^{вых}_{мр}, \theta^{вх}_{р}, \theta$.
- Уровень: h.

3. Сигнализация.

- Значительные отклонения температуры θ от задания.

<u>АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ</u>

Исходная газовая смесь $G_г$ и абсорбент G_a в холодильниках 1 и 2 охлаждаются до заданных температур $\theta_г^0$ и θ_a^0 и противотоком подаются в колонну 3.

В колонне 3 происходит извлечение целевого (распределяемого) компонента из исходной газовой смеси с помощью жидкого абсорбента.

В результате массообменного процесса между газовой и жидкой фазами полу-

чают:

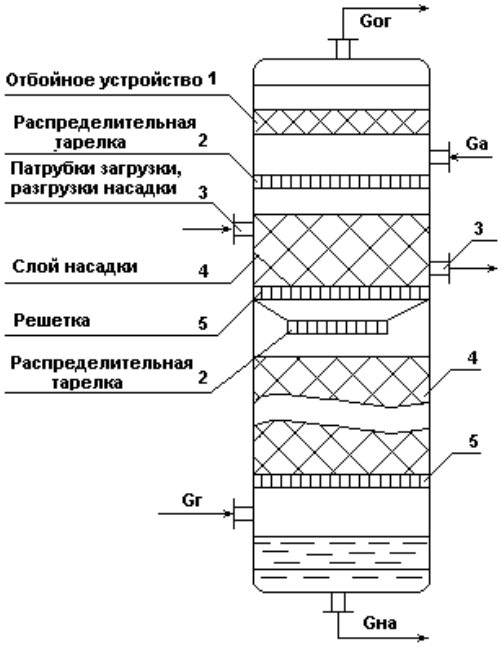


Рисунок 19 – Схема насадочного абсорбера

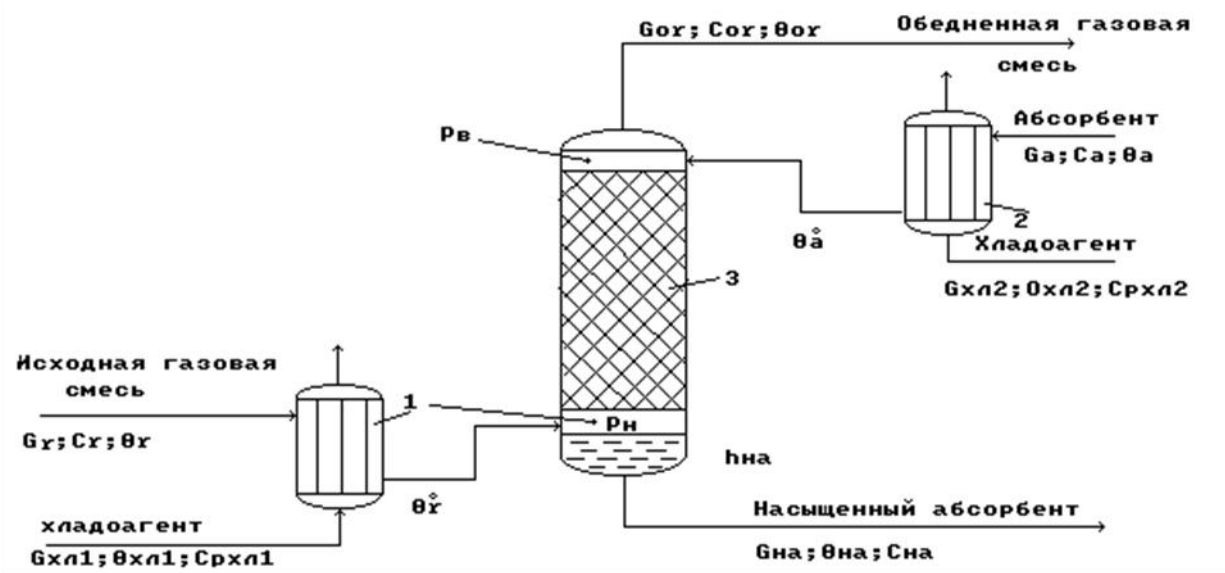


Рисунок 20 - Схема абсорбционной установки.
1, 2 – холодильники; 3 – абсорбционная насадочная колонна.

• внизу колонны - насыщенный абсорбент $G_{на}$ с концентрацией целевого (распределяемого) компонента $c_{на}$;

• вверху колонны - обедненную газовую смесь $G_{ог}$ с концентрацией целевого (распределяемого) компонента $c_{ог}$.

Показатель эффективности процесса - концентрация распределяемого компонента в обедненной газовой смеси $c_{ог}$.

Цель управления - обеспечение $c_{ог} = c_{ог}^{зд}$ на минимально возможном для данной установки значении.

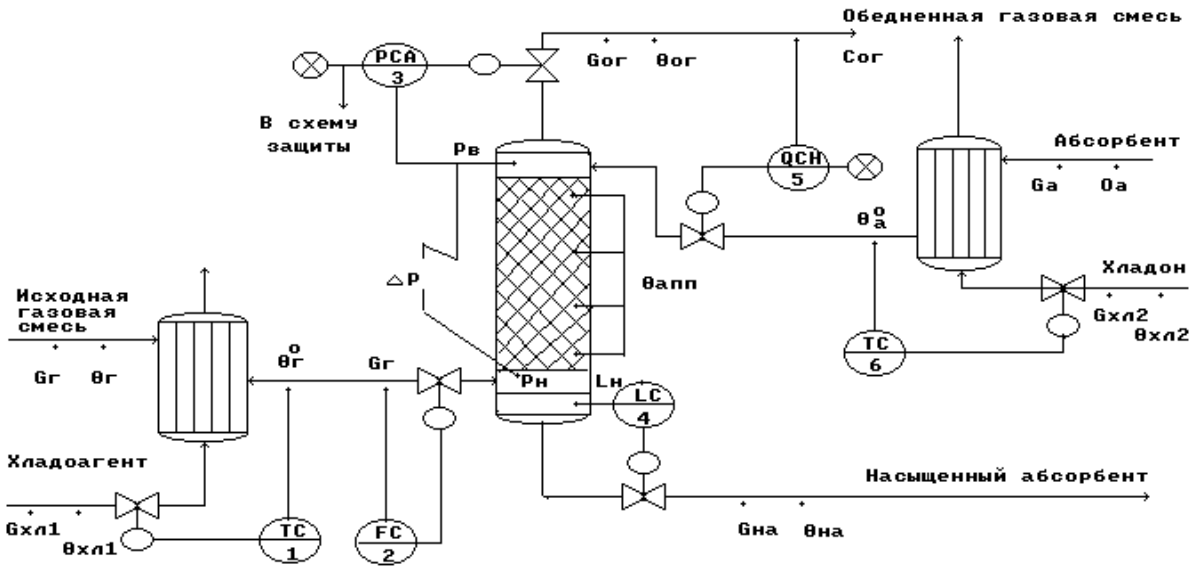


Рисунок 21 - Типовая схема автоматизации процесса абсорбции

1. Регулирование.

- Регулирование $c_{ог}$ по подаче абсорбента $G_а$ - как показателя эффективности процесса абсорбции.
- Регулирование давления верха колонны $P_в = P_{ог}$ по отбору обедненной газовой смеси $G_{ог}$ - для обеспечения материального баланса по газовой фазе.
- Регулирование уровня $h_{на}$ по отбору насыщенного абсорбента $G_{на}$ - для обеспечения материального баланса по жидкой фазе.
- Регулирование температуры исходных материальных потоков газа $\theta_г^0$ и абсорбента $\theta_а^0$ по подаче хладоагентов $G_{хл1}$ и $G_{хл2}$ соответственно - для обеспечения теплового баланса установки.
- Стабилизация расхода исходной газовой смеси $G_г$ - для обеспечения заданной производительности установки.

