

**Бутов Г.М.,  
Иванкина О.М.**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО ОБЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ**

**Волжский  
2023**

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 ОБЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ**

*Электронное учебное пособие*



Волжский

2023

УДК 66(07)  
ББК 24я73  
Б 934

Рецензенты:

Инженер по внедрению новой техники и технологии  
ООО «МБИ-Синтез», к.х.н.  
*Данилов Д.В.*,  
Главный инженер проекта  
ООО «ВолжПроект»  
*Афанасьева Е.Е.*

Издается по решению редакционно-издательского совета  
Волгоградского государственного технического университета

Бутов, Г.М.

Лабораторный практикум по общей химической технологии [Электронный ресурс] : учебное пособие / Бутов Г.М., Иванкина О.М. ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 1,07 МБ). – Волжский, 2023. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-4670-4

В учебном пособии собраны лабораторные работы по курсу «Общая химическая технология», целью которых является изучение различных химико-технологических процессов на экспериментальных установках и расчет кинетических и активационных параметров по экспериментальным данным. Предназначено для студентов очной и заочной формам обучения по направлению 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 18.03.01 «Химическая технология».

Илл.12, табл. 6, библиограф.: 6 назв.

ISBN 978-5-9948-4670-4

© Волгоградский государственный  
технический университет, 2023  
© Волжский политехнический  
институт, 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение		4
<i>Лабораторная работка №1</i>	Водоподготовка	5
<i>Лабораторная работка №2</i>	Исследование реакции дегидрирования этилбензола и составление материального и энергетического балансов процесса	24
<i>Лабораторная работа № 3</i>	Экспериментальное определение химического равновесия в гомогенных системах и термодинамический анализ химических процессов	39
<i>Лабораторная работа № 4</i>	Исследование кинетики реакции металлов с кислотами	51
Библиографический список		62
Приложения		63

## **ВВЕДЕНИЕ**

Предлагаемый лабораторный практикум предназначен для студентов направлений «Химическая технология» и «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии». Данное руководство предназначено для закрепления теоретических знаний по курсу «Общая химическая технология».

В нем сгруппированы лабораторные работы, направленные на изучение типовых процессов: гомогенных и гетерогенных, высокотемпературных, каталитических, топохимических и методов химического анализа.

Таким образом, выполняя лабораторные работы, студенты закрепляют знания, полученные в лекционном курсе, приобретают первые инженерные навыки управления химико-технологическими процессами, обучаются типовым методам их контроля, выполняют технологические расчеты процессов, проведенных в лабораторных условиях.

Все лабораторные работы, описанные в данном практикуме, носят исследовательский характер, что определяет многовариантность заданий для студентов.

## *Лабораторная работа № 1*

### **ВОДОПОДГОТОВКА**

**Цель работы:** ознакомить студентов с методами умягчения и обессоливания воды и ее техническим анализом.

#### **1. ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДЫ**

##### **1.1. Классификация природных вод**

В различных производствах химической промышленности вода используется чрезвычайно широко. Она применяется как универсальный растворитель для большого числа твердых, жидких и газообразных веществ. Велико ее значение и как химического сырья в производствах водорода, серной и азотной кислот, едкого натра, извести, в различных реакциях гидратации и гидролиза. Кроме технологических целей, в еще больших размерах вода используется как теплоноситель и хладагент. При помощи воды осуществляется, например, теплоотвод из зоны реакции в экзотермических процессах. Водяной пар и нагретая (или перегретая) вода применяются для подвода тепла в эндотермических процессах, для нагревания взаимодействующих веществ для ускорения многих процессов.

Воду, расходуемую промышленными предприятиями, называют технической. Различают следующие разновидности технической воды (рис. 1.1).

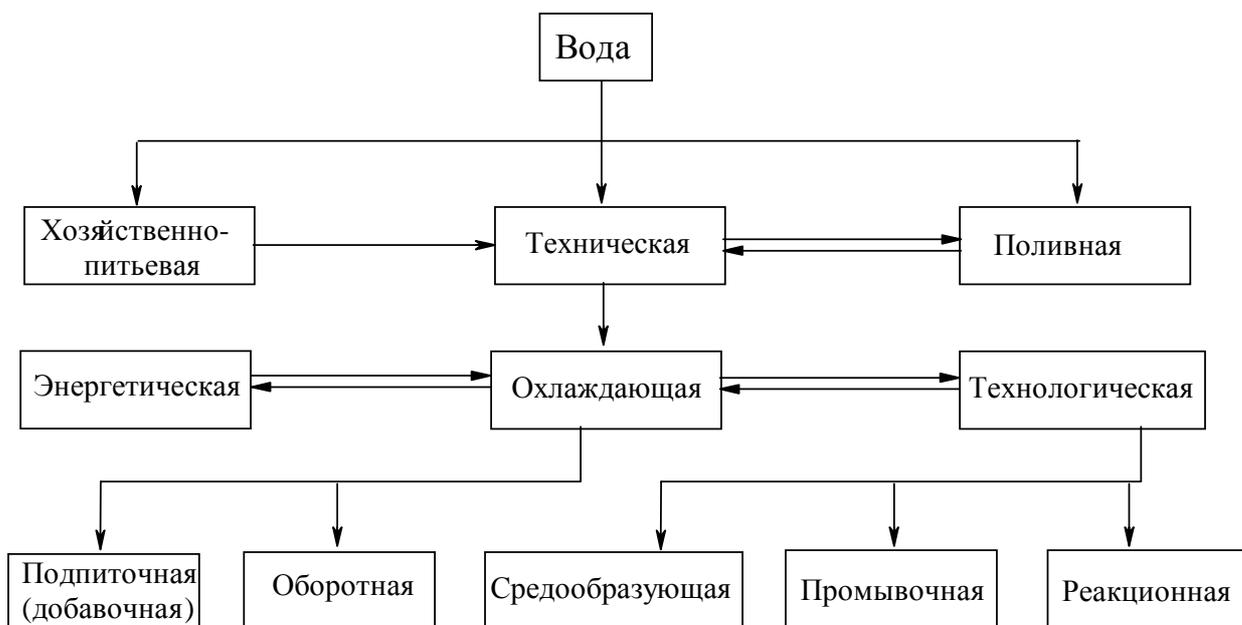


Рис. 1.1. Классификация вод по целевому назначению

*Энергетическая вода* используется для получения пара и нагревания оборудования, помещений.

*Охлаждающая вода* служит для охлаждения жидких и газообразных продуктов в теплообменных аппаратах. Она не соприкасается с материальными потоками и не загрязняется.

*Технологическая вода* подразделяется на средообразующую, промывную и реакционную.

Средообразующая вода используется для растворения и образования пульп (суспензий), при обогащении и переработке руд, гидротранспорте продуктов и отходов производства.

Промывную воду используют для промывки газообразных (абсорбция), жидких (экстракция) и твердых продуктов.

Реакционная вода используется в качестве реагента и при азеотропной отгонке.

Технологическая вода непосредственно контактирует с продуктами процесса; применяют ее в основном (70-80 % от общего расхода воды) в качестве охлаждающего агента в циркуляционной схеме.

Качество воды, используемой в производстве, устанавливается в каждом случае в зависимости от ее назначения и требований технологического процесса с учетом состава используемого сырья, применяемого оборудования и особенностей готового продукта производства.

Поскольку вода является хорошим растворителем, то природные воды обычно содержат разнообразные примеси.

В зависимости от целевого назначения воды ее физические, химические и бактериологические показатели должны отвечать определенным требованиям: хозяйственно-питьевая вода и применяемая в пищевой и бродильной промышленности должна быть безвредна для организма и иметь соответствующие показатели по запаху, вкусу, цвету, прозрачности, жесткости, содержанию свинца, мышьяка, железа и т.д.

В воде для охлаждающего оборудования лимитируется содержание солей (Ca, Mg), железа, взвешенных суспендированных частиц, не должно быть сероводорода.

Вода для паросилового хозяйства характеризуется минимальным содержанием солей, а также щелочей, смазочных масел, нефти, кремниевой кислоты.

Использованию воды в производстве предшествует соответствующая подготовка, зависящая от наличия в ней примесей и требований производства. Применяемая в производственных процессах вода не должна содержать вредных для реакции веществ, корродировать аппаратуру и образовывать в аппаратах и трубах накипь и шлам. Примеси обычно содержатся в воде в виде растворов, коллоидных или механических взвесей.

## **1.2. Физико-химические показатели качества воды**

Показатели, необходимые для характеристики качества воды, определяются характером использования воды различными потребителями. Например, качество воды хозяйственно-питьевого назначения характеризуют с помощью показателей, не принимаемых во внимание при использовании воды

на ТЭС и АЭС. В то же время для воды, применяемой на обычных ТЭС, в отличие от воды, используемой на АЭС, не обязателен такой показатель, как содержание различных радиоактивных примесей и т.п.

Основными показателями, используемыми при анализе главным образом природных вод, являются содержание минеральных примесей, содержание грубодисперсных веществ, прозрачность, мутность воды, показатель концентрации водородных ионов (рН), удельная электрическая проводимость.

*Минеральные примеси* различных природных вод по качественному составу примерно постоянны и отличаются лишь концентрациями, установление которых и входит в задачу анализа природных вод. *Важнейшие показатели качества воды*, определяющие применимость для технологических целей и метод ее обработки, – это концентрация грубодисперсных примесей (взвешенные вещества), концентрация  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , рН воды, удельная проводимость, технологические показатели, концентрация растворенных газов,  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ .

*Содержание грубодисперсных (взвешенных) веществ* выражают в миллиграммах на килограмм (мг/кг) и определяют фильтрованием 1 л пробы воды через бумажный фильтр, который затем высушивают при температуре  $105 \div 110^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Этот способ точен, но весьма трудоемок, в связи с чем для оперативного контроля наличия взвешенных веществ используют либо различные нефелометрические методы, либо приемы, заключающиеся в косвенном определении взвешенных веществ по прозрачности и мутности воды.

*Прозрачность воды* определяют с помощью методов шрифта и креста. Для первого способа применяют градуированный на сантиметры стеклянный цилиндр высотой 30 см, под дно которого подложен определенный шрифт. Столб воды в сантиметрах, через который еще можно прочесть текст, и определяет прозрачность воды. Прозрачность по кресту определяют по той

же методике, используя трубку длиной 350 см, диаметром 3,0 см, на дно которой помещают бумажный круг с крестом, имеющим ширину линий в 1 мм.

*Мутность воды*, пропорциональную содержанию в воде взвешенных частиц, определяют, сравнивая анализируемую пробу с определенным эталоном мутности.

*Показатель концентрации водородных ионов (pH) воды* характеризует реакцию воды (кислая, щелочная, нейтральная) и учитывается при всех видах обработки воды.

*Удельная электрическая проводимость* растворов, характеризуемая электрической проводимостью 1 см<sup>3</sup> (1 м<sup>3</sup>) жидкости с размером граней 1 см (1 м) и выражаемая в См/см (См/м), является важным показателем качества природной и обработанной воды, указывающим на суммарную концентрацию ионогенных примесей.

### 1.3. Технологические показатели качества воды

*Сухой остаток* определяют, упаривая 1 л профильтрованной воды, подсушивая остаток при 105°C и взвешивая его.

*Плотный осадок* определяют, подсушивая при 105 °С упаренный остаток нефильтрованной воды, содержащей также и грубодисперсные примеси, концентрацию которых можно найти по разности плотного и сухого остатков воды.

*Общей щелочностью воды (Щ<sub>о</sub>)*, мг-экв/кг, называют сумму милли-нормальных концентраций всех анионов слабых кислот и гидроксильных ионов за вычетом концентрации ионов водорода:

$$\text{Щ}_o = \sum C_{\text{ан}}^{\text{сл.к}} + C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}^+}.$$

В зависимости от типа анионов, обуславливающих щелочность, различают щелочность *бикарбонатную* – Щ<sub>б</sub> (НСО<sub>3</sub><sup>-</sup>), *карбонатную* – Щ<sub>к</sub> (СО<sub>2</sub><sup>2-</sup>), *силикатную* – Щ<sub>с</sub> (HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), *гидратную* – Щ<sub>г</sub> (ОН<sup>-</sup>), *фосфатную* – Щ<sub>ф</sub> (Н<sub>2</sub>РО<sub>4</sub><sup>-</sup>, НРО<sub>4</sub><sup>2-</sup>, РО<sub>4</sub><sup>3-</sup>).

В большинстве природных вод концентрация бикарбонат-иона преобладает над концентрациями других анионов слабых кислот, поэтому общая щелочность обычно численно совпадает с концентрацией бикарбонатов, выраженной в единицах мг-экв/кг.

