**ЛЕКЦИЯ №4. Равновесие в технологических процессах. Порядок решений. Закон действия масс. Способы определения константы скорости.**

При разработке нового ХТП необходимо установить, какие реакции будут протекать при переработке данного сырья, каков будет максимальный выход продукта и какие будут скорости протекания процесса.

*Химическое равновесие в технологических расчетах*

Влияние основных технологических параметров на равновесие в гомогенных системах качественно определяется ***принципом ЛеШателье***, согласно которому в системе, выведенной из состояния равновесия какими-либо параметрами, происходят изменения, направленные к ослаблению воздействия этих параметров. Из этого принципа следует, что равновесие реакции, идущей с выделением тепла, при нагревании реагентов сместится в сторону обратной реакции, идущей с поглощением тепла. Если прямая реакция идет с увеличением объема, то при повышении давления равновесие сместится в сторону обратной реакции, идущей с уменьшением объема.

***Химическое равновесие***, при котором скорости прямой и обратной реакции равны, определяется выполнением условия Δ*GР,T=*0. При условии химического равновесия состав смеси и концентрации компонентовназываются равновесными*.* Для идеального газа следует

( 1)

где *K*р – стандартная термодинамическая константа равновесия, которая зависит только от температуры.

Выражение для стандартной константы равновесия в соответствии с законом действующих масс для идеальных газов примет вид

, (2)

где *рi*– относительные парциальные давления участников реакции в момент установления равновесия (*i* = *R*, *S*, *A*, *B*).

В уравнении (2) содержание компонентов *рi* определяется относительно стандартного состояния (*Р=* 1атм). На практике используют абсолютные (размерные) величины содержания веществ в смеси (равновесные концентрации или равновесные давления). Тогда при использовании концентраций

 (3)

Значения *KС* и *KР* имеют размерность, различаются между собой и связаны соотношением:

 (4)

где ; *R* = 8,314 Дж⋅моль–1 ⋅K–1; *Т* – абсолютная температура.

В выражения для ***константы равновесия*** реакции входят парциальные давления (концентрации) только газообразных веществ. Например, в реакции образования сажи СО + Н2↔Ств + Н2О углерод (сажа) образуется в твердом состоянии, поэтому

 (5)

Зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнением изобары Вант-Гоффа

 (6)

Если принять, что тепловой эффект реакции не зависит от температуры (в небольшом интервале), то после интегрирования уравнения (6) получим

 (7)

По уравнению (7), зная *K*р при одной температуре, легко рассчитать ее значение при другой температуре, или, зная константы равновесия при двух температурах, можно рассчитать тепловой эффект реакции. Из уравнения (6) следует, что *K*рбудетувеличиваться с температурой для эндотермических реакций и уменьшаться для экзотермических.

Концентрации всех компонентов реагирующей смеси связаны между собой стехиометрическим уравнением, их можно определить через исходный состав и степень превращения ключевого компонента *Х.* В равновесии достигается равновесная степень превращения *Х*р*,* и константу равновесия можно выразить через степень превращения *Х*р. Тогда рассчитав *K*р, можно найти *Х*ри далее равновесные концентрации всех компонентов.

Рассмотрим в качестве примера простую обратимую реакцию *А* = *R*. Исходную концентрацию компонента *А* обозначим *СА*0, для компонента *R* исходная концентрация *СR*0 = 0. В равновесном состоянии *СА*, р = *СА*0(1 – *Х*р) и *СR*, р = *СА*0*Х*р. Из уравнения (3) и (4) получим:

 и  (8)

***Стехиометрия химических превращений***. Результат химического превращения, то есть изменение состава реагирующей смеси при протекании реакции определяют из основного закона химии, согласно которому вещества вступают во взаимодействие в определенных соотношениях, что находит отражение в уравнениях химических реакций. Стехиометрические уравнения показывают в каких соотношениях вещества вступают в химическое взаимодействие. Общий вид стехиометрического уравнения:

aA + bB + … = rR + sS + …

где А; В … - исходные вещества; R; S; .. – продукты реакции; a; b; r; s – стехиометрические коэффициенты.

В стехиометрическом уравнении соблюдается баланс по химическим элементам: количества каждого из них во всех исходных веществах и во всех продуктах равны между собой.

Если превращение протекает по нескольким направлениям, то стехиометрических уравнений будет несколько. Простые реакции описываются одним стехиометрическим уравнением, сложные реакции – несколькими. Например, по направлениям превращения:

Окисление диоксида серы SO2 + 0,5O2 = SO3 – простая реакция

Окисление метанола в формальдегид – сложная реакция:

2СН3ОН + О2 = 2СН2О + 2Н2О

2СН3ОН + 3О2 = 2СО2 + 4Н2О

***Термодинамика химических превращений***.

При разработке технологического процесса прежде всего необходимо установить, какие реакции будут протекать при переработке выбранного сырья, насколько глубоко протекает основная реакция, обеспечивающая получение заданного продукта, то есть максимальный выход продукта.

