

Лекция 7.2.

Законы сохранения в ХТП

1. Классификация реакций
2. Реакционная способность
3. Условие задачи
4. Химическая реакция
5. Материальный баланс
6. Тепловой баланс

1. Классификация химических реакций

- **Химико-технологический процесс (ХТП)** – это производственный процесс, при осуществлении которого изменяют химический состав перерабатываемого продукта с целью получения вещества с другими свойствами.
- Любой **ХТП** разделяется на ряд стадий:
 1. *Подвод реагирующих компонентов в зону реакции;*
 2. **Химическое взаимодействие компонентов;**
 3. **Разделение продуктов реакции и выделение целевого продукта из смеси.**

1. Классификация химических реакций

- **Цель химической технологии –**
 1. провести процесс как можно **выгоднее**,
 2. наиболее **полно превратить** исходное сырье в продукты реакции,
 3. **получить** максимальное количество продукта из взятого сырья,
 4. **повысить** выработку в реакторе в единицу времени.
- Химические превращения вещества в **ХТП** осуществляются в специальном аппарате – **химическом реакторе (реактор с мешалкой и теплообменником, насадочная колонна, колонна синтеза, контактный аппарат, автоклавы).**

1. Классификация химических реакций

- Для анализа хода процесса используются **ТЭП:**

1. Степень превращения – это отношение количества вещества вступившего в реакцию к его исходному количеству: $A \rightarrow B$; $X_A = (G_A^H - G_A^K) / G_A^H$;

2. Выход продукта – отношение количества полученного продукта к максимально возможному: $A \rightarrow B$; $B_A = G_{\text{ВЫХ}} / G_{\text{ВЫХ.МАКСИМ}} = G_{\text{ВЫХ}} / G_A^H$;

3. Селективность – это отношение количества целевого продукта к общему количеству полученных продуктов: $A \rightarrow B$; $A \rightarrow D$; $S_B = G_B / (G_B + G_D) = G_B / (G_A^H - G_A^K)$;

1. Классификация химических реакций

- В зависимости от **фазового состава** реагентов и продуктов : **гетерогенные и гомогенные**;
- В зависимости от **механизма** осуществления реакции: **простые и сложные**(**параллельные, последовательные, многостадийно-параллельные**);
- По **молекулярности** реакции: **моно-, би- и тримолекулярные** реакции;
- По **порядку** реакции: **первого, второго, третьего, дробного и т.д.**;
- В зависимости от наличия катализатора: **каталитические, некаталитические, автокаталитические**;
- По **тепловому эффекту**: **экзотермические, эндотермические.**

3. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ



4. ТЕПЛОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ



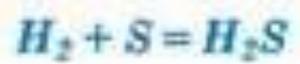
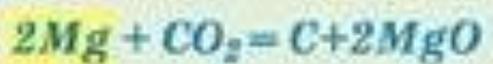
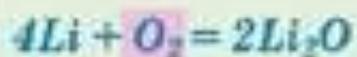
ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ



5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

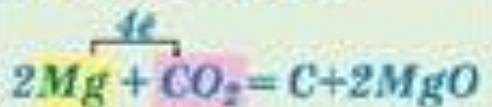
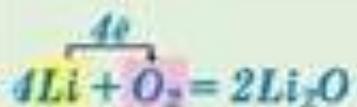
КИСЛОРОД

Присоединение кислорода — окисление
 Потеря кислорода — восстановление



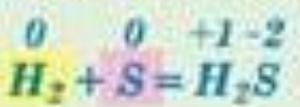
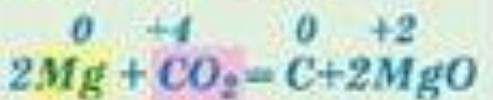
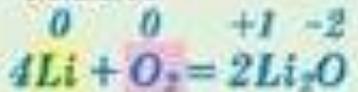
ЭЛЕКТРОНЫ