*Жесткость воды* – один из важнейших показателей ее качества. *Общей жесткостью* ( $J_o$ ) называют суммарную концентрацию ионов кальция и магния, выраженную в эквивалентных единицах (мг-экв/кг, а при очень малых значениях – в мкг-экв/кг).

Общую жесткость воды подразделяют на *кальциевую* и *магниевою*. Часть  $J_o$  (в предельном случае при  $Щ_o > J_o$  вся жесткость), эквивалентная содержанию бикарбонатов, называется *карбонатной или временной (уменьшается при повышении температуры) жесткостью*; разность между общей и карбонатной жесткостями называется *некарбонатной или постоянной (не уменьшается при нагревании) жесткостью*.

Процесс выделения из воды ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  получил название *умягчения воды*. Воды с высокой жесткостью дают плотные отложения на теплопередающих поверхностях.

По значению общей жесткости природных вод установлена следующая классификация;  $J_o \ll 1,5$  мг-экв/кг – малая жесткость,  $J_o = 1,5 \div 3,0$  мг-экв/кг – средняя,  $J_o = 3,0 \div 6,0$  мг-экв/кг – повышенная,  $J_o = 6,0 \div 12,0$  мг-экв/кг – высокая,  $J_o > 12$  мг-экв/кг – очень высокая жесткость.

*Окисляемость воды* – это показатель, имеющий условное значение и представляющий собой расход какого-либо сильного окислителя, необходимого для окисления в определенных условиях органических примесей, которые содержатся в 1 л воды. Обычно для этих целей применяют перманганат калия ( $KMnO_4$ ) или бихромат калия ( $K_2Cr_2O_7$ ), различая соответственно *перманганатную* и *бихроматную окисляемость*.

*Концентрация растворенных газов* в воде зависит от их природы, температуры воды и парциального давления, типа и концентрации минеральных и органических примесей воды, рН воды и т.п.

## 1.4. Биологические показатели качества воды

Для определения чистоты воды в качестве критерия выбрана кишечная палочка. Кишечные палочки отмирают в воде медленнее многих болезнетворных бактерий, поэтому уничтожение кишечных палочек в процессе обеззараживания воды гарантирует в значительной мере отсутствие болезнетворных бактерий. Количество кишечных палочек в воде выражается *коли-титром* (к-т), т.е. тем объемом воды в  $1 \text{ см}^3$ , в котором содержится одна кишечная палочка, или *коли-индексом* (к-и) – количеством кишечных палочек в 1 кг воды. Согласно ГОСТ для питьевой воды коли-титр должен быть не менее 300 (или коли-индекс не более 3).

## 2. СТАДИИ ОЧИСТКИ ВОД

Содержание в природных водах примесей различной степени дисперсности вызывает необходимость очистки ее в несколько стадий (рис. 1.2).

На первом этапе из воды удаляются коллоидные и грубодисперсные вещества, на последующих – ионо-дисперсные вещества и растворенные газы.

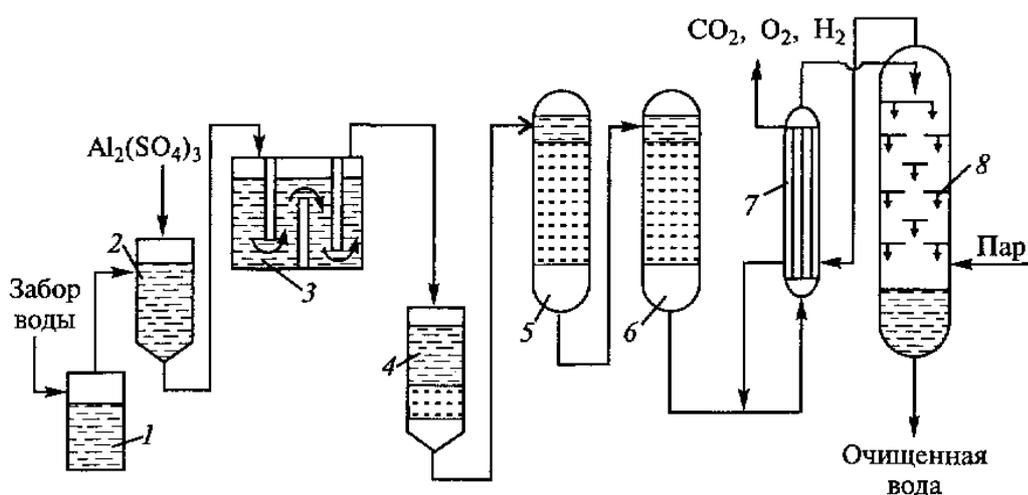


Рис. 1.2. Схема подготовки промышленных вод:

- 1 – грубый отстойник; 2 – смеситель коагулянта; 3 – коагуляционный отстойник;  
4 – фильтр; 5 – катионитовый фильтр; 6 – анионитовый фильтр; 7 – теплообменник;  
8 – деаэратор

Предочистка осуществляется на основе методов, в результате реализации которых при дозировке специальных реагентов некоторые примеси выделяются из воды в виде хлопьев, имеющих размеры  $0,1 \div 1$  мм. Основными технологическими процессами предварительной очистки воды являются *коагуляция* (укрупнение) коллоидных примесей и *известкование*, которые обычно совмещаются одновременно в одном аппарате – осветлителе – в целях улучшения суммарного технологического эффекта и снижения денежных затрат. Дополнительная очистка воды после осветлителей от грубодисперсных примесей производится фильтрационными методами, которые также относятся к предочистке воды.

## 2.1. Удаление грубодисперсных и коллоидных примесей.

### Коагуляция и флокуляция

По дисперсности все примеси могут быть разделены на несколько групп (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Классификация корпускулярно-дисперсных систем по степени дисперсности

Системы	Раздробленность вещества	Поперечник части (l), см	Степень дисперсности (D), см <sup>-1</sup>	Число атомов в одной частице
Грубодисперсные	Макроскопическая	$1 \div 10^{-2}$	$1 \div 10^2$	$>10^{18}$
	Микроскопическая	$10^{-2} \div 10^{-5}$	$10^2 \div 10^5$	$>10^9$
Предельно-высокодисперсные	Коллоидная	$10^{-5} \div 10^{-7}$	$10^5 \div 10^7$	$10^9 \div 10^3$
Молекулярные и ионные	Молекулярная и ионная	$10^{-7} \div 10^{-8}$	$>10^7$	$<10^3$

Макроскопические частицы, имея достаточный размер, способны самостоятельно под действием силы тяжести скапливаться на дне. Поэтому для удаления таких частиц используют различного типа отстойники.

Более мелкие части – микроскопические и коллоидные – участвуя в броуновском движении, оседают очень медленно (обладают седиментационной устойчивостью). Вещество, находясь в молекулярном или ионном виде, не оседает.

Большинство природных частиц дисперсной фазы, за счет диссоциации ионогенных поверхностных групп, заряжены отрицательно (рис. 1.3)

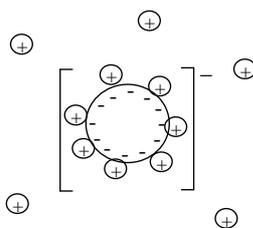


Рис. 1.3. Структура коллоидной частицы

Две такие частицы неспособны к агрегации (образование скоплений частиц) за счет отталкивания одноименных зарядов. Это обуславливает агрегационную устойчивость.

Для связывания заряженных дисперсных частиц используют два типа реагентов – *коагулянты* и *флокулянты*, и довольно часто их комбинации.

Под *коагулянтами* подразумевают неорганические соединения, соли многовалентных металлов. Чаще это сульфаты, хлориды железа или алюминия.

Под *флокулянтами* подразумевают водорастворимые ионогенные полимерные соединения. В качестве флокулянтов используют поли-N,N-метил-N, N'-диаллил аммоний хлорид (высокомолекулярный поликатион ВПК-402) и полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) хлорид (биопаг, гембицид, полисепт); неионный – полиакриламид (ПАА) и анионный флокулянт – гидролизированный ПАА (гипан).

## 2.2. Умягчение и обессоливание воды

Это основные процессы водоподготовки. Среди них выделяют физические (термический, дистилляция, вымораживание), химические (известково-

содовый, содо-натровый, фосфатный) и физико-химические методы (электролиз, электроосмос, электрокоагуляция и ионообмен).

1. *Термический метод* (кипячением) умягчения воды основан на смещении равновесия в сторону образования карбонатов:



Однако полностью карбонатную кальциевую жесткость устранить не удается, так как карбонаты кальция, хотя и незначительно (13 мг/л при 18 °С), но все же растворимы в воде:

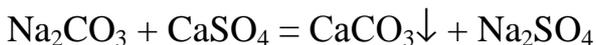
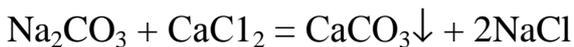
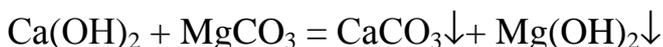
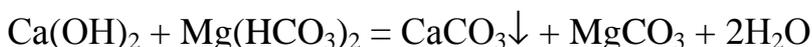
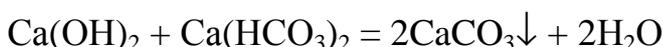
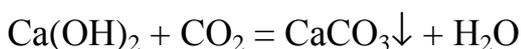


Вначале образуется сравнительно хорошо растворимый (110 мг/л при 18 °С) карбонат магния, который при продолжительном кипячении гидролизует с образованием осадка малорастворимого (8,4 мг/л) гидроксида магния:

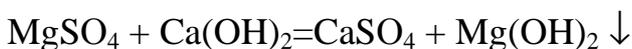


2. *Реагентный метод* умягчения воды основан на обработке ее реагентами, анионы которых образуют с катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  малорастворимые соединения.

Сущность *известково-содового метода* умягчения воды сводится к следующим основным процессам:



При  $\text{pH} > 10$  образуется гидроокись магния

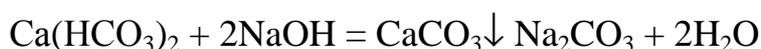
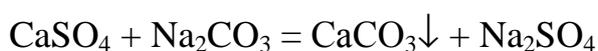


При известковании наряду с уменьшением устранимой жесткости и увеличением щелочности снижается содержание свободной  $\text{CO}_2$ , а при до-

статочной дозе извести магниевая жесткость заменяется эквивалентным количеством кальциевой жесткости.

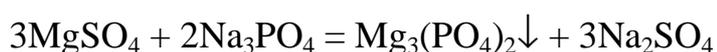
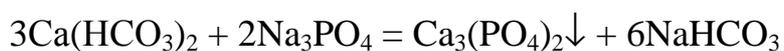
Умягчение воды известково-содовым методом применяют при высокой карбонатной и низкой некарбонатной жесткости воды. Этим методом остаточная жесткость может быть доведена до 0,5 – 1,0 ммоль-экв/л. Этот метод часто сочетают с подогревом воды (термохимический метод). Умягчение при этом достигает 200 мкг-экв/л.

При умягчении воды *содо-натровым методом* ее обрабатывают содой и гидроксидом натрия:



Поскольку сода образуется при взаимодействии NaOH с  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , требуемая доза ее значительно уменьшается. Содо-натровый метод обычно применяется для умягчения воды, карбонатная жесткость которой немного больше некарбонатной. Дозу соды рассчитывают по некарбонатной жесткости. Для более глубокого умягчения (20–40 мкг-экв/л) воду дополнительно обрабатывают фосфатами.

*Фосфатный метод* умягчения воды как самостоятельный не применяется в связи с высокой стоимостью реагентов. Фосфаты используют для доумягчения воды после ее обработки другими реагентами, например известью и содой:



Процесс фосфатного доумягчения воды проводят обычно при температуре свыше 100 °С (термохимический метод). Остаточная жесткость при этом составляет 0,04-0,05 ммоль-экв/л.

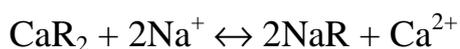
3. *Ионообменные методы* умягчения воды используются для умягчения воды с преобладающей некарбонатной жесткостью воды ( $\text{Na}^+$  – катионирование) или карбонатной ( $\text{H}^+$  – катионирование).

Методы основаны на способности некоторых минералов или искусственно полученных материалов – синтетических полимерных смол определенного строения, обменивать входящие в их состав ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{Na}^+$  на ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , содержащиеся в воде. Ионообменные материалы, способные к обмену катионов, называются катионитами, а иониты, обменивающие анионы, – анионитами. Органические иониты – это нерастворимые, ограниченно набухающие полимерные смолы, в состав которых входят кислотные (у катионитов) или основные (у анионитов) группы. Умягчение воды происходит при пропускании ее через слой катионита, содержащего ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{Na}^+$  связанные с кислотными группами. Схема процесс Na-катионирования



где R – нерастворимый анион катионита.

