

**Г.М. Бутов,
О.М. Иванкина**

**Лабораторный практикум по курсу
«Химические реакторы»**

**Волжский
2020**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Бутов Г.М., Иванкина О.М.

Лабораторный практикум по курсу
«Химические реакторы»

Учебное пособие



Волжский

2020

УДК 66.03(07)
ББК 34.7я73
Б 934

Рецензенты:

научный сотрудник ЗАО ИКФ-СЕРВИС регионального научно-технического центра MISWASOaSchlumbergCompani, к.х.н., доцент

Паршин Г.Ю.;

доцент кафедры «Электроэнергетика и электротехника», филиал ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» в г. Волжском, к.т.н.

Байдакова Н.В.

Издается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Бутов, Г. М.

Лабораторный практикум по курсу «Химические реакторы» [Электронный ресурс] : учебное пособие / Г.М. Бутов, О.М. Иванкина ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 561,50Кб). – Волжский, 2020. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-3707-8

В учебном пособии собраны лабораторные работы по курсу «Химические реакторы», целью которых является изучение различных химико-технологических процессов на экспериментальных установках и расчет кинетических и активационных параметров по экспериментальным данным и использование их для расчета реакторов различных типов. Предназначено для студентов очной и очно-заочной формы обучения направлениям 18.03.01 «Химическая технология» и 18.03.02 «Энерго-и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Ил.18, табл. 8, библиограф.: 6 назв.

ISBN 978-5-9948-3707-8

© Волгоградский государственный
технический университет, 2020

© Волжский политехнический
институт, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Лабораторная работа № 1	
Исследование кинетики гомогенных химических реакций	5
Лабораторная работа № 2	
Исследование кинетики реакции метал. ионами	25
Лабораторная работа № 3	
Изучение кинетики гетерогенного каталитического процесса и расчет реактора идеального вытеснения	37
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	50
Приложение	51

ВВЕДЕНИЕ

Данное пособие написано в соответствии с принятой программой курса «Химические реакторы» и «Общая химическая технология» и рассчитано на студентов, обучающихся по направлениям «Химическая технология» и «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии». В подготовке студентов этих специальностей важное значение имеет освоение общенаучных основ и закономерностей расчета химических реакторов.

В пособии приведено описание лабораторных работ по исследованию кинетики различных химических процессов, основанных на гомогенных, топохимических и гетерогенно-каталитических реакциях.

Для изучения процессов кратко изложен теоретический материал по основным разделам курса «Химические реакторы», приведены расчетные формулы и примеры расчета реакторов различных моделей.

Лабораторная работа № 1
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГОМОГЕННЫХ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Цель работы: Экспериментальное изучение закономерностей реакции хлорангидрида бензойной кислоты с гептиловым спиртом с образованием сложного эфира, составление кинетического уравнения процесса.

Задачи:

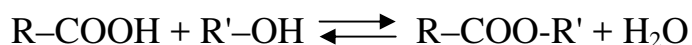
- Знакомство с экспериментальными методами исследования кинетики гомогенных каталитических реакций.
- Изучение методов расчета кинетических и активационных параметров реакции по полученным экспериментальным данным и составление полного кинетического уравнения.

Знания: Студент должен знать теоретические основы изучаемого процесса, влияние технологических параметров на его интенсивность.

Умения: На основе полученных экспериментальных данных провести расчеты скорости и порядка реакции, составить полное кинетическое уравнение реакции.

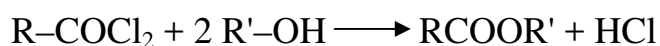
1. СПОСОБЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Важнейшая реакция получения сложных эфиров – реакция этерификации: обратимое взаимодействие органических или неорганических кислот со спиртами:

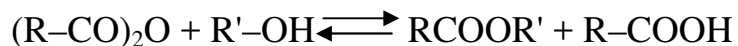


Другие способы получения сложных эфиров:

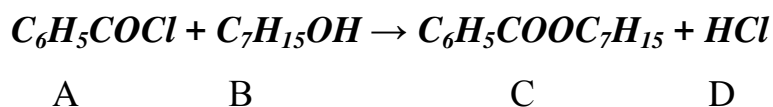
- взаимодействие хлорангидридов кислот со спиртами:



– взаимодействие ангидридов кислот со спиртами:



Объектом исследования в данной работе является процесс ацилирования гептилового спирта (В) хлорангидридом бензойной кислоты (А), протекающий по схеме:



Сложные эфиры карбоновых кислот применяются в качестве растворителей, гидравлических жидкостей, смазочных масел, пластификаторов и мономеров. Технологические процессы синтеза сложных эфиров можно разделить на две главные группы:

- жидкофазные процессы некаталитические или гомогенно-каталитические, в которых химическая реакция совмещена с процессом разделения.
- гетерогенно-каталитические реакции в жидкой или газовой фазе, осуществляемые в проточных аппаратах без совмещения с разделительными процессами.

Процессы первой группы являются традиционными и наиболее распространенными в технологии этерификации.

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

3.1. Механизм реакции этерификации

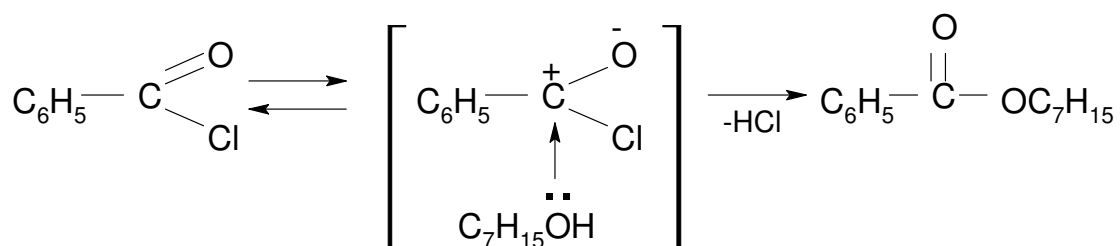
Реакция этерификации кислот спиртами относится к обратимым процессам. Обратная реакция называется гидролизом сложных эфиров.

Этерификацию спиртов кислотами можно осуществлять без катализатора, но реакция медленная, требуется высокая температура (200–300 °С). В присутствии кислотных катализаторов этерификация и гидролиз

протекают при 70–150 °С. В качестве катализатора применяют, как правило, минеральные кислоты (H₂SO₄, HCl).

Получение сложных эфиров при взаимодействии хлорангидридов кислот и спиртов находит широкое применение в основном в лабораторной практике, поскольку эта реакция необратима, в отличие от этерификации карбоновых кислот спиртами. Выделяющийся при этом хлористый водород можно выводить из сферы реакции или поглощать каким-либо основанием, например, гидроксидом натрия.

Реакция происходит в результате нуклеофильной атаки спирта на атом углерода карбонила хлорангидрида кислоты. Образующийся при этом комплекс быстро теряет хлористый водород, давая сложный эфир RCOOR':



3.2. Кинетика реакции этерификации

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается основным законом кинетики в виде уравнения:

$$\nu_r = k \cdot \prod_{i=1}^m C_i^n \quad (3.1)$$

где k – константа скорости реакции;

C_i – концентрация i -го реагента;

m – количество реагентов;

n – порядок реакции по i -му реагенту.

Порядок реакции является эмпирической величиной. Порядок реакции по i -му реагенту называется частным порядком. Он численно равен показате-

лю степени, с которым концентрация i -го реагента входит в уравнение скорости реакции. Общий порядок реакции равен сумме частных порядков реакции по всем реагентам. Так как

$$C_i = C_{i,0} \cdot (1 - X_i), \quad (3.2)$$

где $C_{i,0}$ – начальная концентрация i -го реагента, а X_i – степень превращения i -го реагента, то скорость реакции можно выразить через степень превращения:

$$v_r = k \cdot \prod_{i=1}^m C_{i,0}^n (1 - X_i)^n \quad (3.3)$$

Реакция этерификации является реакцией второго порядка, кинетическое уравнение имеет вид:

$$v_r = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (3.4)$$

Исследование кинетики гомогенных жидкофазных процессов проводят, в основном, в реакторах периодического действия – РИС-П.

При этом задача сводится к экспериментальному определению функций зависимости концентрации или степени превращения от времени и последующему их анализу. На практике используют интегральный и дифференциальный методы определения порядка реакции и анализа кинетических данных.

Интегральный метод удобен для анализа простых кинетических уравнений, описывающих элементарные реакции, и заключается в следующем:

1. Предполагают механизм реакции и находят соответствующее уравнение скорости. Это уравнение в соответствии с основным законом кинетики в системе с постоянным объемом имеет вид:

$$\frac{dX_i}{d\tau} = kf(X_i) \quad \text{или} \quad \pm \frac{dC_i}{d\tau} = kf(C_i) \quad (3.5)$$

2. После разделения переменных и интегрирования уравнения получают:

$$F(X_i) = \int_{X_{i0}}^{X_i} \frac{dX_i}{fX_i} = k \int_{X_{i0}}^{X_i} d\tau = k \cdot \tau \quad (3.6)$$

Если интеграл $F(X_i)$ трудно найти аналитически, используют графический метод. Он сводится к определению площади под кривой в координатах (рис.1):

$$\frac{1}{f(X_i) - X_i}$$

3. Строят график в координатах $F(X_i) - \tau$ (рис. 2). Если он является прямой линией, то принятое уравнение согласуется с экспериментальными данными.