О возможности протекания химической реакции судят по изменению изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса). Определяя изменение изобарно-изотермического потенциала для реакций, которые протекают в рассматриваемом процессе и сравнивая их, устанавливают термодинамически наиболее вероятную реакцию. Энергию Гиббса либо рассчитывают по справочным данным, используя выражение:

Δ*G=*Σν*i*Δ*G*– Σν*i*Δ*G*, (9)

(где ν*i*– стехиометрические коэффициенты; Δ*G*– значения стандартной энергии Гиббса образования веществ, приведенные в справочной литературе по термодинамике), либо определяют на основе экспериментальных данных, исходя из теплового эффекта реакции, для чего используют уравнение Вант-Гоффа:

. (10)

*ΔG=ΔН – Т∙*Δ*S*

где *ΔН*– стандартный тепловой эффект реакции, рассчитанный с использованием стандартных теплот образования веществ, участвующих в реакции; Δ*S* – изменение стандартной энтропии, которое можно рассчитать, используя значения стандартной абсолютной энтропии *S* веществ.

Зависимость энергии Гиббса от состава реакционной смеси отражает уравнение Вант-Гоффа (или уравнение изотермы химической реакции):

*∆* (11)

где  – относительные парциальные давления *i-*го компонента в момент приготовления реакционной смеси.

Известно, что при проведении химической реакции в изобарно-изотермических условиях самостоятельно, т.е. в сторону образования продукта, протекают реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса - ∆G<0. Отрицательное значение энергии Гиббса говорит о том, что реакция термодинамически возможна. В действительности она может не протекать, т.к. будет мала скорость химической реакции. При ∆G больше нуля наиболее вероятное течение реакции слева направо, а при ∆G = 0 существует равновесие.

Проанализировав уравнение Вант-Гоффа, можно выделить следующее:

- когда химическая реакция протекает при небольшой температуре, множитель  по абсолютной величине мал, и им можно пренебречь, т.е.

;

- при высоких температурах можно пренебречь ∆Н, следовательно,

.

Эти приближенные равенства показывают, что при низких температурах критерием направления самопроизвольного процесса в первом приближении может служить знак теплового эффекта химической реакции; при высоких температурах – знак изменения энтропии. Это означает, что при низких температурах самопроизвольно протекают экзотермические реакции, а при высоких – реакции, сопровождающиеся ростом энтропии.

Пример: при конверсии метана водяным паром возможно образование сажи. Одна из вероятных реакций:

СО + Н2 = С + Н2О (а)

Для этой реакции рассчитано Δ*G*= 132 + 0,133/*Т* (кДж/моль).

Конверсия метана в промышленном реакторе протекает вблизи равновесия.Соответствующее содержание СО, Н2 и Н2О, ответствен­ных за образование сажи (углерода), для исходной смеси с стехиометрическим соотношением пар : метан = 2:1 при температуре 873 К и давлении0,1 МПа следующее: *С*СО = 0,071,  = 0,53, *С*н2о = 0,24. Такие данные можно получить и для других температур и соотношений исходного состава.

Далее для этих температур и составов смеси по формуле (11) рассчитывают Δ*G****Р,T*** для реакции (а). Результаты представлены на рис. 1. При исходном соотношении пар : газ = 1 : 1 во всем температурном интервале Δ*GР,T*<0, и потому возможно выделение сажи. При соотношении пар : газ **=** 2 : 1 при температурах ниже 900 К, т. е. в какой-то части реактора, также возможно сажеобразование. И только при четырехкратном избытке водяного пара выделение сажи становится невозможным (Δ*GР,T>* 0 во всем интервале температур).

|  |  |
| --- | --- |
|  | Рис.1. Зависимостьэнергии Гиббса Δ*GР*,*Т* от температуры для реакции  образования С в реакторе конверсии СН4 при начальном соотношении пар:  газ 1:1 (*1*), 2:1 (*2*), 4:1 (*3*) |

*Термодинамический анализ реакционной смеси*

Термодинамический анализ реакционной смесиустанавливает влияние условий (исходный состав, температура, давление) на равновесное соотношение реагентов, т.е. на состав смеси при полном завершении химической реакции с максимально возможной степенью превращения. Из полученных данных делают выводы о целесообразности процесса, возможной полноте превращения, условиях достижения желаемого выхода продуктов и т. д.