Потеря электронов — окисление
 Присоединение электронов — восстановление

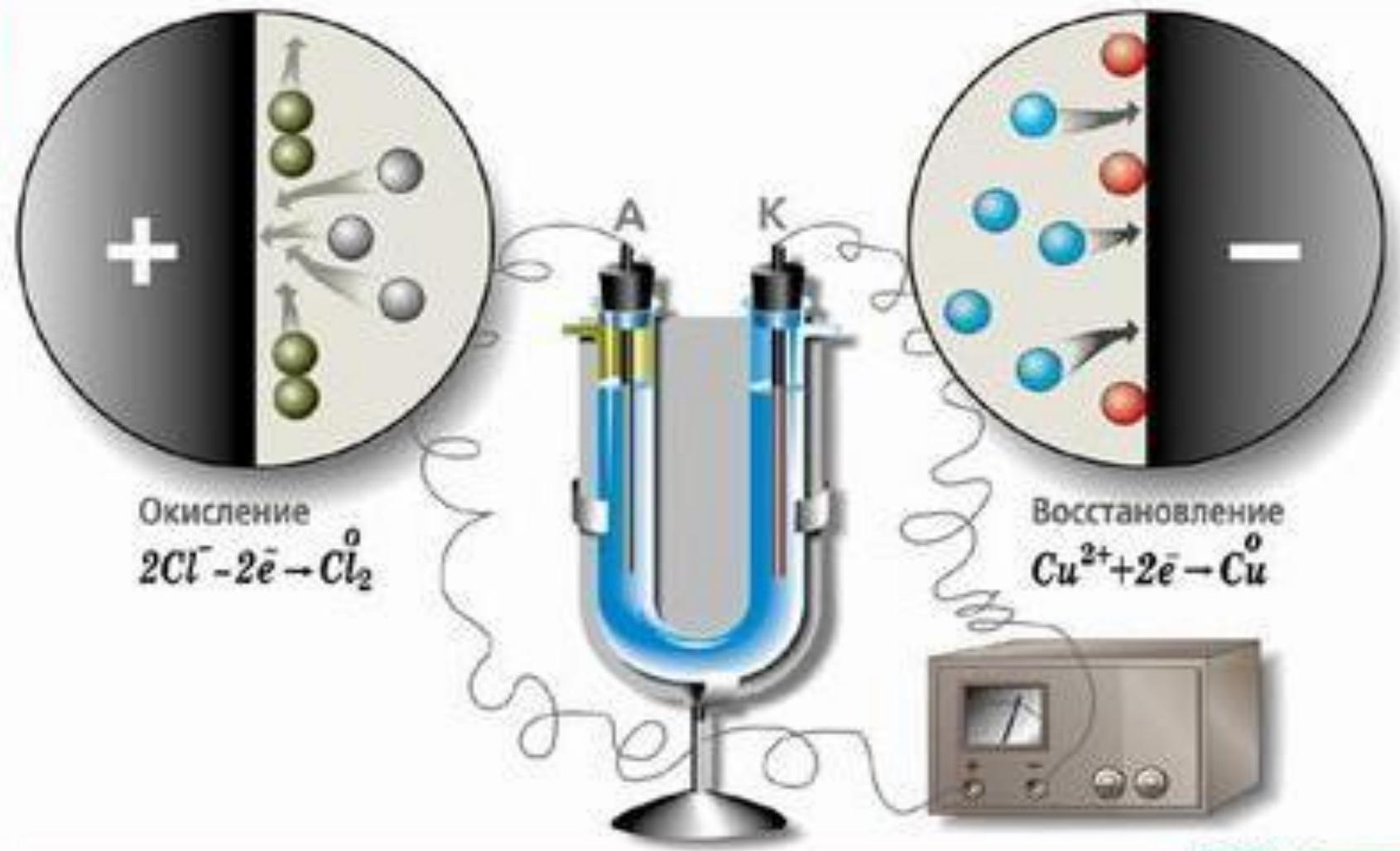


СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Повышение степени окисления — окисление
 Понижение степени окисления — восстановление



6. ЭЛЕКТРОЛИЗ

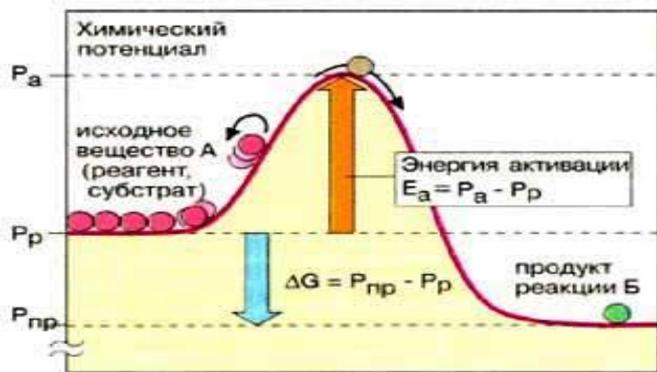


Окисление
 $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2^0$

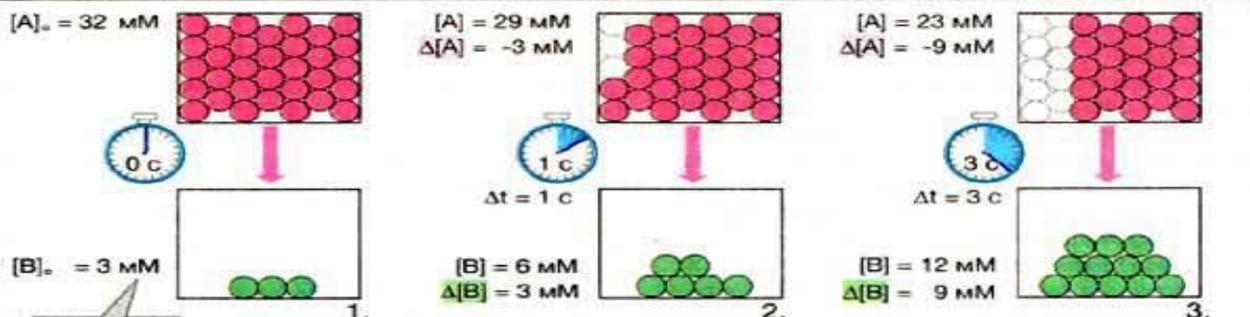
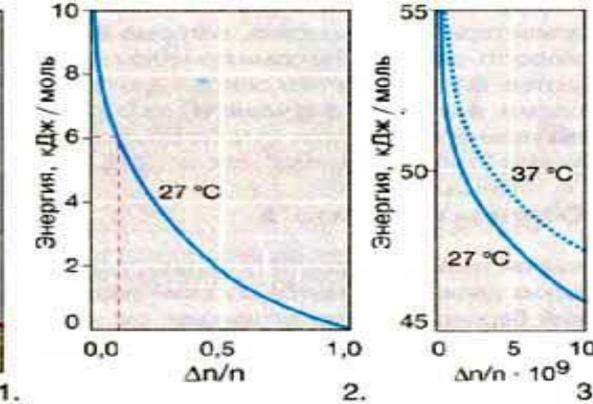
Восстановление
 $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$