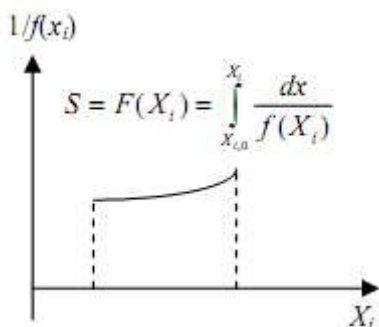


Рис. 3.1. Графическое интегрирование кинетического уравнения

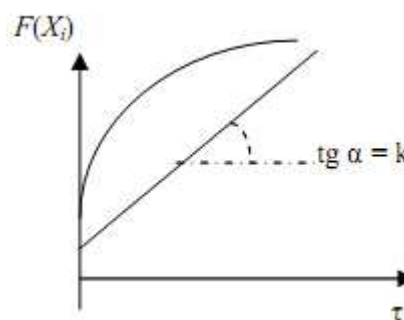


Рис. 3.2. Проверка кинетического уравнения интегральным методом

4. Если экспериментальные точки не ложатся на прямую, необходимо исследовать другие уравнения (1-го, 2-го и 3-го порядков), пока не будет получено удовлетворительное соответствие.

Дифференциальный метод заключается в непосредственной проверке дифференциальной формы кинетического уравнения. Программу экспериментов в этом случае надо планировать так, чтобы сразу получить полную форму кинетического уравнения:

1. На основе предполагаемого механизма реакции выбирают кинетическое уравнение:

$$\pm dC_i/d\tau = k f(C_i) \quad (3.8)$$

2. По экспериментальной кривой в координатах $C_i - \tau$ графическим дифференцированием находят $dC_i/d\tau$ в различные моменты времени и соответствующие этой скорости (v_r) концентрации реагирующих веществ (C_i).
3. Составляют таблицу значений концентраций исходных реагирующих веществ и производной $dC_i/d\tau$ через определенные интервалы времени.
4. Строят график зависимости $dC_i/d\tau - f(C_i)$. Если получают прямую, проходящую через начало координат, то уравнение скорости соответствует экспериментальным данным (рис. 3.3).

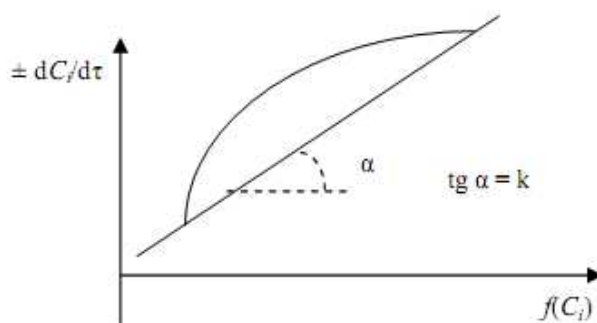


Рис. 3.3. Проверка кинетического уравнения дифференциальным методом

5. Если график в координатах $dC_i/d\tau - f(C_i)$ не является прямой, следует рассмотреть другое кинетическое уравнение.

3.3. Определение порядка реакции

Для того чтобы определить общий порядок реакции надо взять реагенты в стехиометрическом отношении. Для определения частного порядка по реагенту А второй реагент В берется в таком избытке, чтобы изменением его концентрации в ходе опыта можно было пренебречь. При этом общий порядок и порядок реакции по данному реагенту можно рассчитать по зависимости начальной скорости от начальной концентрации реагента А или методом, основанным на зависимости изменяющейся во времени скорости реакции от текущей концентрации реагента А.

1. При использовании первого метода – проводят при постоянной температуре серию опытов с различными исходными концентрациями реагентов и, построив логарифмическую анаморфозу

$$\ln v_{r,0} = \ln k + n \cdot \ln C_{A,0} , \quad (3.9)$$

по наклону прямой находят порядок реакции.

2. При применении второго метода – для нахождения порядка реакции определяют в различные моменты времени скорость реакции и концентрацию реагента А (рис. 3.4) и, построив логарифмическую анаморфозу в соответствии с уравнением 3.10:

$$\ln v_r = \ln k + n \cdot \ln C_A , \quad (3.10)$$

по наклону прямой находят порядок реакции.



Рис. 3.4. Определение начальной скорости и порядка реакции при переменных начальных концентрациях реагента А

3.4. Расчет термодинамических функций

Термодинамика реакций не зависит от механизма, имеет значение лишь степень превращения веществ. Термодинамические величины, обычно, вычисляются на основании измерений температурной зависимости скорости реакции по уравнению Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (3.11)$$

где k – константа скорости реакции при температуре T ;

E_A – энергия активации;

A – частотный фактор Аррениуса, характеризует вероятность того, что при столкновении молекул исходных веществ произойдет разрыв старых и образование новых связей;

R – газовая постоянная.

Если известны три и более константы скорости реакции, определенные при различных температурах, можно рассчитать энергию активации переходного состояния и частотный фактор Аррениуса.

Для этого удобно пользоваться графическим методом (рис. 3.5), вытекающим из логарифмической формы уравнения Аррениуса:



Определив энергию активации (E_A) и вычислив частотный фактор Аррениуса (A), рассчитывают термодинамические характеристики реакции в стандартных условиях:

ΔH_T° – энтальпия активации или тепловой эффект реакции:

$$\Delta H^\circ = E_A^\circ - RT \quad (3.12)$$

она обычно равна или близка к разности ΔE внутренних энергий исходных и конечных веществ;

ΔS_T° – энтропия активации, энтропия является термодинамической мерой статистической вероятности системы; ее можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta S_T^\circ = 4,576 \lg (A/T) - 49,21 \quad (3.13)$$

ΔG_T° – изобарно-изотермический потенциал или энергия Гиббса, характеризует вероятность протекания реакции:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (3.14)$$

3.5. Составление полного кинетического уравнения реакции

Определив порядок исследуемой реакции, найдя константу скорости и вычислив энергию активации, получают полное кинетическое уравнение:

$$v_r = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot C_A^n \quad (3.15)$$

3.6. Расчет реакторов различных типов для проведения гомогенных процессов

Реакторы идеального смешения периодического действия

Реактор идеального смешения периодического действия представляет собой аппарат, снабженный перемешивающим устройством. Загрузка реагентов и выгрузка продуктов осуществляется периодически (рис. 3.6).

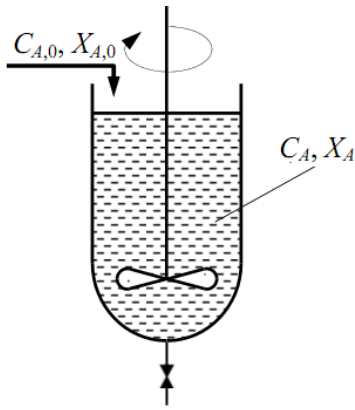


Рис. 3.6. Реактор идеального смешения периодического действия (РИС-II)

Уравнение (3.16) позволяет определить необходимое время пребывания реагентов в реакторе периодического действия для достижения заданной степени превращения. При постоянном реакционном объеме уравнение приобретает вид:

$$\tau = \frac{G_0}{V} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{\varphi p} = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{\varphi p} \quad (3.16)$$

В случае, когда объем реакционной массы меняется, вводят коэффициент изменения объема реакционной массы ε :

$$\tau = G_0 \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{\varphi p [V_0(1 + \varepsilon x_A)]} = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{\varphi p (1 + \varepsilon x_A)} \quad (3.17)$$

Если известно время реакции, объем РИС-II можно найти, используя уравнение:

$$V_{\text{РИС-II}} = \frac{Gv(1+z)}{24 \cdot \varphi \cdot m} \cdot \tau_n \quad (3.18)$$

где Gv – суточная производительность; z – запас мощности (0,1- 0,25); φ – коэффициент заполнения реактора (0,6 - 0,85); m – число реакторов; τ_n – полное время периодического процесса ($\tau_n = \tau_p + \tau_B$).

Полное время периодического процесса складывается из времени реакции (τ_p) и вспомогательного времени (τ_B), которое идет на загрузку и на

выгрузку, нагревание и охлаждение реактора периодического действия и другое.

Реакторы периодического действия просты по конструкции, требуют небольшого вспомогательного оборудования, поэтому они особенно удобны в малотоннажных производствах (фармацевтических, парфюмерных и др.).

Реактор идеального смешения непрерывного действия

Реактор представляет собой аппарат, в который непрерывно подают реагенты и непрерывно их выводят в виде продуктов реакции. Схема потоков в РИС-Н представлена на рисунке 37.

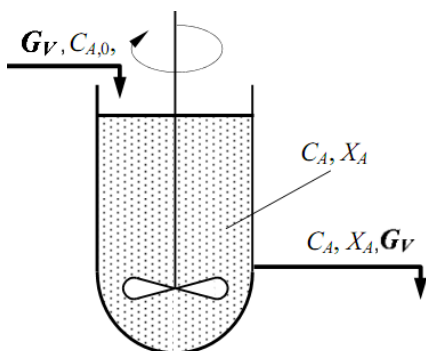


Рис.3.7 Реактор идеального смешения непрерывного действия (РИС-Н)

В РИС-Н наблюдается резкое изменение концентрации поступающего в реактор реагента в результате мгновенного смешения исходной смеси с находящейся в аппарате реакционной массой.

Уравнения (3.19), (3.20) представляют собой проектные уравнения РИС-Н для реакций, протекающих без изменения объема реакционной массы ($\epsilon = 0$), и позволяют определить неизвестную величину по заданным. В любом случае для реактора идеального смешения его размер, расход реагентов, начальные и конечные концентрации могут быть определены только при условии, если известна кинетика процесса.

$$\tau = \frac{V}{G_V} = \frac{C_0 \cdot x}{\vartheta_r} \quad (3.19);$$

$$\tau = \frac{C_0 - C}{\vartheta_r} \quad (3.20)$$

где, C_0 – начальная концентрация исходного вещества, C – конечная концентрация исходного вещества, G – объемный расход реакционной смеси, v_r – скорость химической реакции, τ – время химической реакции, x – степень превращения, V – объем реакционной смеси.