Ионный обмен происходит в эквивалентных количествах и является процессом обратимым. Это значит, что отработанный катионит  $\text{CaR}_2$ , можно регенерировать, пропуская через него раствор хлористого натрия (Na-катионировании) или соляную кислоту (при H-катионировании). Например:



В практике водоподготовки широко используют сильнокислотный катионит марки КУ-2 (катионит универсальный). Активной группой этого катионита является сульфогруппа  $\text{SO}_2\text{OH}$  или  $\text{SO}_2\text{ONa}$ .

### 2.3. Обеззараживание воды

Обеззараживание осуществляют хлорированием воды жидким или газообразным хлором, гипохлоритами натрия и кальция или хлорной известью. Для обеззараживания воды применяют также озон, УФ-облучение.

Водоподготовка в химическом производстве представляет собой трудоемкий процесс и требует больших капитальных (10 –15 % от общего расхода на производство химической продукции) и эксплуатационных затрат.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. Определение временной (карбонатной) жесткости

Метод основан на связывании ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  кислотой в присутствии метилоранжа. В водах, в которых  $\text{HCO}_3^- < (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ , карбонатная жесткость будет соответствовать общей щелочности.

Реактивы. 1) 0,1 н. НС1. 2) Метилоранж (0,02%).

Ход работы. В коническую колбу на 250 мл пипеткой отмерить 100 мл исследуемой воды. Внести 2-3 капли метилоранжа. Титровать пробу 0,1 н. НС1 до перехода желтой окраски в оранжевую.

Расчет.

$$Ж_{\text{к}} = \frac{V_1 \cdot N \cdot 1000}{V_2}$$

где  $Ж_{\text{к}}$  – карбонатная жесткость, мг-экв/л;  $V_1$  – объем рабочего раствора соляной кислоты на титрование пробы, мл;  $N$  – нормальность рабочего раствора НС1;  $V_2$  – объем пробы, мл.

#### 3.2. Определение устранимой и остаточной жесткости

Определение основано на сравнении величин карбонатной жесткости в пробе воды до и после кипячений. Гидрокарбонаты кальция и магния при этом переходят в карбонаты, и количество соляной кислоты, пошедшее на титрование прокипяченной пробы, характеризует величину остаточной жесткости. Устранимую жесткость находят по разности между карбонатной и остаточной жесткостью.

Реактивы. 1) 0,1 н. НС1. 2) Метилоранж (0,02%).

Ход работы. В коническую колбу на 250 мл отмерить пипеткой 100 мл исследуемой воды. Оттитровать 0,1 н. соляной кислотой в присутствии 2-3

капель метилоранжа до перехода желтой окраски в оранжевую. *Объем кислоты, пошедшей на титрование, записать.*

Колбу сполоснуть дистиллированной водой и снова отмерить 100 мл воды. Термостойким карандашом по стеклу отметить уровень воды в колбе. Закрывать колбу воронкой и кипятить 1 ч. При кипячении образуется осадок карбоната кальция. По мере испарения воды в колбу осторожно прилить дистиллированную воду до метки. После охлаждения профильтровать кипяченую воду через сухой фильтр в чистую сухую колбу, 2÷3 раза промыть фильтр небольшим количеством дистиллированной воды (промывные воды соединить с профильтрованной пробой). Внести 2÷3 капли метилоранжа. Оттитровать соляной кислотой до оранжевой окраски. *Объем кислоты на титрование записать.*

#### Расчет.

Остаточная жесткость

$$Ж_{остат} = \frac{V_2 \cdot N \cdot 1000}{V_3}$$

где  $Ж_{ост}$  – остаточная жесткость воды, мг-экв/л;  $V_2$  – объем рабочего раствора НС1 на титрование пробы воды после кипячения, мл;  $N$  – нормальность рабочего раствора НС1;  $V_3$  – объем пробы воды, мл.

Устранимая жесткость

$$Ж_{устраняемая} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 1000}{V_3}$$

где  $Ж_{устр}$  – устранимая жесткость воды, мг-экв/л;  $V_1$  – объем рабочего раствора НС1 на титрование пробы воды до кипячения, мл; остальные обозначения те же, что и при определении остаточной жесткости.



Таблица 1.2

Соотношение между объемом пробы воды и концентрацией трилона Б  
в зависимости от общей жесткости

Общая жесткость, мг-экв/л	Концентрация раствора трилона Б, г-экв/л	Объем пробы воды, мл
20÷50	0,1	10-25
10÷20	0,05	25
5÷10	0,03	25
0,5÷5	0,01	50
<0,5	0,0035	100

### Реактивы

- 1) Трилон Б (0,03 н., 0,05 н., 0,1 н.).
- 2) Аммонийная буферная смесь. 20 г химически чистого хлористого аммония растворяют в 100 мл дистиллированной воды и смешивают со 100 мл 20%-ной  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Объем раствора доводят дистиллированной водой до 1 л.
- 3) Индикаторы: а) эриохром черный; б) кислотный хром темносиний.

Ход работы. В коническую колбу отмерить пипеткой соответствующее количество исследуемой воды (при значительной жесткости разбавить пробу дистиллированной водой). Добавить 5 мл аммонийной буферной смеси, 5÷8 капель эриохрома черного и титровать рабочим раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски в синюю.

### Расчет.

$$Ж_{общ} = \frac{V_1 \cdot N \cdot 1000}{V_2}$$

где  $Ж_{общ}$  – общая жесткость воды, мг-экв/л;  $V_1$  – объем рабочего раствора трилона Б на титрование пробы воды, мл;  $N$  – нормальность рабочего раствора трилона Б;  $V_2$  – объем пробы, мл.

### 3.4. Окисляемость воды

В настоящем пособии рассматриваются методики определения окисляемости воды в присутствии перманганата калия. Если концентрация хлоридов в исследуемой воде не превышает 100 мг/л, то органические вещества окисляют перманганатом калия в кислой среде (метод Кубеля).

Органические вещества, содержащиеся в исследуемой воде, при кипячении в присутствии серной кислоты окисляются перманганатом калия. К пробе воды прибавляют заведомо избыточное количество раствора  $\text{KMnO}_4$  определенной концентрации. В этих условиях окисляются не все органические вещества, поэтому окисляемость характеризует содержание только легкоокисляющихся примесей. Избыток перманганата калия можно определить, титруя прокипяченную пробу воды рабочим раствором щавелевой кислоты.

#### Метод Кубеля

##### Реактивы

- 1)  $\text{KMnO}_4$  (0,01 н. раствор).
- 2)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (0,01 н. титрованный раствор). Готовят из фиксанала или по навеске из химически чистой  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ .
- 3)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4 н.).

Ход работы. В предварительно подготовленную коническую колбу на 250 мл отмерить пипеткой 100 мл исследуемой воды, прибавить 20 мл 4 н. серной кислоты и прилить из бюретки точно 20 мл 0,01 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Колбу закрыть воронкой, смесь кипятить 10 мин (считая с начала кипения). Чтобы не было бурного вскипания, в колбу поместить стеклянные капилляры.

К горячей окрашенной жидкости прилить из бюретки 20 мл 0,01 н. щавелевой кислоты. Перемешать. Горячий обесцвеченный раствор титровать 0,01 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления слаборозового окрашивания, не исчезающего 2÷3 мин. Если в процессе кипячения раствор буреет, это свидетельствует о недостатке серной кислоты.

Если по окончании кипячения не сохраняется окраска, свойственная перманганату калия, то к пробе снова прибавить определенный объем 0,01 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  и кипятить 10 мин.

Расчет.

$$X = \frac{((V_{\text{KMnO}_4} + V'_{\text{KMnO}_4}) \cdot N_{\text{KMnO}_4}) - V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot M_{\text{ЭО}_2} \cdot 1000}{V_{\text{воды}}}$$

где  $X$  – окисляемость воды,  $\text{мгO}_2/\text{л}$ ;  $V_{\text{KMnO}_4}$  – объем раствора  $\text{KMnO}_4$ , прилитого к пробе воды до кипячения, мл;  $V'_{\text{KMnO}_4}$  – объем раствора  $\text{KMnO}_4$  на титрование избытка щавелевой кислоты, мл;  $N_{\text{KMnO}_4}$  – установленная нормальность раствора перманганата калия;  $V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  – объем 0,01 н. раствора щавелевой кислоты для связывания избытка  $\text{KMnO}_4$ , мл;  $N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  – нормальность щавелевой кислоты;  $M_{\text{ЭО}_2}$  – эквивалентная масса кислорода;  $V_{\text{вода}}$  – объем пробы исследуемой воды, мл.

### 3.5. Умягчение катионированием

Проба исследуемой воды в количестве 500 мл пропускается через колонку с Н-катионитом. При этом наблюдают, чтобы катиониты все время находились под слоем воды на уровне метки. Первые 200 мл, представляющие смесь исследуемой воды с дистиллированной водой, находящиеся в головке, выливают, а остальные 300 мл приливают в колбу.

Аналогичные операции производятся с другой порцией воды (500 мл) в колонке с Na-катионитом. Зная временную жесткость  $J_{\text{к}}$ , постоянную жесткость  $J_{\text{п}}$ , общую жесткость исследуемой воды и задаваясь желаемой остаточной щелочностью, рассчитывают, в каком отношении должны быть смешаны обе порции воды, чтобы все кислоты, образовавшиеся при Н-катионировании, нейтрализовались  $\text{NaHCO}_3$ , полученной при Na-катионировании. Расчет производится по формулам;

$$V_{\text{Na}} = \frac{(V_{\text{K}} + \text{Щ}) \cdot 100}{J_{\text{о}}} \quad V_{\text{H}} = \frac{(V_{\text{K}} - \text{Щ}) \cdot 100}{J_{\text{о}}}$$

где  $\text{Щ}$  – ожидаемая щелочность умягченной вода, условно пересчитывается в град, жесткости (задается преподавателем);

$V_{\text{Na}}$  и  $V_{\text{H}}$  – количество воды, которое нужно взять для смешения после прохождение соответствующих фильтров.

Пробы, воды, прошедшие через Na и H -катионитовые колонки, смешивают в рассчитанном соотношении. Для проверки полученной щелочности к остаточной постоянной жесткости от смеси отбирают пипеткой 100 мл и ведут анализ.

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ**

1. Типы показателей качества воды.
2. Какие показатели качества вод относят к технологическим?
3. Какие виды жесткости и щелочности воды Вам известны?
4. Влияет ли температура на удельную электрическую проводимость?
5. Почему окисляемость является условным показателем?
6. Поясните понятие коли-индекса.
7. Опишите технологические стадии водоподготовки.
8. Каким образом можно снизить содержание взвешенных веществ?
9. В чем заключается умягчение воды?
10. Как работает ионообменный фильтр?

## *Лабораторная работа № 2*

# **ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА И СОСТАВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАЛАНСОВ ПРОЦЕССА**

**Цель работы:** составить по экспериментальным данным материальный и энергетический балансы процесса получения стирола дегидрированием этилбензола и рассчитать технико-экономические показатели процесса.

## **1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СТИРОЛА**

Стирол – один из важнейших продуктов нефтехимии, сырье для получения полимеров (полистирол, синтетический каучук) и сополимеров (ударопрочный полистирол на основе акрилонитрила и бутадиена). Производство стирола – крупнотоннажное, единичная мощность современных агрегатов составляет 150-300 тысяч тонн стирола в год. Основным промышленным способом производства стирола является в настоящее время дегидрирование этилбензола. Перспективным может быть получение стирола из фракции  $C_8$  пиролизной смолы.