2. Контроль.

- расходы - $G_г$, $G_а$, $G_{ог}$, $G_{на}$, $G_{хл1}$, $G_{хл2}$;
- температуры - $\theta_г, \theta_{ог}^х, \theta_а, \theta_{на}, \theta_{хл1}, \theta_{хл2}, \theta_г^0, \theta_а^0, \theta_{апп}$;
- давление - $P_в$, $P_н$, ΔP;
- уровень насыщенного абсорбента - $h_{на}$;
- концентрация - $c_{ог}$.

3. Сигнализация.

- существенные отклонения $c_{ог}$ от $c_{ог}^{зд}$;
- значительное повышение $P_в\uparrow > P_{пред}$, при этом формируется сигнал «В схему защиты».

4. ***Система защиты.*** По сигналу «В схему защиты» - открывается магистраль $G_{ог}$, закрываются все остальные магистрали.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СУШКИ

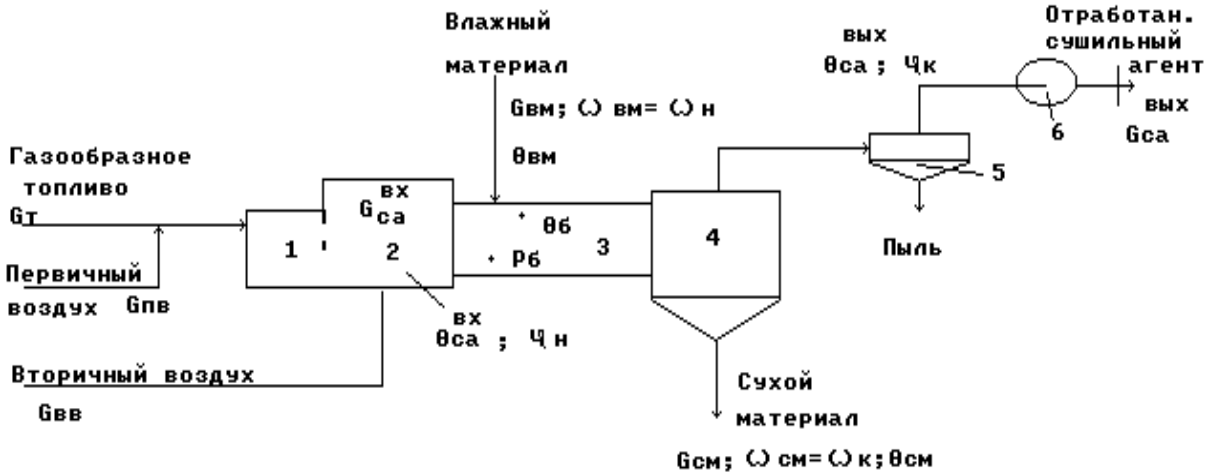


Рисунок 22 - Схема барабанной сушилки прямоточного действия
1 - топка; 2 - смесительная камера; 3 - сушильный барабан;
5 - циклон; 6 - вентилятор

Газообразное топливо $G_т$ подается с первичным воздухом $G_{пв}$ через горелки в топку 1, где сжигается для получения сушильного агента.

Формирование сушильного агента осуществляется в смесительной камере 2, куда подается вторичный воздух $G_{вв}$.

Влажный материал подается с помощью автоматического дозатора 7 в сушильный барабан 3. Барабан наклонно расположен и вращается со скоростью 4-5 об/мин, так что материал перемещается вдоль барабана и высушивается к моменту попадания в бункер 4 до определенной влажности $\omega_{см}$.

Сухой материал $G_{см}$ отгружается из бункера 4 автоматическим дозатором 7.

Отработанный сушильный агент $G_{са}$ в циклоне 5 очищается от пыли и вентилятором 6 выводится из процесса.

Показатель эффективности процесса - влажность сухого материала $\omega_{см}$.

Цель управления процессом - поддержание $\omega_{см} = \omega_{см}^{зд}$.

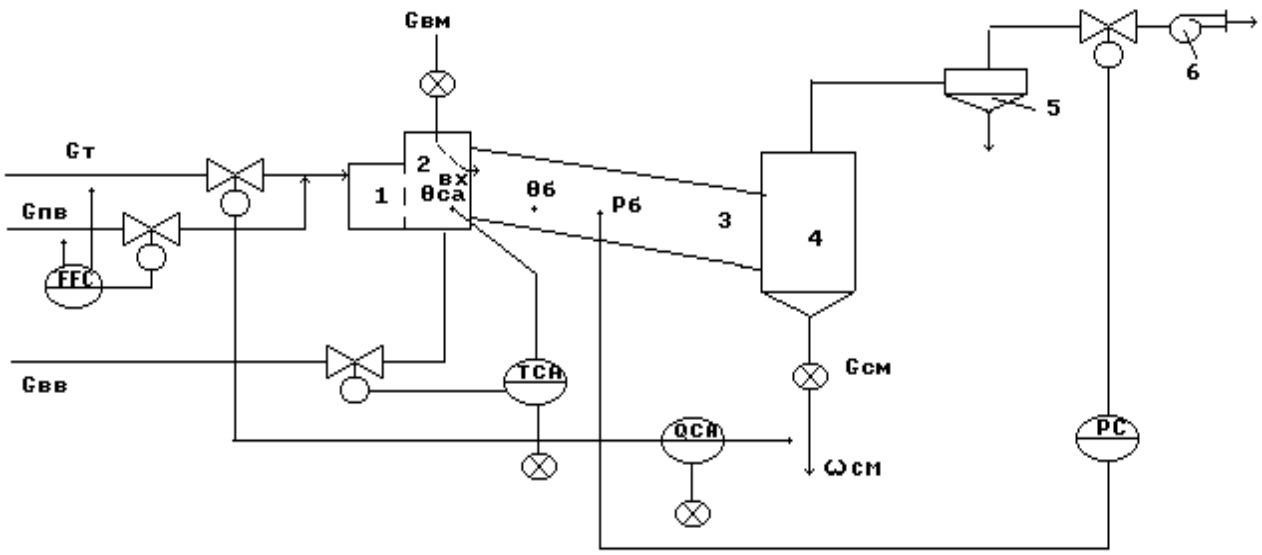


Рисунок 23 - Типовая схема автоматизации процесса сушки

1. Регулирование.

- Регулирование $\omega_{см}$ по подаче топлива $G_т$ - как показателя эффективности процесса сушки.
- Регулирование соотношения расходов топлива $G_т$ и первичного воздуха $G_{пв}$ по подаче первичного воздуха $\mathbf{G_{пв} = \gamma * G_т}$ - для обеспечения эффективности сгорания топлива.
- Регулирование температуры сушильного агента на входе в барабан $\theta_{са}^{вх}$ по подаче вторичного воздуха $G_{вв}$.
- Регулирование разрежения в барабане $P_{са}^{б}$ по отбору отработанного сушильного агента $G_{са}^{вых}$ - для для обеспечения материального баланса по газовой фазе.
- Стабилизация расходов влажного и сухого материала $G_{вм}$ и $G_{см}$ автоматическими дозаторами - для обеспечения материального баланса по твердой фазе.

2. Контроль.

- расходы - $G_т$, $G_{пв}$, $G_{вв}$, $G_{вм}$, $G_{см}$;
- температуры - $\theta_{са}^{вх}, \theta_{са}^{вых}, \theta_б$;
- разрежение - $P_б$;

- влажность - $\omega_{см}$ ($\omega_к$).

3. Сигнализация.

- существенные отклонения $\omega_{см}$ от $\omega_{зд}$;
- значительное повышение $\theta_{ca}^{вх}$;
- Незапланированное отключение привода, при этом формируется сигнал «В схему защиты».