Для процессов, протекающих с изменением объема реакционной массы ($\varepsilon \neq 0$), проектное уравнение имеет вид:

$$\tau = \frac{C_0 \cdot x}{v_r (1 - \varepsilon \cdot x)} \quad (3.21)$$

Реакторы идеального вытеснения

Реактор идеального вытеснения (РИВ) представляет собой трубчатый аппарат, в котором отношение длины трубы L к ее диаметру d достаточно велико. В реактор непрерывно подаются исходные реагенты, которые превращаются в продукты реакции по мере перемещения их по длине реактора. На рис. 3.8 схематично показана изменение степени превращения x_A , исходных концентраций C_A и других параметров в реакторе идеального вытеснения.

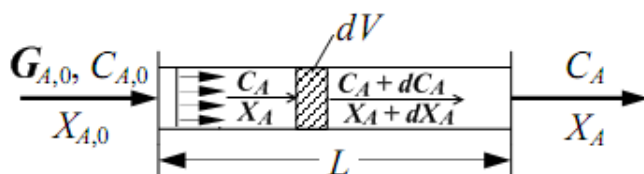


Рис.3.8 Схема реактора идеального вытеснения

Гидродинамический режим в РИВ характеризуется тем, что любая частица потока движется только в одном направлении по длине реактора, обратное (продольное) перемешивание отсутствует; отсутствует также перемешивание по сечению реактора. Предполагается, что распределение вещества по этому сечению равномерное, т.е. значения параметров реакционной смеси одинаковые. Каждый элемент объема реакционной массы dV движется по длине реактора, не смешиваясь с предыдущими и после-

дующими элементами объема, и ведет себя как поршень в цилиндре, вытесняя все, что находится перед ним.

Состав каждого элемента объема последовательно изменяется по длине реактора вследствие протекания химической реакции. Концентрация исходного реагента А постепенно меняется по длине реактора от начального значения $C_{A,0}$ до конечного C_A . Следствием такого режима движения реакционной смеси является то, что время пребывания каждой частицы в реакторе одно и то же.

Расчетное уравнение для РИВ:

$$\tau = \frac{V}{G_V} = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{\nu_p} \quad (3.22)$$

Если в процессе происходит изменение объема реакционной смеси, то расчетное уравнение имеет вид:

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{\nu_r (1 + \varepsilon \cdot x_A)} \quad (3.23)$$

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1. Описание лабораторной установки

Лабораторная установка для исследования кинетики реакции ацилирования спиртов хлорангидридом бензойной кислоты представлена на рисунке 4.1.

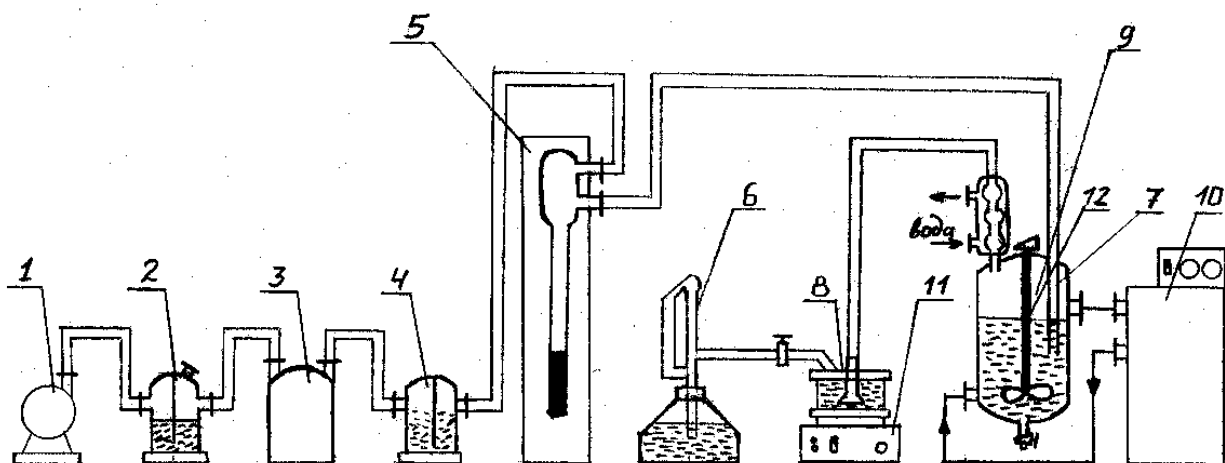


Рис. 4.1 Схема лабораторной установки для исследования кинетики реакции ацилирования спиртов хлорангидридом бензойной кислоты

1 – воздуходувка, 2 – склянка Тищенко; 3 – склянка Вульфа; 4 – склянка Тищенко; 5 – реометр; 6 – бюретка; 7 – барботёр; 8 – стакан; 9 – реактор; 10 – термостат; 11 – магнитная мешалка; 12 – мешалка.

В четырехгорлый реактор 9, снабжённый барботёром 7, мешалкой 12, термометром и рубашкой обогрева, загружают растворы хлорангидрида бензойной кислоты и спирта в ксилоле. Температура в реакторе поддерживается с помощью термостата 10. Перемешивание реакционной массы осуществляется с помощью мешалки, а также за счёт барботажа воздуха. Выделяющийся в результате реакции хлористый водород удаляется из реактора потоком воздуха, создаваемого воздуходувкой 1. Воздух предварительно осушается в склянках Тищенко, заполненных твёрдым едким калием и концентрированной серной кислотой. Скорость подачи воздуха устанавливается по реометру 5. Отдуваемый из реактора хлористый водород нейтрализуется в стакане 8 гидроксидом калия. Жидкость в стакане постоянно перемешивают магнитной мешалкой. Количество выделяющегося HCl определяют по расходуванию KOH . Для этого в стакан с раствором щелочи добавляют фенолфталеин. В момент обесцвечивания индикатора из бюретки 6

добавляют точно отмерянный объем 1N раствора КОН. Реакцию считают завершенной, если после добавления очередной порции щелочи жидкость не обесцвечивается.

4.2. Методика проведения эксперимента

Перед началом эксперимента необходимо получить задание у преподавателя. Исходные данные для исследования кинетики представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Исходные данные по загрузке реагентов

Номер	$n_{A,0}$	$n_{B,0}$	m_A	m_B	V_A	V_B	V_p	$V_{общ}$	$C_{A,0}$
	моль	моль	г	г	мл	мл	мл	мл	моль/л
1	0,15	0,15					60		
2	0,14	0,14					60		
3	0,13	0,13					60		
4	0,12	0,12					60		
5	0,11	0,11					60		
6	0,10	0,10					60		
7	0,09	0,09					60		
8	0,08	0,08					60		
9	0,07	0,07					60		
10	0,06	0,06					60		

После получения задания, используя значения молярных масс и плотностей исходных реагентов, приведенных в таблице 4.2, рассчитывают загрузки исходных реагентов в мл, общий объем реакционной смеси и концентрацию хлорангидрида бензойной кислоты по уравнению (4.1).

Таблица 4.2

Физико-химические свойства реагентов

Вещество	А	В
M_r , г/моль	140,52	116,21
ρ , г/см ³	1,212	0,8219

$$C_{A,0} = \frac{n_{A,0} \cdot 1000}{V_{общ}}; \quad (4.1)$$

После проверки правильности расчёта приступают к выполнению эксперимента. Эксперимент проводят в следующей последовательности:

1. Расчетное количество спирта загружают в колбу, добавляют 30 мл ксилола.

2. Колбу со спиртом помещают в термостат *10* на 10-15 минут для нагревания до температуры реакции.

3. Градуированной пробиркой отмеряют расчетное количество хлорангидрида бензойной кислоты, переливают в колбу, добавляют 30 мл ксилола и перемешивают.

4. Вынув барботёр *7* из реактора *9*, аккуратно с помощью воронки заливают хлорангидрид бензойной кислоты в реактор. Барботёр вставляют на место.

5. В стакан *8* заливают 300 мл воды.

6. Из бюретки *6* добавляют в стакан *8* 4 мл 1Н раствора КОН и 4-5 капель спиртового раствора фенолфталеина. Включают магнитную мешалку *11*.

7. По истечении 10-15 минут вынимают колбу со спиртом из термостата *10* и аккуратно заливают её содержимое в реактор (см. п. 4).

8. Быстро включают секундомер, воздухоподувку *1* и мешалку *12*;

9. При обесцвечивании раствора в стакане *8* записывают показания секундомера.

ВНИМАНИЕ!

СЕКUNДОМЕР И ВОЗДУХОДУВКУ НЕ ВЫКЛЮЧАТЬ

10. Приливают новую порцию раствора 1 Н КОН (4 мл) и фиксируют время следующего обесцвечивания раствора.

11. Эксперимент продолжают до прекращения обесцвечивания раствора в стакане *8*.

12. Результаты заносят в таблицу 4.3.

Зависимость концентрации хлорангидрида
бензойной кислоты (C_A) от времени

№	$V_{\text{КОН}},$ мл	$\tau,$ с	X_A	$C_A,$ моль/л	k	$k_{\text{ср}}$

4.3. Обработка экспериментальных данных

Расчет порядка реакции

1. Рассчитывают степень превращения хлорангидрида бензойной кислоты (A). Т.к. количество молей выделившегося хлороводорода равно количеству молей прореагировавшего хлорангидрида бензойной кислоты, то

$$X_A = \frac{V_T}{V_{\text{общ}}} ;$$

V_T – текущий объем раствора 1 Н КОН, расходуемый на нейтрализацию хлороводорода, получаемый сложением с предыдущим объемом: 4, 8, 12 мл и т.д.