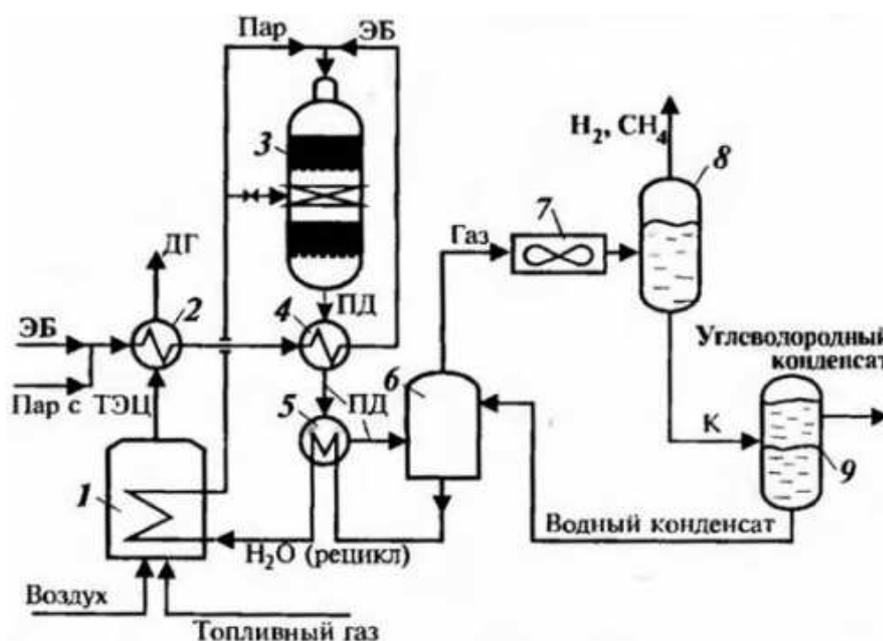


Рис. 2.1. Схема дегидрирования этилбензола в стирол:

1 - пароперегревательная печь; 2 - испаритель этилбензола; 3 - реактор дегидрирования; 4 - подогреватель этилбензола; 5 - подогреватель воды; 6 - пенный аппарат; 7 - воздушный холодильник; 8 - сепаратор; 9 - разделитель фаз.

Потоки: ЭБ - этилбензол (свежий и рецикл);  $H_2, CH_4$  - горючие газы в топливную сеть; ДГ - дымовые газы; К - конденсат; ПД - продукты дегидрирования

Температура смеси на входе в слой катализатора  $600-640^{\circ}C$ , на выходе она понижается на  $50-60^{\circ}C$  вследствие протекания эндотермической реакции дегидрирования. Тепло контактных газов последовательно рекуперировуется в теплообменнике 4 и котле-утилизаторе 5. Насыщенный водяной пар из котла-утилизатора используется для разбавления этилбензола. Контактный газ поступает в пенный аппарат 6, где дополнительно охлаждается до  $102^{\circ}C$  и очищается от катализаторной пыли. Охлаждение и конденсация воды и углеводородов из контактного газа проходит в воздушном холодильнике 7 и далее – в водяном и рассольном конденсаторах (на схеме не показаны). В сепараторе 8 отделяются газообразные продукты реакции. Углеводороды отделяют от воды в разделителе фаз 9 и направляют на ректификацию. Водный слой поступает в пенный аппарат 6 и после очистки от растворенных углеводородов (она не показана) подается на питание котла-утилизатора 5 и далее – в рецикл. Избыток воды направляют на биологическую очистку.

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОСТАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА, ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Материальный баланс – это основное звено в оценке технико-экономической эффективности химико-технологического процесса.

Для любой закрытой системы, в которой отсутствует взаимодействие с окружающей средой и изменение массы веществ является только результатом химических реакций, справедливо уравнение материального баланса, основанное на законе сохранения массы,

$$\sum dG = 0 \quad (2.1)$$

или

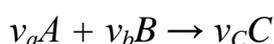
$$\sum G_{\text{приход}} = \sum G_{\text{расход}} + \sum G_{\text{потери}} \quad (2.2)$$

Левую часть уравнения (2.1) составляет масса всех входящих в аппарат материальных потоков, а правую часть – масса выходящих материальных потоков и материальные потери. В уравнениях (2.1) и (2.2) количество веществ, участвующих в реакциях, обычно выражают в г, кг или г/мин, кг/час и т.д. Однако в действительности при химических реакциях вещества расходуются и образуются в мольных соотношениях и поэтому для материальных расчетов более удобно их количества выражать в молях (моль/час).

Для количества веществ, выражаемых числом молей, уравнение (2.2) написать нельзя, так как во многих случаях во время реакции число молей изменяется.

Однако для любой реакции, простой или сложной, можно ввести понятие полноты химической реакции ( $m$ ), через которую можно легко рассчитать материальный баланс в молях (моль/час).

В частности для простой реакции



верно следующее равенство:

$$\frac{n_A - n_{A0}}{-V_a} = \frac{n_C - n_{C0}}{V_c} = \frac{n_i - n_{i0}}{\pm V_i} = m \quad (2.3)$$

При этом величина  $m$  будет всегда положительная и инвариантна в отношении участников реакции.

Теоретический материальный баланс рассчитывается с учетом только стехиометрии целевой реакции.

Практический материальный баланс рассчитывают с учетом состава исходного сырья, избытка одного из исходных реагентов, степени превращения исходных веществ, селективности, потерь сырья или готового продукта.

В тоже время по материальному балансу, полученному на основании экспериментальных данных, можно решить обратную задачу: определить важнейшие технико-экономические показатели процесса (выход, селективность, степень превращения, расходные коэффициенты и др.).

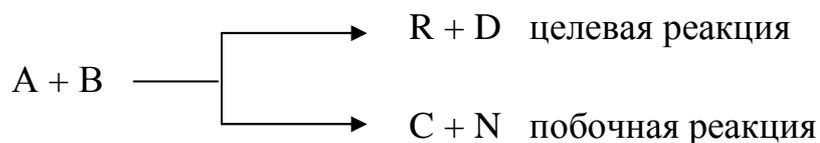
**Степень превращения** – это доля реагента, израсходованного на химическую реакцию. Она показывает эффективность использования расходуемых реагентов.

$$X_i = \frac{G_{i,0} - G_i}{G_{i,0}}, \quad (2.4)$$

где  $X_i$  – степень превращения  $i$ -го реагента;  $G_{i,0}$  – количество  $i$ -го реагента в исходной реакционной смеси;  $G_i$  – количество  $i$ -го реагента в конце процесса.

**Селективность** – это отношение количества исходного реагента, расходуемого на целевую реакцию, к общему количеству реагента, пошедшего на реакцию (то есть доля реагента, претерпевшего превращение в какой-то продукт).

Например, для реакции:



$$\Phi_{(A \rightarrow R)} = \frac{G_{(A \rightarrow R)}}{G_{A,0} - G_A} = \frac{G_{(A \rightarrow R)}}{G_{A,0} \cdot x_A}, \quad (2.5)$$

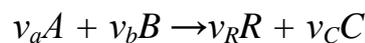
где  $\Phi_{(A \rightarrow R)}$  – селективность процесса по продукту R;  $G_{(A \rightarrow R)}$  – количество вещества A, превращенного в целевой продукт R;  $G_{A,0}$  – начальное количество вещества A;  $G_A$  – количество вещества A после реакции;  $x_A$  – степень превращения вещества A.

**Выход продукта** – отношение фактически полученного количество продукта к максимально возможному количеству, которое теоретически можно получить в соответствии со стехиометрией химической реакции:

$$f = \frac{G_{\text{факт}}}{G_{\text{max}}} \quad (2.6)$$

где  $f$  – выход продукта;  $G_{\text{ф}}$  – количество фактически полученного продукта;  $G_{\text{max}}$  – количество продукта в соответствии со стехиометрией реакции.

Для реакции:



$$G_{\text{max}} = G_{i,0} \frac{V_R}{V_a} \quad (2.7)$$

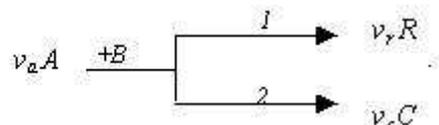
Для простых необратимых реакций выход продукта равен степени превращения:

$$f = \frac{G_{i,0} \frac{V_R}{V_a} X_i}{G_{i,0} \frac{V_R}{V_A}} = X_i \quad (2.8)$$

В случае обратимой химической реакции максимально возможное количество продукта – это такое количество, которое теоретически можно получить в момент равновесия, то есть  $G_{\text{max}} = G_R^*$ :

$$f = \frac{G_{i,o} \frac{V_R}{V_a} X_i}{G_{i,o} \frac{V_R}{V_A} X_i^*} = \frac{X_i}{X_i^*} \quad (2.9)$$

Для параллельно протекающих реакций, в которых наряду с целевым продуктом  $R$  получаются побочные, например  $C$ ,



Максимально возможное количество продукта  $R$  будет получено в том случае, если весь исходный реагент  $A$  будет реагировать только по первой (целевой) реакции:

$$f = \frac{G_{R,\phi}}{G_{\max}} = \frac{G_{R,\phi}}{G_{i,o} \frac{V_R}{V_a}} \quad (2.10)$$

Следует отметить, что выразить  $G_{R,\phi}$  через степень превращения и начальное количество  $A$ , в случае сложной реакции, нельзя, так как расходование вещества  $A$  происходит не только в целевом, но и в побочном направлении.

Так же будет выглядеть и выражение для выхода целевого продукта  $R$  в случае последовательной реакции.

Между выходом целевого продукта, степенью превращения и селективностью существует простая связь:

$$f = \Phi_R X_A \quad (2.11)$$

**Расходные коэффициенты** – величины, характеризующие расход различных видов сырья, воды, топлива, электроэнергии, пара на единицу полученной продукции. Особое значение имеют расходные коэффициенты по сырью, поскольку для большинства химических производств 60-70% себестоимости продукции приходится на эту статью расхода. Различают теоретические и практические расходные коэффициенты. Теоретические расходные коэффициенты учитывают расход исходного сырья с учетом стехиометрии реакции.

$$\eta_i^T = \frac{\nu_i Mr_i}{\nu_j Mr_j} \cdot 1000 \text{ кг} , \quad (2.12)$$

где  $\eta_i^T$  – теоретический расходный коэффициент;  $\nu_i$ ,  $\nu_j$  – стехиометрические коэффициенты при реагенте и продукте;  $Mr_i$ ,  $Mr_j$  – молекулярная масса реагента и продукта соответственно.

Практические расходные коэффициенты учитывают селективность процесса, выход продукта, степень превращения и рассчитывают на базе теоретических расходных коэффициентов.

$$\eta_i^{\text{пр}} = \frac{\eta_i^T \cdot f \cdot x_i \cdot \Phi \cdot i_i}{f \cdot x_i \cdot \Phi \cdot i_i} , \quad (2.13)$$

где  $\eta_i^{\text{пр}}$  – практический расходный коэффициент;  $f$  – технологический выход;  $x_i$  – степень превращения  $i$ -го реагента;  $\Phi$  – селективность процесса;  $i_i$  – содержание  $i$ -го реагента в исходном веществе.

Расходные коэффициенты обычно рассчитывают на 1 тонну целевого продукта.

Данные материального баланса используют при составлении теплового (энергетического) баланса, термодинамических и кинетических расчетах, расчетах реактора. Правильность составления материального баланса определяется после сравнения приходной и расходной частей, выраженных в единицах массы. При балансовых расчетах обычно наблюдается расхождение между суммой расхода и прихода, которое не должно превышать 5%.

### **3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОСТАВЛЕНИЯ ТЕПЛООВОГО (ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО) БАЛАНСА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА**

Энергетический (тепловой) баланс – это вещественное выражение закона сохранения энергии (тепла), согласно которому:

$$\sum Q_{\text{прих.}} = \sum Q_{\text{расх.}} + \sum Q_{\text{пот.}} \quad (2.14)$$

Левую часть уравнения составляет тепло всех входящих энергетических потоков в элемент (подсистему) ХТС, а правую – тепло выходящих энергетических потоков и энергетические потери.

Цель расчета энергетического баланса заключается в определении количества тепла, которое необходимо подвести (или отвести) из зоны реакции для поддержания постоянной температуры или заданного теплового режима, то есть определить так называемую тепловую нагрузку на реактор. Для элементов (подсистем) ХТС, в которых, наряду с процессами теплообмена происходят химические и фазовые превращения, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла, уравнение теплового баланса принимает вид:

$$Q_{реак} \pm Q_r \pm Q_{ф} \pm Q_F = Q_{прод} + Q_{нагр} + Q_{пот} , \quad (2.15)$$

где  $Q_{реак}$  – тепло, входящее в реактор с исходными реагентами:

$$Q_{реак, i} = G_i \cdot C_{pi} \cdot T_i, \quad Q_{реак} = \sum_{i=1}^m Q_{реак, i}, \quad (2.16)$$

где;  $G_i$  – мольный поток  $i$  - реагента;  $C_{pi}$  – теплоемкость  $i$  - реагента, Дж/моль·К;  $T_i$  – температура  $i$  - реагента, К;  $m$  – количество веществ, входящих в реактор.