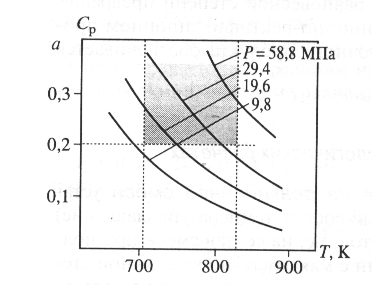
Выбор условий проведения процессав промышленности можно продемонстрировать на примере обратимого процесса синтеза аммиака, протекающего с использованием катализатора.

Синтез аммиака протекает по уравнению

N2 + 3H2 = 2NH3

и представляет собой экзотермическую реакцию,в течение которой объем смеси уменьшается. В соответствии с принципом ЛеШателье, процесс целесообразно проводить при повышенном давлении. Температура синтеза с одной стороны ограничена активностью катализатора, с другой – его термостойкостью. По этой причине режим процесса не должен выходить за рамки температурного интервала 700–830 К. Промышленный интерес представляет процесс с выходом продукта более 20 %.

На рис.1представлены зависимости равновесной концентрации аммиака *С*р от температуры при разных значениях давления. Выполнение требуемых условий достигается на затемненном участке графика. Из проведенного термодинамического анализа можно сделать вывод, что для данной реакции целесообразно создание давления, превышающего значение 20 МПа. В промышленности процесс ведут при 30 МПа.



*1*

*2*

*3*

*4*

Рис. 1. Выбор условий проведения обратимого процесса синтеза аммиака при давлении *Р*=58,8 (кривая *1*); 29,4 (кривая *2*); 19,6 (кривая *3*); 9,8 Мпакривая *4*)

Анализ равновесных условий может определить направление разработок процесса.

***Химическое равновесие и факторы, влияющие на равновесие***. Все обратимые процессы стремятся к равновесию, при котором скорости прямого и обратного процесса уравниваются, в результате чего соотношение компонентов во взаимодействующих системах остается неизменным до тех пор, пока не изменятся условия протекания процесса. Условия достижения равновесия имеют большое практическое значение, поскольку ими определяется полнота использования сырья.

Количественно состояние равновесия описывается законом действующих масс – при постоянной температуре и наличии равновесия отношение произведения действующих масс продуктов реакции к произведению действующих масс исходных веществ есть величина постоянная, то есть:



где k1 и k2 – константы скоростей прямой и обратной реакций.

Отсюда следует:



где КС  - константа равновесия, постоянная величина равная отношению констант скоростей прямой и обратной реакций.

При взаимодействии газов, константу равновесия обычно выражают через парциальные давления реагирующих газовых компонентов.

Положение равновесия всегда зависит от внешних условий, влияние которых на его положение определяется принципом ЛеШателье: если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого равновесия, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, то равновесие сместится таким образом, чтобы ослабить эффект воздействия. Основными параметрами, влияющими на равновесие химических реакций, являются ***температура, давление и концентрация реагирующих веществ,*** которые используют на практике для сдвига равновесия в желаемую сторону, то есть для регулирования равновесной степени превращения.

***Сдвиг равновесия под влиянием температуры*.**

Влияние температуры на равновесие, т.е. функциональная зависимость *Kp*= *f* (*T* ), отражается уравнением изобары Вант-Гоффа, которое имеет вид:



После интегрирования этого уравнения в пределах изменения температуры от T1 до T2 и при условии, что Δ*H* не зависит от величины *Т*, получаем:



В практических расчетах часто пользуются приближенным уравнением:



Зная зависимости равновесной степени превращения от константы равновесия, а константы равновесия от температуры устанавливают зависимость равновесной степени превращения Х\* от температуры. Эта зависимость является одной из главных в химической технологии, поскольку степень превращения характеризует максимально возможное извлечение целевых продуктов из перерабатываемого сырья, а температура оказывает сильное влияние на скорость химических реакций. На рисунке 1 показан вид функциональной зависимости Х\* = Ф(Т) для экзотермических и эндотермических реакций: для экзотермических реакций Х\* уменьшается при повышении температуры, а для эндотермических – возрастает.



Рисунок 1 – Зависимость равновесной степени превращения от температуры для экзотермических (1) и эндотермических (2) реакций.