$V_{\text{общ}}$ – общий объем раствора 1 Н КОН, пошедший на эксперимент, мл.

2. Определяют текущую концентрацию C_A , рассчитав степень превращения X_A ,

$$C_A = C_{A,0} (1 - X_A)$$

и строят по полученным данным графическую зависимость $C_A = f(\tau)$ (рис. 4.1)

3. Определяют k – константу скорости:

$$k = 1/\tau \cdot (1/C_A - 1/C_{A,0}),$$

где C_A и $C_{A,0}$ – текущая и начальная концентрации;

τ – время в минутах.

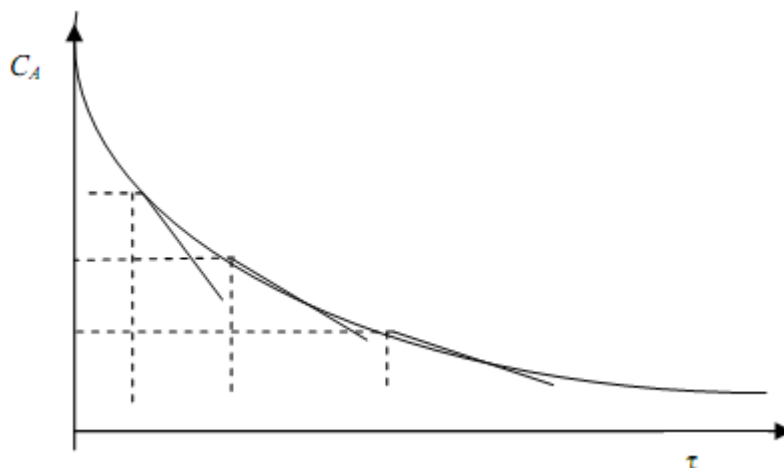


Рис. 4.2. Зависимость концентрации реагента А от времени реакции

4. Рассчитывают порядок реакции графическим методом, как описано в подразделе 3.3. Для этого рассчитывают и вносят в таблицу 4.4 следующие величины:

Таблица 4.4

Данные для расчёта общего порядка реакции

номер	τ , с	C_A , моль/л	$\ln(C_A)$	ΔC_A , моль/л	$\Delta \tau$,	v , моль/л·с	$\ln(v)$	n
1								
2								
3								
4								

1. На кинетической кривой (рис. 4.2) выбирают 4–5 точек и проводят касательные.

2. Рассчитывают скорости реакции по веществу А в соответствующий момент времени по тангенсам угла наклона касательных $v_r = dC_A/d\tau$ или приближенно

$$v_r = \Delta C_A / \Delta \tau ;$$

3. Рассчитывают логарифмы $\ln C_A$ и $\ln v_r$;

4. Строят график зависимости $\ln C_A$ от $\ln v_r$ и по тангенсу угла определяют порядок реакции.

Расчёт активационных параметров реакции

1. Провести три опыта при различных температурах (задаётся преподавателем) и рассчитать значения K в соответствии с п.п. 1-3.

2. Рассчитать значения логарифмов K и обратных температур $1/T$. Построить график зависимости $\lg K - 1/T$ и по тангенсу угла наклона определить энергию активации $E_{акт}$.

3. По найденному значению энергии активации рассчитывают энтальпию реакции (ΔH°_T) по уравнению (3.12), энтропию реакции (ΔS°_T) по уравнению (3.13) и изобарно-изотермический потенциал (ΔG°_T) по уравнению (3.14).

4. Записывают полученное кинетическое уравнение (см. уравнение 3.15).

5. ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ

1. Перед началом эксперимента проверить включение вытяжного шкафа.
2. Проверить с преподавателем правильность собранной установки.
3. Не допускать попадания раствора щелочи на кожу рук и в глаза.
4. Работу выполнять с использованием защитных очков.
5. Не допускать пролива хлорангидрида бензойной кислоты, а также попадания его на кожу рук и одежду.
6. При загрузке хлорангидрида бензойной кислоты пользоваться резиновыми перчатками.
7. Не допускается использование открытого огня вблизи лабораторной установки.

6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Ход работы и порядок расчетов.
2. Методы синтеза и технология процессов получения сложных эфиров.
3. Механизм и кинетика реакций хлорангидридов карбоновых кислот со спиртами.

4. Экспериментальные методы исследования кинетики гомогенных химических процессов.
5. Методы определения порядка реакции.
6. Влияние температуры на скорость химических реакций.
7. Методы определения энергии активации.
8. Расчет реакторов идеального смешения периодического действия, реакторов идеального смешения непрерывного действия, реакторов идеального вытеснения.

Лабораторная работа № 2
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ
МЕТАЛЛОВ С КИСЛОТАМИ

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Цель работы: Экспериментальное изучение закономерностей топохимических процессов на примере реакции алюминия или цинка с кислотами при различных температурах.

Задачи:

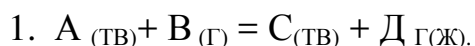
- Знакомство с экспериментальными методами исследования топохимических реакций.
- Изучение методов определения лимитирующей стадии процесса и расчета активационных параметров по экспериментальным данным.

Знания: Студент должен знать теоретические основы топохимических процессов.

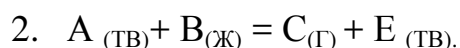
Умения: На основе полученных экспериментальных данных определить лимитирующую стадию процесса и рассчитать активационные параметры (константу скорости реакции, частотный фактор Аррениуса A , энергию активации).

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

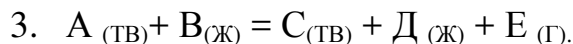
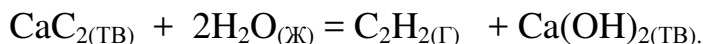
Химические реакции с участием газа (жидкости) и твердой фазы, сопровождающиеся возникновением или исчезновением твердой фазы, называются *топохимическими*. Можно указать много таких процессов, имеющих промышленное значение, например:



Окисление пирита кислородом воздуха в производстве серной кислоты:



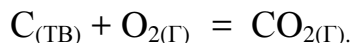
Синтез ацетилена из карбида кальция:



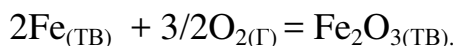
Разложение карбоната кальция под действием кислот:



Горение угля:



Окисление металлов:



Большинство топохимических процессов описываются моделью с невзаимодействующим ядром (рис. 2.1). Согласно модели с невзаимодействующим ядром, химическая реакция вначале протекает на внешней поверхности твердой частицы. Зона реакции постепенно продвигается внутрь ее, оставляя за собой полностью превращенный продукт (золу). Следовательно, в любой момент времени имеется частица твердого материала с постоянным объемом, которая включает в себя невзаимодействующее ядро твердого материала, размер которого в ходе реакции постоянно изменяется (уменьшается).

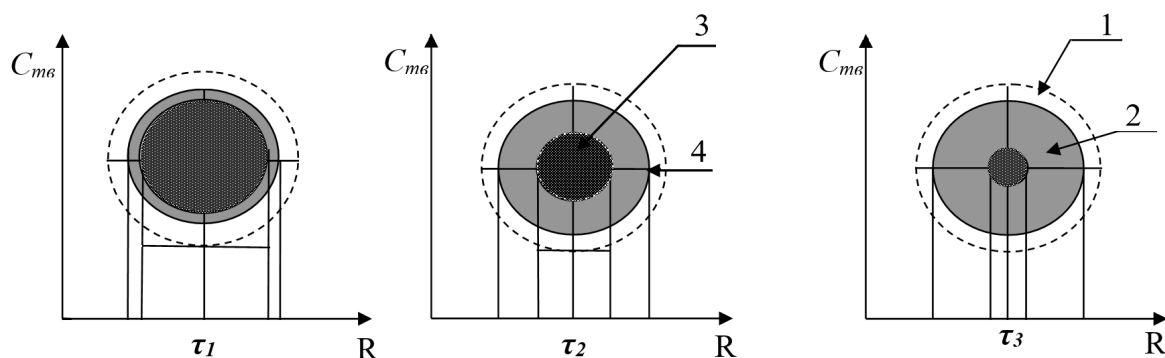


Рис 2.1. Модель частицы с невзаимодействующим ядром в различные моменты времени: τ_1, τ_2, τ_3 ; ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$); 1 – газовая (жидкая) ламинарная пленка (ГЛП); 2 – слой твердого продукта реакции («зола»); 3 – ядро (исходный твердый реагент); 4 – поверхность, на которой протекает химическая реакция

При анализе механизма процесса для частиц с не взаимодействующим ядром можно выделить 5 стадий развития процесса (рис 2.2.):

1. **Внешнедиффузионная область** – диффузия газообразного (жидкого) реагента через ГЛП к поверхности твердого вещества;
2. **Внутридиффузионная область** – диффузия газообразного жидкого реагента через слой «золы» к поверхности реагента;
3. **Кинетическая область** – химическое взаимодействие газообразного (жидкого) реагента с твердым реагентом;
4. **Обратная внутренняя диффузия** – диффузия газообразных (жидких) продуктов через слой «золы» к поверхности частицы;
5. **Обратная внешняя диффузия** – диффузия газообразных (жидких) продуктов реакции через ГЛП в основной поток газообразного (жидкого) реагента, окружающего частицу твердого реагента.

