

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»**
Высшая школа технологии и энергетики
Кафедра теоретической и прикладной химии

**ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**
Выполнение курсовой работы

Методические указания для студентов очной формы обучения
по направлению подготовки:
18.03.01 — Химическая технология

Составители:
А. В. Курзин
А. Н. Евдокимов

Санкт-Петербург
2021

Утверждено
на заседании кафедры ОХ
01.07.2021 г., протокол №6

Рецензент А. О. Никифоров

Методические указания соответствуют программе и учебному плану дисциплины «Теория химических процессов органического синтеза» для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология». В указаниях представлен порядок выполнения и оформления курсовой работы. Приведены примеры расчета различных показателей химических процессов органического синтеза.

Методические указания предназначены для бакалавров очной формы обучения при выполнении курсовой работы и для подготовки к экзамену.

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД в качестве
методических указаний

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю.
- Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 11.11.2021 г. Рег.№ 67/21

Высшая школа технологии и энергетики СПб ГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. Требования к содержанию и оформлению	5
1.1. Структура курсовой работы	5
1.2. Оформление	8
1.3. Методология выполнения курсовой работы	13
2. Теоретические основы реакции взаимодействия спирта и карбоновой кислоты	15
3. Расчет концентрационной константы равновесия.	18
4. Расчет состава реакционной смеси	20
5. Состав равновесной газофазной смеси	23
6. Определение термодинамических свойств методом структурных групп	27
6.1. Основы метода структурных групп	29
6.2. Расчет изменения энтальпии и энтропии при фазовом переходе первого рода	38
7. Условие термодинамического равновесия.	46
8. Расчет изменения энергии Гиббса при жидкофазной этерификации	48
9. Составление материального баланса	52
9.1. Характеристика этилацетата, свойства и применение	52
9.2. Материальный баланс производства этилацетата.	57
ПРИЛОЖЕНИЕ. Оформление титульного листа	75
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	76

ВВЕДЕНИЕ

Курсовая работа представляет собой набор задач, охватывающих различные аспекты теории химических процессов, от описания механизма реакции до расчета материального баланса реального производства. Задачи связаны между собой одной реакцией, а именно этерификацией. Выполнение курсовой работы предусматривает использование различных компьютерных программ для расчетов и оформления работы.

Тему курсовой работы в обобщенном виде выдает преподаватель, ведущий дисциплину: «Расчет материального баланса производства этилацетата производительностью ... кг/ч». Конкретное значение производительности зависит от варианта.

Творческая исследовательская деятельность студентов направлена на поиск решения предложенных конкретных задач. С этой целью необходимо использовать не только знания и умения, накопленные при изучении дисциплин «Органическая химия», «Физическая химия», «Математика», «Информатика» и других, а также материалов лекций и пособий о данной дисциплине. Кроме того требуется искать необходимую информацию в дополнительной литературе и интернете, ведь учебный материал, как правило, отстает на несколько десятков лет от динамично развивающейся практики и современных научных исследований. Поиск должен вестись с позиции критического анализа.

Следует понимать, что как и любой другой отчет о проделанной научной работе, курсовая работа на первом этапе оценивается по формальным признакам на соответствие поставленным требованиям по оформлению.

Поскольку курсовая работа является разновидностью квалификационной работы, ее оценка зависит не только от качества проведенных автором расчетов и изложенной информации, но и от уровня общеметодологической подготовки курсовой работы. Прежде всего это находит отражение в ее композиции и оформлении.

1. Требования к содержанию и оформлению

Основные требования к оформлению изложены в пособии [1]. Здесь же будут кратко изложены положения, требующие особого внимания.

1.1. Структура курсовой работы

Сложилась определенная традиционная структура курсовой работы, основными элементами которой в порядке их расположения являются следующие:

- титульный лист;
- содержание;
- введение;
- основная часть (которая может делиться на главы и параграфы);
- заключение;
- библиографический список;
- приложения.

Во многих случаях за титульным листом следует реферат с краткой характеристикой работы и ключевыми словами.

Титульный лист

Титульный лист должен содержать наименования учебного заведения, кафедры и дисциплины, а также название работы, сведения об авторе-студенте и его руководителе, выходные данные (город и год издания). Годом издания для работы, выполненной в осеннем семестре, будет тот календарный год, в котором закончился семестр. Форма титульного листа обычно стандартизована в рамках учебного заведения или кафедры. Пример титульного листа приведен в приложении на с. 75 (страница не нумеруется, но учитывается в общем количестве).

Содержание

В содержании приводятся заголовки разделов курсовой работы (глубина обычно не превышает трех уровней) и указываются страницы, с которых они начинаются. Заголовки в оглавлении должны точно повторять заголовки в тексте курсовой работы. Последнее слово каждого заголовка соединяют отточием с соответствующим ему номером страницы в правом столбце оглавления, расстояние между последним словом заголовка

и номером страницы не должно быть менее 7 мм (допускается размещать заголовок в несколько строк). Нумерация рубрик делается с цифровыми обозначениями, содержащими во всех ступенях, кроме первой, номер как своей рубрики, так и рубрики, которым она подчинена.

Введение

Во введении к курсовой работе обосновывается актуальность выбранной темы, степень ее исследованности, формулируется объект и предмет исследования, цель и содержание поставленных задач, излагается история вопроса и ожидаемый результат, указываются использованные методы исследования. Объем введения не должен превышать одной страницы.

Пример введения.

В курсовой работе необходимо провести обзор физико-химических характеристик, методов получения и областей применения этилацетата, изучить кинетические и термодинамические характеристики производства этилацетата. Особое внимание следует уделить описанию технологии этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом в присутствии серной кислоты. Необходимо провести расчет материального баланса по заданной производительности.

Важность рассмотрения производства этилацетата обусловлена его широким применением в различных областях промышленности, в основном в качестве растворителя и экстрагента.

В России выработка этилацетата в 2010 г. достигла 30 тыс. т в год, а мировое производство составляет около 3.5 млн т в год.

Основная часть

Каждый отдельный раздел основной части описывает решение соответствующего по порядку задания. Раздел должен содержать конкретное условие задачи, достаточно подробное описание ее решения. Очевидные или повторяющиеся расчеты могут быть опущены, но их проведение следует кратко описать или прокомментировать. Например, «провожу расчет материального баланса узла аналогично п. 8.4, результат представлен в таблице 8.10» или «решаем квадратное уравнение и определяем его корни: $z_1 = \dots$ ». Каждый раздел, посвященный отдельной задаче, должен завершаться выводом, представляющим собой резюме по результатам расчета или исследования, например «состав равновесной реакционной смеси: $\dots$ »

или «реакция этерификации протекает по ... механизму, лимитирующей стадией является ...».

Заключение

Выполняется в форме последовательного, логически стройного изложения полученных итогов и их соотношения с общей целью и конкретными задачами, поставленными и сформулированными во введении. По своей сути заключение — это анализ и одновременно синтез тех выводов, которые автор сформулировал в конце каждой главы курсовой работы.

Пример заключения.

Этилацетат применяется в качестве экстрагента и растворителя, так как имеет ряд преимуществ по сравнению с другими аналогичными веществами. Этилацетат используется в лакокрасочной, фармацевтической, косметической, пищевой и других областях промышленности. Один из основных способов производства — этерификация уксусной кислоты этиловым спиртом в присутствии каталитических количеств серной кислоты.

В ходе написания курсовой работы получены знания о физико-химических свойствах этилацетата, его получении и применении, изучена структурная схема производства этилацетата, проведены расчеты материального и теплового баланса.

Библиографический список

Библиографический список отражает использованные произведения, издания и другие документы. Раздел оформляется в соответствии с ГОСТ Р 7.0.100-2018 «Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления», а также ГОСТ Р 7.0.12-2011 «Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов и словосочетаний на русском языке. Общие требования и правила». В списке литературы указываются как источники, на которые обучающийся ссылается в работе, так и другие, изученные по данной проблеме и сформировавшие представление обучающегося по исследуемой теме.

Приложения

В приложения выносятся все материалы, не являющиеся насущно важными для понимания проблемы, изложенной в курсовой работе. Приложения помещают после библиографии в порядке их упоминания в тексте. Приложения не засчитываются в заданные объемы курсовой работы. В приложения обычно входят различные схемы, графики, таблицы, справочные данные, необходимые для выполнения работы, описание конкретных действий, необходимых для проведения расчетов в компьютерных программах и т.п. Все приложения должны иметь свой порядковый номер (Приложение 1, 2 и т. д.) и тематический заголовок, поясняющий его содержание. Связь основного текста с приложениями осуществляется через ссылки, которые употребляются со словом «смотри», сокращаемого до «см. ...».

1.2. Оформление

Оформление курсовой работы также важно для восприятия, как сведения и расчеты, приведенные в работе студента. Главным требованием является единство и лаконичность стиля оформления.

Многие требования к оформлению основаны на применении проприетарной программы MS Word (далее в скобках указываются данные при использовании версий выше 2007), однако это не ограничивает возможность использования иных текстовых редакторов (OpenSource или онлайн-сервис), примером служат данные методические указания.

Курсовая работа печатается на компьютере на одной стороне стандартного листа формата А4. В данной работе не предусматривается использование таблиц и схем, требующих использования листов большего размера. Ориентировочный объем курсовой работы 40-45 страниц.

Формат текста

Текст оформляется в соответствии с требованиями делопроизводства. Поля сверху и снизу — 20 мм, слева — 30 мм, справа — 10 мм (вкладка «Макет» — «параметры страницы» — «Настраиваемые поля», с добавлением: «переплет — 0», «верхний и нижний колонтитул — 1.25», «для всего документа»). В тексте используют только один шрифт, не более чем двух разных размеров. На странице располагается 28-30 строк, в строке — 60 ± 2 знаков, включая пробелы и знаки препинания (вкладка «Главная» — шрифт: Times New Roman, 14 кегль; абзац: множитель 1.3). Вместо шрифта

с засечками Times New Roman в современных версиях MS Word по умолчанию используется шрифт без засечек Calibri. Между словами не должно быть более одного интервала (MS Word обычно указывает на это синей волнистой линией, некоторые другие редакторы игнорируют такие пробелы при выводе на печать). Дополнительные интервалы между абзацами, в том числе в таблицах, не используются (равны 0). Текст выравнивается по ширине, красная строка обычно равна 5-7 знакам (вкладка «Главная» — абзац: выравнивание по ширине, первая строка отступ 1 (или 1.25) см). Текст печатается с переносом (вкладка «Макет» — «расстановка переносов» — Авто). При необходимости выделения какого-либо текста полужирный шрифт (горячая клавиша Ctrl+b) имеет преимущество перед курсивом (горячая клавиша Ctrl+i), не стоит использовать одновременно несколько вариантов начертания шрифта.