Теплоемкость для неорганических и органических веществ рассчитывают по формулам:

$$C_{pi} = a + vT + c' / T^2, \quad C_{pi} = a + bT + cT^2, \quad (2.17)$$

где  $a, v, c, c'$  – коэффициенты для расчета теплоемкости (справочные величины)

$\pm Q_r$  – тепло, выделяющееся (или поглощающееся) в результате химических превращений:

$$Q_{ri} = -\Delta H_{r,T}^o \cdot G_{i(j)}, \quad Q_r = \sum_{i=1}^m Q_{ri}, \quad (2.18)$$

где  $Q_{ri}$  – тепло, выделяющееся (или поглощающееся) в результате отдельной  $i$  –химической реакции;  $\Delta H_{r,T}^o$  – тепловой эффект  $i$  - химической реакции, кДж/моль;  $G_{i(j)}$  – мольный поток  $i$  - реагента, вступившего в реакции

(или полученного  $j$  - продукта реакции),  $m$  – количество химических реакций, протекающих в системе.

Тепловой эффект при температуре химической реакции рассчитывают по уравнению:

$$\Delta H_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{298} + \Delta a(T_j - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T_j^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T_j^3 - 298^3) + \Delta c' \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T_j} \right), \quad (2.19)$$

где  $\Delta H_{298}$  – тепловой эффект химической реакции при температуре 298 К,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ , – разности коэффициентов. Значения этих величин определяют по следствию из закона Гесса, используя справочные данные:

$$\Delta H_{298} = \sum (v_j \cdot \Delta H_{298}^{\circ})_{\text{прод}} - \sum (v_i \cdot \Delta H_{298}^{\circ})_{\text{исх}} \quad (2.20)$$

$$\Delta a = \sum (v_j \cdot a_j)_{\text{кон}} - \sum (v_i \cdot a_i)_{\text{исх}} \quad (2.21)$$

$$\Delta b = \sum (v_j \cdot b_j)_{\text{кон}} - \sum (v_i \cdot b_i)_{\text{исх}} \quad (2.22)$$

$$\Delta c = \sum (v_j \cdot c_j)_{\text{кон}} - \sum (v_i \cdot c_i)_{\text{исх}} \quad (2.23)$$

$\pm Q_{\phi}$  – тепло, выделяющееся (или поглощающееся) в результате фазовых превращений:

$$Q_{\phi,i} = -\Delta H_{\phi,i}^{\circ} \cdot G_{i(j)}, \quad Q_{\phi} = \sum_{i=1}^n Q_{\phi,i}, \quad (2.24)$$

где  $\Delta H_{\phi}^{\circ}$  – энтальпия  $i$  - фазового перехода, кДж/моль;  $G_{i(j)}$  – мольный поток  $i$  - реагента, участвующего в реакции (или полученного)  $j$  - продукта реакции, претерпевающего фазовый переход.

Наличие фазового перехода устанавливают на основании сравнения температур фазовых превращений (кипения, плавления и так далее) подаваемых исходных реагентов и полученных продуктов реакции, с температурой на выходе из реактора и в зоне реакции.

$Q_{\text{прод}}$  – тепло, выходящее из реактора с продуктами реакции:

$$Q_{\text{прод},j} = G_j \cdot C_{p_j} \cdot T_j, \quad Q_{\text{прод}} = \sum_{i=1}^m Q_{\text{прод},j}, \quad (2.25)$$

где  $G_j$  – мольный поток  $j$  - продукта реакции;  $C_{pj}$  – средняя теплоемкость  $j$  - продукта реакции, Дж/моль·К;  $T_j$  – температура  $j$  - продукта реакции, К.

$Q_{нагр}$  – количество тепла, расходуемое на нагревание исходных реагентов до температуры реакции:

$$Q_{нагр,i} = G_i \cdot \bar{C}_{pi} \cdot (T_j - T_i), \quad (2.26)$$

$$Q_{нагр.} = \sum_{i=1}^m Q_{нагр,i}, \quad (2.27)$$

где  $G_i$  – мольный поток  $i$  - реагента, подвергаемый нагреву;

$\bar{C}_{pi}$  – средняя теплоемкость  $i$  – реагента (рассчитывают при средней температуре между температурой на входе в реактор и температурой в зоне реакции), Дж/моль·К;  $T_i$  – температура  $i$  - реагента на входе в реактор;  $T_{j,r}$  – температура  $j$  - реагента в зоне реакции.

Для изотермической реакции  $(T_j - T_i) = 0$

$Q_{ном}$  – тепловые потери (1 – 5% от прихода тепла);

$$Q_{ном} = (0,01 - 0,05) \cdot Q_{прих}, \quad (2.28)$$

$$Q_{прих} = \sum Q_{реак} \pm \sum Q_r \pm \sum Q_{\phi} \quad (2.29)$$

$\pm Q_F$  – количество тепла, отводимое (подводимое) от реактора при помощи теплоносителя (хладоагента).

$$\pm Q_F = Q_{расх.} - Q_{прих} \quad (2.30)$$

$$Q_{расх} = \sum Q_{прод} + \sum Q_{нагр.} + \sum Q_{ном} \quad (2.31)$$

Для систем (подсистем), работающих непрерывно, энергетический (тепловой) баланс составляют в виде теплового потока (кДж/час, кДж/мин и т.д.), а для периодически работающих элементов на время цикла (кДж).

Результаты расчета сводят в таблицу теплового баланса.



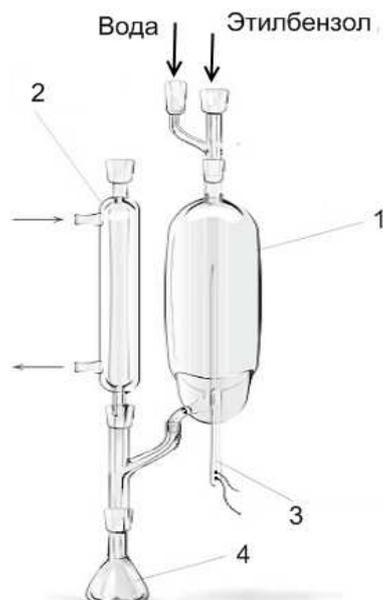


Рис. 2.2. Схема лабораторной установки  
1. Реактор; 2. Холодильник; 3. Термопара; 4. Приемник

Процесс ведут при 560-980 °С с добавлением от 1,2 до 2,6 кг водяного пара на 1 кг этилбензола. При этом водяной пар кроме разбавления выполняет и вторую роль – очищает катализатор от кокса и смол. Выход стирола составляет 70-80 %.

Процесс осуществляется на лабораторной установке, представленной на рисунке 2.2.

Экспериментальная установка предназначена для исследования газожидкостных гетерогенно-каталитических процессов. Она состоит из следующих основных узлов: контактного блока (реактора), блока конденсации и сепарации, теплового блока, блока управления. Химические превращения осуществляются в проточном трубчатом реакторе интегрального типа (1).

Предконтактная зона реакционного аппарата заполняется инертным наполнителем (фарфором, кварцем и другими частицами размером 1-3 мм). Она предназначена для испарения исходных веществ и разогрева реакционной смеси до температуры реакции. Стадия химического превращения осуществляется в контактной зоне, заполненной катализатором. В центре контактной зоны реактора помещена термопара (3). Обогрев осуществляется ни-

хромовой спиралью, обмотанной вокруг контактной зоны реактора с тепловой изоляцией.

Из блока дозировки в штуцера реактора подается этилбензол и вода с расчетной скоростью. В блоке конденсации (2) охлаждаются продукты реакции. Газообразные вещества через водяной холодильник выбрасываются в атмосферу. Конденсат при стационарном режиме направляется в приемник (4), где расслаивается на две фазы (нижний слой – вода, верхний – углеводороды). После разделения углеводородная фаза используется для количественного анализа.

#### 4.2. Обработка экспериментальных данных

Полученную углеводородную фазу, взвешивают и анализируют на хроматографе с детектором по теплопроводности. Хроматографическая колонна заполнена сорбентом ИНЗ - 600 (0,25 – 0,55 мм), неподвижная фаза – полиэтиленгликольадипинат в количестве 15 % от веса твердого носителя. Длина колонки 1 м и диаметр 3 мм. Газ – носитель азот. Температура колонки 70 °С. Порядок выхода компонентов: бензол, толуол, этилбензол, стирол. (см. рис. 2.3).

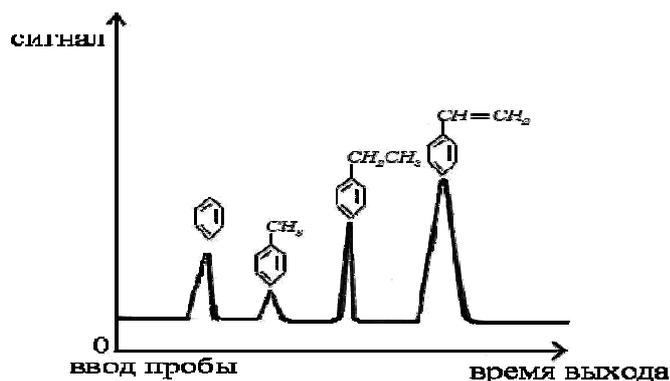


Рис. 2.3. Типичная хроматограмма жидкой углеводородной фазы процесса дегидрирования этилбензола

Процентное содержание  $i$  компонента в смеси определяют по уравнению:

$$\%i = \frac{k_i \cdot S_i}{\sum k_i \cdot S_i} \cdot 100, \quad (2.32)$$

где  $k_i$  – калибровочный коэффициент, равный 1;  $S_i$  – площадь пика  $i$ .

$$S = H * B_{0,5H} \quad (2.33)$$

где  $H$  – высота соответствующего пик (мм);  $B_{0,5H}$  – ширина пика на  $\frac{1}{2}$  высоты (мм).

По количеству полученных жидких продуктов рассчитывают количество газообразных продуктов реакции (этилена, метана и водорода) и составляют материальный баланс процесса. Материальный баланс представляют в форме таблицы 2.1.

Таблица 2.1

Материальный баланс процесса дегидрирования этилбензола

ПРИХОД					РАСХОД					
Реагенты на входе в элемент	моль	% моль	г	% масс.	Продукты реакции	Мг	моль	% моль	г	% масс
Этилбензол техн., в том числе:					Этилбензол					
					Стирол					
					Толуол					
					Бензол					
Этилбензол					Водород					
					Метан					
Примеси					Этилен					
					Примеси					
ИТОГО :					ИТОГО :					

Для оценки эффективности функционирования процесса дегидрирования этилбензола по экспериментальным данным рассчитывают технико-экономические показатели: выход целевого продукта (стирола), степень превращения этилбензола, селективность основной реакции по формулам (2.4), (2.5), (2.10).

### 4.3. Определение тепловой нагрузки на реактор и коэффициента полезного действия процесса

Коэффициент полезного действия использования тепловой энергии рассчитывают по формуле:

$$\eta_T = \frac{Q_F}{Q_{F\text{практ.}}} \cdot 100\%, \quad (2.34)$$

где  $Q_F$  – тепловая нагрузка на реактор, рассчитывают по уравнениям, приведенным в разделе 3, по формулам 3.3 – 3.18, т.е. определяют количество тепла, которое необходимо подвести или отвести от реактора для поддержания заданной температуры. Результаты расчета сводят таблицу теплового баланса.

$Q_{F\text{тд.}}$  – тепло, практически затрачиваемое на проведение процесса. Его определяют с помощью счетчика киловатт-часов. Измеряют количество израсходованных кВт-час электроэнергии за время эксперимента и рассчитывают по формуле

$$Q_{F\text{тд.}} = (N_2 - N_1) \cdot 3600, \quad (2.35)$$

где  $N_1$  – показания счетчика кВт-часов до эксперимента;

$N_2$  – показания счетчика кВт-часов после проведения эксперимента.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Ход работы и порядок расчетов.
2. Синтез и технология получения стирола, альфа-метилстирола. Схема химического производства.
3. Теоретические основы составления материальных и энергетических балансов.
4. Расчет тепловых эффектов химических процессов.
5. Техничко-экономические показатели ХТС: степень превращения, селективность реакции, выход продукта (для необратимых, обратимых, параллельных и последовательных реакций), практические расходные коэффициенты.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ГОМОГЕННЫХ  
СИСТЕМАХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

**Цель работы:** экспериментальное изучение закономерностей обратимых реакции на примере этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом и расчет основных термодинамических показателей химического процесса.

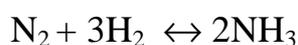
## 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 1.1. Химическое равновесие

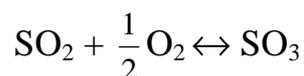
Химические процессы подразделяются на обратимые и необратимые. Понятие химическое равновесие применимо только к обратимым реакциям. В действительности же все химические процессы обратимы, так как при соответствующих условиях любой процесс может протекать с заметной скоростью как в прямом, так и в обратном направлении.