1. Классификация химических реакций

- Поскольку скорость реакции взаимодействия двух веществ пропорциональна произведению концентраций этих двух субстратов, такого типа реакции называются **реакциями второго порядка**.
- Если бы для реакции требовалось одновременное участие трёх субстратов, то скорость её должна была бы зависеть от произведения концентраций всех трёх веществ, и мы бы имели **реакцию третьего порядка**. Этого однако практически не бывает, поскольку в подобных ситуациях сначала обычно реагируют две молекулы, а уж потом в дело вступает третья.

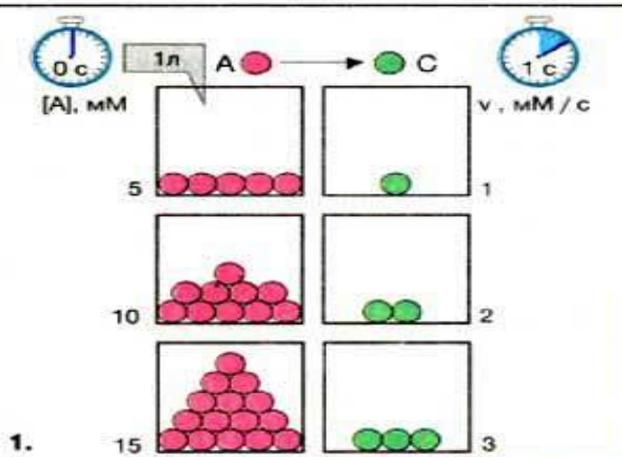


А. Энергия активации

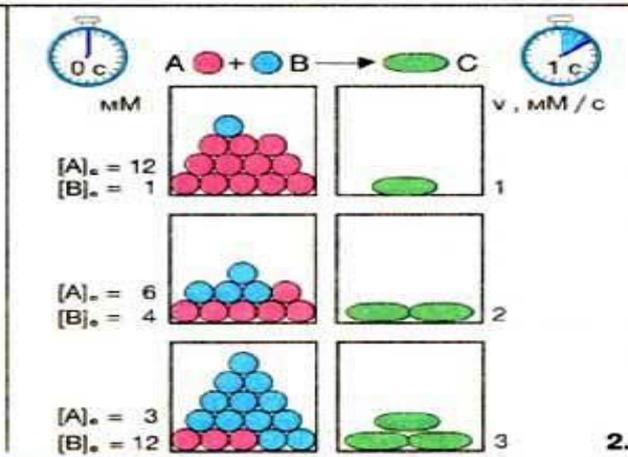


$$v = -\Delta[A] / \Delta t = \Delta[B] / \Delta t \quad (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})$$

Б. Скорость реакции



$$v = k \cdot [A]$$



$$v = k' \cdot [A] \cdot [B]$$

Реакция 1-го порядка $k = 1/5 \text{ с}^{-1}$

Реакция 2-го порядка $k' = 1/12 \text{ л} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

В. Порядок реакции

*

2. Реакционная способность

- Одной из основных задач химии является **установление зависимости между строением молекул, энергетическими характеристиками химических связей и реакционной способностью веществ**, а также изучение **влияния различных факторов на скорость и механизм химического превращения**.
- Скорость и механизм химических превращений изучает особый раздел химии – **химическая кинетика**.
- **Скоростью химической реакции называется число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени и в единице объема**.

2. Реакционная способность

- **Реакционная способность**, характеристика химической активности веществ, учитывающая как **разнообразие реакций**, возможных для данного вещества, так и **их скорость**. Например, благородные металлы (Au, Pt) и инертные газы (He, Ar, Kr, Xe) **химически инертны**, т. е. у них **низкая реакционная способность**; щелочные металлы (Li, Na, K, Cs) и галогены (F, Cl, Br, I) **химически активны**, т. е. обладают **высокой реакционной способностью**.

2. Реакционная способность

- Количественно **Реакционную** **способность** выражают **константами скоростей реакций** или **константами равновесия** в случае обратимых процессов. Современные представления о реакционной способности основаны на **электронной теории валентности** и на рассмотрении **распределения** (и смещения под действием реагента) **электронной плотности** в молекуле.

2. Реакционная способность

- Электронные смещения **качественно** описываются в терминах индуктивных и мезомерных эффектов, **количественно** — с применением квантовомеханических расчётов. Главный фактор, определяющий относительную **Р. с.** в ряду родственных соединений, — **строение молекулы**: *характер заместителей, их электронное и пространственное влияние на реакционный центр, геометрия молекул. Р. с. зависит и от условий реакции (природы среды, присутствия катализаторов или ингибиторов, давления, температуры, облучения и т.п.)*. Все эти факторы оказывают на скорость реакций различное, а иногда противоположное влияние в зависимости от механизма данной реакции.