Нумерация страниц

Страницы нумеруются последовательно в нарастающем порядке. Номер страницы располагают внизу по центру или справа. На титульном листе не проставляют номер, но он включается в общий объем работы. Лист, расположенный сразу за титульным листом, получает номер «2» (обычно здесь располагается содержание или реферат работы).

С новой страницы начинают основные структурные элементы работы: оглавление, введение, заключение, библиографический список, приложения (они не нумеруются).

Нумерация и заголовки разделов

В основной части работы используется индексационная система нумерации заголовков: ставят индекс из номера этого заголовка старшей рубрики (например, раздела) и через точку номера заголовков рубрик, которые входят в старшую рубрику (подраздел и параграфа), затем следует тематическая часть заголовка. Каждый новый раздел (заголовок 1-го уровня) необходимо начинать с новой страницы с указанием ее порядкового номера только арабскими цифрами (Раздел 1) и наименования, располагающегося за номером. Если в основной части только один раздел, то он не нумеруется. Внутренние структурные части разделов — подразделы (заголовки 2-го уровня) — указывают сразу после наименования главы с красной строки с указанием названия подзаголовка (например, «1.3. Кинетика реакции

этерификации», где 1 — номер раздела; 3 — номер подраздела в ней), а в дальнейшем они идут подряд без выделения на новом листе. Порядковый номер параграфа состоит из трех частей.

Между заголовком раздела и следующим за ним текстом должно быть расстояние в два-три интервала (установите курсор на наименование главы — вкладка «Главная» — абзац: Интервал после — 12 пт). Точно такое же расстояние соблюдается между заголовками разделов и подразделов. Расстояние между основаниями строк заголовка принимают таким же, как и в самом тексте. Ставить точку в конце заголовка, использовать подчеркивание и переносы не рекомендуется. Для оформления заголовков рекомендуется использовать соответствующие стили, отредактированные согласно приведенным требованиям.

Ссылки в тексте

Ссылки на источники имеют сквозную нумерацию в курсовой работе, внутритекстовая ссылка приводится в квадратных скобках (перед скобками и внутри скобок точка не ставится). На все рисунки и таблицы должны быть даны ссылки в тексте. Нумерация таблиц, рисунков и формул ведется арабскими цифрами. Она может быть сквозной, либо определяться нумерацией разделов, в этом случае номер объекта состоит из двух частей: номер раздел и собственно номер объекта внутри раздела. Если на уравнение (формулу) в тексте нет ссылки, оно может не нумероваться. Если в тексте приводится один объект (таблица, рисунок, формула), то нумерация не указывается.

Иллюстрации, схемы, таблицы

Иллюстрации и таблицы следует располагать непосредственно после текста, в котором они упоминаются впервые, или на следующей странице так, чтобы их было удобно рассматривать без поворота страницы или с поворотом по часовой стрелке на 90°.

У каждой таблицы или иллюстрации должно быть обозначение. Наименование следует помещать над таблицей (выравнивание влево) в следующем формате: Таблица Номер таблицы — Наименование таблицы с прописной буквы без точки в конце. Слово «Рис.» с порядковым номером рисунка размещается ниже рисунка, далее на той же строке после пробела

размещается название рисунка (выравнивание по ширине). Название рисунка от самого рисунка и последующего текста отделяется интервалами равными 6 пт. При оформлении таблиц и рисунков абзацные отступы не используются.

При наличии нескольких таблиц или рисунков они должны быть пронумерованы и обозначены.

По внутреннему оформлению таблицы могут быть закрытые (заключенные с четырех сторон в рамку), полузакрытые (если линейки обрамления имеются только с трех сторон — сверху, справа и слева), открытые (если обрамляющая линейка есть только сверху) и содержащие линейки только в заголовочной части.

Таблицы в работе должны быть набраны единообразно по всему тексту (по шрифтам, их кеглям, рисунку обрамляющих линеек, размерам равнонасыщенных заголовков и граф, оформлению заголовочных и надзаголовочных частей, размерам абзацных отступов и втяжек, выключке колонок в графах, системе рубрикации в боковиках, характеру вертикальной разбивки строк, системе применения перерезов и линеек-перерезов и т. д.). В случае необходимости кегль шрифта может быть уменьшен по сравнению с основным текстом.

Разделять заголовки и подзаголовки боовика и граф диагональными линиями не допускается. Горизонтальные и вертикальные линии, разграничивающие строки таблицы, допускается не проводить, если их отсутствие не затрудняет пользование таблицей. Недопустимо в одном издании часть таблиц делать закрытыми, а остальные открытыми или полузакрытыми.

В данной работе не предусмотрены таблицы, которые размещаются более чем на одной странице, но если разрыв все же случился, наименование пишется перед первой ее частью, а на других страницах указывают слова «Продолжение таблицы» и ее номер, если вторая часть таблицы продолжается, или — «Окончание таблицы» и ее номер, если вторая часть таблицы заканчивается.

Оформление библиографического списка

Каждый источник должен быть соответствующим образом описан. В описание должны входить: фамилия и инициалы автора или авторов, но не более 3-х первых (остальные перечисляются после наклонной черты), если они имеются, полное название книги (сведения относящиеся к названию,

т.е. с подзаголовками, которые могут идти после запятой, через точки, после двоеточия, в скобках и т.п.), после косой черты — данные об авторе (если книга написана группой авторов), данные о числе томов (отдельно опубликованных частей, если таковые имеются), после тире наименование города, в котором опубликована книга, после двоеточия — название издательства, которое ее выпустило, и, наконец, после запятой — год издания.

Пример последовательности расположения условных разделительных знаков.

Фамилия автора, инициалы. Основное заглавие: другое заглавие [Сведения, необходимые для пояснения основного заглавия, жанра произведения, вида ресурса и т. п.] / Сведения об авторстве (авторы, составители, редакторы) // Название документа, сборника, журнала, газеты, в котором помещена составная часть. — Место издания: Издательство (для книги), год издания (для книги). — Год издания (для журнальной статьи). — Номер (для журнала). — Количество страниц (в книге: — 143 с.; страницы, на которых помещена составная часть: — С. 117-125).

Сноски на электронный ресурс оформляются следующим образом.

Заголовок (имя автора). Основное заглавие [Электронный ресурс]: сведения, относящиеся к заглавию // Сведения об идентифицирующем документе при библиографическом описании составной части документа (профессиональный или персональный web-сайт, периодическое электронное издание и т.д.). Дата публикации в сети. <электронный адрес документа> (дата обращения к документу).

Дополнительные требования

Нежелательно замещать одни знаки препинания другими, например, вместо тире использовать дефис или минус. Некоторое послабление допускается при замене длинных тире короткими.

Для добавления новой страницы в текст, следует использовать разрыв страницы (горячая клавиша Ctrl+Enter), а не добавлять новые строки путем многократной вставки конца абзаца (горячая клавиша Enter).

При написании работы следует учитывать правила цитирования, правила употребления числительных, правил сокращения и т. п.

При поиске в интернете следует обратить внимание на необходимость точной фиксации электронного адреса (сведения об идентифицирующем документе при библиографическом описании составной части документа:

профессиональный или персональный web-сайт, периодическое электронное издание и т. д., дата публикации в сети, электронный адрес документа, дата обращения к документу).

Оформление расчетов

В общем случае можно считать необходимым, чтобы при задании исходных данных с двумя десятичными знаками все вычисления производились с точностью не меньшей, чем четыре десятичные цифры, что соответствует правилам вычислений с приближенными числами. В окончательный текст курсовой работы результаты расчетов вносятся с точностью, не превышающей точность исходных данных, и не округляются до одной значащей цифры, если это не вытекает из условия.

1.3. Методология выполнения курсовой работы

Не следует приступать к окончательному оформлению курсовой работы сразу же после (или в процессе) сбора и анализа материала, решения задач. Вполне оправданной является методика деятельности, когда обучающиеся первый вариант пишут быстро, без тщательной стилистической обработки текста. Затем внимательно перечитывают, редактируют и показывают ее научному руководителю. В соответствии с его указаниями вносят изменения, коррективы и дополнения. Безусловно, каждый обучающийся будет использовать свой, индивидуальный стиль работы по оформлению курсовой работы, но основные требования, предъявляемые к оформлению работы, должны быть соблюдены.

После полного завершения курсовая работа не позже назначенного срока представляется научному руководителю на рецензирование в формате, пригодном для рецензирования. В заключении делается вывод о готовности обучающегося к защите курсовой работы, курсовая работа конвертируется (сохраняется) в формат pdf. При выявлении в курсовой работе серьезных отклонений от предъявляемых требований, студенту предлагается устранить недостатки.

Защищенные курсовые работы студентам не возвращаются и хранятся на кафедре в печатном виде. Студенты, не сдавшие курсовые работы или получившие на защите неудовлетворительные оценки, не допускаются к очередным экзаменам.

Критерии оценки курсовой работы

- степень разработки темы и полнота охвата научной литературы;
- творческий подход к написанию курсовой работы;
- правильность и научная обоснованность расчетов и выводов;
- стиль изложения, грамотность, правильное использование терминов;
- аккуратность и правильное оформление курсовой работы;
- срок окончательной сдачи (чем раньше работа сдана на проверку, тем больше вероятность исправить замечания руководителя).

2. Теоретические основы реакции взаимодействия спирта и карбоновой кислоты

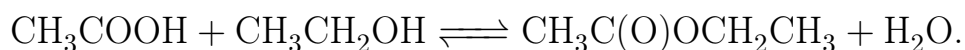
Задача 1. Приведите схему и механизм реакции этерификации на примере уксусной кислоты и этилового спирта. Укажите возможные побочные реакции.

Для выполнения задания используйте современный учебник органической химии для химических и химико-технологических вузов. В таком учебнике скорее всего найдется описание элементарных стадий реакции этерификации. Текст должен быть проиллюстрирован схемами, выполненными в любом химическом редакторе.