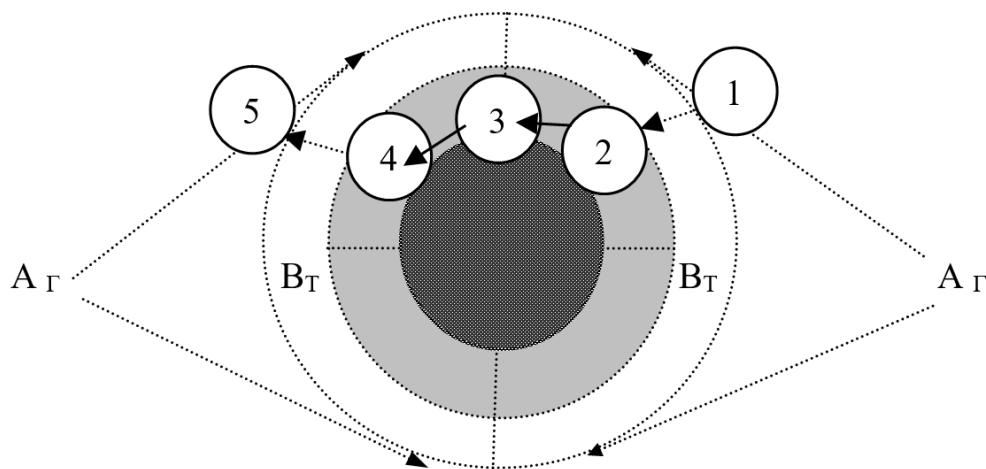


Рис. 2.2. Механизм процесса для модели с не взаимодействующим ядром

В зависимости от лимитирующей стадии для топохимических процессов различают внешнедиффузионную, внутридиффузионную и кинетическую области протекания процесса.

Если сопротивление химической реакции и сопротивление переноса исходного реагента через слой «золы» будет значительно меньше сопро-

тивления диффузии исходного реагента через ГЛП, считается, что топохимический процесс протекает во внешнедиффузионной области.

При внешнедиффузионной области протекания топохимической реакции для частиц сферической формы и одинакового размера (лимитирующими стадиями являются стадии 1, 5) процесс описывается кинетическим уравнением вида:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3\nu_B \beta C_A} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right] = \tau_n x_B \quad (2.1)$$

Если сопротивление диффузии жидкого (газообразного) реагента газовой пленке, окружающей ядро твердого реагента, и сопротивление химической реакции на границе раздела фаз: исходное вещество – продукт, значительно меньше, чем сопротивление через слой «золы», то общая скорость процесса лимитируется внутренней диффузией реагента через слой «золы».

Для внутренней диффузии (лимитирующими стадиями являются стадии 2 и 4) в этом случае уравнение кинетики выглядит следующим образом:

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6\nu_B DC_A} \left[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \right] = \tau_n \left[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \right] \quad (2.2)$$

Когда скорость топохимического процесса целиком определяется химической реакцией (лимитирующей стадией является стадия 3), то время пребывания твердого реагента в реакционной зоне, т.е. в кинетической области можно определить по формуле:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{\nu_B k C_A} \left[1 - (1 - X_B)^{1/3} \right] = \tau_n \left[1 - (1 - X_B)^{1/3} \right] \quad (2.3)$$

В уравнениях 2.1., 2.2., 3.3.:

ρ_B – мольная плотность вещества В, моль/см³;

ν_B – стехиометрический коэффициент при твердом веществе В;

R – радиус твердой частицы;

r – радиус невзаимодействующего ядра;

β – коэффициент массопередачи;

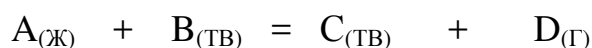
D – коэффициент диффузии;

k – константа скорости;

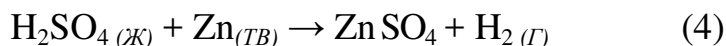
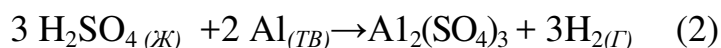
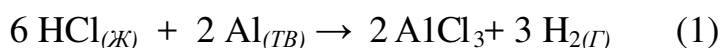
τ_n – время полного превращения твердого исходного реагента;

X_B – степень превращения вещества В.

В данной работе рассматриваются топохимические реакции алюминия или цинка с водными растворами соляной или серной кислоты по следующей схеме:



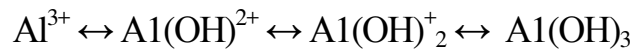
Основные реакции с участием алюминия и цинка с серной и соляной кислотами:



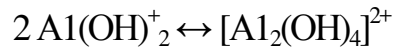
Кинетические зависимости топохимических процессов находят путем изучения характера изменения степени превращения твердого вещества, влияния размеров частицы и температуры реакции.

Взаимодействие металлов с кислотами представляет собой гетерогенный процесс, который характеризуется одновременным изменением нескольких параметров: уменьшением площади контакта металла с раствором, концентрации ионов водорода, изменением вязкости реакционной массы и ионной силы раствора. Одновременно происходит выделение большого количества тепла, что приводит к протеканию реакции в неизотермическом режиме.

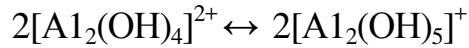
Химическая сущность процесса получения на примере основных хлоридов алюминия сводится к гидролизу по схеме:



Продукты гидролиза взаимодействуют между собой, образуя олигомерные гидроксоединения:



Гидролиз продолжается до равновесного состояния:



Этим ионам адекватно соответствуют наиболее устойчивые гидроксохлориды алюминия: $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$. Последний в этом ряду – пентагидроксохлорид алюминия является наиболее устойчивым. Атомное отношение Al к Cl в нем составляет 1:0,5. Он является наиболее эффективным коагулянтom в процессах водоочистки.

Получение традиционного коагулянта сульфата алюминия проводят по реакции (2). Его получают взаимодействием разбавленного водного раствора серной кислоты с алюминием.

Получение гидроксохлоридов и сульфатов металлов можно отнести к топохимическим процессам, в результате которых исчезает исходная твердая фаза, т.е. для данных реакций характерны две области протекания процесса – это внешнедиффузионная область и кинетическая область.

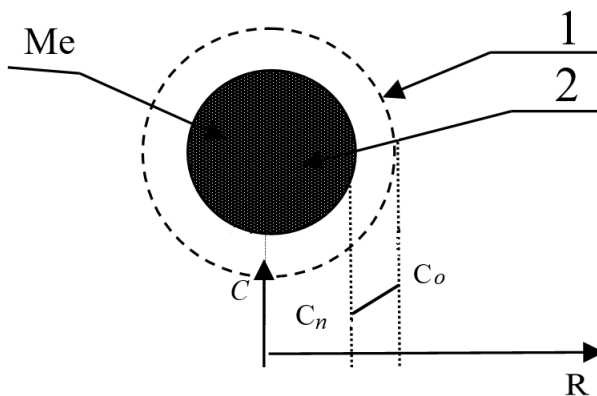


Рис. 2.3. Схема топохимического процесса взаимодействия металла с кислотой: 1 – жидкая ламинарная пленка (ЖЛП); 2 – ядро (исходный металл); C_n – концентрация кислоты на поверхности металла; C_o – концентрация кислоты в потоке; Me – металл
Обтекающий частицу поток жидкости интенсивно перемешан в объеме, так что концентрация кислоты постоянна и равна C_o . У поверхности

частицы образуется пограничный слой жидкой пленки (на рисунке ограничен пунктиром).

Вещество переносится через жидкую пленку и это характеризуется коэффициентом массопередачи β . Для расчета β используют критериальные уравнения. Например, при обтекании одиночной частицы диаметром d :

$$Nu = 2 + 0.93Re^{0.5} Sc^{1/3}, \quad (2.4)$$

где критерий Нуссельта $Nu = \beta d/D$; критерий Рейнольдса $Re = ud/v$. критерий Шмидта $Sc = \nu/D$, где D – коэффициент диффузии; u – скорость потока; ν – вязкость раствора.

При анализе этого процесса можно выделить следующие этапы процесса:

1. Перенос кислоты из потока к поверхности, при этом концентрация кислоты у поверхности C_n должна быть меньше, чем в потоке; распределение концентраций показано на рис. 2.3.
2. Реакция кислоты с металлом на наружной поверхности частицы.
3. Перенос продукта реакции (водорода и соответствующей соли) от поверхности в поток. Считаем, что скорость реакции не зависит от концентрации продукта и его отвод от поверхности не влияет на процесс.

Математическая модель включает описание изменения (уменьшение) размеров твердых частиц и концентрации веществ в растворе. Уменьшение размера частицы происходит гораздо медленнее, чем устанавливается распределение концентраций в пограничном слое; так что в каждый момент времени процессы в жидкой фазе можно считать стационарными. В стационарном режиме поток жидкой фазы к поверхности (W_1) и скорость реагирования (W_2) равны:

$$W_1 = W_2. \quad (2.5)$$

Поток жидкой фазы пропорционален поверхности частицы S_r радиуса r и разности концентраций кислоты в потоке C_o и у поверхности C_n .

$$W_1 = -\beta S_r (C_o - C_n). \quad (2.6)$$

На поверхности протекает реакция псевдопервого порядка, а скорость превращения кислоты пропорциональна наружной поверхности частицы

$$W_2 = -k C_n S_r. \quad (2.7)$$

Подставляя (2.6) и (2.7) в (2.4), получим:

$$\beta (C_o - C_n) = k C_n. \quad (2.8)$$

Далее определяем концентрацию кислоты у поверхности:

$$C_n = C_o / (1 + k/\beta) \quad (2.9)$$

И наблюдаемую скорость превращения:

$$W_n = -k C_n = -k C_o / (1 + k/\beta) \quad (2.10)$$

Комбинацию параметров k и β обозначим K_n – наблюдаемая константа скорости:

$$K_n = k / (1 + k/\beta) \quad (2.11)$$

$$\text{Далее } W_n = K_n C_o \quad (2.12).$$

Видно, что W_n представлена как реакция первого порядка, но K_n не имеет физического смысла, а является параметром, зависящим от условий процесса.

