

Министерство образования и науки России  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

И.З. Илалдинов, В.И. Гаврилов

# ТЕОРИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Учебное пособие

Казань  
Издательство КНИТУ  
2012

УДК 661.7  
ББК 35.61

**Илалдинов И.З.**

Теория химико-технологических процессов органического синтеза : учебное пособие / И.З. Илалдинов, В.И. Гаврилов; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2012. – 140 с.

ISBN 978-5-7882-1237-1

Изложены теория и методы расчетов простых и сложных по стехиометрии химических реакций основного органического и нефтехимического синтеза. Приводятся задачи для самостоятельного решения и список используемой литературы.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 240400 «Химическая технология органических веществ и топлив».

Подготовлено на кафедре технологии основного органического и нефтехимического синтеза.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: ст. науч. сотр. ИОФХ им. А.Е. Арбузова  
КазНЦ РАН, д-р техн. наук *В.Ф. Николаев*  
ст. науч. сотр. ИОФХ им. А.Е. Арбузова  
КазНЦ РАН, д-р хим. наук *В.В. Янлик*

ISBN 978-5-7882-1237-1

© Илалдинов И.З., Гаврилов В.И., 2012  
© Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, 2012

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	5
Глава 1. Термодинамический анализ химических процессов .....	7
1.1. Основные понятия химической термодинамики.....	7
1.2. Основные постулаты и законы термодинамики.....	11
1.3. Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры .....	17
1.4. Приближение Темкина–Шварцмана.....	21
1.5. Методы расчета термодинамических функций химических реакций.....	23
1.6. Зависимость термодинамических функций от числа частиц в системе. Химический потенциал.....	26
1.7. Полнота реакций.....	28
1.8. Уравнение Гиббса–Дюгема .....	30
1.9. Основы кинетических исследований химических реакций. Скорость реакции, константа равновесия .....	31
1.10. Влияние внешних условий на химическое равновесие (концентрация, давление) .....	37
1.11. Расчет константы равновесия в химических процессах .....	42
1.12. Равновесие для реальных газов .....	45
1.13. Расчет состава равновесной реакционной смеси для одной обратимой реакции .....	48
1.14. Расчет состава равновесной реакционной смеси для двух и более обратимых реакций .....	53
1.15. Безразмерные характеристики материального баланса реакций .....	59
1.16. Задачи для самостоятельного решения.....	65
Глава 2. Кинетический анализ химических процессов.....	67
2.1. Классификация химических реакций .....	67
2.2. Построение кинетических уравнений на основе механизма химического процесса.....	69
2.2.1. Кинетика простых (элементарных) реакций .....	69

2.2.2. Кинетика сложных реакций .....	75
2.2.3. Построение кинетических уравнений .....	80
2.2.4. Построение кинетических уравнений на основе метода маршрутов (метод Хорьцуги–Темкина).....	86
2.3. Связь механизма реакции и кинетики с селективностью.....	95
2.4. Задачи для самостоятельного решения .....	97
Глава 3. Оптимизация условий проведения химических процессов .....	100
3.1. Химические реакторы и их удельная производительность .....	100
3.2. Сравнительный анализ различных реакторов по их производительности .....	111
3.3. Оптимизация удельной производительности реакторов.....	117
3.4. Энергетический баланс различных реакторов.....	121
3.5. Задачи для самостоятельного решения .....	135
Приложение.....	138
Библиографический список.....	139

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач, стоящих перед химиком-технологом, занятым проектированием технологического процесса для производства химических соединений, является поиск ответов на два ключевых вопроса. Каковы возможные условия протекания химических реакций, т.е. каковы условия, при которых достигается равновесие в таких реакциях, и возможно ли достичь его; и в случае положительного ответа на первый вопрос – как быстро это условие равновесия достигается?

Несмотря на кажущуюся простоту сформулированных вопросов и их тесную взаимосвязь, единой схемы количественных расчетов не существует, и все зависит от большого разнообразия физико-химических факторов, влияющих как на скорость, так и на равновесие химических реакций. Эти вопросы в основном рассматриваются отдельно двумя научными дисциплинами: химической термодинамикой и химической кинетикой.

*Химическая термодинамика* изучает условия равновесия химических реакций и дает ответ на первый поставленный вопрос. В самом широком смысле термодинамика изучает не только химические реакции, но и любые другие превращения веществ в зависимости от условий, в которых эти вещества находятся. В дальнейшем мы не будем касаться этих вопросов, полагая, что процессы плавления, кипения, растворения и прочие занимают отдельную часть теории химико-технологических процессов.

Термодинамика может предсказать высокую степень превращения вещества при определенных условиях, но не может ответить на вопрос о том, как быстро такая реакция будет протекать. Однако, если процесс по термодинамическим причинам будет невозможным, то этот запрет будет окончательным.