Пример выполнения.

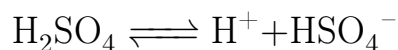
Реакция этерификация (реакция Фишера-Шпайера) — это реакция карбоновой кислоты со спиртом, катализируемая сильными протонными кислотами (серной кислотой, *n*-толуолсульфокислотой и другими). Реакция этерификации обратима. Катализатор берут в минимальном количестве (около 1 %).

1. Механизм и кинетика реакций синтеза эфира карбоновых кислот на примере взаимодействия этилового спирта и уксусной кислоты (катализатор — серная кислота);



В данном случае этерификация протекает по бимолекулярному механизму нуклеофильного замещения с разрывом ацил-кислородной связи, когда самой медленной стадией является атака протонированной кислоты молекулой спирта.

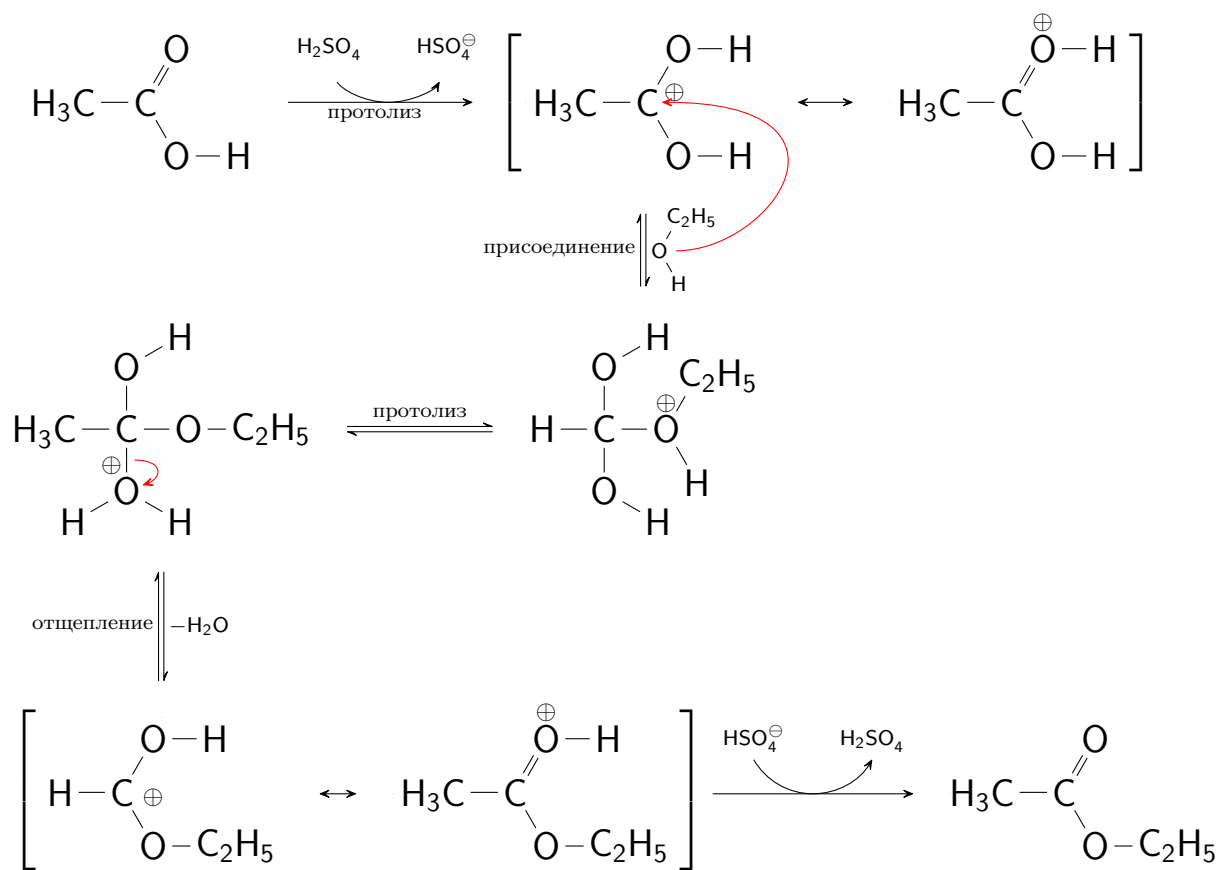
Серная кислота диссоциирует по первой ступени:



Происходит протонирование уксусной кислоты протоном, образующимся при диссоциации серной кислоты. Одной из таутомерных протонированных форм карбоновой кислоты является карбокатион.

На следующей стадии к карбокатиону за счет неподеленной пары электронов кислорода присоединяется этиловый спирт. Атом кислорода, пришедший от этилового спирта, приобретает положительный заряд. Атом водорода от этого атома кислорода переходит к атому кислорода карбоксильной группы уксусной кислоты. Отщепляется молекула воды с образованием

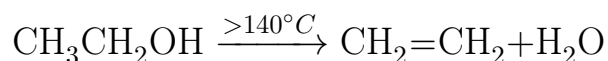
карбокатиона. За счет отщепления от карбокатиона протона регенерируется катализатор.



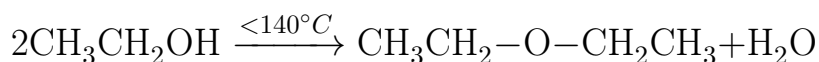
Все стадии равновесны, и обратная их последовательность ведет к гидролизу сложного эфира (или к алкоголизу, если вместо воды взять спирт).

Побочные реакции (внутри- и межмолекулярная дегидратация этилового спирта) протекают параллельно с образованием сложного эфира. Катализатором в этих реакциях также выступает протон.

Внутримолекулярная гидратация:



Межмолекулярная гидратация:



2. Термодинамика реакций синтеза эфира карбоновых кислот

Взаимодействие спиртов с карбоновыми кислотами в жидкой фазе протекает практически без какого-либо поглощения или выделения тепла. Соответственно, алкоголиз, ацидолиз и переэтерификация также имеют тепловой эффект, близкий к нулю. Следовательно, константы равновесия

этих реакций не зависят от температуры. В отличие от этого, этерификация спиртов хлорангидридами кислот, а также первая стадия этерификации спиртов ангидридами являются экзотермическими процессами.

Реакции карбоновых кислот со спиртами обратимы, и хотя смесь неидеальна, равновесие хорошо описывается концентрационной константой равновесия. Константа равновесия зависит от строения кислоты и, особенно, от строения спирта. Для первичных ненасыщенных спиртов с прямой цепью константа равновесия при жидкофазной этерификации их уксусной кислотой равна 4.0 – 4.5. Удлинение углеродной цепи в молекуле спирта ведет к некоторому уменьшению константы равновесия. Вторичным насыщенным спиртам, а также аллиловому и бензиловому спиртам соответствует более низкая константа равновесия — от 2.0 до 2.5. Наименее благоприятно состояние равновесия при этерификации третичных спиртов и фенолов: константы равновесия для них очень малы — от 0.005 до 0.001, что при стехиометрическом соотношении исходных реагентов дает равновесную степень конверсии всего 6 – 10 %. Вследствие этого третичные спирты и фенолы этерифицируют обычно не свободными кислотами, а более активными хлорангидридами и ангидридами.

Влияние строения карбоновой кислоты на равновесие этерификации менее значительно и противоположно влиянию спирта. В этом случае с удлинением и разветвлением углеродной цепи в молекуле кислоты константа равновесия повышается. Так, для тризамещенных уксусных кислот при взаимодействии с первичными насыщенными спиртами в жидкой фазе она достигает 8 – 10, что наблюдается и для ароматических кислот.

В отличие от реакций в жидкой фазе, газофазная этерификация карбоновых кислот спиртами является экзотермической и имеет более высокую константу равновесия, зависящую от температуры. Так, при получении этилацетата в газовой фазе константа равновесия равна 39 при 150 °С и 9 при 300 °С.

Для повышения степени конверсии исходных реагентов используют различные методы. При жидкофазных реакциях наиболее эффективно отгонять из реакционной массы воду или эфир по мере их образования. Когда это невозможно, а также во всех процессах газофазной этерификации, чтобы повысить равновесную степень конверсии, берут избыток одного из реагентов, обычно наиболее дешевого, чаще всего спирта. В обратном процессе — при гидролизе сложных эфиров — для увеличения степени конверсии необходим избыток воды.

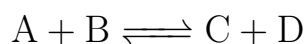
3. Расчет концентрационной константы равновесия

Задача 2. Исходная смесь содержит a_0 моль уксусной кислоты, b_0 моль этилового спирта и некоторое количество этилацетата и воды. В равновесной смеси содержится a моль уксусной кислоты, некоторое количество этилового спирта, c моль этилацетата и d моль воды (табл. 3.1).

Определить константу равновесия, полный состав исходной смеси, степень конверсии исходных реагентов и выход целевых продуктов по уксусной кислоте (побочные реакции отсутствуют).

Обозначим вещества, участвующие в реакции этерификации: уксусная кислота — А, этиловый спирт — В, этилацетат — D, вода — С.

В общем виде реакцию можно представить следующим образом:



Для расчета константы равновесия реакции используем соотношение:

$$K = \frac{v_{-1}}{v_1} = \frac{c \cdot d}{a \cdot b}.$$

Для расчета константы равновесия необходимо знать b . Поскольку отсутствуют побочные реакции, можно рассчитать расход этилового спирта (Δb), он будет эквимольно равен расходу уксусной кислоты (Δa), такое же количество продуктов реакции образовалось (Δc , Δd).

$$\Delta c = \Delta d = -\Delta b = -\Delta a = -(a - a_0) \text{ моль}.$$

Определим $b = b_0 + \Delta b$ моль. Расход — величина отрицательная!