Изменение количества твердого компонента N в единицу времени равна скорости его превращения на наружной поверхности частицы:

$$dN/d\tau = w_s S_r \quad (2.13)$$

Скорости превращения веществ связаны стехиометрическим соотношением $w_s/v_s = w_a/v_a$. В рассматриваемой реакции (например, схема 4) $v_s = v_a$ и $w_s = w_a = -k C_n = -K_n C_o$.

Количество твердого компонента в единице объема обозначим n_o . Для непористой частицы $n_o = \rho/M$, где M – молекулярная масса твердой частицы, ρ – плотность твердой частицы.

За время $d\tau$ прореагирует тонкий поверхностный слой толщиной dr , в котором содержится $dN = n_o S_r dr$ реагента В. Уравнение (2.13) преобразуем к виду:

$$n_o S_r (dr/d\tau) = -K_n C_o S_r \text{ и далее } dr/d\tau = -K_n (C_o/n_o). \quad (2.14)$$

Интегрируя (2.14) в пределах от начального момента времени $\tau = 0$ (размер частицы первоначальный, т.е. R) до момента r (размер частицы уменьшается до r), получим

$$R - r = K_n (C_o/n_o)\tau \quad (2.15)$$

Через некоторое время τ_n твердая частица прореагирует полностью, т.е. в этот момент $r = 0$. Время полного превращения найдем из (2.15).

$$\tau_n = R n_o / (K_n C_o) \quad (2.16)$$

Введя безразмерный радиус $p = r/R$ и используя выражение (2.16), приведем (2.15) к безразмерному виду:

$$p = 1 - \tau/\tau_n. \quad (2.17).$$

На практике превращение удобно выразить через степень превращения твердого: $X_v = (N_o - N)/N_o$. Количество твердого в первоначальной частице составляет $N_o = (4/3)\pi R^3 n_o$ и в текущей момент $N = (4/3)\pi r^3 n_o$, откуда получим

$$X_v = 1 - p^3 \text{ и } p = (1 - X_v)^{1/3} \quad (2.18).$$

Изменение степени превращения со временем:

$$X_v = 1 - (1 - \tau/\tau_n)^{1/3} \quad (2.19)$$

Можно найти, как будет меняться со временем наблюдаемая скорость превращения, отнесенная к одной частице.

$$V_{n(\text{част})} = V_n S_r = V_n 4\pi r^2 = -4\pi R^2 o K_n C_o (1 - \tau/\tau_n)^2 \quad (2.20)$$

Определение области протекания реакции является важнейшим процессом для гетерогенных реакций, которое позволяет получить соответствующую кинетическую модель, необходимую при расчете реакторов.

3. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для осуществления данного процесса в стаканы загружают 25 мл 7% раствора HCl или H₂SO₄. Затем вносят предварительно очищенный наждачной бумагой или раствором щелочи взвешенный кусочек металла (0,5 - 2 гр.) на стеклянной палочке с ситообразным наконечником и начинают отсчет времени. Через определенные промежутки времени (по заданию преподавателя) стеклянную палочку с металлом вынимают из стакана, промывают холодной дистиллированной водой, высушивают на фильтровальной бумаге и взвешивают на аналитических весах. После извлечения металла из раствора кислоты останавливают секундомер и, взвесив металл, помещают обратно в стакан, включают секундомер и продолжают отсчет времени.

Внимание: показание секундомера не обнуляют.

Для исследования влияния температуры эксперимент проводят при различных температурах (по заданию преподавателя). Результаты эксперимента записывают в таблицу 4.1.

4. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Таблица 4.1

Результаты экспериментальных исследований

№ опыта	T, °C	τ , мин	m_{Me}	m_{0Me}	τ_n , мин	$\frac{\tau}{\tau_n}$	X_{Me}
1							
2							
3							
...							

4.1. Определение лимитирующей стадии процесса

Степень превращения металлов (алюминия, цинка) определяют по формуле:

$$X_{Me} = \frac{m_{0Me} - m_{Me}}{m_{0Me}}, \quad (4.1)$$

где m_{0Me} – масса исходного металла, г;

m_{Me} – масса металла после реакции, г.

Для определения лимитирующей стадии строят график зависимости X_{Me} от $\frac{\tau}{\tau_n}$ и сравнивают с теоретическими кривыми, представленными на рисунке 4.1.

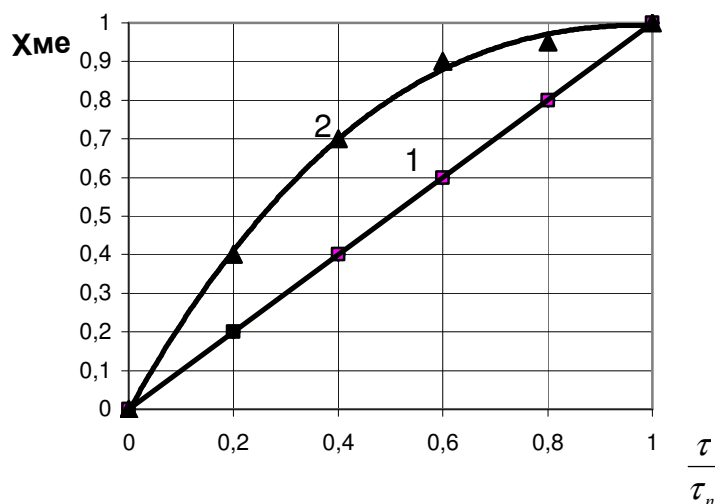


Рис. 4.1. Зависимость степени превращения металла X_{Me} от отношения τ/τ_n в зависимости от лимитирующей стадии процесса: 1 – внешнедиффузионная область; 2 – кинетическая область

После нахождения лимитирующей стадии для каждой из трех температур определяют константу скорости реакции из уравнения 1.3 (если реакция протекает в кинетической области).

По рассчитанным константам топохимического процесса определяют активационные параметры (энергию активации и частотный фактор Аррениуса) и результаты расчетов вносят в таблицу 4.2.

Аналитический метод определения энергии активации ($E_{акт}$)

$$E_{акт} = \frac{RT_1T_2 \ln k_2/k_1}{T_2 - T_1} \quad (4.2)$$

Частотный фактор Аррениуса (А) определяют из интегральной формы уравнения Аррениуса.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{акт}}{RT}} \quad (4.3)$$

Таблица 4.2

Результаты расчета активационных параметров

№	T, °C	T, K	k	A	E _{акт} , кДж/моль
1					
2					
3					

5. ЗАДАНИЕ

1. Построить зависимость степени превращения X_{Me} от τ/τ_n и, сравнив с теоретическими кривыми, представленными на рисунке 4.1, определить область протекания процесса.
2. Используя экспериментальные данные, рассчитать константу скорости химической реакции и активационные параметры (для процесса, протекающего в кинетической области)
3. Определить лимитирующую стадию по влиянию температуры на скорость химической реакции и по энергии активации.

6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Ход работы и порядок расчетов.
2. Модели топохимических процессов.
3. Механизм и кинетика топохимических процессов.
4. Методы определения лимитирующей стадии топохимических процессов.

5. Технологические методы интенсификации топохимических процессов.

Лабораторная работа № 3
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННОГО
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА И РАСЧЕТ РЕАКТОРА
ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Цель работы: Ознакомление с методами исследования кинетики гетерогенного каталитического процесса, протекающего в реакторе близком к модели идеального вытеснения на примере реакции дегидратации этанола.

Задачи:

- Знакомство с экспериментальными методами исследования гетерогенно-каталитических реакций.
- Изучение методов определения экспериментальной константы скорости процесса и расчета активационных параметров по экспериментальным данным.
- Расчет времени пребывания реагентов в реакторе для достижения заданной степени превращения.

Знания: Студент должен знать механизм и кинетику гетерогенных процессов.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

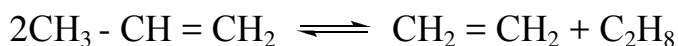
2.1. Методы синтеза и технология получения этилена

Для получения этилена используется пиролиз смеси этана и пропана, пиролиз бензина, а также каталитический и термический крекинг нефтепродуктов. При этом в процессах пиролиза этилен является целевым продуктом, а крекинга – побочным веществом. Относительный выход этилена зависит от трех факторов: температуры, времени контакта и вида сырья.

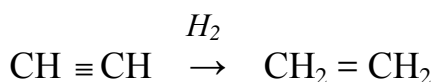
При проведении процесса пиролиза в условиях пониженного давления, высокой температуры (700-850 °С) и малом времени контакта (0,3-2 сек.) весовой состав этилена в газах пиролиза смеси этана и пропана составляет 36-38%, а в газах пиролиза бензина – 22-25%. Содержание этилена в газах крекинга ниже, чем в газах пиролиза и составляет 2,5-3,5%.

Процессы крекинга и пиролиза являются эндотермическими и требуют подвода тепла как для предварительного подогрева сырья, так и для осуществления химического превращения. Существующие схемы реакционных узлов на непрерывно действующих установках пиролиза отличаются лишь способом подвода тепла и подразделяются на реакторы с внешним обогревом, адиабатические реакторы с водяным паром, с твердым теплоносителем и окислительные реакторы (автотермический процесс). Полученные газы, содержащие этилен, после пиролиза подвергаются низкотемпературной ректификации, а газы крекинга – очистке адсорбционно-ректификационным методом.