4. ***Система защиты.*** По сигналу «В схему защиты» - прекратить подачу материала и топлива в сушильный агрегат.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ

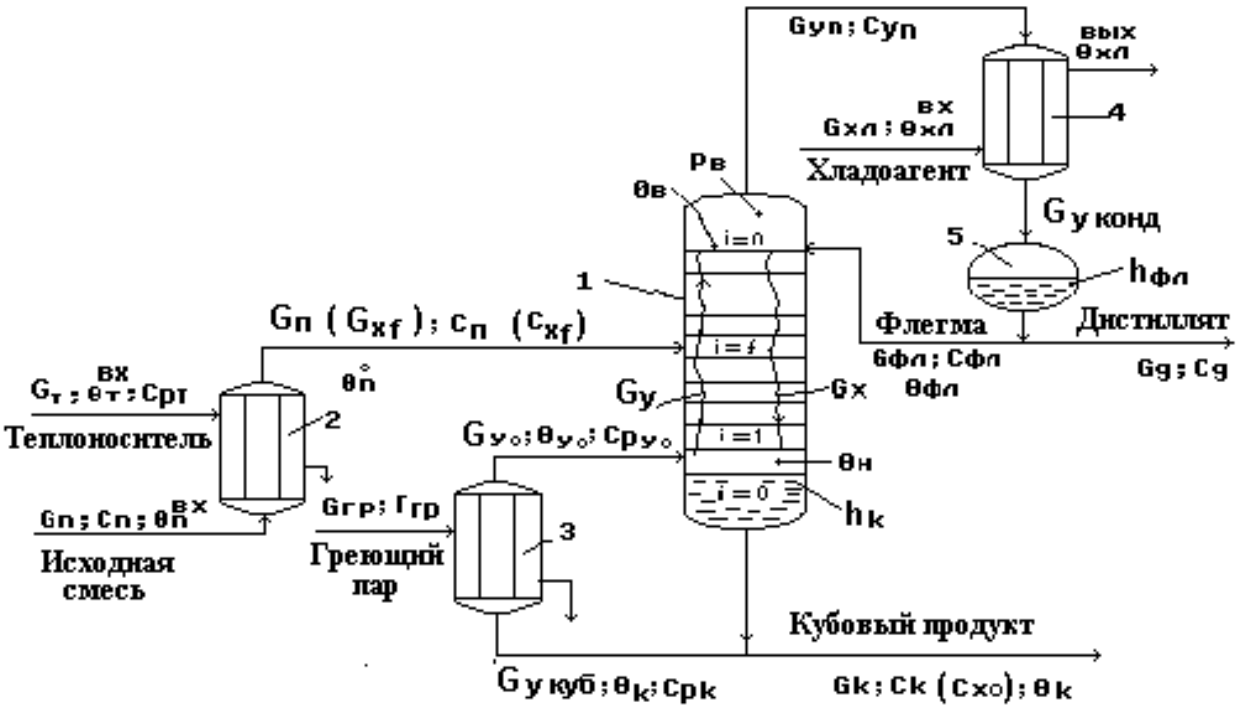


Рисунок 24 – Схема ректификационной установки
1- ректификационная колонна; 2 - подогреватель потока питания;
3- кипятильник; 4 - конденсатор (дефлегматор); 5 - флегмовая емкость.

Объект управления - ректификационная установка для выделения из исходной жидкой смеси целевого компонента в составе дистиллята.

Процесс массопередачи происходит на тарелках укрепляющей (верхней) и исчерпывающей (нижней) частей колонны в результате взаимодействия жидкой и паровой фаз, движущихся в колонне противотоком.

Движущая сила - разность между равновесной и рабочей концентрациями

целевого компонента в жидкой или паровой фазе: $\Delta^x = \mathbf{x} - \mathbf{x}^*$ и $\Delta^y = \mathbf{y}^* - \mathbf{y}^*$ соответственно.

Работа установки.

Исходная смесь $G_п$ (G_{xf}) *нагревается* в подогревателе потока питания 2 до температуры кипения $\theta_п^0$ и подается в колонну 1 на тарелку питания (i=f).

Исходная смесь стекает по тарелкам нижней части колонны в виде жидкостного потока G_x в куб колонны, участвуя в массообменном процессе с паровым потоком G_y.

Из куба колонны выводится кубовый продукт $G_{куб}$. Часть кубового продукта подается в кипятильник 3, где испаряется с образованием парового потока G_{y0} , который подается в низ колонны.

Паровой поток поднимается вверх колонны, контактируя с жидким потоком и обогащаясь целевым компонентом.

Обогащенный целевым компонентом паровой поток G_{yn} выводится из верха колонны и подается в дефлегматор 4, где конденсируется.

Конденсат собирается во флегмовой емкости 5. Из сборника флегмы отбирается два потока:

- поток дистиллята $G_д$ - целевой продукт;
- поток флегмы $G_{фл}$ - жидкая фаза, используемая для орошения верха колонны.

Показатель эффективности процесса $\mathbf{c_д}$ - концентрация дистиллята.

Цель управления процессом - обеспечение $\mathbf{c_д = c_д^{зд}}$.

1. **Регулирование.**

- Регулирование $\mathbf{\theta_в = f(c_д)}$ по подаче флегмы - косвенное регулирование показателя эффективности процесса $\mathbf{c_д}$.
- Регулирование $\mathbf{P_в}$ по подаче хладоагента $\mathbf{G_{хл}}$ - обеспечивает материальный баланс по паровой фазе.
- Регулирование $\mathbf{h_{фл}}$ по отбору флегмы $\mathbf{G_{фл}}$ - обеспечивает материальный баланс по жидкой фазе верха колонны.
- Регулирование $\mathbf{h_к}$ по отбору кубового продукта $\mathbf{G_к}$ - обеспечивает материальный баланс по жидкой фазе низа колонны.