Теперь можно рассчитать константу равновесия и полный состав исходной смеси.

$$c_0 = c - \Delta c \text{ моль}; \quad d_0 = d - \Delta d \text{ моль}.$$

Найдем степень конверсии и выход целевых продуктов по уксусной кислоте:

$$X_A = \frac{-\Delta a}{a_0}; \quad X_B = \frac{-\Delta b}{b_0}; \quad x_C^A = \frac{\Delta c}{a_0}; \quad x_D^A = \frac{\Delta d}{a_0}.$$

Таблица 3.1 – Данные для задачи 2

№ варианта	a_0	b_0	a	c	d
1	1.000	1.000	0.333	0.667	0.667
2	1.000	1.000	0.667	1.333	1.333
3	1.000	1.000	0.457	0.543	1.543
4	1.000	1.000	0.457	1.543	0.543
5	9.000	7.000	14.446	9.554	4.554
6	9.000	7.000	4.552	10.448	4.448
7	1.000	1.000	0.331	0.669	0.669
8	1.000	1.000	0.661	1.339	1.339
9	1.000	1.000	0.454	0.546	1.546
10	1.000	1.000	0.454	1.546	0.546
11	9.000	7.000	4.421	9.579	4.579
12	9.000	7.000	4.526	10.474	4.474
13	1.000	1.000	0.328	0.676	0.676
14	1.000	1.000	0.656	1.344	1.344
15	1.000	1.000	0.450	0.550	0.550
16	1.000	1.000	0.450	1.550	1.550
17	9.000	7.000	4.396	9.604	4.604
18	9.000	7.000	4.500	10.500	4.500
19	1.000	2.000	0.333	0.667	2.667
20	2.000	1.000	1.333	2.667	0.667
21	1.000	2.000	0.555	2.445	1.445
22	3.000	2.000	1.425	1.575	1.575
23	2.000	3.000	1.055	2.945	2.945
24	2.000	5.000	0.402	1.598	3.598
25	5.000	2.000	3.515	2.985	2.485
26	2.000	2.000	0.963	1.537	2.537
27	1.000	2.000	0.401	2.099	1.099
28	2.000	3.000	0.582	1.918	1.918
29	2.000	2.000	1.193	1.807	1.307
30	1.000	3.000	0.288	3.712	0.712

4. Расчет состава реакционной смеси

Задача 3. В реактор загрузили A_0 кг уксусной кислоты и B_0 кг этилового спирта без добавления катализатора. После достижения равновесия в смеси обнаружено C кг этилацетата и D кг воды (табл. 4.1).

Определить константу равновесия реакции. Как изменится состав реакционной смеси, если увеличить расход уксусной кислоты в два раза? Сохранится ли при этом материальный баланс? Докажите. Как изменится состав реакционной смеси, если константа равновесия будет равна 4.3? Как можно изменить константу равновесия? Как изменится константа равновесия после добавления катализатора?

Молярные массы, кг/кмоль, уксусной кислоты M_{aa} , этилового спирта M_a , этилацетата M_{ea} и воды M_w равны соответственно 60.052, 46.07, 88.11, 18.015.

Уравнение реакции и константа равновесия в общем виде:



Чтобы найти константу равновесия, определим равновесные концентрации исходных веществ ($[A]^*$ и $[B]^*$) и продуктов реакции ($[C]^*$ и $[D]^*$). Можно считать, что концентрации пропорциональны количеству вещества. Количество вещества можно вычислить, зная его массу, а также молярную массу. Равновесные концентрации продуктов реакции и начальные концентрации исходных веществ, кмоль в ед. объема ($\propto$ — пропорционально):

$$[C]^* \propto \frac{C}{M_{ea}}; \quad [D]^* \propto \frac{D}{M_w}. \quad [A]_0 \propto \frac{A_0}{M_{aa}}; \quad [B]_0 \propto \frac{B_0}{M_a}.$$

Найдем равновесные концентрации $[A]^*$ и $[B]^*$.

Поскольку по условию в начальный момент времени в реакционной массе продукты отсутствовали, а стехиометрические коэффициенты всех участников реакции равны 1, количество израсходованных исходных соединений будет равно количеству образовавшихся продуктов. Поскольку $[C]^* = [D]^*$, то можно для расчетов использовать только одну величину, например, $[C]^*$, кмоль в ед. объема.

$$[A]^* \propto ([A]_0 - [C]^*); \quad [B]^* \propto ([B]_0 - [C]^*).$$

Теперь мы можем рассчитать константу равновесия $K = \frac{[C]^* \cdot [D]^*}{[A]^* \cdot [B]^*}$

Для определения состава реакционной смеси при увеличении расхода уксусной кислоты в 2 раза найдем новое количество уксусной кислоты, кмоль в ед. объема

$$[A]_0' = [A]_0 \cdot 2.$$

При увеличении содержания уксусной кислоты константа равновесия не изменится и будет равна K . Для расчета равновесных концентраций принимаем, что количество израсходованного исходного соединения и образовавшегося продукта равны x .

Тогда

$$K = \frac{x \cdot x}{([A]_0' - x) \cdot ([B]_0 - x)} = \frac{x^2}{[A]_0' \cdot [B]_0 - ([A]_0' + [B]_0) \cdot x + x^2}.$$

Найдем x , для этого преобразуем уравнение к классическому виду и найдем его корни.

$$(K - 1) \cdot x^2 - K \cdot ([A]_0' + [B]_0) \cdot x + K \cdot [A]_0' \cdot [B]_0 = 0.$$

Выбираем из корней уравнения x_1 и x_2 тот, что удовлетворяет условиям $A_0' - x > 0$ и $B_0 - x > 0$.

Рассчитаем количества веществ, кмоль, соответствующие равновесным концентрациям: $[A]^* = [A]_0' - x$; $[B]^* = [B]_0 - x$; $[C]^* = [D]^* = x$.

Найдем массы, кг, всех веществ

$$m_A = M_{aa} \cdot [A]^*; m_B = M_a \cdot [B]^*; m_C = M_{ea} \cdot [C]^*; m_D = M_w \cdot [D]^*.$$

Для расчета материального баланса необходимо определить массы веществ в начальный момент времени и при достижении равновесия.

Найдем концентрации и массы при иной константе равновесия, используя следующие выражения:

$$(K' - 1) \cdot x^2 - K' \cdot ([A]_0 + [B]_0) \cdot x + K' \cdot [A]_0 \cdot [B]_0 = 0.$$

Катализатор ускоряет как прямую, так и обратную реакции.

Константа равновесия равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций. Обе константы реакций по закону Вант-Гоффа зависят от температуры, а их температурные коэффициенты при изменении температуры изменяются неодинаково, поэтому константа равновесия изменяется при изменении температуры. Кроме того, константы равновесия отличаются при проведении реакции в разных условиях: фазах, например, жидкой и газовой, растворителях (полярном и неполярном).

Таблица 4.1 – Данные для задачи 3

№ варианта	A_0	B_0	C	D
1	60.05	46.07	58.74	12.01
2	120.10	46.07	74.48	15.23
3	180.16	46.07	79.55	16.26
4	60.05	138.21	79.55	16.26
5	120.10	92.14	117.48	24.02
6	180.16	92.14	138.29	28.27
7	120.10	138.21	138.29	28.27
8	120.10	184.28	148.96	30.46
9	240.21	92.14	148.96	30.46
10	60.05	184.28	81.91	16.75
11	240.21	46.07	81.91	16.75
12	120.10	230.35	155.14	31.72
13	300.26	92.14	155.14	31.72
14	120.10	276.42	159.10	32.53
15	360.31	92.14	159.10	32.53
16	120.10	322.49	161.83	33.09
17	420.36	92.14	161.83	33.09
18	120.10	368.56	163.82	33.49
19	480.42	92.14	163.82	33.49
20	180.16	138.21	176.22	36.03
21	180.16	184.28	199.39	40.77
22	240.21	138.21	199.39	40.77
23	180.16	230.35	213.88	43.73
24	300.26	138.21	213.88	43.73
25	180.16	276.42	223.44	45.68
26	360.31	138.21	223.44	45.68
27	180.16	322.49	230.10	47.05
28	420.36	138.21	230.10	47.05
29	180.16	368.56	234.96	48.04
30	480.42	138.21	234.96	48.04

5. Состав равновесной газофазной смеси

Задача 4. Рассчитайте состав равновесной смеси, если в реакционный сосуд поместили a моль уксусной кислоты, c моль этилацетата, d моль воды (табл. 5.1). Температура смеси 150°C . Константы равновесия реакций: этерификации 39, гидратации этилена, 0.06, межмолекулярной дегидратации этанола 27.

Заданная в условии температура соответствует протеканию процессов в газовой фазе, следует учесть, что для реакций, не сопровождающихся изменением общего числа молей веществ, равновесная степень конверсии зависит не от давлений (концентраций), а только от мольного соотношения реагентов. В этом случае возможно протекание следующих реакций.

Этерификация: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

Межмолекулярная дегидратация: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_5\text{C}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

Внутримолекулярная дегидратация: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Реакция внутримолекулярной дегидратации представляет собой реакцию, обратную реакции гидратации этилена.

Введем обозначения для реагентов: $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{A}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{B}$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5 - \text{C}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{D}$, $\text{H}_5\text{C}_2\text{OC}_2\text{H}_5 - \text{E}$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2 - \text{F}$. Уравнения и соответствующие константы можно записать следующим образом.

$$\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D} \quad K_1 = \frac{[\text{C}] \cdot [\text{D}]}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]} = 39;$$

$$2\text{B} \rightleftharpoons \text{E} + \text{D} \quad K_2 = \frac{[\text{F}] \cdot [\text{D}]}{[\text{B}]^2} = 27;$$

$$\text{B} \rightleftharpoons \text{F} + \text{D} \quad K_3 = \frac{[\text{E}] \cdot [\text{D}]}{[\text{B}]} = \frac{1}{0.06}.$$

Составим мольный баланс процессов, протекающих в реакторе (можно выбрать различные обозначения, лишь бы их соотношения соответствовали действительности).