*Химическая кинетика* дает ответ на вопрос о скоростях протекания термодинамически возможных химических реакций, закономерностях их протекания во времени и зависимости этих закономерностей от внешних условий. На скорость протекания химических реакций влияет множество факторов, таких как температу-

ра, давление, концентрация реагентов и так далее, и это усложняет задачу химика-технолога при проектировании химических реакторов и определении режимов его работы в технологическом процессе. Таковы в основном, цели, которые легли в основу данной работы.

В начале пособия мы вкратце остановимся на основных понятиях химической термодинамики и кинетики. Затем перейдем к конкретным расчетам условий равновесия тех или иных реакций и рассмотрим возможности их осуществления, изучая их кинетику.

Для удобства расчетов в конце работы в приложении дается таблица перевода нестандартных единиц.

Основная цель нашего курса лекций состоит в получении и усвоении тех знаний, которые помогут разобраться в физико-химических процессах, протекающие при производстве органических соединений, а затем целенаправленно подбирать условия, которые позволят оптимизировать весь этот процесс.

# ГЛАВА 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

## 1.1. Основные понятия химической термодинамики

Введем некоторые основные понятия и принципы химической термодинамики, на которых и будут основаны наши дальнейшие рассуждения.

Определим понятие *термодинамической системы* как совокупности взаимодействующих тел, занимающей определенный объем и ограниченной замкнутой поверхностью. Остальная часть пространства образует *внешнюю среду*. Таким образом, под такое определение попадает и химический реактор, в котором происходит химическая реакция, и ректификационная колонна, и другое оборудование, в которых замкнутая поверхность имеет материальное воплощение. Хотя можно рассматривать и такие случаи, когда такая поверхность будет только мысленной, например, в случае исследования нескольких взаимодействующих систем внутри одной большой, но ограниченной реальной поверхности.

Взаимодействие между составляющими систему телами, а также с внешней средой, приводит к теплообмену и к процессу диффузии; между системой и внешней средой также может совершаться работа. Различают следующие системы:

– *изолированная*, или *замкнутая система*, в которой не происходит обмена с окружающей средой ни веществом, ни энергией (примером такой системы может послужить герметически замкнутый реакционный сосуд с теплоизоляционными стенками);

– *закрытая система*, которая обменивается с окружающей средой только энергией в виде тепла и работы; если обмен происходит только в виде работы, то закрытые системы будут называться *адиабатически закрытыми системами*, а системы, в которых происходит обмен энергией только в виде тепла, называются *диатермически закрытыми системами*;

– *открытые системы*, которые обмениваются с окружающей средой как энергией, так и веществом.

Система может быть охарактеризована неким набором термодинамических параметров, который определяет состояние системы. Такие параметры могут быть пропорциональны количеству вещества (например, внутренняя энергия, энтропия, вес, объем систе-

мы и др.), тогда их называют *экстенсивными*, а если такой зависимости нет, то *интенсивными* (например, давление, температура и др.).

Система может находиться в *равновесном состоянии*, когда её термодинамические параметры не меняются со временем, и при этом нет потоков вещества и энергии. При этом всякое бесконечно малое воздействие на такую систему может привести только к бесконечно малому изменению состояния системы, которое может вернуться в исходное состояние при снятии внешнего воздействия. Тогда такая система находится в *устойчивом*, или *стабильном состоянии*. Если же на систему воздействует конечное возмущение, которое вызывает её необратимое конечное изменение, а бесконечно малое возмущение вызывает только бесконечно малое изменение состояния системы, то говорят, что система находилась в *метастабильном состоянии*.

Возможен еще один случай, когда бесконечно малое воздействие на систему вызывает необратимое конечное изменение состояния системы. О таких системах говорят, что они находятся в *неравновесном*, или *неустойчивом (лабильном) состоянии*.

Можно еще определить одно состояние системы как *стабильное*, если в системе существуют потоки, которые не меняют во времени термодинамические переменные.

Кроме того, системы можно подразделить по фазовому составу, если совокупности составляющих систему тел находятся в одном фазовом состоянии (например, только в виде жидкости или газа), то такая система является *гомогенной системой*. Если же тела могут находиться в разных фазовых состояниях (например, система жидкость–газ или твердое тело–газ и т.д.), то такая система называется *гетерогенной*.

Изменение состояния термодинамической системы со временем определяется *термодинамическим процессом*, который характеризуется тем, что в два различных момента времени наблюдается различие в начальном и конечном состоянии системы. И такие процессы описываются термодинамическими переменными, которые не рассматриваются в динамике как изменяющиеся во времени, т.е. характеризуются не скоростями изменения свойств системы, а величинами, на которые они изменяются. Таким образом, процесс в термодинамике – это не развитие событий в динамике, а



некая последовательность событий, при которых меняется набор термодинамических переменных от начального состояния до конечного.