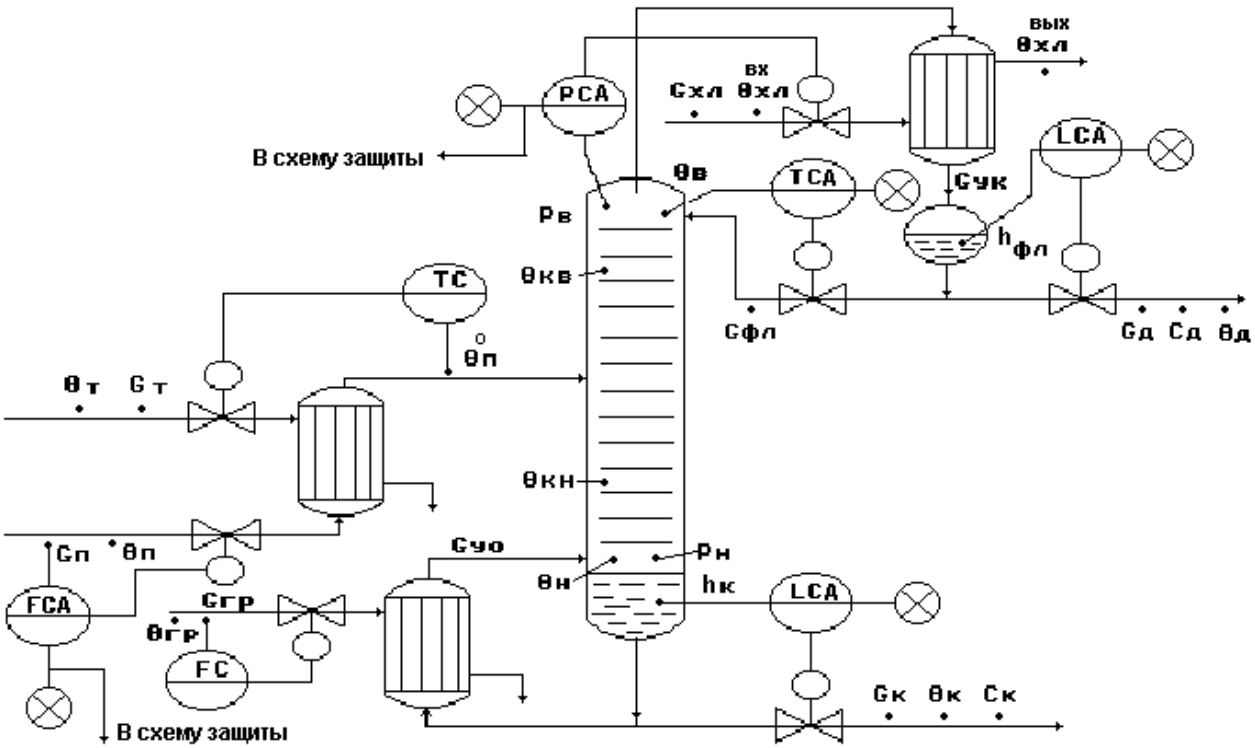


Рисунок 25 - Типовая схема автоматизации процесса ректификации

- Стабилизация расхода питания $\mathbf{G_п}$ - обеспечивает:
- материальный баланс по всему веществу,
- снятие наиболее существенных возмущений,
- заданное положение рабочей области колонны;
- стабилизацию производительности установки.
- Стабилизация расхода греющего пара $\mathbf{G_{гр}}$ - обеспечивает:
- тепловой баланс установки;
- стабилизацию $\mathbf{G_{у0}}$.
- Регулирование $\theta_п^0$ по подаче $G_т$ обеспечивает:
- заданное положение рабочей линии;
- эффективность процесса разделения;
- тепловой баланс

2. Контроль.

- Температуры и расходы всех исходных потоков.
- Температуры - $\boldsymbol{\theta_в, \theta_н, \theta_{кв}, \theta_{кн}, \theta_{п0}}$.
- Давление - $\mathbf{P_в, P_н}$.

- Уровень - $\mathbf{h_{фл}}$, $\mathbf{h_к}$.
- Концентрации - $\mathbf{c_д}$ или $\mathbf{c_к}$.

3. Сигнализация.

- существенные отклонения $\mathbf{h_{фл}}$, $\mathbf{h_к}$, $\mathbf{\theta_в}$ от заданий:
- повышение $\uparrow \mathbf{P} > \mathbf{P_{пред}}$;
- резкое снижение или прекращение подачи потока питания $\downarrow \mathbf{G_п}$.

АВТОМАТИЗАЦИЯ РЕАКТОРНЫХ ПРОЦЕССОВ

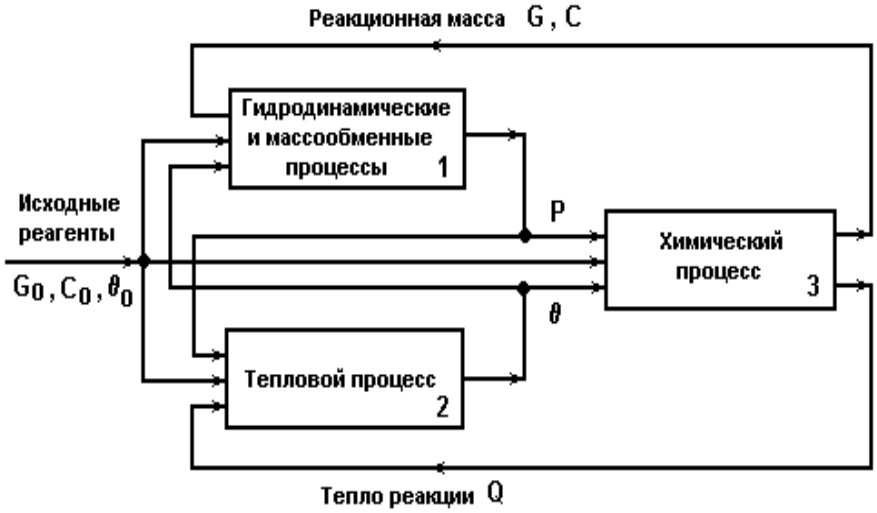


Рисунок 26 - Упрощенная структурная схема химического реактора

- Химический процесс (3) определяется:

- уравнениями кинетики
- взаимодействием гидродинамических, массообменных и тепловых процессов в аппарате,
- от которых зависят концентрации реагентов, температура θ и давление P реакторного процесса.

- Химические превращения (3) приводят к изменению тепловых (2) и гидродинамических процессов (1) в реакторе.
- Определение характера процессов, протекающих в реакторе, на основе анализа соотношения между скоростью химической реакции r и скоростью материального обмена $r_{обм}$.

1. При $r_{обм} >> r$:

- процесс идет в кинетической области;
- скорость процесса определяет химическое взаимодействие;
- массообмен не влияет на скорость химической реакции.

2. При $r_{обм} << r$:

- процесс идет в диффузионной области;
- процесс характеризуется массообменом;
- определяющей стадией является транспорт реагирующих веществ.

3. При $r_{обм} \approx r$:

- процесс идет в переходной области;
- скорость процесса является сложной функцией реакционно-кинетических и диффузионных зависимостей.

<u>Показатели эффективности реакторного процесса</u>

1. Степень превращения.

- *Степень превращения* U_n, представленная через мольные доли:

$$\mathbf{U_n = \frac{n_0 - n}{n_0}}$$

где n_0 - число молей компонента в исходном потоке;

n - число молей компонента в реакционной смеси.

Степень превращения U_m, представленная через массовые доли:

$$\mathbf{U_m = \frac{m_0 - m}{m_0}}$$

где m_0 - масса компонента в исходном потоке;

m - масса компонента в реакционной смеси.

- *Факторы, влияющие на степень превращения:*

- θ и P - температура и давление, влияют на смещение химического равновесия в реакции;
- t_p - продолжительность химической реакции;
- C_0 - концентрации исходных веществ;
- подбор катализатора;
- величина потока рециркуляции.

2. Выход продукта.

- *Определение выхода продукта X*:

$$\mathbf{X} = \frac{\mathbf{m_ф}}{\mathbf{m_т}} \qquad (2),$$

где

$m_ф$ - масса фактически полученного продукта;

$m_т$ - масса теоретически возможного количества продукта из данного исходного вещества.

Факторы, влияющие на выход продукта X: θ - температура; P - давление; C_i - состав реакционной смеси; $t_{пр}$ - время пребывания реакционной смеси в аппарате.

Выход продукта характеризует:

- *степень совершенства* технологического процесса: чем ближе X → 1, тем ближе расходные коэффициенты к стехиометрическим;

- *экономические показатели* технологического процесса: чем ближе X → 1, тем лучше экономические показатели реакторного процесса.

Избирательность химического процесса.

- Избирательность химического процесса - *Из* - характеризует долю исходных веществ, превращенных в целевой продукт, по отношению к общему количеству химически превращенных исходных веществ:

$$\mathbf{Из} = \frac{\mathbf{n_{0\to цп}}}{\mathbf{n_{0\to пр}}}$$

где, $n_{0\to цп}$ - количество молей исходного продукта, превращенных в целевой продукт;

$n_{0\to пр}$ - количество молей химически превращенных исходных веществ.

Избирательность влияет на экономические показатели процесса.

3. Скорость химического процесса.

- Скорость химического процесса - это количество вещества, которое реагирует или образуется в единицу времени в единице объема (или на единице поверхности):

$$\mathbf{r} = \pm\frac{\mathbf{dc}}{\mathbf{dt}} = \mathbf{K} * \Delta\mathbf{C}.$$

Где, $\Delta C = \prod C_i^{\alpha i}$ - *движущая сила процесса*, определяемая для химических реакций как произведение концентраций компонентов в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам;

К - *константа скорости реакции,* определяемая на основании уравнения Аррениуса.

Скорость процесса характеризует производительность химического реактора.

Основные факторы, влияющие на скорость реакции: C_0 - состав исходных реагентов; θ - температура; P - давление.