Реагенты	Начальный состав	Конечный состав
A	a	$a + (x + 2y + z)$
B	0	x
C	c	$c - (x + 2y + z)$
D	d	$d - (x + 2y + z) + y + z = d - x - y$
E	0	y
F	0	z

Тогда

$$K_2 = \frac{y \cdot (d - x - y)}{x^2}; \quad K_3 = \frac{z \cdot (d - x - y)}{x}.$$

Следовательно,

$$y = \frac{K_2 \cdot x^2}{d - x - y}; \quad z = \frac{K_3 \cdot x}{d - x - y},$$

тогда

$$z = \frac{K_3}{K_2} \cdot \frac{y}{x}.$$

Выразим y через x и K_2 .

$$y \cdot d - y \cdot x - y^2 - K_2 x^2 = 0,$$

$$y^2 + (x - d) \cdot y + K_2 x^2 = 0,$$

$$y_{1,2} = 0.5 \cdot \left[(d - x) \pm \sqrt{(d - x)^2 - 4K_2 x^2} \right].$$

$$z_{1,2} = \frac{K_3}{K_2} \cdot \frac{y_{1,2}}{x}.$$

Зная, что

$$K_1 = \frac{[c - (x + 2y + z)] \cdot [d - x - y]}{[a + (x + 2y + z)] \cdot x}$$

и, соответственно,

$$\frac{[c - (x + 2y + z)] \cdot [d - x - y]}{[a + (x + 2y + z)] \cdot x \cdot K_1} = 1,$$

с помощью численных методов найдем x . С этой целью можно использовать как специализированные программы, так и онлайн-сервисы.

Для примера используем табличный процессор *Excel*. В первой строке внесем в соответствующие ячейки обозначения, а во второй строке — значения констант и формулы. Тогда в ячейках А2 — значение a , В2 — значение c , С2 — значение d , D2 — значение K_1 , Е2 — значение K_2 , F2 — значение K_3 . В ячейке G2 — формула расчета соотношения K_3/K_2 ($=F\$2/Е\2). В ячейке Н2 хранится текущее значение x .

Ячейки I2 и J2 используем для расчета y_1 и y_2 .

$$=(0,5*((\$C\$2-H2)+((\$C\$2-H2)^2-4*Е\$2*H2^2)^{0,5})).$$

$$=(0,5*((\$C\$2-H2)-((\$C\$2-H2)^2-4*Е\$2*H2^2)^{0,5})).$$

Для упрощения ввода абсолютных ссылок используйте клавишу F4.

В ячейке K2 ведем расчет z_1 ($=G\$2*(I2/H2)$). В ячейке L2 ведем расчет z_2 ($=G\$2*(J2/H2)$).

Для расчета целевой функции используем ячейки M2 и N2:

$$=(\$B\$2-(H2+2*I2+K2))*(\$C\$2-H2-I2)/((\$A\$2+(H2+2*I2+K2))*H2*\$D\$2)$$

$$=(\$B\$2-(H2+2*J2+L2))*(\$C\$2-H2-J2)/((\$A\$2+(H2+2*J2+L2))*H2*\$D\$2).$$

Следует понимать, что использование в расчетах отрицательных значений x , y и z не имеет смысла, даже если получаемое значение целевой функции положительно.

Для нахождения требуемого значения x можно воспользоваться графическим методом. Для этого задаем значения x в пределах граничных значений, используя столбец Н. Копируем формулы для y , z и целевых функций и заполняем ячейки в столбце (один из способов — выделить ячейку с требуемой исходной функцией, дважды кликнуть на появившийся в левом нижнем углу крестик). После этого строим точечную диаграмму и находим область пересечения с горизонтальной линией, для которой ордината равна 1 и уточняем значение x , сужая область построения.

Другой способ заключается в использовании прогноза. Для этого открываем «Данные — Прогноз — Анализ «что если» — Подбор параметра». Устанавливаем требуемые значения в открывшемся окне (рис. 5.1).

Если после нажатия **ОК** удовлетворительный результат не найден, попробуйте изменить стартовое значение x . В случае $a = 2.5$, $c = 1$, $d = 1$, найденное значение $x = 0.0081546$ (точность подбора целевой функции $\varepsilon = 0.0005$). Соответствующие значения y и z равны 0.0018135 и 0.1372786.

Равновесный состав смеси, моль: А — 2.6491, В — 0.0082, С — 0.8502, D — 0.9900, E — 0.0018, F — 0.1373.

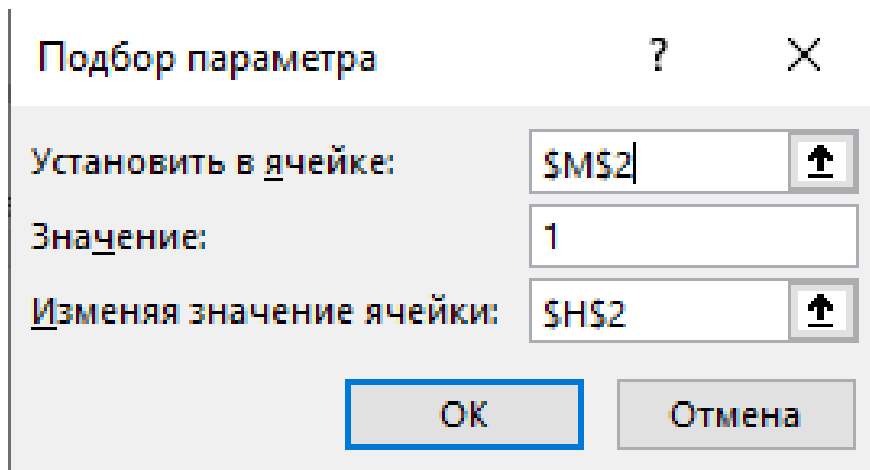


Рис. 5.1. Настройка анализа данных

Таблица 5.1 – Данные для задачи 4

№ варианта	a	c	d
1	1.0	0.5	3.0
2	2.0	1.0	2.5
3	3.0	1.5	2.0
4	4.0	2.0	1.5
5	1.0	2.5	1.0
6	2.0	0.5	0.5
7	3.0	1.0	3.5
8	4.0	1.5	3.0
9	1.0	2.0	2.5
10	2.0	2.5	2.0
11	3.0	0.5	1.5
12	4.0	1.0	1.0
13	1.0	1.5	0.5
14	2.0	2.0	3.5
15	3.0	2.5	3.0
16	4.0	0.5	2.5
17	1.0	1.0	2.0
18	2.0	1.5	1.5
19	3.0	2.0	1.0
20	4.0	2.5	0.5
21	1.0	0.5	3.5
22	2.0	1.0	3.0
23	3.0	1.5	2.5
24	4.0	2.0	2.0
25	1.0	2.5	1.5
26	2.0	0.5	1.0
27	3.0	1.0	0.5
28	4.0	1.5	3.5
29	2.0	2.0	2.5
30	1.0	2.5	1.0

6. Определение термодинамических свойств методом структурных групп

Зачастую для расчета термодинамических величин необходимо использовать значения энтальпии образования и энтропии индивидуальных веществ при конкретной температуре в соответствующем агрегатном состоянии, при этом справочные данные могут отсутствовать, либо быть недоступными. В таком случае их следует рассчитать самостоятельно тем или иным способом.

Задача 5. Рассчитайте, исходя из строения, термодинамические свойства органических веществ X и Y в газообразном и жидком состояниях при температуре T, K. (табл. 6.9). Сравните с известными литературными данными.

Для решения задачи воспользуйтесь методом Бенсона или методом структурных групп.

Данный раздел посвящен не решению конкретной задачи, а обзору различных способов решения, которым в лекционном курсе уделено недостаточно внимания.

При проектировании и эксплуатации химических производств применяют термодинамический анализ для оценки целесообразности данного способа производства с учетом требований технологии.

Точные значения энтальпии образования важны для решения вопроса о возможности самопроизвольного протекания той или иной химической реакции в заданных условиях и определения численных значений констант равновесия. Для расчета равновесного состава и теплового баланса химических процессов необходимы значения термодинамических функций (теплоемкости, энтальпии, энтропии) индивидуальных веществ, и характеристик фазовых переходов.

В справочной литературе приводятся таблицы стандартных термодинамических функций для некоторых веществ. Органических соединений очень много, и привести такие данные для всех соединений невозможно. Помимо этого, химические процессы протекают в условиях, отличных от стандартных условий, поэтому часто используют приближенные методы расчета термодинамических величин.

Для газов (паров) стандартным принято состояние вещества в виде идеального газа при стандартном давлении (100000 Па) и любой температуре. Для индивидуальных жидкостей и твердых веществ за стандартное

состояние принимают состояние реальной жидкости или твердого вещества при стандартном давлении и данной температуре. Если твердое вещество может находиться в нескольких модификациях, стандартное состояние определяется термодинамической устойчивостью.

Термодинамические функции веществ в стандартном состоянии называют стандартными и отмечают верхним индексом «⁰». В термодинамических таблицах их обычно приводят при 298 К.

Под стандартным изменением термодинамической функции понимают ее изменение в результате химической реакции, когда реагенты и продукты находятся в стандартном состоянии. Расчет стандартных термодинамических функций вещества в жидком состоянии на основе таковых для состояния идеального газа не вызывает затруднений, если известны теплота испарения и давление насыщенного пара вещества.

Для термодинамического расчета реального химического процесса необходимо знать термодинамические функции веществ, которые участвуют в данном химическом процессе **в состоянии идеального газа**. В случае отсутствия таких данных в справочной литературе можно использовать один из универсальных методов расчета — метод структурных групп.

Численное значение константы равновесия позволяет рассчитать теоретический выход продуктов. Поскольку большинство химических процессов протекает при определенной температуре (или в диапазоне температур), то использовать в расчетах значения термодинамических величин при стандартных условиях нельзя. В таком случае различие теоретически полученных и реальных значений будет слишком велико, что не позволит точно смоделировать процесс или им нельзя будет управлять. Расчет константы равновесия ведут через энергию Гиббса.

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_P,$$

где R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

При этом найденная по энтальпии и энтропии, зависящим от температуры, энергия Гиббса равна:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0,$$

где T — температура протекания реакции, К; $\Delta_r G_T^0$ — энергия Гиббса реакции, протекающей при температуре T , Дж/моль; $\Delta_r H_T^0$ — энтальпия реакции при температуре T , Дж/моль; $\Delta_r S_T^0$ — энтропия реакции при температуре T , Дж/(моль · К).

6.1. Основы метода структурных групп

Зависимость энтальпии и энтропии от температуры достаточно сложна. Для упрощения примем, что температурная зависимость теплоемкости индивидуального вещества описывается полиномом:

$$C_P = a + bT + cT^2.$$

Тогда для изменения энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$ получим уравнение:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \cdot \left(\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dt \right),$$

где ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 — соответственно, энтальпия и энтропия при стандартных условиях; ΔC_p — разница между теплоемкостями продуктов реакции и исходных реагентов (по закону Гесса) при изобарных условиях:

$$\Delta C_P = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2.$$

Наиболее точными являются значения C_P , собранные в справочных таблицах, но предложенное выше выражение для вычисления C_P проще использовать в расчетах.