Термодинамические процессы можно разделить на следующие категории:

– *самопроизвольные*, при которых не надо затрачивать энергию;

– *несамопроизвольные* – процессы, происходящие только при затрате энергии;

– *обратимые*, в которых происходит переход из одного состояния в другое и обратно через ту же последовательность одних и тех же состояний, а после возврата в обратное состояние макроскопических изменений не остается;

– *необратимые*, при которых невозможно вернуть систему в первоначальное состояние.

Основными термодинамическими переменными, или величинами, которые характеризуют состояние системы, являются давление, температура, объем, энергия системы и энтропия. Дадим определение этих величин.

Так, *давление*  $P$  есть тот параметр системы, который характеризует её взаимодействие с внешней средой и взаимодействие между частями самой системы. Этот параметр определяется силой, действующей по нормали к поверхности раздела внешней среды и системы, а также к площади поверхности, которая отделяет части самой системы.

Для смеси газов определяют еще и *парциальное давление*  $P_i$  как давление, которое имел бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал весь объем при той же температуре. Тогда общее давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений каждого газа в смеси. Это утверждение является законом Дальтона. Так,

$$P = \sum_{i=1}^n P_i.$$

Мольная доля отдельных компонентов в смеси идеальных газов выражается следующим соотношением:

$$x_i = \frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{N},$$

где  $x_i$  – мольная доля  $i$ -компоненты в газовой смеси, а  $n_i$  – количество молей  $i$ -компоненты в общем числе молей  $N$  газовой смеси.

*Температура*  $T$  – термодинамическая переменная, характеризующая интенсивность движения молекул в системе.

Состояние системы и процессы, происходящие в ней, могут быть функционально выражены через термодинамические переменные в виде *термодинамических функций*. Такие функции могут определять состояние системы, и их тогда называют *функциями состояния*. Они не зависят от пути, благодаря которому это состояние было достигнуто. Если же такая функция будет зависеть от пути, который ведет к изменению системы, то такая функция называется *функцией пути*.

Можно эти определения выразить через криволинейные интегралы по замкнутому пути. Тогда для любых функций состояния такой криволинейный интеграл в пространстве термодинамических переменных будет равен нулю, а в случае функции процесса – отличен от нуля:

$$\oint dF = 0,$$

где  $F$  – функция состояния,

$$\int dF \neq 0,$$

где  $F$  – функция пути.

Тогда для функции состояния справедливы следующие утверждения:

– *бесконечно малое изменение функции  $dF$  является полным дифференциалом функции и может быть выражено следующим образом:*

$$dF_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = F_1 dx_1 + F_2 dx_2 + \dots + F_n dx_n,$$

где  $F_i$  – частное производное по переменной  $x_i$ ; суммирование производят по всем переменным;

– изменение функции  $F$  при переходе из состояния  $I$  в состояние  $II$  определяется только этими состояниями:

$$\int_I^{II} dF = F_{II} - F_I.$$

В качестве примера функции процесса можно представить *теплоту*  $Q$  и *работу*  $W$ . Определим тепло  $Q$  как микрофизическую и неупорядоченную форму передачи энергии от одной системы к другой системе или одной части системы к другой, связанной с хаотическим движением частиц. В то же время работа  $W$  есть макрофизический упорядоченный способ передачи энергии.

*Полная энергия системы*  $E$  есть мера различных форм движения материи и мера перехода от одних видов движения к другим. Она также определяется как способность термодинамической системы совершать работу. Ее можно разделить на *внутреннюю энергию*  $U$  системы как суммарную энергию всех видов внутренних движений, а также *энергию движения*, как целого всей системы, и *энергии взаимодействия* всей системы как целого с полем внешних сил. Далее мы будем рассматривать только случай, когда  $E = U$ , и движение системы как целого и его взаимодействие с внешними силами будут отсутствовать.

О термодинамическом процессе говорят как о *изотермическом*, если в ходе процесса  $T = \text{const}$ , процесс называется *изохорным*, если  $V = \text{const}$ , *изобарным*, если  $P = \text{const}$ , и *адиабатическим*, если  $\delta Q = 0$ .

Итак, мы ввели основные понятия химической термодинамики, и чтобы завершить введение в химическую термодинамику, остановимся на принципах построения этой дисциплины и опишем различные термодинамические функции.

## 1.2. Основные постулаты и законы термодинамики

Термодинамика базируется на трех основных постулатах и трех началах, которые представлены в виде законов.