Кроме указанных способов получения этилена, используют и другие методы получения – диспропорционирование олефинов



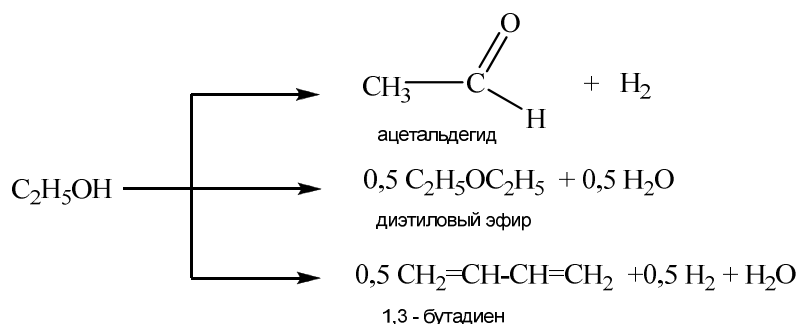
– селективное гидрирование ацетиленов на катализаторе платина-палладий на носителе:



В лабораторных условиях этилен обычно получают методом дегидратации этанола:



В зависимости от условий процесса и катализатора превращение этанола может протекать и в других направлениях:



Для увеличения выхода целевого продукта применяют катализаторы селективного действия (ThO_2 , Al_2O_3 , W_2O_3). Процесс осуществляют в трубчатом реакторе, с утилизацией тепла горячих продуктов на испарение и подогрев исходного реагента, или в адиабатическом реакторе с добавлением в исходную смесь водяного пара для увеличения теплоемкости смеси и снижения побочных процессов.

2.2. Термодинамика процесса дегидратации этанола

В основе расчета процесса дегидратации этанола лежит уравнение изотермы Вант-Гоффа, связывающее константу равновесия реакции с изменением энергии Гиббса ΔG_T° :

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p \quad (2.1)$$

Константа равновесия целевой реакции будет определяться из уравнения:

$$K_p = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} \quad (2.2),$$

где $P_{\text{H}_2\text{O}}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ – равновесные парциальные давления воды, этилена и этанола соответственно.

Если расчет ΔG_T° проводить в первом приближении (без учета влияния температуры на энтальпию ΔH° и энтропию ΔS°), то величина константы равновесия может быть рассчитана, исходя из уравнения:

$$\lg K_p^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad (2.3),$$

где ΔG° – стандартная энергия Гиббса;

K_p° – стандартная константа равновесия;

$$\Delta G_T^\circ = 45290 - 126,76 \cdot T \quad (\text{Дж/моль}),$$

R – газовая постоянная;

T – температура, K .

В таблице 2.1. приведены значения констант равновесия реакции получения этилена дегидратацией этанола.

Таблица 2.1

Зависимость константы реакции от температуры

Температура, K	293	623	633	643	653	663	673
$\lg K_p^\circ$	- 1,452	2,823	2,883	2,941	2,998	3,052	3,105
K_p°	0,035	666	763	874	995	1128	1274

Для точного нахождения K_p° при какой-либо другой температуре необходимо учитывать зависимость теплового эффекта и энтропии реакции от температуры.

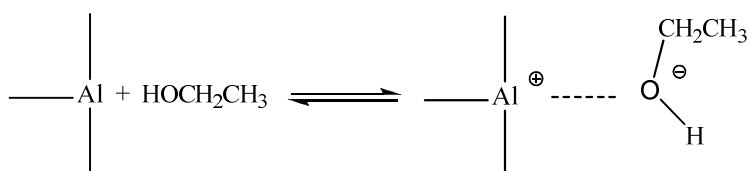
Термодинамические свойства веществ, участников реакции, приведены в приложении (таблица П.1.)

2.3. Механизм и кинетика процессов дегидратации этанола на окисных катализаторах

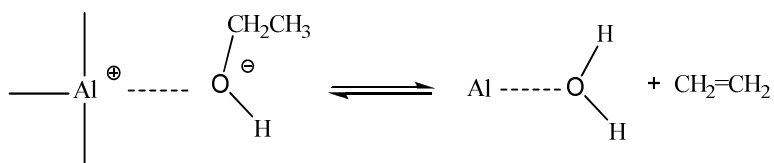
Расчет химического процесса и реактора невозможен без глубокого анализа протекающих химических превращений с точки зрения механизма реакций, кинетики и термодинамики процесса.

Дегидратация этанола на Al_2O_3 , является типичным примером гетерогенно-каталитической реакции, в которой участвует газообразный реагент и твердый катализатор. В общем случае любой гетерогенно-каталитический процесс протекает через ряд последовательных стадий, существенно различающихся по механизму:

1. Диффузия реагентов из потока к внешней поверхности зерна катализатора;
2. Диффузия реагентов к внутренней поверхности зерна катализатора (в поры);
3. Активированная адсорбция реагентов на поверхности (хемосорбция)



4. Собственно химическая реакция



5. Десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора;
6. Диффузия продуктов реакции с внутренней поверхности зерна катализатора к внешней поверхности;
7. Диффузия продуктов с внешней поверхности зерна в поток.

Для количественной характеристики сложного технологического процесса допустимо разделение его на отдельные стадии и анализ каждой из них. Такой анализ позволяет выделить наименее интенсивную стадию и пренебречь теми из них, которые оказывают малое влияние. В зависимости от лимитирующей (наименее интенсивной) стадии различают каталитические процессы, протекающие в кинетической (стадия 4), внешнедиффузионной (стадия 1 или 7) и внутридиффузионной (стадия 2 или 6). Однако строгие границы между этими областями отсутствуют, они перекрываются переходными областями, в которых сочетаются закономерности разных областей. Так как наиболее медленной стадией дегидратации этанола является сама реакция на поверхности катализатора (стадия 4), то общая ско-

рость каталитического процесса будет определяться уравнением основного закона кинетики:

$$V_r = S^{-1} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = k_{\text{экс}} \cdot C_A \quad (2.4),$$

или

$$V_r = S^{-1} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = k_{\text{экс}} \cdot C_{A,0} \frac{1-x_A}{1+\varepsilon x_A} \quad (2.5),$$

где V_r – скорость реакции, выраженная количеством молей прореагировавшего вещества за время τ на поверхности S ;

$K_{\text{экс}}$ – наблюдаемая константа каталитического процесса;

C_A – текущая концентрация этанола;

$C_{A,0}$ – начальная концентрация этанола;

x – степень превращения этанола;

ε – относительное изменение объема реакционной массы.

Для экспериментального изучения кинетики каталитического процесса дегидратации этанола обычно используют реактор идеального вытеснения (рис. 2.1).

При этом для нахождения удовлетворительного кинетического выражения можно воспользоваться следующим характеристическим уравнением

$$\frac{M}{\omega_{V,0}} = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{V_r} \quad (2.6),$$

где M – масса катализатора (Al_2O_3),

$\omega_{V,0}$ – объемный расход этилового спирта.

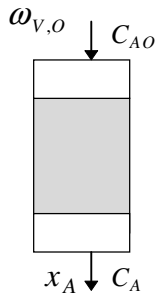


Рис. 2.1. Схема реактора идеального вытеснения

Решая уравнение (2.6) с уравнением основного закона кинетики (2.5) найдем, что

$$\frac{M}{\omega_{V,O}} = -\frac{1}{k_{\text{экс}}} \cdot \ln(1-x_A) \quad (2.7).$$

Полулогарифмический график уравнения (2.7) в координатах $-\ln(1-x_A) - \frac{M}{\omega_{V,O}}$ представляют собой прямую линию с $\text{tg}\alpha = K_{\text{экс}}$ (рис. 2.2.).

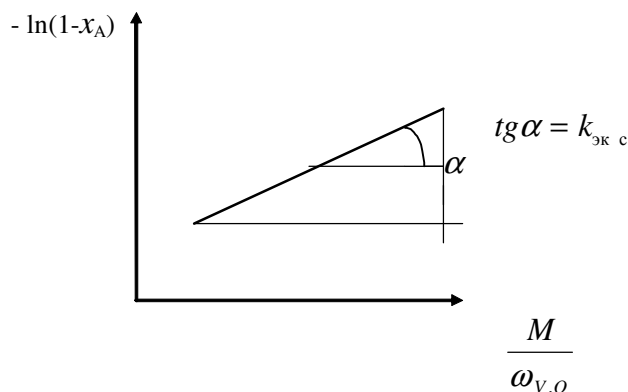


Рис. 2.2. Проверка кинетического уравнения реакции дегидратации этанола и расчет $K_{\text{экс}}$

Если известны три или более экспериментальные константы скорости реакции дегидратации этанола, определенные при различных температурах, то открывается возможность расчета энергии активации переходного состояния ($E_{\alpha}^{\#}$) и частотного фактора Аррениуса ($\lg A$).

Для экспериментального определения энергии активации ($E_{\alpha}^{\#}$) можно воспользоваться графическим методом (рис. 2.3.), вытекающим из логарифмической формы уравнения Аррениуса:

$$k_{\text{эк с}} = A \cdot e^{-\frac{E_{\alpha}^{\#}}{RT}} \quad (2.8),$$

$$\text{или } \lg k_{\text{эк с}} = \lg A - \frac{E_{\alpha}^{\#}}{RT} \lg e \quad (2.9).$$

$$\ln k_{\text{эк с}} = \ln A - \frac{E_{\alpha}^{\#}}{RT}$$

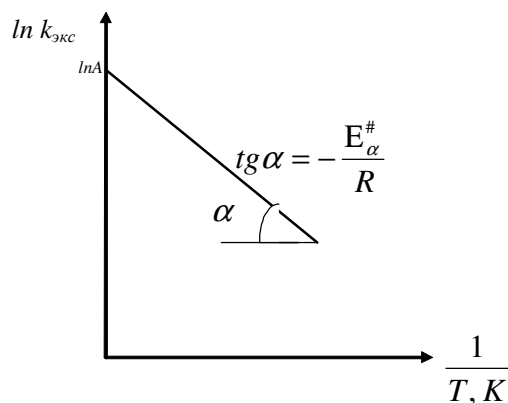


Рис. 2.3. Определение ($E_{\alpha}^{\#}$) и $\lg A$ по экспериментальным данным

где A – частотный фактор Аррениуса;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура реакции.