Коэффициенты a , b и c пока найдены не для всех веществ, их можно рассчитать с определенной погрешностью методом структурных групп (аналогичный методу Андерсена-Байера-Ватсона [2]). Исходными данными служат термодинамические функции девяти основных веществ: метана, циклогексана, бензола, нафталина, метиламина, диметиламина, триметиламина, диметилового эфира и формамида, лежащих в основе соответствующих гомологических рядов, и поправок на удлинение углеродной цепи путем замещения атома водорода метильной группой, на замещение простых связей сложными и на замещение метильных групп функциональными группами. В настоящее время допускается использовать в качестве исходного любое органическое соединение близкого строения с известными термодинамическими функциями.

1. Выбирают основное вещество, из которого **минимальным числом замещений** можно получить структурную формулу требуемого соединения (независимо от практической возможности такого замещения). По табл. 6.1 (или справочным данным) определяют $\Delta_f H_{298}^0$ и $\Delta_f S_{298}^0$ и коэффициенты a , b и c для основного вещества. Если часть данных уже известна, их вычисление не проводят. Дальнейшие вычисления проводят одинаково для энтальпии, энтропии и коэффициентов.

Таблица 6.1 – Термодинамические свойства основных веществ
в газообразном состоянии

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta_f S_{298}^0$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$		
			a , Дж/(моль·К)	b , Дж/(моль·К ²)	c , Дж/(моль·К ³)
Метан CH ₄	-74.8	186.27	14.32	74.66	-17.43
Циклогексан C ₆ H ₁₂	-123.14	298.24	-51.71	598.77	-230.00
Бензол C ₆ H ₆	82.93	269.20	-21.09	400.12	-169.87
Нафталин C ₁₀ H ₈	150.96	335.64	-26.48	609.48	-255.01
Метиламин H ₃ NH ₂	-23.01	242.59	14.70	132.60	-41.08
Диметиламин (CH ₃) ₂ NH	-18.83	272.96	4.54	242.10	-86.84
Триметиламин (CH ₃) ₃ N	-23.85	288.78	1.60	341.00	-129.30
Диметиловый эфир CH ₃ -O-CH ₃	-184.05	267.06	16.18	183.90	-58.70
формамид HCONH ₂	-207.25	249.10	27.30	105.40	-31.30

2. Последовательным введением групп $-\text{CH}_3$ строят углеродный скелет искомого соединения, учитывая, что введение галогенов и других функциональных групп возможно **только взамен** одной или нескольких групп $-\text{CH}_3$. Рекомендуется сначала строить наиболее длинные боковые цепи. На каждую введенную метильную группу вносят поправки в основную величину (например, в $\Delta_f H_{298}^0$). Если требуемое соединение может быть получено различными замещениями (например, введением боковых групп $-\text{CH}_3$ по часовой или против часовой стрелки), то **берут средний результат**.

3. При введении поправок на группы $-\text{CH}_3$ различают **первичные** и **вторичные** замещения атомов водорода группами $-\text{CH}_3$. **Первичное** замещение — введение **одной** группы $-\text{CH}_3$ вместо атома водорода у данного атома углерода основного вещества. В CH_4 , CH_3NH_2 и HCONH_2 можно сделать только по одному первичному замещению; в $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ — два; в $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ — три равноценных замещения. Первичные замещения атома водорода группами $-\text{CH}_3$ в циклогексане, бензоле и нафталине неравноценны. Каждому из них приписана своя поправка (табл. 6.2, единицы измерения величин те же, что и в табл. 6.1). Введение даже одной группы $-\text{CH}_3$ в диметиловый эфир считается вторичным замещением. **Вторичным замещением** называют введение второй или последующих групп $-\text{CH}_3$ вместо атома водорода у одного и того же атома углерода (табл. 6.3). Для определения поправок необходимо знать «типовые числа» того атома углерода, у которого производят замещение (атом А) и соседнего с ним атома углерода (атома В). Если таких соседних атомов углерода у атома А несколько, то поправки берут для **максимального** типового числа. Типовое число определяют, руководствуясь числом и видом связей данного атома углерода с другими атомами углерода. Для простых и сложных эфиров типовое число атома В принимают равным нулю. Для метильной группы $-\text{CH}_3$ — 1. Для метиленовой группы $-\text{CH}_2-$ — 2. Для метиновой группы — 3. Для четырехзамещенного атома углерода — 4. Для группы $-\text{CH}_2=$ в бензольном или нафталиновом кольце — 5.

4. После построения углеродного скелета соединения замещают простые связи сложными и вводят соответствующие поправки (табл. 6.4). Для введения поправок также следует знать типовые числа атомов, между которыми заменяют связь.

5. Замещают одну или несколько групп $-\text{CH}_3$ другими группами и вводят соответствующие поправки (табл. 6.5). К вычисленным поправкам при расчете энтропии метилгалогенидов прибавляется единица.

Таблица 6.2 – Поправки на первичное замещение атома водорода группами $-\text{CH}_3$

Основная группа	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta_f S_{298}^0$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$		
			a , Дж/(моль·К)	b , Дж/(моль·К ²)	c , Дж/(моль·К ³)
Метан CH_4	-10.47	43.33	-8.37	97.10	-38.20
Циклогексан C_6H_{12}					
увеличение кольца	-45.93	5.36	-10.51	127.20	-49.40
первое замещение	-31.65	45.13	8.92	78.10	-23.90
Бензол C_6H_6					
первое замещение	-32.95	50.58	3.27	69.80	-22.70
второе замещение					
1.2-положение	31.02	33.03	17.88	40.70	-7.80
1.3-положение	-32.78	37.97	3.22	73.10	-25.90
1.4-положение	-32.07	32.70	7.37	56.30	-14.30
Нафталин C_{10}H_8 (первое замещение)	-18.84	50.24	1.51	72.10	-24.60
Метиламин H_3NH_2	-23.86	—	-0.42	73.40	-22.40
Диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	-26.38	—	-0.42	73.40	-22.40
Триметиламин $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	-17.17	—	-0.42	73.40	-22.40
Формамид HCONH_2	-37.68	—	25.58	-7.30	19.90

Таблица 6.3 – Поправки на вторичное замещение водорода группами $-\text{CH}_3$

Типовые числа		$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta_f S_{298}^0$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$		
A	B			a , Дж/(моль·К)	b , Дж/(моль·К ²)	c , Дж/(моль·К ³)
1	1	-19.89	42.29	2.05	92.30	-37.50
1	2	-20.60	38.43	4.56	74.50	-27.10
1	3	-18.51	40.70	4.19	83.20	-33.60
1	4	-20.93	46.05	5.82	71.70	-24.60
1	5	-19.59	45.05	4.56	78.30	-30.00
2	1	-26.42	23.32	-1.26	91.00	-36.70
2	2	-26.50	29.93	-2.68	97.90	-41.70
2	3	-21.98	27.34	3.35	80.70	-32.20
2	4	-16.04	31.23	10.55	67.40	-24.60
2	5	-25.87	28.14	1.55	80.60	-32.30
3	1	-34.42	11.76	-1.17	101.40	-43.90
3	2	-29.31	16.20	-3.89	103.50	-37.50
3	3	-21.73	16.71	-13.70	129.60	-58.90
3	4	-20.68	7.87	-0.59	115.40	-43.00
3	5	-38.52	5.44	1.76	67.80	-19.60
Замена водорода		-29.30	-58.60	-0.04	73.60	-22.30
в сложных или простых эфирах						
Замена водорода в кислоте		39.80	69.90	1.84	69.60	-20.70
с образованием сложного эфира						

Таблица 6.4 – Поправки на замещение простых связей сложными

Тип связи между атомами А и В	$\Delta_f H_{298}^0$ кДж/моль	$\Delta_f S_{298}^0$ Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$		
			a Дж/(моль·К)	b Дж/(моль·К ²)	c Дж/(моль·К ³)
1=1	137.66	-10.05	0.88	-34.70	5.70
1=2	125.60	-0.88	4.69	-47.70	13.90
1=3	118.19	-0.46	9.13	-65.40	26.90
2=2 (цис-)	118.86	-4.98	-14.95	0.60	4.50
2=2 (транс-)	114.72	-9.04	5.32	-53.50	16.20
2=3	111.87	-1.17	-8.46	-43.60	16.00
3=3	107.60	-2.76	-1.72	-63.40	26.80
1≡1	312.25	-41.24	19.76	-102.00	26.30
2≡2	274.24	-16.62	4.19	-107.60	-39.80
1≡2	291.07	-17.54	13.23	-110.40	36.90
Дополнительные поправки для вводимых двойных связей					
сопряженных	55.1	-15.66	9.38	4.90	-1.00
чередующихся	-17.92	-21.44	-3.94	16.20	-14.60
смежных с ароматическим кольцом	-8.37	-11.10	4.23	-13.60	5.50

Таблица 6.5 – Поправки на группы, замещающие группы $-\text{CN}_3$

Замещающая группа	$\Delta_f H_{298}^0$ кДж/моль	$\Delta_f S_{298}^0$ Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$		
			a Дж/(моль·К)	b Дж/(моль·К ²)	c Дж/(моль·К ³)
–ОН (алифатические и ароматические в положениях 3 и 4)	-136.91	10.89	13.27	-62.20	23.40
–ОН (ароматические в положении 2)	-199.71	0	0	0	0
–NO ₂	5.02	8.37	26.38	-81.80	44.50
–CN	163.28	16.74	15.24	-58.30	19.00
–Cl					
для первого атома –Cl у атома –C	0	0	9.17	-78.90	26.20
для каждого последующего атома –Cl	18.84	0	0	0	0
–F	-146.54	-4.19	9.38	-98.90	49.40
=O (альдегид)	-54.01	-51.50	15.11	-233.30	95.10
=O (кетон)	-55.27	-10.05	21.02	-276.70	126.50
–COOH	-364.25	64.48	35.59	-63.10	33.20
–SH	66.15	21.77	17.04	-104.50	51.80
–C ₆ H ₅	135.23	90.85	-3.31	224.50	-80.40
–NH ₂	51.50	-20.10	5.28	-30.60	9.30

Пример 1. Рассчитать энтальпию амилового спирта $C_5H_{11}OH$ в газообразном состоянии.