***Сдвиг равновесия под влиянием давления***

Характер влияния давления на равновесие химических реакций определяется числом моль газообразных участников реакции. Качественное влияние изменения давления на равновесие химических реакций можно установить также на основе принципа Ле-Шателье. Для этого рассмотрим три реакции, в которых общий объем газов в процессе реакции изменяется в различной степени: в первой – объем газов уменьшается, во второй – увеличивается, а в третьей – остается без изменения:

N2 + 3H2 = 2NH3 (a)

CH4= C + 2H2 (б)

СО + Н2О = Н2 + СО2 (в)

Поскольку реакция (*а*) протекает с уменьшением объема и, следовательно, с уменьшением давления, то, исходя из принципа Ле-Шателье, для смещения равновесия слева направо необходимо повышать давление. На практике так и поступают – процесс ведут под давлением 32,0 МПа (320 кгс/см2).

Для реакции (б), протекающей с увеличением объема, для смещения равновесия слева направо необходимо, наоборот, понижать давление.

На равновесие реакции (в) изменение давления не влияет, так как объем системы в процессе реакции не изменяется.

***Сдвиг равновесия под влиянием концентрации реагирующих веществ****.*

Концентрация реагирующих веществ оказывает сильное влияние на выход целевых продуктов, что следует из уравнения для определения константы равновесия любой реакции. Например, для реакции:

СО + Н2О = Н2 + СО2

Константа равновесия:



При увеличении концентрации исходных веществ, то есть знаменателя, соответственно возрастает числитель, так как для данной температуры величина константы равновесия есть величина постоянная, то есть повышаются концентрации продуктов реакции.

С другой стороны, при уменьшении концентрации продуктов реакции, то есть числителя, соответственно снижаются концентрации исходных веществ, то есть увеличивается степень их переработки.

Оба эти фактора используются на практике для сдвига равновесия в сторону получения целевого продукта, и, следовательно, для увеличения его выхода.

Рассмотрим влияние каждого из этих факторов.

Для снижения концентрации продуктов реакции их выводят из системы частично или полностью по мере накопления. В результате вывода продуктов равновесие реакции сдвигается в сторону образования целевого продукта не только за счет уменьшения концентрации продуктов реакции в системе, но и вследствие одновременного повышения концентрации исходных веществ в реакционной смеси (общий объем реакционной смеси уменьшается при выводе из нее продуктов реакции).

Наиболее простым способом вывода продуктов из зоны реакции является их связывание химическим путем с другими вводимыми извне веществами. Например, процесс конверсии оксида углерода водяным паром:

СО + Н2О = Н2 + СО2

На практике равновесие этого процесса сдвигается в сторону образования целевого продукта – водорода, введением негашеной извести СаО, которая взаимодействует с СО2 с образованием СаСО3 и выводит ее из реакции. При этом снижается рСО2 ; поскольку Кр при данной температуре величина постоянная, то возрастает концентрация Н2.

Чаще используют способ, заключающийся в переводе всех или отдельных продуктов реакции в другое фазовое состояние и выводе их из системы. Этот процесс обычно осуществляют по циркуляционной (циклической) схеме (рисунок 2).



1 – реактор; 2 - конденсатор

Рисунок 2 – Циркуляционная схема химико-технологического процесса с выводом продукта реакции

Смесь исходных реагентов А и В поступает в реактор, в котором происходит химическое взаимодействие между реагентами. На выходе из реактора в газовой смеси содержится продукт реакции и непрореагировавшие исходные реагенты. Газовая смесь поступает в конденсатор 2, где она охлаждается. При этом продукт реакции R конденсируется и выводится из системы, а исходные реагенты А и В возвращаются в процесс.

Увеличение выхода продукта реакции за счет сдвига равновесия в результате повышения концентрации исходных реагентов также часто осуществляют на практике. Обычно повышают концентрацию наиболее дешевого реагента. Например, при получении водорода конверсией СО водяным паром создают избыток паров воды, поскольку водяной пар относительно дешев. При увеличении рН2О соответственно возрастают значения рН2 и рСО2. Однако по мере повышения рН2О эффект уменьшается (рисунок 3).



Рисунок 3 – Зависимость равновесного давления водорода рН2 от парциального давления паров воды рН2О для реакции

СО + Н2О = Н2 + СО2

**Контрольные вопросы:**

1.Сформулируйте основные задачи технологических расчетов на основании термодинамических закономерностей химических превращений.

2.Напишите формулы для расчета количества выделившейся (поглощенной) теплоты в результате химического превращения.

3.Как определить возможность протекания химической реакции и как используются эти данные в технологических расчетах?

4.Как рассчитать направленность химического превращения в реакционной смеси при заданном составе, температуре и давлении.

5. Как рассчитывается равновесный состав реакционной смеси? Выведите уравнение для расчета равновесной степени превращения при протекании реакций *А* = *R*.

6.Представьте зависимость константы равновесия от температуры.