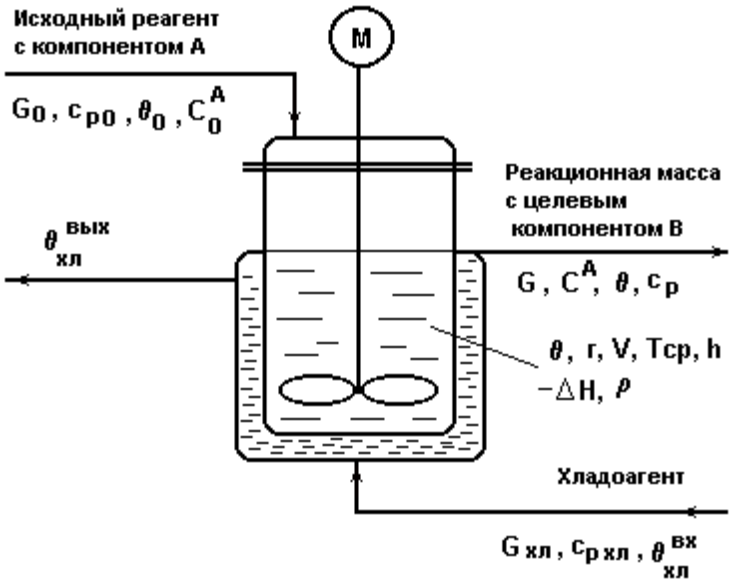


Рисунок 27 - Схема реактора непрерывного действия с мешалкой с экзотермической реакцией 1-го порядка А → В.

- ***Показатель эффективности реакторного процесса*** в общем случае - концентрация целевого продукта в реакционной смеси $\mathbf{C^B}$.
- ***Цель управления*** в общем случае:

- обеспечение в реакционной смеси $\mathbf{C^B = C^B_{макс}}$.

- ***Цель управления для данного процесса***:

- обеспечение в реакционной смеси $\mathbf{C^A = C^A_{мин}}$.

- *Обозначения на рис.4.1*:

- G_0 , G , $G_{хл}$ - массовые расходы исходного реагента, реакционной смеси и хладоагента, кг/с;

- c_{p0} , c_p , $c_{pхл}$ - удельные теплоемкости соответствующих потоков,

дж/(кг*град);

- ρ - плотность реакционной смеси, кг/м^3 ;
- θ_0 ,θ , $\theta_{хл}$ - температуры исходного реагента, реакционной смеси и хладоагента;
- C_0^A, C^A - концентрации компонента А в исходном реагенте и реакционной смеси, кг/кг;
- V - объем реакционной смеси, м^3 ;
- h - уровень реакционной смеси, м;
- $T_{ср}$ - среднее время пребывания реакционной массы в реакторе;

$$\mathbf{T_{ср}} = \frac{\mathbf{V(м^3)}}{\mathbf{Q(м^3/с)}} = \mathbf{(с)}$$

- -ΔH - тепловой эффект экзотермической реакции, дж/кг;
- r - скорость химической реакции, кг/(м^3*с).

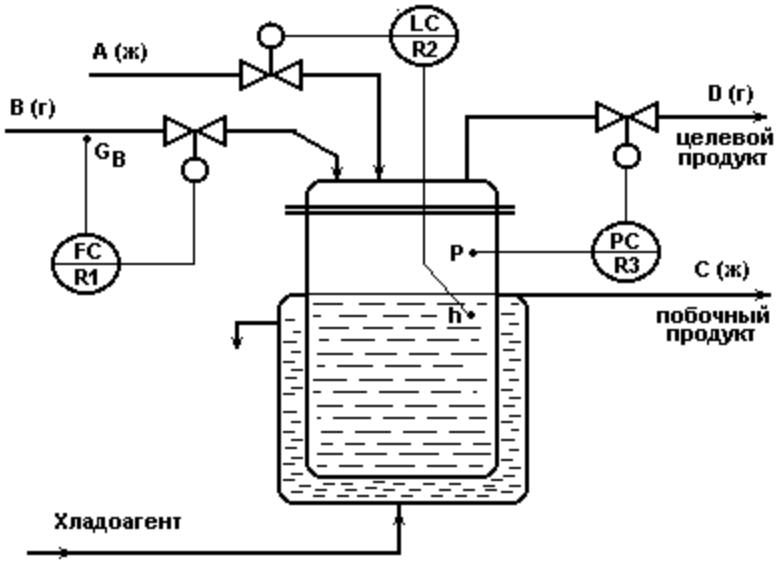


Рисунок 28 - Схема для реакции типа А(ж) + В (г)□ D (г-ц.пр)+С (ж).

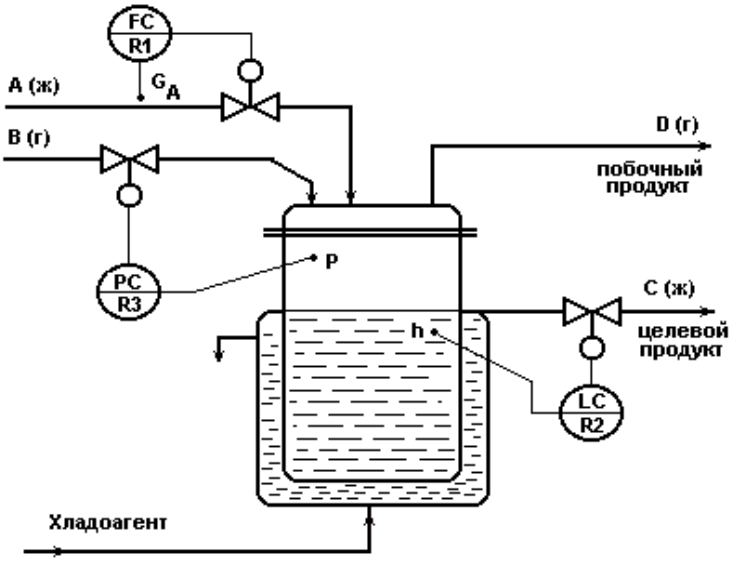


Рисунок 29 - Схема для реакции типа А(ж) + В (г)→ D (г)+С (ж-ц.пр).

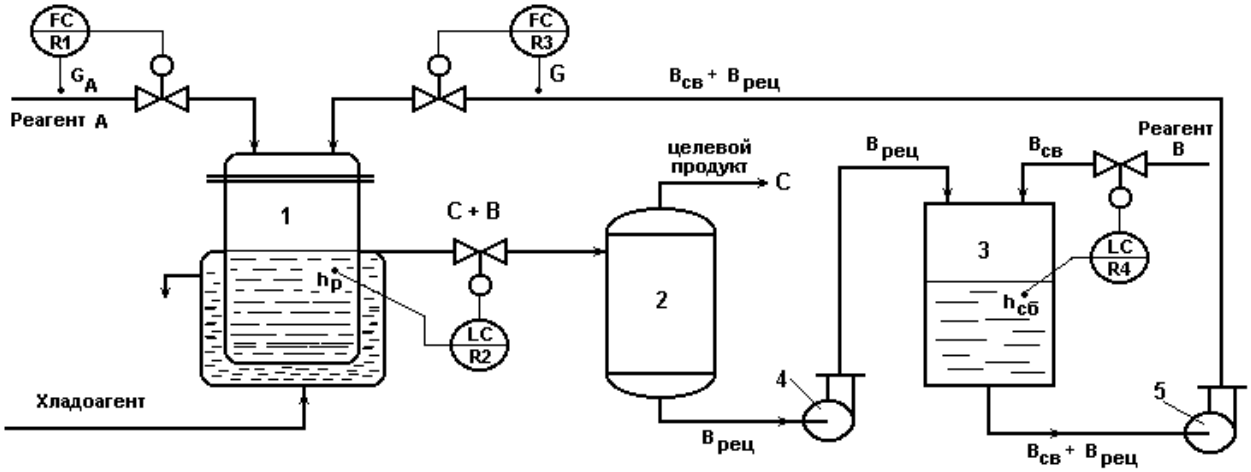


Рисунок 30 – Схема автоматизации для реакции типа
А(ж) + В{Всв(ж) + Врец(ж)} → С(ж- ц.пр)+В(ж).
1- реактор; 2 - сепаратор; 3 - сборник; 4, 5 - насосы;
А, В - исходные реагенты; С - целевой продукт;
$В_{рц}$ - возвратный (рецикловый) поток реагента В; $В_{св}$ - свежий поток реагента В.