Амиловый спирт — предельный спирт, имеющий неразветвленный углеродный скелет. В качестве исходного вещества примем метан. Его свойства известны (см. табл. 6.1). Значение энтальпии для метана переносим в табл. 6.6 первой строчкой. Далее выполняем первичное замещение атома водорода в метане. Вводим соответствующую поправку, -10.47 кДж/моль (табл. 6.2), в табл. 6.6 второй строкой.

После первичного замещения одного атома водорода в молекуле метана выполнить второе такое же первичное замещение нельзя. Для дальнейшего удлинения углеродной цепи атом водорода в молекуле CH_3-CH_3 заменяем на группу $-CH_3$, используя вторичное замещение. Поскольку молекула абсолютно симметрична (состоит из двух метильных радикалов), не имеет разницы от какого атома углерода вести отсчет типовых чисел А и В. Примем за А правый атом углерода (рис. 6.1, а), определяем, что $A = 1$. Аналогично, обозначив левый атом углерода за В (рис. 6.1, б), найдем, что $B = 1$. Следовательно, нужно ввести поправку, соответствующую первой строке в табл. 6.3. Эти данные переносим в табл. 6.6. После этого преобразования была получена молекула с формулой $CH_3-CH_2-CH_3$.



Рис. 6.1. Пояснения ко вторичному замещению

Следующим действием, используя вторичное замещение, получим поправку, соответствующую второй строке в табл. 6.3. Поскольку углеродный скелет линеен, то дальнейшее построение продолжаем, по порядку добавляя группы $-CH_3$ в молекулы, пока не будет получен углеводород $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$. Схема построений представлена на рис. 6.2.

Следующим действием должно быть введение поправок на образование кратных связей. Поскольку в заданной молекуле кратных связей нет, то и дополнительные построения и вычисления проводить не нужно.

В последнюю очередь в полученную молекулу вводится функциональная группа с образованием спирта. Молекула симметрична, поэтому не имеет разницы какую группу $-CH_3$ заменять на $-OH$. Заменим метильную группу справа. Сумма поправок на замещение атомов водорода на метильную группу и введение группы $-OH$ (табл. 6.6) будет являться значением энтальпии образования амилового спирта.

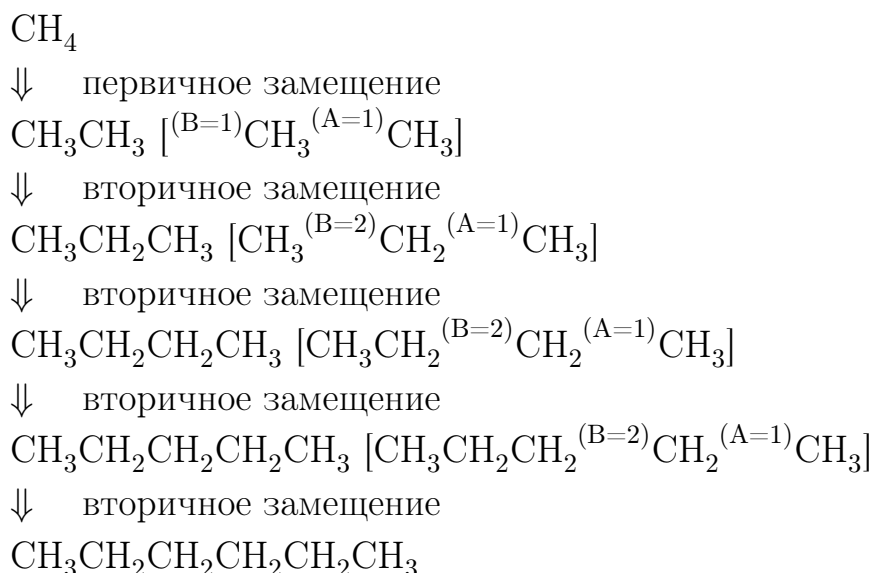


Рис. 6.2. Схема построений от метана до гексана

Таблица 6.6 – Расчет энтальпии образования амилового спирта

Структура молекулы после преобразования	Тип замещения	Поправка, кДж/моль
CH_4	Исходное вещество	-74.85
CH_3CH_3	Первичное замещение	-10.47
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Вторичное замещение (1,1)	-19.89
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Вторичное замещение (1,2)	-20.60
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Вторичное замещение (1,2)	-20.60
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Вторичное замещение (1,2)	-20.60
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Замещение $-\text{CH}_3$ на $-\text{OH}$	-136.91
Итого		-303.92

Можно заметить, что вторичные замещения имеют одинаковые значения в трех строках. Поскольку порой углеродный скелет молекулы может достигать большой длины, а его построение выполняться рядом монотонных приращений на группу $-\text{CH}_3$, рекомендуется такие вычисления сокращать, указывая количество таких замещений (в данном случае — 3).

Определим относительную погрешность нахождения $\Delta_f H_{298}^0$. Из справочной литературы [3] $\Delta_f H_{298\text{ср.}}^0 = -302.38 \text{ кДж/моль}$, тогда:

$$\Delta_o = \left| \frac{-303.92 - (-302.38)}{-302.38} \right| \times 100 = 0.51 \%$$

Величина относительной погрешности равна 0.51 %. Следовательно, метод структурных групп хорошо описывает энтальпию образования вещества.

Пример 2. Рассчитать энтальпию ацетона C_3H_6O в газообразном состоянии. Решение приведено в табл. 6.7.

Таблица 6.7 – Расчет энтальпии образования ацетона

Структура молекулы после преобразования	Тип замещения	Поправка, кДж/моль
CH_4	Исходное вещество	–74.85
CH_3CH_3	Первичное замещение	–10.47
$CH_3CH_2CH_3$	Вторичное замещение (1,1)	–19.89
$CH_3CH(CH_3)CH_3$	Вторичное замещение (2,1)	–26.42
$CH_3C(CH_3)_2CH_3$	Вторичное замещение (3,1)	–34.42
$CH_3C(O)CH_3$	Замещение 2 $-CH_3$ на $=O$	–55.27
Итого		–221.32

Справочное значение [3] равно -217.57 кДж/моль.

Подобные расчеты позволяют получить сведения о термодинамических свойствах вещества в газовой фазе. Для определения значения этих величин для жидкой или твердой фазы необходимо учитывать изменение энтальпии и энтропии при фазовом переходе.

6.2. Расчет изменения энтальпии и энтропии при фазовом переходе первого рода

Фазовым превращением (фазовым переходом) называется переход вещества из одной фазы в другую. Рассмотрим фазовые переходы первого рода, которые сопровождаются скачкообразным изменением внутренней энергии и плотности, что приводит к выделению или поглощению теплоты, называемой теплотой (скрытой теплотой) фазового перехода.

Переход вещества из жидкого или твердого состояния в парообразное называется в общем случае парообразованием. Различают следующие формы парообразования: испарение — со свободной поверхности жидкости; кипение — парообразование происходит как с поверхности, так и внутри жидкости с образованием пузырьков пара во всем объеме жидкости; сублимацию (возгонку) — с поверхности твердого тела. Процессы испарения

и сублимации протекают при любой температуре, кипение — только при температуре, при которой давление насыщенного пара не меньше величины внешнего давления.

Количество теплоты, поглощаемое веществом при изотермическом испарении в условиях равновесия с паром, называется теплотой парообразования (испарения). Мольную теплоту испарения, т.е. теплоту испарения одного моля (киломоля), и удельная теплота испарения, отнесенная к 1 г или 1 кг вещества связаны между собой:

$$L_{\text{исп}} = r_{\text{исп}} \cdot M,$$

где M — мольная масса вещества.

Обратные переходы называются конденсацией или десублимацией, они сопровождаются выделением теплоты в тех же количествах.

Согласно правилу Трутона мольная теплота испарения при температурах кипения при атмосферном давлении $L_{\text{кип}}$ различных жидкостей прямо пропорциональна их температуре кипения $T_{\text{кип}}$:

$$L_{\text{кип}} = K_{\text{кип}} T_{\text{кип}}.$$

Коэффициент Трутона $K_{\text{кип}}$ для большинства неассоциированных жидкостей близок к 21.3 кал/(моль·К), или 89.2 Дж/(моль·К) (по разным источникам и для разных соединений приводятся значения в диапазоне 85 - 92 Дж/(моль·К)). Для ассоциированных жидкостей (аммиак, спирты, вода) он выше: $K_{\text{кип}} = 23 - 27$ кал/(моль·К) $\approx$ (96 - 113 Дж/(моль·К)).

Для широкого диапазона температур кипения неполярных веществ под давлением 1 атм справедливо уравнение Кистяковского:

$$L_{\text{кип}} = RT_{\text{кип}} \ln(82.07 T_{\text{кип}}).$$

Если известны критические параметры, то можно воспользоваться уравнением Джиаколоне:

$$L_{\text{кип}} = RT_{\text{кип}} T_{\text{кр}} \frac{\ln P_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}} - T_{\text{кип}}}.$$

Если известна теплота испарения $L_{\text{исп}_1}$ при некоторой температуре T_1 , то теплоту испарения $L_{\text{исп}_2}$ при другой температуре T_2 можно определить по соотношению Ватсона:

$$\frac{L_{\text{исп}_2}}{L_{\text{исп}_1}} = \left(\frac{T_{\text{кр}} - T_2}{T_{\text{кр}} - T_1} \right)^{0.38}.$$

Путем совмещения уравнений Джиаколоне и Ватсона получаем:

$$L_{\text{исп}} = RT_{\text{кип}} T_{\text{кр}} \frac{(T_{\text{кр}} - T)^{0.38}}{(T_{\text{кр}} - T_{\text{кип}})^{1.38}}.$$

Если известна зависимость давления насыщенного пара над чистой жидкостью или твердым телом от температуры, мольную теплоту испарения, кал/моль, можно рассчитать по уравнению:

$$L_{\text{исп}} = \frac{4.575 \cdot T_1 \cdot T_2 \lg(P_2/P_1)}{T_2 - T_1},$$

где P_1 и P_2 — давления насыщенных паров при температурах T_1 и T_2 .