Химическим равновесием называют такое состояние реагирующей системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

К обратимым реакциям можно отнести синтез аммиака из элементов его составляющих:



окисление сернистого альдегида до серного



Синтез сложных эфиров из соответствующих органических кислот и спиртов, например:



Все обратимые процессы во времени стремятся к равновесию, при котором скорости прямого и обратного процесса уравниваются, в результате чего соотношение компонентов в реакционной массе остается неизменным, пока в элементе не изменяются параметры технологического режима.

Устойчивое равновесие характеризуется:

а) неизменностью равновесного состояния системы во времени при постоянных внешних условиях;

б) подвижностью равновесия, т.е. самопроизвольным восстановлением состояния равновесия после снятия внешнего воздействия, вызвавшего отклонение системы от положения равновесия;

с) динамическим характером равновесия, т.е. установлением и сохранением равновесия вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов;

д) минимальным значением энергии Гиббса  $/G/$  в изобарно-изотермических и энергией Гельмгольца  $/F/$  в изохорно-изотермических процессах ( $\Delta G=0$ ,  $\Delta G<0$ ;  $\Delta F<0$ ).

Качественно подвижное равновесие определяется принципом Ле-Шателье, а количественно – константой равновесия.

При анализе идеальных обратимых химических процессов константу равновесия выражают через концентрации газов (жидкостей) в молях•литр<sup>-1</sup>

$$K_C = \prod_{j=1}^m C_j^{\nu_j} / \prod_{i=1}^n C_i^{\nu_i} , \quad (3.1)$$

через парциальные давления газов, участвующих в реакции

$$K_P = \prod_{j=1}^m P_j^{\nu_j} / \prod_{i=1}^n P_i^{\nu_i} , \quad (3.2)$$

через мольные доли

$$K_N = \prod_{j=1}^m N_j^{\nu_j} / \prod_{i=1}^n N_i^{\nu_i} , \quad (3.3)$$

а также через число молей веществ участников реакции

$$K_n = \prod_{j=1}^m n_j^{v_j} / \prod_{i=1}^n n_i^{v_i} . \quad (3.4)$$

В уравнениях (1.1-1.4)  $\Pi$  – символ произведения;  $v$  – стехиометрический коэффициент;  $j, i$  – индексы, соответственно относящиеся к продуктам реакции и исходным веществам.

Для реальных процессов константу равновесия выражают через летучести и активности

$$K_a = \prod_{j=1}^m a_j^{v_j} / \prod_{i=1}^n a_i^{v_i} \quad (3.5)$$

$$K_f = \prod_{j=1}^m f_j^{v_j} / \prod_{i=1}^n f_i^{v_i} \quad (3.6)$$

При небольших давлениях и практически при любых температурах

$$K_a = K_f = K_p = K_N \cdot P^{\Delta n} = K_n \left( \frac{P}{\sum n_{ji}} \right)^{\Delta n} \quad (3.7)$$

Константа равновесия является величиной постоянной (при данных  $P$  и  $T$ ) для каждой реакции. Однако так же, как и тепловой эффект, константа равновесия зависит от температуры.

### 1.1.1. Зависимость константы равновесия от температуры

Так как в соответствии с уравнением Менделеева-Клапейрона

$$P = CRT, \text{ то } K_p = K_C (RT)^{\Delta n}, \quad (3.8)$$

где  $\Delta n = \sum_{j=1}^m v_j - \sum_{i=1}^n v_i$  – изменение числа молей газообразных реагентов в результате реакции.

Функциональная зависимость константы равновесия от температуры при постоянном давлении передается уравнением изобары Вант-Гоффа

$$\left( \frac{d \ln K_p}{dT} \right)_P = \frac{\Delta H_{298}^0}{RT^2}, \quad (3.9)$$

где  $\Delta H_T^0$  – теплота химической реакции;  $T$  – температура процесса;  $R$  – газовая постоянная.

Из уравнения (2.9) следует, что при положительных значениях  $\Delta H_{298}^0$  (эндотермические реакции)  $d \ln K_p / dT > 0$  и  $K_p(T)$  – возрастающая функция. Если  $\Delta H_{298}^0 < 0$  (экзотермические реакции), то  $d \ln K_p / dT < 0$ , и константа равновесия уменьшается с повышением температуры.

Для процессов, протекающих при постоянном объеме, зависимость константы равновесия от температуры передается уравнением изохоры Вант - Гоффа

$$\left( \frac{d \ln K_c}{dT} \right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (3.10)$$

где  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии химической реакции.

Уравнения изобары и изохоры реакции определяют зависимость константы равновесия от температуры в дифференциальной форме.

При теоретическом исследовании сложных и простых обратимых химических процессов, возникает необходимость, прежде всего, установить, какие реакции из нескольких возможных или обратимых термодинамически более вероятны.

Мерой сродства реагентов к химическому взаимодействию в изобарно-изотермических условиях служит энергия Гиббса  $\Delta G_{r,T}^0$ , которую рассчитывают, либо определяют на основе экспериментальных данных по уравнению:

$$\Delta G_{r,T}^0 = \Delta H_{r,T}^0 - T \Delta S_{r,T}^0 \quad (3.11)$$

Для расчета  $\Delta G_{r,T}^0$  в стандартных условиях используют уравнение:

$$\Delta G_{r,T}^0 = \sum_{j=1}^m (v_j \Delta G_j^0)_{\text{кон}} - \sum_{i=1}^n (v_i \Delta G_i^0)_{\text{исх}} \quad (3.12)$$

где  $\Delta G_{i,j}^0$  – энергия Гиббса веществ, участвующих в химической реакции при стандартной температуре;  $v_{i,j}$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции для продуктов реакции и исходных реагентов соответ-

ственно;  $\Delta H_{r,T}^0$  – тепловой эффект реакции при данной температуре;  $\Delta S_{r,T}^0$  – изменение энтропии реакции при данной температуре; T – температура реакции.

Тепловой эффект при температуре химической реакции рассчитывают по уравнению:

$$\Delta H_{r,T}^0 = \Delta H_{298} + \Delta a(T_j - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T_j^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T_j^3 - 298^3) + \Delta c' \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T_j} \right), \quad (3.13)$$

где  $\Delta H_{298}$  – тепловой эффект химической реакции при температуре 298 К,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ , – разности коэффициентов. Значения этих величин определяют по следствию из закона Гесса, используя справочные данные.

$$\Delta H_{298} = \sum (v_j \cdot \Delta H_{298}^0)_{\text{прод}} - \sum (v_i \cdot \Delta H_{298}^0)_{\text{исх}} \quad (3.14)$$

$$\Delta a = \sum (v_j \cdot a_j)_{\text{кон}} - \sum (v_i \cdot a_i)_{\text{исх}} \quad (3.15)$$

$$\Delta b = \sum (v_j \cdot b_j)_{\text{кон}} - \sum (v_i \cdot b_i)_{\text{исх}} \quad (3.16)$$

$$\Delta c = \sum (v_j \cdot c_j)_{\text{кон}} - \sum (v_i \cdot c_i)_{\text{исх}} \quad (3.17)$$

Изменение энтропии реакции при данной температуре можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta S_{r,T}^0 = \Delta S_{r,298}^0 + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c'}{2} \left( \frac{1}{298^2} - \frac{1}{T^2} \right) \quad (2.18)$$

Стандартное значение  $\Delta S_{r,298}^0$  находят по разности между энтропией конечных продуктов и исходных веществ.

$$\Delta S_{r,298}^0 = \sum_{j=1}^m (v_j S_{r,298}^0)_{\text{кон}} - \sum_{i=1}^n (v_i S_{r,298}^0)_{\text{исх}} \quad (3.19)$$

где  $S_{r,298}^0$  – энтропия химических веществ участников реакции при стандартной температуре.

Термодинамическая вероятность протекания химических реакций определяется величиной и знаком энергии Гиббса. При  $\Delta G_{r,T}^0 < 0$  наиболее вероятное течение прямой реакции (справа налево); при  $\Delta G_{r,T}^0 > 0$  наиболее

вероятное течение обратной реакции (слева направо); при  $\Delta G_{r,T}^0 \approx 0$  существует равновесие реакции.

Таким образом, рассчитав величину энергии Гиббса для всех реакций, которые теоретически возможны в рассматриваемом сложном и (или) обратимом процессе и сравнивая их, можно установить термодинамически наиболее вероятную реакцию. Если этой реакцией является целевая реакция, то остается подобрать такие параметры технологического режима, которые будут обеспечивать наивысшую степень превращения сырья (наибольший выход продукта). Подбор параметров для обратимых реакций можно проводить при известном значении константы равновесия.

Для расчета константы равновесия в изобарно-изотермических условиях используют уравнение изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_{r,T}^0 = -RT \ln K_p, \quad K_p = e^{\frac{-\Delta G_{r,T}^0}{RT}}, \quad (3.20)$$

где  $K_p$  – константа равновесия,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Если рассчитанное значение  $K_p \ll 1$ , то равновесие в системе смещено в сторону образования исходных реагентов (выход продукта мал). При  $K_p \gg 1$ , равновесие в системе смещено в сторону образования продуктов реакции (выход продукта велик). Если  $K_p \approx 1$ , то система находится в состоянии равновесия.

В изохорно-изотермических процессах этот же анализ проводят на основе энергии Гельмгольца ( $\Delta F_{r,298}^0$ ).

### **1.1.2. Экспериментальное определение равновесного состава реакционной массы и константы равновесия**

Когда точные данные по термодинамическим функциям в литературе отсутствуют, для количественного расчёта константы равновесия приходится прибегать к экспериментальному определению равновесия обратимых химических реакций.

Методы экспериментального определения константы равновесия основаны на анализе состава реакционной смеси после достижения её состояния равновесия. Для получения надёжных результатов кроме обычной проверки на воспроизводимость необходимо ставить эксперименты таким образом, чтобы состояние равновесия достигалось с разных сторон, т.е. при первоначальном протекании как прямой, так и обратной реакции. Только совпадение (в пределах ошибки опыта) аналитических данных по составу реакционной массы может в этом случае гарантировать, что изучается истинное равновесие.

Основные экспериментальные приёмы для измерения констант равновесия делятся на две группы: статические и динамические методы.

При статических методах используют периодически действующий реактор и ведут химический процесс в нём до тех пор, пока результаты анализа реакционной массы не окажутся практически совпадающими.

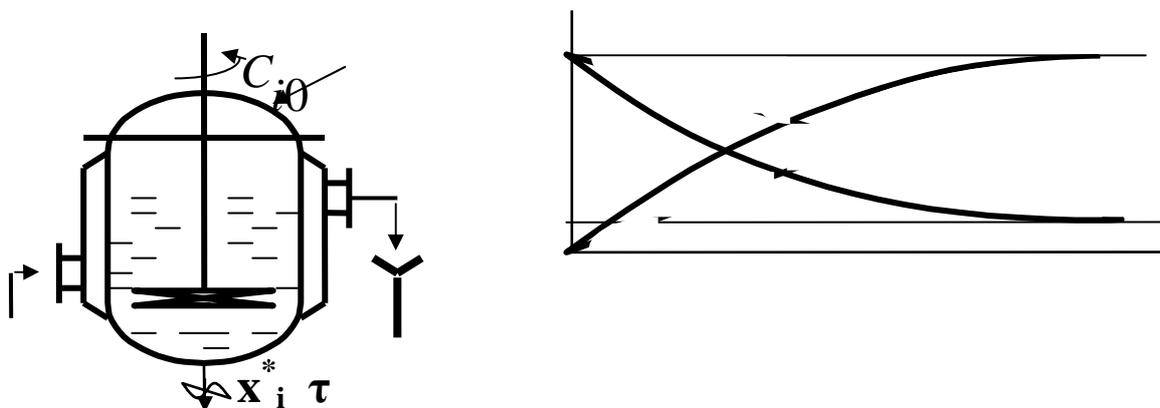


Рис. 3.1 Реактор периодического действия и кинетические кривые равновесных процессов

Начиная с этого момента кинетические кривые  $C_i = f(\tau)$   $x_i = f(\tau)$  для всех исходных веществ и продуктов реакции будут параллельны оси абсцисс, что и отвечает состоянию равновесия (рис. 3.1).

Динамические методы основаны на использовании реакторов вытеснения, которые особенно удобны для изучения равновесия газофазных и жидкофазных гетерогенно-каталитических реакций. В этом случае

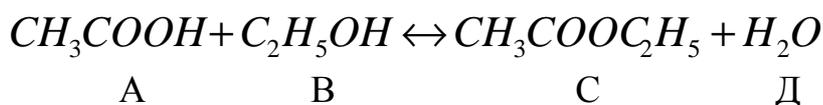
постоянно увеличивают время пребывания реакционной массы в реакторе, пока на выходе будет достигнут практически постоянный состав реакционной массы, соответствующий рисунку 3.1. После определения равновесных концентраций (мольных долей, парциальных давлений и т.д.) статическим или динамическим методом расчёт констант равновесия проводят по уравнениям (2.1-2.6).