3.12 ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ № 5

Контрольная работа № 5 состоит из 3 технологических расчетных задач, при решении которых необходимо выполнить не только технологические расчеты, но привести теоретические сведения о химико-технологических процессах.

Варианты контрольных заданий выбираются в соответствие с последней цифрой шифра студента.

При решении данных задач требуется:

1) На основании краткого описания процесса составить и описать схемы производства: функциональную, операторную, и технологическую.

2) Привести типовую схему автоматизации основного аппарата.

3) Вычислить недостающие для материального баланса данные.

4) Рассчитать и составить сводную таблицу материального и теплового балансов.

5) Рассчитать технологические характеристики процесса, в том числе производительность, пропускную способность, конверсии реагентов, селективность образования целевого продукта, выход продукта в расчете на поданное и превращенное сырье, теоретические и практические расходные коэффициенты.

Задача № 97 (Получение этилбензола алкилированием бензола этиленом)

Реакция протекает в колонне-алкилаторе, снабжённой рубашкой для охлаждения и сепаратором для отделения жидкого катализаторного комплекса на основе безводного хлористого алюминия. Этан-этиленовую фракцию и осушенный бензол подают в низ колонны. При 80-90 ^{0}С протекает реакция:

$C_2H_4 + C_6H_6 \leftrightarrow C_6H_5 - C_2H_5$

Абгазы, выходящие из реактора, охлаждают в обратном конденсаторе для возвращения испарившегося бензола, промывают водой и сбрасывают в атмосферу. Реакционную массу отстаивают от катализаторного комплекса. Углеводородный слой, отбираемый из сепаратора, охлаждают, очищают от растворённого катализатора и HCl и подают на ректификацию.

Варианты задания:

Исходные данные	Вариант			
	1	**2**	**3**	**4**
Производительность по этилбензолу, т/сут	40	20	35	25
Потери этилбензола, % мас.	1,5	2	1,6	1,8
Состав этиленсодержащего газа, % об.:				
Этилен	95	80	90	85
Этан	5	20	10	15
Состав бензола, % мас.:				
Бензол	99	98	98	97
Толуол	1	2	2	3
Мольное соотношение «этилен: бензол»	1:1	1:2	1:1,2	1:1,4
Условия реакции:				
Температура ^{0}C	90	95	95	92
Давление, атм	1	1	1	1
Температурная зависимость K_p	Ig $K_p=5460/T-6,56$			
Степень достижения равновесия	0,9	0,92	0,95	0,9

Варианты задания:

Исходные данные	Вариант			
	5	**6**	**7**	**8**
Пропускная способность по бензолу, т/сут	40	30	28	25
Потери этилбензола, % мас.	2	3	2	2,5
Состав этиленсодержащего газа, % об.:				
Этилен	95	90	80	70
Этан	5	10	20	30
Состав бензола, % мас.:				
Бензол	99	98	97	98
Толуол	1	2	3	2
Мольное соотношение «этилен: бензол»	1:2	1:3	1:2,5	1:1
Условия реакции:				
Температура ^{0}C	95	90	90	96
Давление, атм	1	1	1	1
Температурная зависимость K_p	Ig $K_p=5460/T-6,56$			
Степень достижения равновесия	0,9	0,8	0,8	0,8

Задача № 98 (Производство этанола методом прямой гидратации этилена)

Свежий этилен и рециркуляционный газ, сжатые до 8-10 Мпа, смешивают с водой. Смесь подогревают до 200 ^{0}C за счет горячих реакционных газов. Далее пары перегревают до 290 ^{0}C в трубчатой печи и подают в гидратор, где в присутствии гетерогенного катализатора протекает реакция:

$C_2H_4 + H_2O \leftrightarrow C_2H_5OH$.

Реакционные газы нейтрализуются раствором щелочи и в телообменниках отдают свое тепло исходной смеси. В результате охлаждения образуется конденсат, ко-

торый отделяют в сепараторе. Неконденсирующиеся газы дополнительно охлаждают и компрессором направляют на реакцию. Водный раствор из сепаратора дросселируют до 0,5 - 0,6 МПа для отделения растворенных газов и направляют на ректификацию.

Варианты задания:

Исходные данные	**Вариант**			
	9	**0**	**1**	**2**
Производительность по этанолу, т/сут	50	60	70	80
Потери этанола, % мас.	1	2	1,5	2
Состав этилена, % об.				
Этилен	95	96	97	98
Этан	5	4	3	2
Мольное соотношение –водяной пар: C_2H_4	0,7:1	0,8:1	0,82:1	0,78:1
Условия реакции:				
Температура ^{0}C	280	285	290	300
Давление, атм	80	85	85	80
Температурная зависимость K_p	Ig K_p=2100/T-6,195			
Степень достижения равновесия	1	0,98	0,9	0,95

Варианты задания:

Исходные данные	**Вариант**			
	3	**4**	**5**	**6**
Пропускная способность по этилену, тыс. м^3/сут.	50	60	80	70
Потери этанола, % мас.	1	1,2	1,5	1
Состав этилена, % об.				
Этилен	95	94	97	98
Этан	5	6	3	2
Мольное соотношение –водяной пар: C_2H_4	0,7:1	0,8:1	0,9:1	0,8:1
Условия реакции:				
Температура ^{0}C	290	300	320	285
Давление, атм	80	90	89	85
Температурная зависимость K_p	Ig K_p=2100/T-6,195			
Степень достижения равновесия	0,9	0,95	1	0,98

Задача № 99 (Производство формальдегида методом дегидрирования метанола)

Эндотермическую реакцию дегидрирования проводят в трубчатом реакторе, в межтрубном пространстве которого циркулирует горячий газ от сжигания топлива. Метанол предварительно испаряют, пары перегревают до 450 ^{0}C и подают в реактор:

$CH_3OH = CH_2O + H_2$

По выходе из реактора контактные газы охлаждают в холодильнике-конденсаторе. Жидкая фаза поступает на ректификацию, а водородсодержащие газы

утилизируются.

Варианты задания:

Исходные данные	**Вариант**			
	7	**8**	**9**	**0**
Производительность по формальдегиду. т/сут	30	25	20	28
Потери формальдегида,% мас.	1	2	1	2
Состав метанола, %: мас.:				
Метанол	97	96	95	98
Диметиловый эфир	3	4	5	2
Условия реакции:				
Температура ^{0}C	450	500	520	490
Давление, атм	1	1	1	1
Температурная зависимость K_p	Ig K_p=4500/T-6,47			
Степень достижения равновесия	0,8	0,9	0,88	0,9

Варианты задания:

Исходные данные	**Вариант**			
	1	**2**	**3**	**4**
Пропускная способность по метанолу, т/сут	40	50	45	38
Потери метанола, % мас	1	1,5	2	1
Состав метанола, %: мас.:				
Метанол	97	98	96	99
Диметиловый эфир	3	2	4	1
Условия реакции:				
Температура ^{0}C	470	500	520	4901
Давление, атм	1	1	1	1
Температурная зависимость K_p	Ig K_p=4500/T-6,47			
Степень достижения равновесия	0,9	0,95	0,87	0,8

Задача № 100 (Производство пентаэритрита)

Водный раствор формальдегида смешивают с ацетальдегидом (АЦА), разбавляют водой и подают в реактор. Сюда же подают $Ca(OH)_2$ (известковое молоко) и при 15^{0}C проводят экзотермическую реакцию конденсации:

$$CH_3CHO + 4HCOH + 0,5\ Ca(OH)_2 \rightarrow C(CH_2OH)_4 + 0,5\ Ca(HCOO)_2$$

Часть образовавшегося пентаэритрита превращается в побочный дипентаэритрит:

$$C(CH_2OH)_4 \rightarrow (CH_2OH)_3C - CH_2 - O - CH_2 - C\ (CH_2OH)_3 + H_2O$$

Для более полного превращения реагентов температуру в конце процесса повышают до 55^{0}C. Отфильтровывают формиат натрия, затем раствор упаривают и охлаждают, после чего отфильтровывают выпавшие кристаллы пентаэритрита.