2. Реакционная способность

- **Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени равной значению стехиометрических коэффициентов при данном веществе в уравнении химической реакции. (Кинетический закон действующих масс).**

2. Реакционная способность

- **Закон действующих масс** устанавливает связь между массами реагирующих веществ в химических реакциях. **Закон действующих масс** сформулирован в **1864—1867 гг. К. Гильдбергом и П. Вааге**. Согласно этому закону скорость, с которой вещества реагируют друг с другом, зависит от их концентрации. Закон действующих масс используют при различных расчетах химических процессов. Он позволяет решить вопрос, в каком **направлении возможно самопроизвольное течение** рассматриваемой реакции при заданном соотношении концентраций реагирующих веществ, какой **выход** нужного продукта может быть получен.

2. Реакционная способность

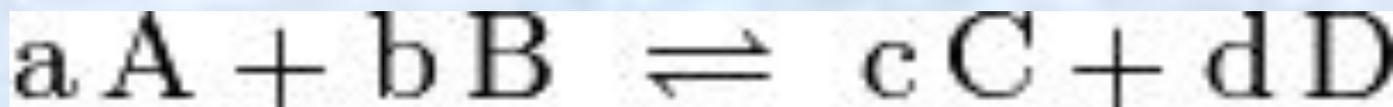
$$K_c = \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i}$$

где

- a_i — активности веществ, выраженные через концентрации, парциальные давления либо мольные доли;
- ν_i — стехиометрический коэффициент (для исходных веществ принимается отрицательным, для продуктов — положительным);
- K_c — константа химического равновесия

2. Реакционная способность

- На практике в расчётах, не требующих особой точности, значения **активности** обычно заменяются на соответствующие значения **концентраций** (для реакций в растворах) либо **парциальных давлений** (для реакций между газами).
- Пример: для стандартной реакции



- константа химического равновесия определяется по формуле

$$K_c = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$$

2. Реакционная способность

- **Химическое равновесие** — состояние химической системы, при котором возможны реакции, идущие с **равными** скоростями в **противоположных** направлениях. При **химическом равновесии концентрации реагентов, температура и другие параметры системы не изменяются со временем**.



В состоянии **равновесия** скорости прямой и обратной реакции становятся равными.

2. Реакционная способность

- Все химические реакции, в принципе, **обратимы**. Это означает, что в реакционной смеси протекает как **взаимодействие реагентов**, так и **взаимодействие продуктов**. В этом смысле различие между **реагентами** и **продуктами** условное. **Направление** протекания химической реакции определяется условиями ее проведения (температурой, давлением, концентрацией веществ). Многие реакции имеют одно преимущественное направление и для проведения таких реакций в противоположном направлении требуются **экстремальные условия**. В подобных реакциях происходит почти полное превращение реагентов в продукты.

2. Реакционная способность

- Положение **химического равновесия** зависит от следующих параметров реакции: **температуры, давления и концентрации**. Влияние, которое оказывают эти факторы на химическую реакцию, подчиняются закономерности, которая была высказана в общем виде в **1884** году французским ученым **Ле-Шателье**.

2. Реакционная способность

- Для того, чтобы совершился **элементарный акт химического взаимодействия**, реагирующие **частицы должны столкнуться** друг с другом. Однако далеко не каждое столкновение частиц приводит к химическому взаимодействию. **Сталкивающиеся частицы должны обладать энергией**, достаточной для преодоления сил отталкивания (**энергия активации реакции**)