В представленной работе используется статический метод исследования константы равновесия.

## 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

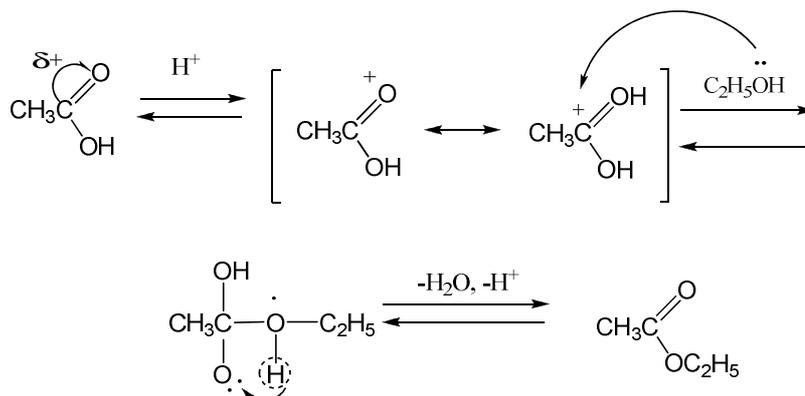
### 2.1. Методика проведения эксперимента

В качестве объекта исследования предлагается реакция этерификации уксусной кислоты этиловым или изопропиловым спиртом.



Эта реакция при комнатной температуре протекает медленно. Поэтому её проводят при 70–90<sup>0</sup> в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора. В этих условиях она заканчивается в течение 2–3 ч. Каталитическое действие соляной кислоты состоит в том, что она активирует молекулу карбоновой кислоты. Уксусная кислота протонируется по атому кислорода карбонильной группы (атом кислорода имеет неподеленную пару электронов, за счет которой присоединяется протон). Протонирование приводит к превращению частичного положительного заряда на атоме углерода карбоксильной группы в полный, к увеличению его электрофильности. Резонансные структуры (в квадратных скобках) показывают делокализацию положительного заряда в образовавшемся катионе. Молекула спирта за счет своей неподеленной пары электронов присоединяется к активированной молекуле кислоты. Протон от остатка спирта перемещается к гидроксильной группе, которая при этом

превращается в «хорошо уходящую» группу  $\text{H}_2\text{O}$ . После этого отщепляется молекула воды с одновременным выбросом протона (возврат катализатора)



Чтобы низкокипящие вещества, участвующие в реакции, не улетучивались при нагревании, реакцию проводят в реакторе, снабжённом обратным холодильником. Теплота реакции образования этилацетата очень мала, и поэтому константа равновесия этой реакции, как это следует из уравнения Вант – Гоффа и как было показано рядом экспериментальных исследований, практически не зависит от температуры. За изменением состава смеси следят по изменению в ней суммарной концентрации кислоты в течение реакции. Изучение равновесия реакции осуществляется измерением скоростей прямой реакции. За изменением концентрации реагирующих веществ следят до тех пор, пока не наступит равновесие.

## 2.2. Этерификация уксусной кислоты этиловым или изопропиловым спиртом

Принимая во внимание, что равновесная степень превращения уксусной кислоты  $A$  равна  $X$ , то при достижении конечной цели, т.е. образования уксуснопропилового или уксусноэтилового эфира и в итоге установления равновесного состояния на  $0,5$  моль введённой в реакцию уксусной кислоты, равновесная смесь будет содержать:

- А ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ):  $(0,5-X)$  моль,
- В ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) :  $(0,5-X)$  моль,
- Д ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC-CH}_3$ ):  $X$  моль ,
- С ( $\text{H}_2\text{O}$ ) :  $X$  моль.

Всего в равновесной смеси будет 1 моль реагентов. Мольные доли реагирующих веществ в равновесном состоянии будут равны

$$N_A = 0,5(1 - X^*),$$

$$N_B = 0,5(1 - X^*),$$

$$N_D = X^*, N_C = X^*.$$

Тогда константа равновесия проводимой реакции этерификации уксусной кислоты этиловым или изопропиловым спиртом будет равна

$$K_N = \frac{X^{*2}}{0,25(1 - X^*)^2}$$

При определении равновесной степени превращения  $X^*$  в ходе работы экспериментально определяет как функцию от времени  $X = f(\tau)$ , т.е. равновесие в системе наступит тогда, когда степень превращения уксусной кислоты не будет определяться во времени  $X = f(\tau)$ .

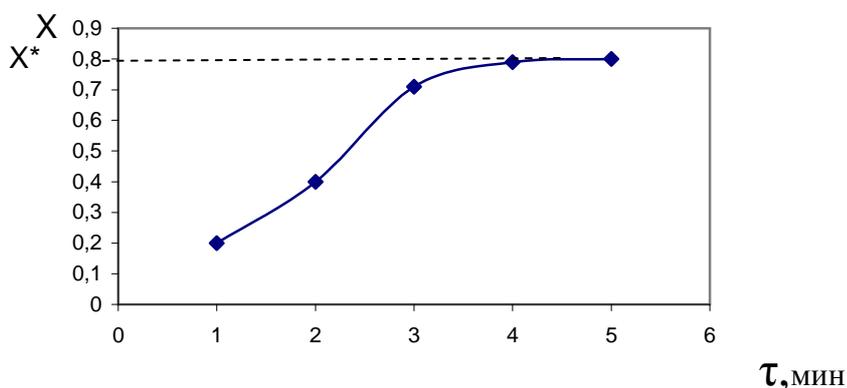


Рис. 3.2. Изменение степени превращения уксусной кислоты во времени

Для проведения эксперимента используют трёхгорлый реактор, снабженный термометром, обратным холодильником, мешалкой и обогревающим приспособлением. В реактор помещают 0,5 моль ледяной уксусной и 0,01 моль концентрированной соляной кислоты и нагревают в течение 10 минут в термостате или водяной бане с термодарой. За это время отдельно термостатируют до заданной температуры этиловый (изопропиловый) спирт. После истечения 10 минут спирт помещают в реактор и включают мешалку, и сразу отбирают 1мл реакционной массы, и

переносят в колбу с холодной водой, и титруют 0,5 н. *NaOH* в присутствии фенолфталеина. Последующие пробы берут через каждые 10 минут и также титруют. Процесс считается законченным, когда на титрование двух последних проб, взятых из реактора, пойдет одинаковое количество щелочи, т.е. система становится равновесной. Результаты исследований заносят в таблицу 3.1.

### 2.2.1 Обработка результатов эксперимента

Таблица 3.1

Результаты экспериментальных исследований

Номер пробы	$V_{\text{NaOH, мл}}$	$\tau$ , мин.	Степень превращения, $X$
1			
2			
3			
4			
5...			

Степень превращения уксусной кислоты определяется по уравнению

$$X = \frac{V_1 - V_k}{V_1},$$

где  $V_1$  – объем 0,5н *NaOH*, пошедший на титрование первой пробы;

$V_k$  – объем 0,5н *NaOH*, пошедший на титрование пробы за время  $\tau$ .

### 3. ЗАДАНИЕ

1. По экспериментальным данным рассчитать степень превращения для каждой взятой пробы.

2. На основании экспериментальных данных построить графическую зависимость функции  $X = f(\tau)$  и определить равновесную степень превращения. Рассчитать для исследуемой реакции экспериментальную константу равновесия по уравнению и равновесный состав реагирующих веществ.

3. Рассчитать константу равновесия по термодинамическим данным (уравнение 2.20) и сравнить с экспериментальной константой равновесия.

4. Сделать вывод о вероятности протекания исследуемой реакции в прямом или обратном направлении и отметить все условия, которые позволяют увеличить выход целевого продукта.

#### **4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Ход работы и порядок расчетов.
2. Закон Гесса и следствия из него.
3. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры.
4. Определение направления протекания обратимой реакции при заданных условиях.
5. Методы расчета константы равновесия.
6. Изобара Вант-Гоффа, изохора Вант-Гоффа, изотерма Вант-Гоффа.
7. Определение значения константы равновесия при другой температуре.
8. Определение константы равновесия идеальных и реальных газофазных процессов.
9. Определение константы равновесия жидкофазных химических процессов.
10. Показать на примере, каким образом можно определить равновесный состав обратимых химических реакций.
11. Методы экспериментального определения равновесного состава реакционной массы и константы равновесия.
12. Принцип Ле-Шателье.
13. Технологические приемы смещения равновесия.

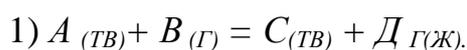
## Лабораторная работа № 4

### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ МЕТАЛЛОВ С КИСЛОТАМИ

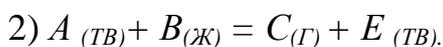
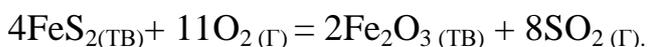
**Цель работы:** экспериментальное изучение закономерностей топохимических процессов на примере реакции алюминия или цинка с кислотами при различных температурах.

#### 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

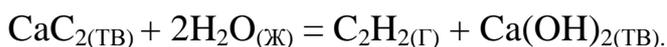
Химические реакции с участием газа (жидкости) и твердой фазы, сопровождающиеся возникновением или исчезновением твердой фазы, называются топохимическими. Можно указать много таких процессов, имеющих промышленное значение, например:



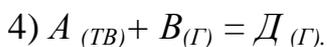
Окисление пирита кислородом воздуха в производстве серной кислоты:



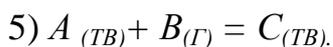
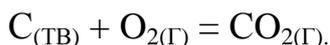
Синтез ацетилена из карбида кальция:



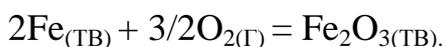
Разложение карбоната кальция под действием кислот:



Горение угля:



Окисление металлов:



Большинство топохимических процессов описываются моделью с невзаимодействующим ядром (рис. 4.1). Согласно модели с невзаимодей-

ствующим 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).

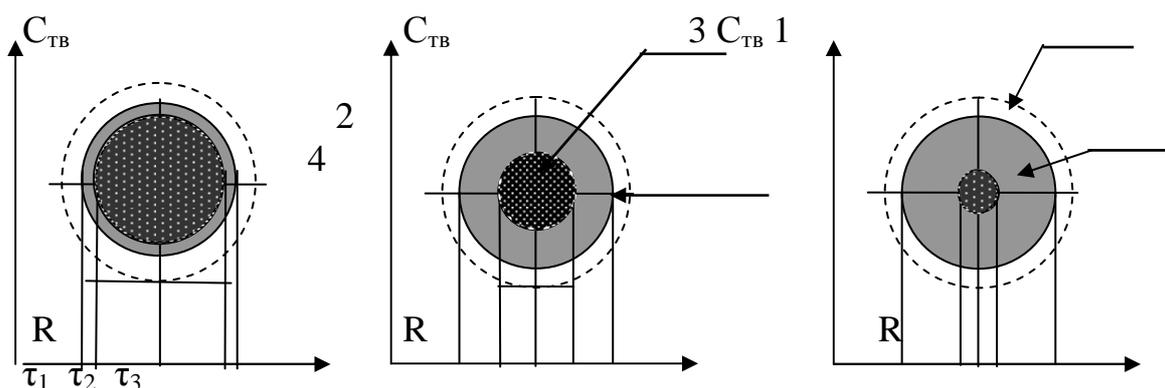


Рис. 4.1. Модель частицы с невзаимодействующим ядром в различные моменты времени:  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$ ; ( $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ ); 1 - газовая (жидкая) ламинарная пленка (ГЛП); 2 - слой твердого продукта реакции («зола»); 3 - ядро (исходный твердый реагент); 4 - поверхность, на которой протекает химическая реакция

При анализе механизма процесса для частиц с невзаимодействующим ядром можно выделить 5 стадий развития процесса (рис. 4.2.):

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

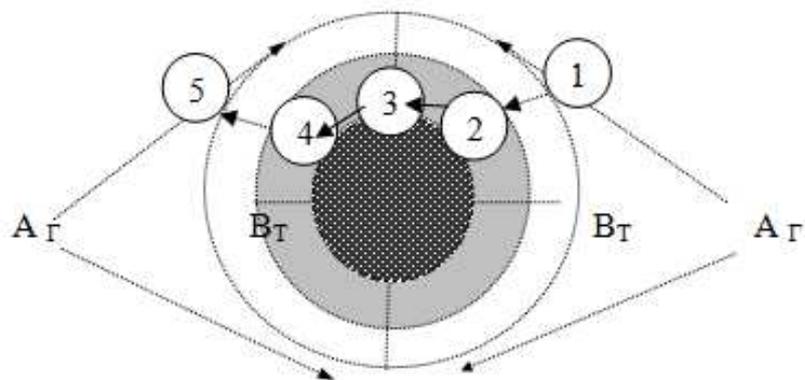


Рис. 4.2. Механизм процесса для модели с не взаимодействующим ядром

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 сопротивления 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:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3v_B \beta C_A} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^3 \right] = \tau_n x_B \quad (4.1)$$