Варианты задания:

Исходные данные	Вариант				
	5	**6**	**7**	**8**	**9**
Производительность, тыс. т/год	100				
Мольное соотношение «ацетальдегид : CH_2O»	1:5				
Массовое соотношение «(АЦА+CH_2O) : вода»	1:2				
Концентрация CH_2O (остальное –H_2O), % мас.	29	30	29	28	30
Ацетальдегид (остальное -вода), % мас.	96	96	94	96	98
Конверсия ацетальдегида, %	99	98	99	100	100
Концентрация известкового молока, % мас.	8	6,8	7	7,2	6,8
Выход на превращенный ацетальдегид, %					
пентаэритрита	90				
дипентаэритрита	10				

Варианты задания:

Исходные данные	Вариант
	0
Загрузка ацетальдегида, т/сут	8
Мольное соотношение «ацетальдегид : CH_2O»	4,1:1
Концентрация CH_2O (остальное—H_2O), %мас.	30
Ацетальдегид (остальное -вода), % мас.	96
Конверсия ацетальдегида, %	98
Концентрация известкового молока, % мас.	7
Массовое соотношение «(АЦА+CH_2O): вода»	1:2
Избирательная конверсия ацетальдегида в пентаэритрит	90

4. ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫМ ЗАЧЕТА И ЭКЗАМЕНАМ

2 курс, 4 семестр

Тема 1 Физико-химические основы химических процессов

1. Стехиометрия химических превращений и материальные расчеты.
2. Стехиометрические уравнения.
3. Степень превращения, выход продукта, селективность.
4. Стехиометрия в технологических расчетах.
5. Характеристики материального баланса реакций.
6. Особенности технологии органических веществ.
7. Термодинамика химических превращений.

8. Тепловой эффект реакции. Тепловой эффект реакции в технологических расчетах.

9. Возможность химического превращения. Химическое равновесие. Равновесный состав реагирующей смеси.

10. Кинетика химических превращений.

11. Схема превращения. Скорость превращения и скорость реакции. Скорость тепловыделения.

12. Расчет технических (термодинамических и кинетических) показателей основных процессов.

13. Расчет равновесия по термодинамическим данным.

Тема 2 Химические реакции и вещества, участвующие в них

14. Классификация реакций.

15. Гомо – и гетерогенные реакции.

16. Классификация реакций по типу разрыва химической связи.

17. Классификация реакций по природе реагента.

18. Нуклеофильные реакции.

19. Реакции нуклеофильного замещения.

20. Нуклеофильное присоединение.

21. Электрофильные реакции.

22. Реакции электрофильного присоединения.

23. Механизмы реакций электрофильного замещения.

24. Катализаторы, используемые при электрофильных реакциях и механизмы их действия.

25. Радикальные реакции.

26. Классификация радикальных реакций, стадии протекания радикальных реакций.

27. Типы радикальных реакций.

Тема 3 Особенности протекания каталитических реакций

28. Гомогенный катализ. Применение и классификация гомогенных каталитических реакций.

29. Характеристика гомогенных каталитических реакций.

30. Промышленное использование гомогенных каталитических процессов.

31. Гетерогенный катализ.

32. Применение и классификация катализаторов.

33. Добавки к катализаторам. Цель их введения.

34. Способы получения катализаторов.

Тема 4 Организация химического производства

35. Химическое производство как система.

36. Моделирование химико-технологической системой.

37. Организация химико-технологического процесса. Выбор схемы процесса

38. Выбор оптимального метода производства.

39. Обоснование принятых исходных данных (температура, состав исходного сырья, давление, объемная скорость и т.д.) для оптимального ведения химико - технологического процесса.

Тема 5 Химия и теоретические основы методов производства органических веществ

40. Хлорирование углеводородов. Химия и теоретические основы процесса.

41. Гидратация углеводородов. Теоретические основы процесса. Химизм и катализ реакции.

42. Алкилирование углеводородов. Химия и теоретические основы процесса.

43. Нитрование углеводородов. Химия и теоретические основы процесса нитрования.

44. Гидрирование и дегидрирование углеводородов.

45. Классификация реакций гидрирования и дегидрирования. Механизм реакций гидрирования и дегидрирования.

Тема 6 Основные синтезы органических веществ

46. Синтез метанола. Химия и теоретические основы. Катализатор и механизм реакций.

47. Технология основного синтеза метанола. Отклонения от нормального технологического режима, причины и методы их устранения.

48. Каталитическое окислительное дегидрирование метанола в формалин. Химизм и теоретические основы процесса.

49. Технология синтеза формалина. Отклонения от нормального технологи-

ческого режима, причины и методы их устранения.

Курс 3, семестр 5

Тема 6 Основные синтезы органических веществ (продолжение)

1. Поликонденсация и стабилизация карбамидоформальдегидного концентрата. Химия и теоретические основы процессов. Технология поликонденсации и стабилизации карбамидоформальдегидного концентрата. Отклонения от нормального технологического режима, причины и методы их устранения.

2. Синтеза пентаэритрита. Механизм реакций конденсации альдегидов в щелочной среде. Химия и теоретические основы процесса. Технология синтеза пентаэритрита. Отклонения от нормального технологического режима, причины и методы их устранения.

3. Синтез формальдегида с аммиаком под вакуумом. Химия и теоретические основы процесса. Технология синтеза уротропина. Отклонения от нормального технологического режима, причины и методы их устранения.

4. Гидролитическая каталитическая полимеризация капролактама. Химизм и теоретические основы процесса гидролитической каталитической полимеризации капролактама в присутствии активаторов. Технология гидролитической каталитической полимеризации полиамида. Отклонения от нормального технологического режима, причины и методы их устранения.

Тема 1.7 Органические синтезы и окружающая среда

5. Окружающая среда и источники ее загрязнения.

6. Общая схема образования и переработки отходов

7. Проблемы окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов. Отражение заботы государства об охране окружающей среды в Конституции РФ.

8. Экологические проблемы химического производства.

Тема 1.8 Химико-технологические методы защиты окружающей среды

9. Утилизация и обезвреживание жидких отходов. Химизм и теоретические основы промышленной очистки сточных вод.

10. Технология очистки промышленных сточных вод. Отклонения от нормального технологического режима, причины и методы их устранения.

11. Утилизация и обезвреживание газообразных отходов.

12. Каталитическая очистка от органических веществ.

13. Принципиальная схема каталитической очистки газов.

14. Абсорбционно-каталитическая очистка. Схема абсорбционно - каталитической очистки газа.

15. Утилизация и обезвреживание твердых отходов. Утилизация пластмасс и эластомеров: термическое разложение путем пиролиза, деполимеризация, вторичная переработка.

16. Экологические аспекты при проектировании и разработке новых, расширении и реконструкции действующих производств.

Тема 1.9 Общие принципы разработки химико - технологических систем

17. Сырьевые ресурсы химического производства. Источники сырья. Виды сырья. Источники природных материалов.