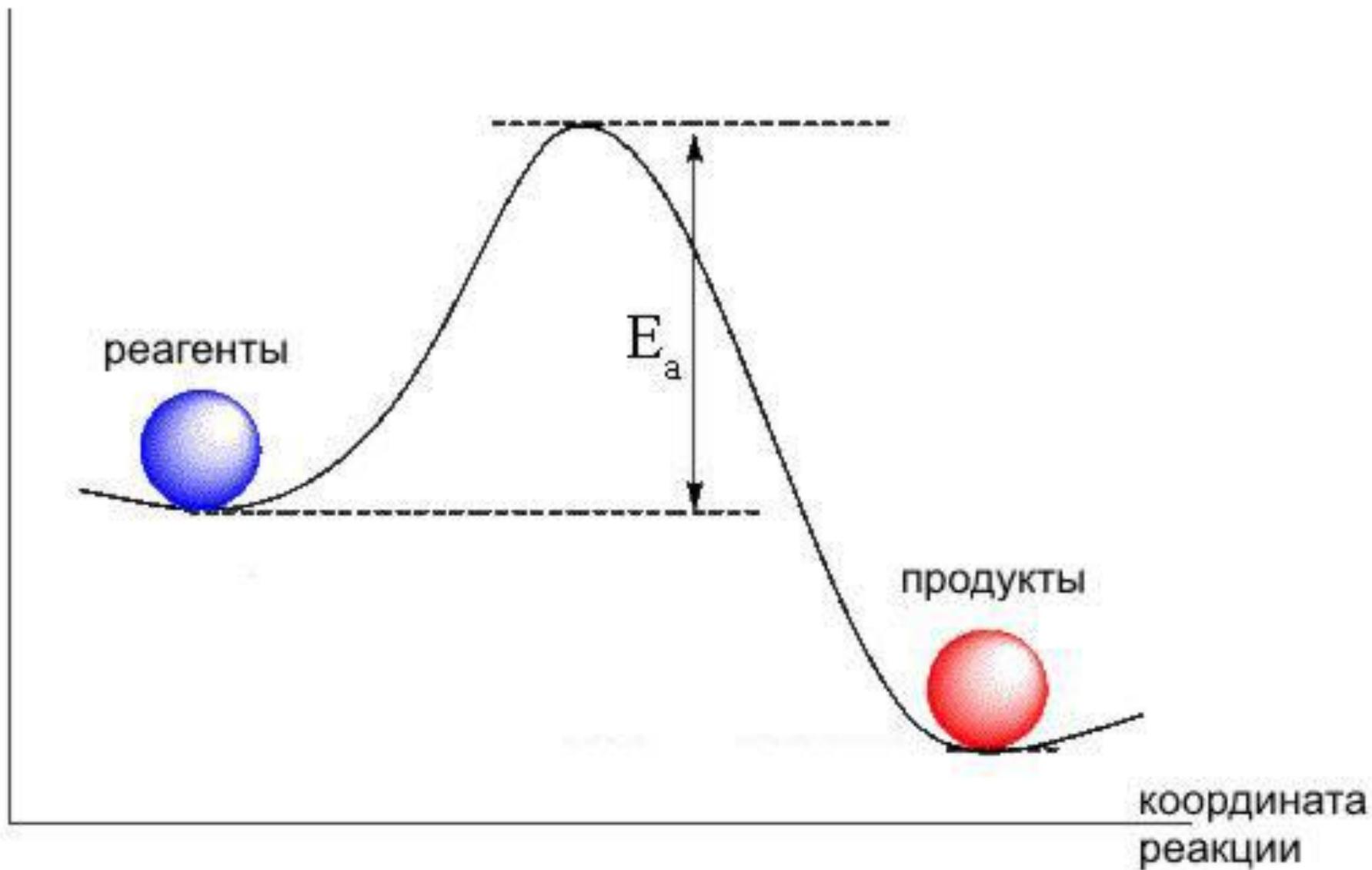
2. Реакционная способность

- **Энергия активации** в химии и биологии — минимальное количество энергии, которую требуется сообщить системе (в химии выражается в джоулях на моль), чтобы произошла реакция. Термин введён Сванте Августом Аррениусом в 1889 г. Типичное обозначение энергии реакции **E_a** .

2. Реакционная способность

- В химической модели, известной как **Теория активных соударений**, есть три условия, необходимых для того, чтобы произошла реакция:
- **Молекулы** должны столкнуться. Это важное условие, однако его не достаточно, так как при столкновении не обязательно произойдёт реакция.
- **Молекулы** должны обладать необходимой энергией E_a . В процессе химической реакции взаимодействующие молекулы должны пройти через промежуточное состояние, которое может обладать большей энергией. То есть молекулы должны преодолеть энергетический барьер; если этого не произойдёт, реакция не начнётся.
- **Молекулы** должны быть правильно ориентированы друг относительно друга.

E



*

2. Реакционная способность

- При низкой (для определённой реакции) температуре большинство молекул обладают энергией меньшей, чем энергия активации, и неспособны преодолеть энергетический барьер. Однако в веществе всегда найдутся отдельные молекулы, энергия которых значительно выше средней. Даже при низких температурах большинство реакций продолжают идти. Увеличение температуры позволяет увеличить долю молекул, обладающих достаточной энергией, чтобы преодолеть энергетический барьер. Таким образом повышается скорость реакции.

2. Реакционная способность

- $r = G_{\text{продукта}} / (V^*t) = (G_A^H - G_A^K) / (V^*t) = G_B / (V^*t)$

- $r_{\text{пр}} = K_{\text{пр}} * C_a^m * C_b^n$ - **Закон действующих масс Гульдберга и Вааге**

- $R_{\text{обр}} = K_{\text{обр}} * C_c^k * C_d^l$

- $G = V * \mu / V^m$

- $V_0^m = 22.4 \text{ дм}^3$; $V_0^m / V_T^m = T_0 / T_p$

P - давление

T – температура

V – объем

Q - теплота

U – внутренняя энергия

H – энтальпия

S – энтропия

G – энергия Гиббса

Δ - изменение величины

**$Q > 0, \Delta H < 0$ - реакция
экзотермическая**

**$Q < 0, \Delta H > 0$ - реакция
эндотермическая**

Стандартные условия:

$t=25^{\circ}\text{C}$, $T=298\text{K}$

$P=1\text{ атм.}$

Стандартная энтальпия образования
вещества:

$$\Delta H_i^0$$

Энтропийный фактор:

$$T\Delta S^0$$

Энергия Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0$$

Энергия Гиббса характеризует динамику, направленность химического процесса:

$$\Delta G < 0$$

- возможно самопроизвольное протекание процесса.

$$\Delta G > 0$$

- реакция невозможна.

$$\Delta G = 0$$

- система в равновесии.