Энтальпия активации для газофазных процессов равна энергии активации, т.е. $E_{\alpha}^{\#} = \Delta H^{\#}$. Энтропию активации можно определить по уравнению:

$$\Delta S^{\#} = 4,576 \lg \frac{A}{T} - 49,21 \quad (2.10),$$

тогда энергия Гиббса переходного состояния будет равна:

$$\Delta G^{\#} = \Delta H - T \cdot \Delta S^{\#} \quad (2.11).$$

2.4. Расчет реактора идеального вытеснения (РИВ)

Реактором идеального вытеснения называется реактор, в котором реагирующие частицы движутся в заданном направлении, не перемешива-

ясь (поршневое движение потока). Время пребывания всех частиц в РИВ одинаково и может быть определено из уравнения

$$\bar{\tau} = \frac{V}{\omega_{V,O}} \quad (2.12),$$

где V – объем реактора идеального вытеснения, м³;

$\omega_{V,O}$ – объемный расход смеси, м³/час.

Для необратимой реакции первого порядка $A \rightarrow B$, протекающей без изменения объема, время пребывания рассчитывается по уравнению:

$$\tau = C_{A,O} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{V_r} \quad (2.13),$$

где V_r – скорость реакции.

Если реакция идет с изменением объема, следует учитывать относительное изменение объема системы ε при изменении степени превращения от 0 до 1.

$$\varepsilon = \frac{V_{x_{A=1}} - V_{x_{A=0}}}{V_{x_{A=0}}} \quad (2.14),$$

где $V_{x_{A=0}}$ и $V_{x_{A=1}}$ – объем реакционной смеси при $x_A=0$ и $x_A=1$ соответственно. Время пребывания в РИВ в этом случае равно:

$$\tau = \frac{1}{k \cdot C_{A,O}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)} (1 + \varepsilon \cdot x_A) \quad (2.15),$$

где k – константа скорости реакции.

При определении времени пребывания в реакторе, когда $n \geq 1$ необходимо использовать метод графического интегрирования (рис. 2.4).

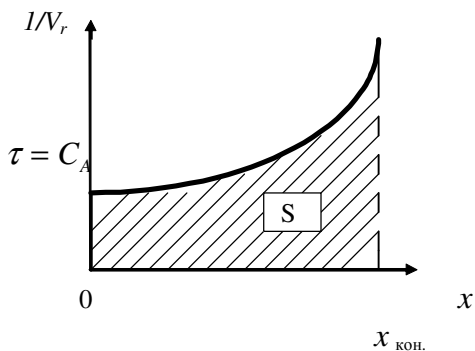


Рис. 2.4. Графический расчет реактора идеального вытеснения

Для этого строится график в координатах I/V_r - x и находится площадь под кривой, ограниченная значениями x от 0 до заданного.

Построение кривой начинают с выбора произвольного интервала изменения x и шага ее изменения. Далее выбранные значения степени превращения x подставляют в уравнение для скорости процесса (2.5) и определяют скорость реакции, после чего вычисляют величину, обратную этой скорости. Полученные результаты сводят в таблицу 2.2.

Таблица 2.2

Скорость процесса	Степень превращения						
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	и т.д.
V_r							
I/V_r							

По данным значениям I/V_r и x строят график (рис.2.4) и определяют площадь (S) и время пребывания по уравнению (2.15).

После определения времени пребывания рассчитывают объем реактора по уравнению (2.12) при заданной объемной производительности.

3. Описание лабораторной установки и подготовка ее к работе

3.1. Описание устройства и работы экспериментальной установки

Лабораторная установка состоит из следующих основных элементов:

- 1) реактор с электрообогревом;
- 2) микродозатор;
- 3) фазоразделитель;
- 4) холодильник;
- 5) газовая бюретка;
- 6) сосуд с водой;
- 7) градуированная пробирка с этанолом.

3.2. Подготовка установки к работе

1. Включить обогрев реактора. Установить при помощи потенциометра заданную преподавателем температуру.

2. Проверить прибор на герметичность. Для этого газовую бюретку необходимо полностью заполнить водой при помощи резиновой груши из сосуда. При заполнении трехходовой кран ставят в положение 1, закрывают кран и создают резиновой грушей давление в сосуде с водой. Вода из сосуда стремится заполнить свободное пространство газовой бюретки. После заполнения газовой бюретки водой трехходовой кран ставят в положение 2, кран остается закрытым. В случае герметичности установки из бюретки вытекает небольшое количество воды, после чего ток воды прекращается.

3. Заполнить градуированную пробирку этанолом.

4. Подать охлажденную воду в холодильник.

4. Методика проведения экспериментов и обработка экспериментальных данных

4.1. Экспериментальное определение константы скорости реакции при постоянной температуре

После установления постоянной температуры, заданной преподавателем, произвести подачу ~ 1 мл. спирта в реактор при открытом на атмосферу кране 12 с целью вывода установки на режим. После этого краном 12 реактор 1 соединяется с газовой бюреткой 5 для сбора этилена. В этот момент необходимо отметить объем спирта в градуированной пробирке 2 и включить секундомер. При заданном объемном расходе подается 2 мл. спирта. По окончании подачи спирта замеряется время и объем выделившегося этилена, собранного в газовой бюретке. Заполнить газовую бюретку 5 водой и повторить опыт дважды с другими скоростями подачи спирта.

Степень превращения спирта определится из уравнения:

$$x = \frac{n_{C_2H_4}}{n_{C_2H_5OH}} \quad (4.1),$$

где $n_{C_2H_4}$ – число молей выделившегося этилена;

$n_{C_2H_5OH}$ – число молей спирта, прошедшего через реактор.

Объем этилена следует приводить к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{(P_{атм.} - P_{H_2O}) \cdot V_{оп.} \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)} \quad (4.2)$$

где P_{H_2O} – давление паров воды над водным зеркалом газовой бюретки при комнатной температуре, мм.рт.ст.;

$V_{оп.}$ – полный объем этилена в газовой бюретке, мл.;

$P_{атм.}$ – атмосферное давление, мм.рт.ст.(определяют по барометру в лаборатории);

t – комнатная температура $^{\circ}C$;

Число молей выделившегося этилена:

$$n_{C_2H_4} = \frac{V_0}{22,4 \cdot 10^3} \quad (4.3).$$

Количество молей спирта, прошедшего через реактор:

$$n_{C_2H_5OH} = \frac{m \cdot d}{M} \cdot B \quad (4.4),$$

где m – объем спиртовой смеси, мл.;

d – плотность этанола, г/см³;

M – молекулярная масса спирта;

B – содержание спирта в сырье.

Используя расчетные формулы 4.1- 4.4, рассчитать степень превращения x при различных скоростях подачи спирта. Результаты расчета записать в таблицу 4.1.

На основании экспериментальных данных построить график в системе координат - $[-\ln(1-x_A)] - M/\omega_{v,o}$ (рис. 2.2) и определить экспериментальную константу скорости процесса $K_{экс}$.

4.2. Экспериментальное определение константы скорости реакции при различных температурах и определение энергии активации

Для определения энергии активации провести процесс при двух-трех температурах и тех же объемных расходах спирта. Рассчитать константу скорости процесса $K_{экс}$ при заданных температурах. Построить график зависимости $\ln K_{экс}$ при заданных температурах. Построить график зависимости $\ln K_{экс}$ от $1/T$ и рассчитать энергию активации по тангенсу угла α (рис. 2.3) и $\ln A$. Используя формулу (2.10), рассчитать энтропию активации $\Delta S^\#$.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.И. Игнатенков, В.С. Бесков. Примеры и задачи по общей химической технологии. М.: ИКЦ «Академкнига», 2005.-198с.
2. Химические реакторы (теория химических процессов и расчет реакторов) : учеб. пособие / Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, В. А. Панчехин ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – 240 с.
3. Расчеты химико-технологических процессов. А.Ф. Туболкин, Е.С. Тумаркина, Э.Я. Тарат, Е.С. Румянцева и др.; под ред. И.П. Мухленова.- Л.: Химия, 1982.-282 с.
4. Р. Михаил, К. Кырлогану Реакторы в химической промышленности. Л.: Химия, 1968.- 384 с.
5. Смирнов Н.Н., Волжинский А.И. Химические реакторы в примерах и задачах. Л.: Химия, 1986. - 226 с.
6. Общая химическая технология. Под редакцией Амелина А.Г.- М.: «Химия», 1977. -400 с.

Таблица П.1. Термодинамические свойства веществ

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ КДж/моль	$S_{f,298}^0$ Дж/моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$ КДж/моль	$C_{p,298}^0$ Дж/моль·К
H ₂ O (г)	-241,81	188,72	-228,61	33,61
C ₂ H ₅ OH(г)	-234,80	281,38	-167,96	65,75
C ₂ H ₄ (г)	52,30	219,45	68,14	43,56
H ₂ O (ж)	-285,83	69,95	-237,23	75,30
C ₂ H ₅ OH(ж)	-276,98	160,67	-174,15	111,96

Электронное учебное издание

Геннадий Михайлович Бутов
Ольга Михайловна Иванкина

«Лабораторный практикум по курсу «Химические реакторы»

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н. И.

Темплан 2020 г. Поз. № 29.

Подписано к использованию 11.06.2020. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 3,25.

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.