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, 4) в этом случае уравнение кинетики выглядит следующим образом:

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6\nu_B DC_A} \left[ 1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \right] = \tau_n \left[ 1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \right] \quad (4.2)$$

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:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{\nu_B k C_A} \left[ 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right] = \tau_n \left[ 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (4.3)$$

В уравнениях 4.1., 4.2., 4.3.:

$\rho_B$  – мольная плотность вещества В, моль/см<sup>3</sup>;

$\nu_B$  – стехиометрический коэффициент при твердом веществе В;

$R$  – радиус твердой частицы;

$r$  – радиус невзаимодействующего ядра;

$\beta$  – коэффициент массопередачи;

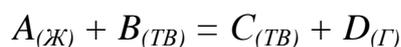
$D$  – коэффициент диффузии;

$k$  – константа скорости;

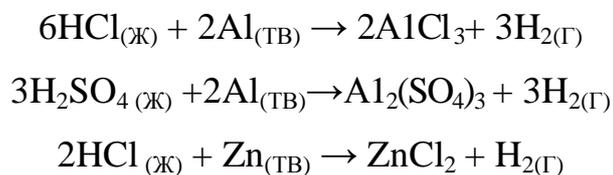
$\tau_n$  – время полного превращения твердого исходного реагента;

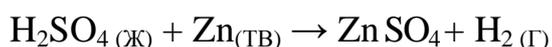
$X_B$  – степень превращения вещества В.

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.

В результате исчезает исходная твердая фаза, т.е. для данных реакций характерны две области протекания процесса – это внешнедиффузионная область и кинетическая область.

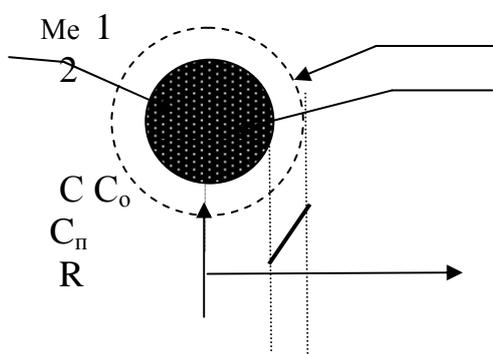


Рис. 4.3. Схема топохимического процесса взаимодействия металла с кислотой:  
1 - жидкая ламинарная пленка (ЖЛП); 2- ядро (исходный металл);  
 $C_{\text{п}}$  – концентрация кислоты на поверхности металла;  $C_0$  – концентрация кислоты в потоке; Me – металл

Обтекающий частицу поток жидкости интенсивно перемешан в объеме, так что концентрация кислоты постоянна и равна  $C_0$ .

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

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

$$Nu = 2 + 0.93Re^{0.5} Sc^{1/3}, \quad (4.4)$$

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

При анализе этого процесса можно выделить следующие этапы:

1. Перенос кислоты из потока к поверхности, при этом концентрация кислоты у поверхности  $C_{\pi}$  должна быть меньше, чем в потоке; распределение концентраций показано на рисунке 4.3;
2. Реакция кислоты с металлом на наружной поверхности частицы;
3. Перенос продукта реакции (водорода и соответствующей соли) от поверхности в поток. При этом можно предположить, 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:

$$W_1 = W_2. \quad (4.5)$$

Поток жидкой фазы пропорционален поверхности частицы  $S_r$  радиуса  $r$  и разности концентраций кислоты в потоке  $C_o$  и у поверхности  $C_{\pi}$

$$W_1 = -\beta S_r (C_o - C_{\pi}). \quad (4.6)$$

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

$$W_2 = -k C_{\pi} S_r. \quad (4.7)$$

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

$$\beta (C_o - C_{\pi}) = k C_{\pi}. \quad (4.8)$$

Далее определяем концентрацию кислоты у поверхности:

$$C_{\pi} = C_o / (1+k/\beta). \quad (4.9)$$

И наблюдаемую скорость превращения:

$$W_{\text{H}} = -k C_{\pi} = -kC_o/(1+k/\beta). \quad (4.10)$$

Комбинацию параметров  $k$  и  $\beta$  обозначим  $K_{\text{H}}$  – наблюдаемая константа скорости:

$$K_{\text{H}} = k/(1+k/\beta). \quad (4.11)$$

Далее 
$$W_{\text{H}} = K_{\text{H}} C_o. \quad (4.12).$$

Видно, что  $W_{\text{H}}$  представлена как реакция первого порядка, но  $K_{\text{H}}$  не имеет физического смысла, а является параметром, зависящим от условий процесса.

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

$$dN/d\tau = w_{\text{B}} S_r. \quad (4.13)$$

Скорости превращения веществ связаны стехиометрическим соотношением  $w_{\text{B}}/v_{\text{B}} = w_{\text{a}}/v_{\text{a}}$ . В рассматриваемой реакции (например, схема 4)  $v_{\text{B}} = v_{\text{a}}$  и  $w_{\text{B}} = w_{\text{a}} = -kC_{\pi} = -K_{\text{H}} C_o$ .

Количество твердого компонента в единице объема обозначим  $n_o$ . Для непористой частицы  $n_o = \rho/M$ , где  $M$  – молекулярная масса твердой частицы,  $\rho$  – 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 (4.13) преобразуем к виду:

$$n_o S_r (dr/d\tau) = -K_{\text{H}} C_o S_r \text{ и далее } dr/d\tau = -K_{\text{H}} (C_o/n_o). \quad (4.14)$$

Интегрируя (4.14) в пределах от начального момента времени  $\tau = 0$  (размер частицы первоначальный, т.е.  $R$ ) до момента  $\tau$  (размер частицы уменьшается до  $r$ ), получим

$$R - r = K_{\text{H}} (C_o/n_o)\tau. \quad (4.15)$$

Через некоторое время  $\tau_{\text{H}}$  твердая частица прореагирует полностью, т.е. в этот момент  $r = 0$ . Время полного превращения найдем из (4.15).

$$\tau_{\text{п}} = R n_0 / (K_{\text{н}} C_0). \quad (4.16)$$

Введя безразмерный радиус  $p = r/R$  и используя выражение (4.16), приведем (4.15) к безразмерному виду:

$$p = 1 - \tau/\tau_{\text{п}}. \quad (4.17).$$

На практике превращение удобно выразить через степень превращения твердого:  $X_{\text{в}} = (N_0 - N)/N_0$ . Количество твердого в первоначальной частице составляет  $N_0 = (4/3)\pi R^3 n_0$  и в текущий момент  $N = (4/3)\pi r^3 n_0$ , откуда получим

$$X_{\text{в}} = 1 - p^3 \text{ и } p = (1 - X_{\text{в}})^{1/3} \quad (4.18).$$

Изменение степени превращения со временем:

$$X_{\text{в}} = 1 - (1 - \tau/\tau_{\text{п}})^{1/3} \quad (4.19)$$

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

$$V_{\text{н(част)}} = V_{\text{н}} S_{\text{г}} = V_{\text{н}} 4\pi r^2 = -4 \pi R^2 n_0 K_{\text{н}} C_0 (1 - \tau/\tau_{\text{п}})^2 \quad (4.20)$$

Определение области протекания реакции является важнейшим процессом для гетерогенных реакций. В результате эксперимента получают соответствующую кинетическую модель, необходимую при расчете реакторов.

### 3. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для осуществления данного процесса в стаканы загружают 25 мл 7% раствора HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 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 его, 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 <sub>Me</sub>	m <sub>0Me</sub>	τ <sub>n</sub> , мин	$\frac{\tau}{\tau_n}$	X <sub>Me</sub>
1							
2							
3							
...							

### 4.1. Определение лимитирующей стадии процесса

Степень превращения металлов (алюминия, цинка) определяют по формуле 4.21:

$$X_{Me} = \frac{m_{0Me} - m_{Me}}{m_{0Me}}, \quad (4.21)$$

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 4.4.

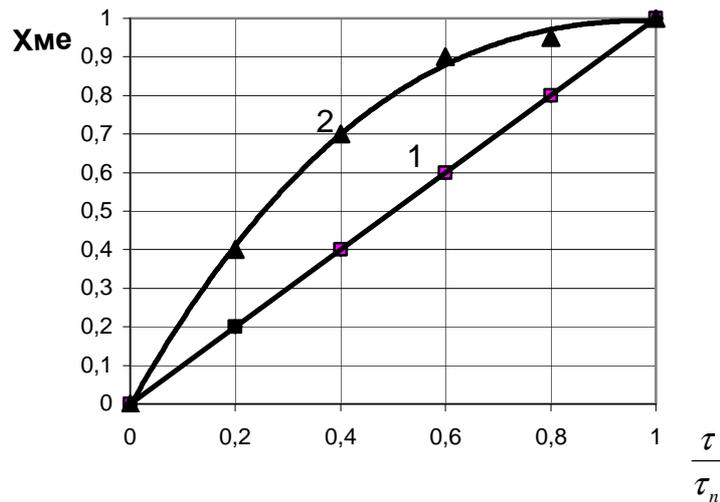


Рис. 4.4. Зависимость степени превращения металла  $X_{Me}$  от отношения  $\tau/\tau_n$  в зависимости от лимитирующей стадии процесса: 1 – внешнедиффузионная область; 2 – кинетическая область

После нахождения лимитирующей стадии для каждой из трех температур определяют константу скорости реакции из уравнения 4.3 (если реакция протекает в кинетической области).

По рассчитанным константам топохимического процесса определяют активационные параметры (энергию активации и частотный фактор Аррениуса) по уравнениям 4.22, 4.23 и результаты расчетов вносят в таблицу 4.2.

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

$$E_{акт} = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} \quad (4.22)$$

Частотный фактор Аррениуса ( $A$ ) определяют из интегральной формы уравнения Аррениуса.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{акт}}{RT}} \quad (4.23)$$

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  $\tau/\tau_n$  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.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Общая химическая технология / под ред. А. Г. Амелина / – М.: Химия, 1977.
2. Попов, Ю. В. Руководство к практическим занятиям по инженерной химии: учеб. пособие / Ю. В. Попов, К. Ф. Красильникова, Т. К. Корчагина, Г. М. Бутов/ ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – 164 с.
3. Попов, Ю. В. Инженерная химия: учеб. пособие / Ю. В. Попов, Б. И. Но / ВолгГТУ. – Волгоград, 2003. – 208 с.
4. Игнатенко, В. Н. Примеры и задачи по химической технологии / В. Н. Игнатенко, В. С. Бесков. – М.: Академкнига, 2006. – 198 с.
5. Кутепов, А. М. Общая химическая технология / А. М. Кутепов, Т. Н. Бондарева, М. Г. Беренгартен. – М.: Высшая шк., 1990. – 520 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

*Таблица П 1*

### Термодинамические свойства веществ

Вещество (ж)	$\Delta H_{r,298}$ кДж/моль	$\Delta S_{r,298}$ Дж/мольК	$S_{p,298}$ Дж/мольК
Этилбензол $C_8H_{10}$ (г)	29,8	360,5	128,41
Стирол (г) $C_8H_8$	147,4	345,1	122,09
Толуол (г) $C_7H_8$	50,0	319,7	103,8
Бензол (г) $C_6H_6$	82,93	269,2	81,67
Метан (г) $CH_4$	-74,8	186,2	35,79
Этилен (г) $C_2H_4$	52,28	219,4	43,63
Уксусная кислота $CH_3COOH$	-484,9	159,8	123,4
Этанол $C_2H_5OH$	-234,80	281,38	67,25
Изопропанол $C_3H_7OH$	-318,7	180	153,4
Этиловый эфир ук- сусной кислоты $C_2H_5 OOC-CH_3$	-469,5	259	170
Изопропиловый эфир уксусной кислоты $C_3H_7OOC-CH_3$	-359,9	250,8	189,8
Вода $H_2O$ (ж)	-285,84	69,96	75,31

Электронное учебное издание

Геннадий Михайлович **Бутов**  
Ольга Михайловна **Иванкина**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО ОБЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ**

*Учебное пособие*

Редактор *Н.И. Матвеева*

Темплан 2023 г. Поз. № 39.

Подписано к использованию 15.08.2023. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 4,0.

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

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.  
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.