$$Q = \Delta U + \Delta A$$

$$Q = \Delta U + P\Delta V =$$

$$(U_2 - U_1) - P(V_2 - V_1) =$$

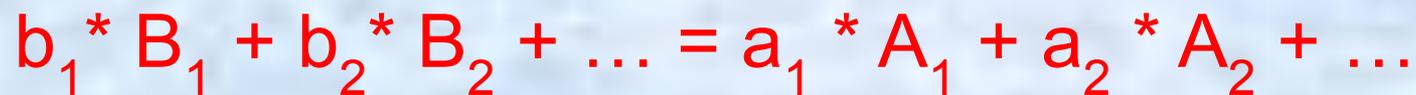
$$= (PV_2 + U_2) - (PV_1 + U_1) =$$

$$H_2 - H_1 = \Delta H$$

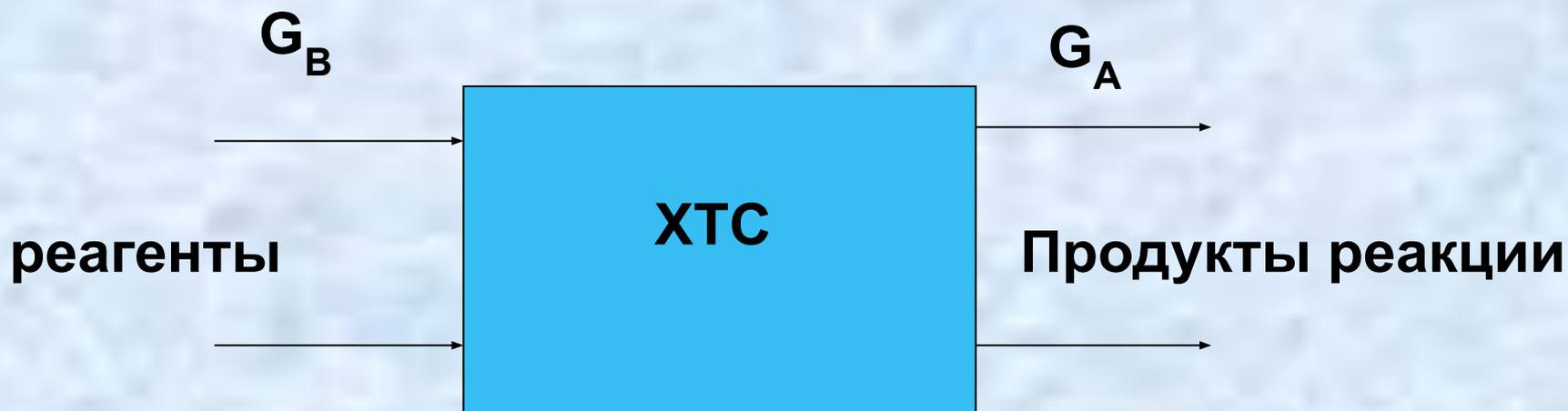
$$H = PV + U - \text{энтальпия(теплосодержание)}$$

*

- Обобщенный вид химической реакции



Материальный баланс



$$\sum_i G_{B_i} = \sum_j G_{A_j}$$

*

3. УСЛОВИЕ ЗАДАЧИ



Расход метана = **100 м³ в секунду.**

Степень превращения = **60%;**

Потери сырья, водорода и тепла = **10%;**

Потери углерода = **2%;**

Температура сырья = **25 С;**

Температура реакции = **1450 С;**

Удельная теплота фазового перехода

теплоносителя = **1000кдж/кг.**

Теплофизические данные

Атомные массы: водорода = 1, кислород=16, углерод=12.

| Вещество | Теплота образования | $C_p = a + b \cdot T + c / T^2$ | | |
|----------|---------------------|---------------------------------|----------------|-------------------|
| | | a | $b \cdot 10^3$ | $c \cdot 10^{-5}$ |
| CH_4 | -75 | 18 | 61 | 0 |
| C | 0 | 17 | 4 | 0 |
| H_2 | 0 | 27 | 3 | 0 |
| * | Кдж / моль | Дж / (моль * град) | | |

4. Химическая реакция



1. Определяем молярный объем для продуктов реакции:

$$V_m^t = V_m^0 * T_r / T_0 = 22.4 * 1723 / 298 = 129.5 \text{ дм}^3;$$

2. Определяем массовый расход метана:

$$G_{\text{мет}} = V_{\text{мет}} * M_{\text{мет}} / V_m^0 = 100 * 16 / 22.4 = 71.43 \text{ кг/с или } 257.14 \text{ тонн/час};$$

3. Определяем потери метана и расход метана, поданного в зону реакции:

$$G_{\text{потери мет}}^{\text{потери}} = 0.1 * 257.14 = 25.7 \text{ т/час};$$

$$G_{\text{мет}}^{\text{реак}} = 257.14 - 25.7 = 231.4 \text{ т/час};$$

*

4. Определяем расход метана, подвергаемого пиролизу:
 $G_{\text{мет}}^{\text{пир}} = 231.4 * 60 / 100 = 138.8 \text{ тонн/час};$
5. Определяем расход метана, не вступившего в реакцию:
 $G_{\text{мет}}^{\text{невст}} = 231.4 - 138.8 = 92.6 \text{ тонн/час};$
6. Определяем расход полученного углерода:
 $G_{\text{углерод}} = 138.8 * 12 / 16 = 104.1 \text{ тонн/час};$
7. Определим потери графита:
 $G_{\text{потериуглерод}} = 0.02 * 104.1 = 2.08 \text{ тонн/час};$
8. Определим расход оставшегося графита:
 $G_{\text{куглерод}} = 104.1 - 2.08 = 102.02 \text{ тонн/час};$
9. Определяем расход водорода:
 $G_{\text{водород}} = 138.8 * 4 / 16 = 34.7 \text{ тонн/час};$
10. Определяем потери водорода:
 $G_{\text{потериводород}} = 0.1 * 34.7 = 3.5 \text{ тонн/час};$
11. Определяем расход оставшегося водорода:
 $G_{\text{кводород}} = 34.7 - 3.5 = 31.21 \text{ тонн/час};$