Основные постулаты можно сформулировать следующим образом:

***1. С течением времени любая изолированная термодинамическая система оказывается в равновесном состоянии, из которого самопроизвольно не может выйти.***

Имеется в виду, что в какой-то момент времени система была выведена из состояния равновесия, а затем, как утверждает этот постулат, система может находиться в неравновесном состоянии какое-то конечное время, чтобы потом вернуться в одно из равновесных состояний, включая и то, из которого ее вывели. Отметим, что в некоторых случаях, когда время релаксации, т.е. время, за которое система возвращается в исходное или новое равновесное состояние, может быть достаточно большим, и эту систему можно считать равновесной по отношению к другим быстротекущим процессам. Этот принцип еще называют *нулевым законом термодинамики*.

***2. Если термодинамическая система А находится в тепловом равновесии с другой термодинамической системой В, а та, в свою очередь, находится в равновесии с термодинамической системой С, то системы А и С также находятся в тепловом равновесии.***

Этот постулат дает возможность ввести термодинамическую переменную температуру  $T$ , которая характеризует состояние теплового равновесия одних тел с другими. Можно привести следующий пример для иллюстрации этого постулата. Если под системой В рассматривать обычный термометр, который отградуирован при тепловом равновесии с системой А (например, с водой в точке кипения и в точке замерзания), а затем привести его в тепловое равновесие с другой системой (телом) С, то на основании этого постулата мы можем измерить температуру тела С и утверждать, что она соответствует той температуре, которая была соотнесена при контакте с системой А.

### **3. Энергия равновесной системы является монотонной функцией ее температуры.**

Этот постулат позволяет ввести термодинамические функции как гладкие функции.

Кроме постулатов, термодинамика основана и на трех началах, которые также принимаются в виде аксиоматических утверждений.

#### **Первое начало термодинамики**

*Существует функция состояния термодинамической системы, называемая энергией. Эта функция имеет следующие свойства: при процессах, происходящих в закрытых системах, сумма тепла  $Q$ , поглощенного системой из окружающей среды, и работы  $W$ , произведенной над системой, равна возрастанию энергии  $U$  системы.*

Это начало является формулировкой закона сохранения энергии для термодинамической системы и было сформулировано Гельмгольцем в 1847 г.

Принято считать работу  $W$  положительной, если она производится системой над внешними телами, а количество теплоты  $Q$  – положительным, если оно передаётся системе.

Тогда это начало можно записать в виде

$$dU = dQ + dW. \quad (1.1)$$

Работу  $W$  рассматривают как действие давления  $P$ , с которым система взаимодействует с окружающей средой, вызывая изменение ее объема  $V$ . Тогда эту величину можно определить в виде произведения внешних сил, приложенных к системе, которая вызывает перемещение поверхности на некоторую величину  $d\vec{l}$ , или

$$W = -\vec{F}d\vec{l} = -P Sd\vec{l} = -PdV. \quad (1.2)$$

Если работа совершается при воздействии внешних сил, то работа будет положительной:  $W > 0$ , а если работу совершает сама система над другой внешней системой, то работа будет отрицательной:  $W < 0$ .

Перепишем уравнение (1.1) в следующем виде:

$$dQ = dU + pdV, \quad (1.3)$$

или в интегральной форме запишем:

$$Q = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \text{ или } Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (1.4)$$

Введем функцию  $H = U + pV$  как вспомогательную меру энергии, которая называется *энтальпией системы*. При постоянном давлении

$$Q = \Delta H \quad (1.5)$$

теплота равна изменению энтальпии, которую также называют теплосодержанием. Значение этой величины можно также определить экспериментально путем сжигания определенного количества вещества в калориметре в атмосфере кислорода. Тепло, которое при этом выделяется, нагревает воду в калориметре, и по разности температур рассчитывают теплоту реакции горения (энтальпию сгорания), зная, что повышение температуры одного литра воды на  $0,24^\circ\text{C}$  происходит при выделении 1 кДж тепла.

Отметим также, что разность  $\Delta H = H_2 - H_1$  определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от способа перехода из начального в конечное состояние. В 1840 г. Гесс сформулировал следующий закон (закон Гесса): *суммарное количество теплоты, поглощенное в процессе химического превращения при постоянных температуре и давлении, зависит только от исходных реагентов и конечных продуктов и не зависит от того, через какие промежуточные стадии протекает реакция.*

Первый закон термодинамики не позволяет осуществлять те процессы, которые нарушают закон сохранения энергии, но для того, чтобы определить возможные направления протекания процесса, необходимо было ввести новую термодинамическую функцию и закон, который устанавливает направление протекания процессов.

В 1856 г. Клаузиус ввел новое понятие, определяющее состояние термодинамической системы, и назвал его энтропией  $S$ , как отношение изменения общего количества тепла  $\Delta Q$  к величине абсолютной температуры  $T$  (приведенное тепло):