18. Классификация природных материалов по происхождению, по запасам, по химическому составу, по агрегатному состоянию.

19. Минеральное сырье: рудный вид сырья, нерудный вид сырья, горючие ископаемые.

20. Воздух и вода. Растительное и животное сырье. Невозобновимое сырье. Полупродукты.

21. Вторичное сырье, источники и пути использования его. Обогащение твердого сырья: грохочение, флотация, экстракция.

22. Энергетические ресурсы химического производства. Энергоемкость химического производства. Источники получения энергии.

23. Первичные и вторичные источники энергии. Тепловая энергия и ее применение в ХТП. Электрическая энергия и ее применение в ХТП. Механическая энергия и ее применение в ХТП. Световая энергия и ее применение в ХТП.

3 курс, 6 семестр

Тема 1.9 Общие принципы разработки химико - технологических систем

1. Вода в химическом производстве. Водные ресурсы Земли. Первичные источники водоснабжения химических предприятий.

2. Характеристика и разновидности вод, используемых в химическом производстве. Качество воды и требования к ней.

3. Промышленная водоподготовка: химизм и теоретические основы процесса водоподготовки. Стадии и технологическая схема. Отклонения от нормального технологического режима, причины и методы их устранения.

4. Вода в химическом производстве. Водооборотные циклы химических производств: замкнутая, полузамкнутая, комбинированная.

Тема 1.10 Общая характеристика химико-технологических систем

5. Понятие и связь химико-технологического процесса (ХТП) и химико-технологической системы (ХТС). Химико-технологические системы органического синтеза. Элемент ХТС. Понятие и связь ХТП и ХТС.

6. Структура ХТС (связь между операторами, ее виды).

7. Типовые технологические операторы химико-технологической системы (ХТС). Основные технологические операторы химического превращения, смешения, разделения, межфазного массообмена.

8. Вспомогательные операторы нагрева и охлаждения, сжатия и расширения, изменения агрегатного состояния веществ. Различия между основными и вспомогательными технологическими операторами.

9. Использование технологических операторов в реальных ХТС.

10. Типовые соединения технологических операторов: последовательные, параллельные, последовательно – обводные (байпасные), рециркуляционные.

Тема 1.11 Свойства и основные методы расчета химико - технологической системы

11. Свойства химико-технологической системы (ХТС). Задачи, решаемые при проектировании ХТС (синтез, анализ структуры, расчет и оптимизация), их последовательность.

12. Основные методы расчета ХТС: интегральные и декомпозиционные методы расчета ХТС.

13. Представление ХТС в виде графов, матриц и таблиц.

Тема 1.12 Синтез и оптимизация химико-технологической системы

14. Синтез химико-технологической системы (ХТС). Задачи и методы синтеза ХТС.

15. Оптимизация химико-технологической системы. Концепция полного использования сырьевых ресурсов.

16. Комбинированные и сбалансированные ХТС, комплексное использование сырья.

17. Концепция полного использования энергетических ресурсов. Вторичные энергетические ресурсы. Энерготехнологическая система.

18. Концепция минимизации отходов.

19. Концепция эффективного использования оборудования. Совмещенные и перестраиваемые процессы. Однородные ХТС.

Тема 1.13 Основные технико-экономические показатели технологического процесса

20. Показатели эффективности технологического процесса.

21. Расходный коэффициент по сырью. Расчёт расходных коэффициентов по сырью, вспомогательным материалам.

22. Качество продукции.

23. Критерии эффективности технологического процесса (конверсия (степень превращения реагента), селективность (избирательность, избирательная конверсия), выход целевого продукта, производительность, интенсивность).

24. Конверсия, выход целевого продукта и селективность. Расчет конверсии.

25. Селективность (избирательность, избирательная конверсия). Расчет селективности.

26. Выход целевого продукта. Расчет выхода целевого продукта.

27. Производительность. Интенсивность. Расчет производительности и интенсивности. Пропускная способность (производительность по сырью). Мощность. Расчет пропускной способности и мощности.

28. Системный метод в химической технологии. Основные принципы системного подхода.

Тема 1.14 Средства управления и регулирования ХТП

29. Классификация химико-технологических процессов и производств как ТОУ. Методика анализа ХТП как ТОУ.

30. Типовое решение управления и регулирования процесса перемешивания.

31. Типовое решение управления и регулирования процесса перемещения.

Трубопровод как объект управления.

32. Типовое решение управления и регулирования центробежных насосов.

33. Типовое решение управления и регулирования кожухотрубного теплообменника.

4 курс, 7 семестр

Тема 1.14 Средства управления и регулирования ХТП

1. Типовое решение управления и регулирования процессов выпаривания

2. Типовое решение управления и регулирования процесса кристаллизации.

3. Типовое решение управления и регулирования процесса абсорбции.

4. Типовое решение управления и регулирования процесса сушки.

5. Типовое решение управления и регулирования процесса ректификации.

6. Типовое решение управления и регулирования реактора непрерывного действия.

5. ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМЫХ УЧЕБНЫХ ИЗДАНИЙ, ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСОВ, ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основные источники:

1. Бесков, В.С. Общая химическая технология [Текст]: учебник для вузов.- М.:Академкнига,2006 - 452с.

2. Кондауров, Б.П. Общая химическая технология [Текст]:учеб. пособие для вузов.- М.:Академия, 2005 - 464с.

3. Москвичев, Ю.А. Теоретические основы химической технологии [Текст]: учеб .пособие для СПО. - М.: Академия, 2005 - 272с.

4. Соколов, Р.С. Химическая технология.В2 т. [Текст]:учеб .пособие для вузов.- М.: Владос, 2003 - 368с.

Дополнительные источники:

1 Артёменко, А.И. Органическая химия [Текст]: учебник для СПО.-М.: Высш.шк.,2004. - 605с.

2 Байрамов, В.М. Основы химической кинетики и катализа [Текст]: учеб.пособие для вузов. - М.: Академия, 2003 – 325с.

3 Тимофеев, В.С. Принципы технологии органического и нефтехимического

синтеза [Текст] : учеб .пособие для вузов.-М.:Высш.шк.,2003 - 536с.

4. Электронные презентации по темам МДК 02.01., С.В. Ваганова. - ГБПОУ «Уральский химико-технологический колледж»:

4.1 Средства управления и регулирования ХТП.

4.2 Физико-химические основы химических процессов.

4.3. Химические реакции и вещества, участвующие в них.

4.4 Особенности протекания каталитических реакций.

4.5 Особенности протекания каталитических реакций.

4.6 Химия и теоретические основы методов производства органических веществ.

4.7 Общие принципы разработки химико - технологических систем.

4.8 Общая характеристика химико-технологических систем.

4.9 Свойства и основные методы расчета химико-технологической системы.

4.10 Синтез и оптимизация химико-технологической системы.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Термодинамические характеристики некоторых веществ

Вещество	$\Delta H°_{298,обр}$ кДж/моль	$S°_{298}$ Дж/моль К	$\Delta G°_{298,обр}$ кДж/моль
ZnO (к)	- 349	43.5	- 318.23
ZnS (к)	- 201	57.7	- 198.21
SO_2 (г)	- 296.9	248.1	- 300.2
NH_4Cl (к)	- 315.39	94.56	- 203.2
NH_3 (г)	- 46.19	192.5	- 16.64
HCl (г)	- 92.3	186.7	- 94.83
O_2 (г)	0	205.04	0
H_2O (ж)	- 285.84	69.96	- 237.3
CH_3COOH (р)	- 484.09	159.83	- 396.7
CH_3COO^- (р)	- 485.64	87.58	- 369.36
H^+ (р)	0	0	0
OH^- (р)	- 230.02	- 10.71	- 157.35

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

СБОРНИКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ В УСЛОВИЯХ ПАО «МЕТАФРАКС» (часть 1, 2)