5. Материальный баланс

| Приход | | | | | Расход | | | | |
|--------|----------|--------------------------|--------------------------------|------------|--------|----------|--------------------------|---------------------------------|-------------|
| № | Вещество | Мас. расход Тонны/час | Об.расход М ³ /с | % | № | Вещество | Мас. расход Тонны/час | Об. расход М ³ /с | % |
| 1 | Метан | 257.14 | 100 | 100 | 1 | Углерод | 102.02 | | 39.7 |
| | | | | | 2 | Водород | 31.2 | | 12.6 |
| | | | | | 3 | Метан | 92.6 | | 36 |
| | | | | | | Потери: | | | |
| | | | | | 4 | Метан | 25.7 | | 10 |
| | | | | | 5 | Водород | 3.5 | | 0.9 |
| | | | | | 6 | Углерод | 2.08 | | 0.81 |
| | Итого: | 257.14 | | 100 | | Итого: | 257.1 | | 100 |

*

5. Материальный баланс

- Определим расходный коэффициент по углероду, K_y :

$$K_y = G_M / G_{KY} = 257.14 / 102.02 = 2.52 \text{ т. } \text{CH}_4 \text{ на т.}$$

- Теоретически из 257.14 т/час метана можно получить углерода согласно следующей пропорции:

из 16 г. метана можно получить 12 г. углерода;

из 257.14 т/час - X т/час углерода;

Тогда $X = (257.14 \times 12) / 16 = 193.6$ т/час углерода.

- Выход по углероду $\beta = 102.02 / 193.6 = 0.58$ (58%).

5. Материальный баланс

- Прореагировало метана **138.8 т/час**, тогда из него можно получить углерода согласно следующей пропорции:

из 16 г. метана можно получить 12 г. углерода;

из 138.8 т/час метана - **X** т/час углерода.

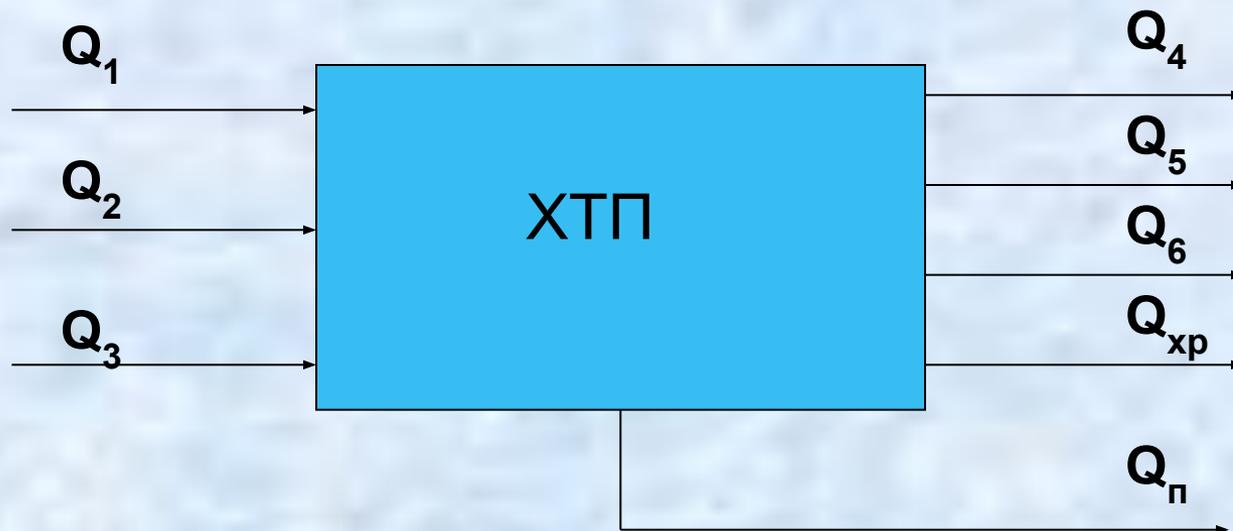
Тогда **$X = (138.8 \times 12) / 16 = 104.1$** т/час углерода;

- Селективность равна **$\gamma = 102.02 / 104.1 = 0.98$ (98%)**

6. Тепловой баланс

- Тепловые потоки ХТП

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_{xp} + Q_{п}$$



Тепловые потоки

- Q_1, Q_4 – тепловые потоки пропорциональные энтальпии или теплосодержанию и массовому потоку = $G * C * T$.
- Q_2, Q_5 - тепловые потоки, связанные с изменением фазового состояния реагентов и продуктов реакции = $G * r_s$.
- Q_3, Q_6 – тепловые потоки, связанные с использованием теплоносителя и равные либо $G_{TH} * C_{TH} * T_{TH}$, либо $G_{TH} * r_{STH}$.
- Q_{xp} – тепловой эффект химической реакции.
$$Q_{xp} = \Delta H_T * G/\mu$$
- Q_n – тепловые потери.

Тепловой эффект реакции

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta C \cdot \Delta T$$

Тепловой эффект реакции при нормальных условиях

$$\Delta H_0 = \sum_i \left(a_i \cdot \Delta H_{обр.i} \right)_{продукта} - \sum_i \left(b_i \cdot \Delta H_{обр.i} \right)_{сырья}$$

Изменение теплоемкости в процессе реакции

$$\Delta C = \sum_i \left(a_i \cdot C_i \right)_{продукта} - \sum_i \left(b_i \cdot C_i \right)_{сырья}$$

Изменение температуры в процессе реакции

$$\Delta T = T_{реакции} - T_0$$

12. Определяем нормальный молярный тепловой эффект реакции:

$$1 * 0 + 2 * 0 - 1 * (-75) = 75 \text{ Кдж / пробег};$$

13. Определяем молярные и удельные теплоемкости сырья и продуктов:

$$C_{CH}^0 = 18 + 61 * 300 / 1000 =$$

$$36 \text{ дж / (моль * град) } = 2 \text{ Кдж / (кг * град) };$$

$$C_{CH}^t = 18 + 61 * 1700 / 1000 =$$

$$120 \text{ дж / (моль * град) } = 7 \text{ Кдж / (кг * град) };$$

$$C_C^t = 17 + 4 * 1700 / 1000 = 24$$

$$= 2$$

$$C_H^t = 27 + 3 * 1700 / 1000 = 32$$

$$= 16$$

14. Определяем изменение температуры:

$$1700 - 300 = 1400;$$

15. Определяем изменение теплоемкости:

$$1 * 24 + 2 * 32 - 1 * 36 = 24 + 64 - 36 = + 52 \text{ дж / (моль * град) };$$

16. Определяем молярный тепловой эффект при температуре реакции:

$$75000 + 1400 * 52 = 150 \text{ Кдж / пробег};$$

– Реакция эндотермическая.

17. Определяем химический эквивалент реакции:

$$Q_{хр} = 150 * 28.34 / 12 = 354 \text{ Мвт};$$

- Если в условии задачи стоит вопрос о расчете только **теплового режима реакции**, то на этом и завершается выполнение поставленной задачи

18. Определим энтальпии сырья и продуктов:

$$257.14 * 2 * 300 / 3.6 = 43 \text{ МВт};$$

$$92.6 * 7 * 1700 / 3.6 = 306 \text{ МВт};$$

$$102.02 * 2 * 1700 / 3.6 = 96 \text{ МВт};$$

$$31.2 * 16 * 1700 / 3.6 = 236 \text{ МВт};$$

$$25.7 * 2 * 300 / 3.6 = 4.3 \text{ МВт};$$

$$2.08 * 2 * 1700 / 3.6 = 2 \text{ МВт};$$

$$3.5 * 16 * 1700 / 3.6 = 26 \text{ МВт}.$$

| <i>Приход</i> | | | | <i>Расход</i> | | | |
|---------------|---------------|----------------|------------|---------------|----------------|----------------|------------|
| № | Вещество | Теплота МВт | % | № | Вещество | Теплота МВт | % |
| 1 | Метан | 43 | 4 | 1 | Углерод | 96 | 8.5 |
| | | | | 2 | Водород | 236 | 21 |
| | | | | 3 | Метан | 306 | 27 |
| | | | | | Потери | | |
| | | | | 4 | Метан | 4.3 | 0.4 |
| | | | | 5 | Водород | 26 | 2.3 |
| | | | | 6 | Углерод | 2 | 0.2 |
| | | | | 7 | Хим.эквивалент | 354 | 31 |
| | | | | 8 | Теплов.потери | 102 | 9 |
| 2 | Теплоноситель | 1083 | 96 | | | | |
| | Итого | 1126 | 100 | | Итого | 1126 | 100 |

19. Определим массовый расход теплоносителя:

$$Q_{TH} = G_{TH} * r_s$$

$$G_{TH} = Q_{TH} / r_s = 1083 \text{ МВт} / 1000 \text{ Кдж/кг}$$
$$1083 \text{ кг / с} = 3900 \text{ тонн в час.}$$

20 . Скорректируем таблицу материального баланса:

| Приход | | | | | Расход | | | | |
|--------|---------------|-------------------------|--------------------------------|-----|--------|-----------------|-------------------------|--------------------------------|-----|
| № | Вещество | Мас.расход Тонны/час | Об.расход М ³ /с | % | № | Вещество | Мас.расход Тонны/час | Об.расход М ³ /с | % |
| 1 | Метан | 257.14 | 100 | 6 | 1 | Углерод | 102.02 | | 2 |
| | | | | | 2 | Водород | 31.2 | | 1 |
| | | | | | 3 | Метан | 92.6 | | 2 |
| | | | | | | <i>Потери:</i> | | | |
| | | | | | 4 | Метан | 25.7 | | 1 |
| | | | | | 5 | Водород | 3.5 | | 0.1 |
| | | | | | 6 | Углерод | 2.08 | | 0.1 |
| 2 | <i>Газ-тн</i> | 3900 | | 94 | 7 | <i>Жидкость</i> | 3900 | | 94 |
| | Итого: | 4157.14 | | 100 | | Итого: | 4157.1 | | 100 |