Мольная теплота испарения может быть вычислена по уравнению Нарсимхана:

$$L_{\text{исп}} = \frac{RT_{\text{кр}}(1 - T_{\text{пр}})^{3/8} \ln P_{\text{кр}}}{1,963 - 2,46T_{\text{пр.кип}}},$$

где $P_{\text{кр}}$ — критическое давление, атм; $T_{\text{пр}} = T/T_{\text{кр}}$ — приведенная температура при температуре испарения; $T_{\text{пр.кип}} = T_{\text{кип}}/T_{\text{кр}}$ — при кипении.

Теплоты испарения некоторых веществ, ккал/кг, могут быть определены по функции разности температур $(T_{\text{кр}} - T)$. Координаты точек к номограмме (рис. 6.3) [4] приведены в табл. 6.8.

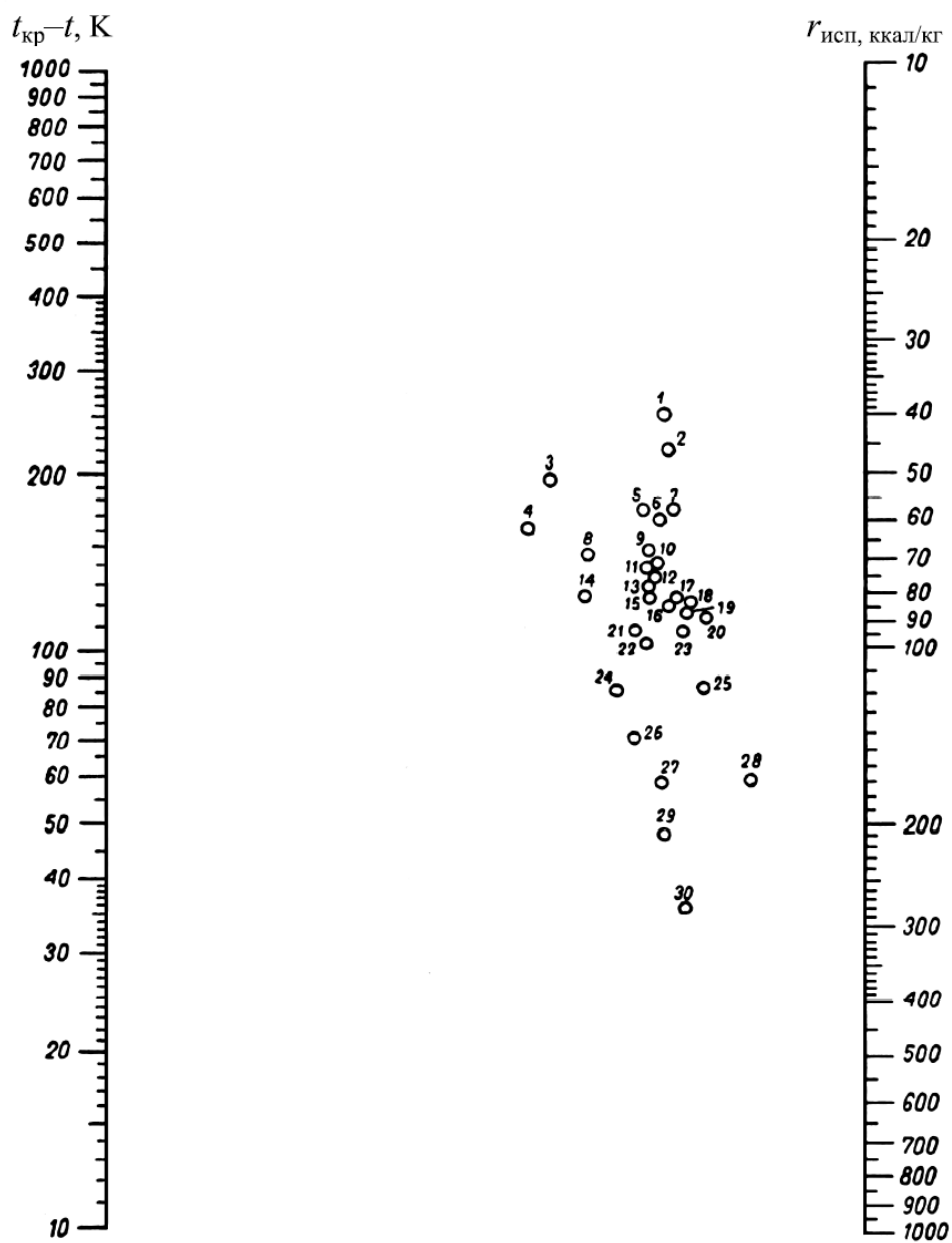


Рис. 6.3. Номограмма для определения теплоты испарения

Таблица 6.8 – Данные к номограмме (рис. 6.3)

Вещество	Точка	Пределы разности $t_{кр} - t, K$	$t_{кр}, ^\circ C$
Аммиак	29	50 ÷ 200	133
Ацетон	22	120 ÷ 210	235
Бензол	13	10 ÷ 400	289
Бутан	16	90 ÷ 200	153
Винилхлорид	10	–15 ÷ +100	159
Вода	30	100 ÷ 500	374
Гексан	11	50 ÷ 225	235
Гептан	10	20 ÷ 300	267
Диоксид серы	14	90 ÷ 160	157
Диоксид углерода	21	10 ÷ 100	31
Дифенил	3	175 ÷ 400	527
Дихлорметан	8	150 ÷ 250	216
Закись азота	19	25 ÷ 150	36
Изобутан	15	80 ÷ 200	134
Метиловый спирт	27	40 ÷ 250	240
Октан	9	30 ÷ 300	296
Пропан	23	40 ÷ 200	96
Пропиловый спирт	24	20 ÷ 200	264
Сероуглерод	4	140 ÷ 275	273
Уксусная кислота	18	100 ÷ 225	321
Фреон-11	2	70 ÷ 250	198
Фреон-12	2	40 ÷ 200	111
Фреон-21	5	70 ÷ 250	178
Фреон-22	6	50 ÷ 170	96
Фреон-113	1	90 ÷ 250	214
Хлористый метил	20	70 ÷ 250	143
Хлористый этил	17	100 ÷ 250	187
Хлороформ	7	140 ÷ 275	263
Четыреххлористый углерод	2	30 ÷ 250	283
Этан	25	25 ÷ 150	32
Этиловый спирт	26	20 ÷ 140	243
Этиловый спирт	28	140 ÷ 300	243
Этиловый (диэтиловый) эфир	13	10 ÷ 400	194

Пример 3. Определить мольную теплоту испарения гептана (C_7H_{16} , $M = 100.2$) при нормальной температуре кипения $t_{\text{кип}} = 98.44^\circ\text{C}$ и сравнить с опытными данными (32.08 кДж/моль).

По соотношению Трутона:

$$L_{\text{кип}} = 89.2 \cdot (98.44 + 273.15) = 33.1 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = 33.1 \text{ кДж/моль}.$$

Ошибка расчета 3.3 %.

По уравнению Кистяковского:

$$L_{\text{кип}} = 8.314 \cdot 371.6 \cdot \ln(82.07 \cdot 371.6) = 31.9 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} = 31.9 \text{ кДж/моль}.$$

Погрешность расчета 0.6 %.

Для расчета по уравнению Джиаколоне найдем для гептана критические параметры [3]: $T_{\text{кр}} = 540 \text{ К}$, $P_{\text{кр}} = 2.68 \text{ МПа} \approx 26.4 \text{ атм}$.

$$L_{\text{кип}} = 1.987 \cdot 371.6 \cdot 540 \frac{\ln 26.4}{540 - 371.6} = 7740 \text{ кал/моль} \approx 32.4 \text{ кДж/моль}.$$

Погрешность 1.0 %.

По номограмме (рис. 6.3) при разности:

$$T_{\text{кр}} - T_{\text{кип}} = 540 - 371.6 = 168.6 \text{ К}$$

для гептана находим $r_{\text{кип}} = 76 \text{ ккал/кг}$.

Мольная теплота:

$$L_{\text{кип}} = \frac{76 \cdot 100.2 \cdot 4.187}{1000} = 31.9 \text{ кДж/моль}.$$

Погрешность определения 0.6 %.

Для того чтобы определить изменение энтропии, рассмотрим переход между двумя агрегатными состояниями: жидким и газообразным (испарение/конденсация). Процесс испарения и конденсации протекают в широком диапазоне температур, но фазовым переходом они являются лишь тогда, когда процесс захватывает всю массу вещества. Это происходит при т.н. температуре кипения $T_{\text{кип}}$. Для каждого вещества температура кипения своя. В процессе фазового перехода «жидкость – газ» температура остается постоянной и равной температуре кипения до тех пор, пока вся система не перейдет из одной фазы в другую. Количество тепла δQ , необходимое для испарения вещества массой dm , пропорционально этой массе:

$$\delta Q = r_{\text{исп}} dm.$$

Коэффициент пропорциональности $r_{\text{исп}}$ — удельная теплота испарения, зависящая от вещества систем. Этот закон справедлив и для конденсации, правда с одним отличием: δQ в этом случае — тепло выделяемое системой. Поэтому закон испарения можно записать в общем виде: $\delta Q = \pm r dm$, где знак плюс относится к испарению, а знак минус — к конденсации.

Изменение энтропии в этом процессе можно найти просто, считая процесс равновесным. Это вполне допустимое приближение, при условии, что разность температур между системой и «поставщиком» тепла невелика, т. е. намного меньше температуры кипения. Тогда:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_1^2 \frac{\partial Q}{T} = \pm \int_1^2 \frac{r dm}{T} = \pm \frac{rm}{T_{\text{кип}}} \text{ кДж/моль.}$$

Для одного моля вещества:

$$\Delta S = \pm \frac{L_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} \text{ кДж/моль.}$$

При испарении энтропия возрастает, а при конденсации уменьшается. Этот результат можно объяснить различием фазовой области молекулы в жидкости и газе. Хотя в жидкости и газе каждой молекуле доступна вся область пространства, занятая системой, но сама эта область для жидкости существенно меньше, чем для газа. В жидкости силы притяжения между молекулами удерживают их на определенном расстоянии друг от друга. Каждая молекула хотя и имеет возможность свободно мигрировать по области пространства, занятой жидкостью, но не может «оторваться от коллектива» остальных молекул: стоит ей оторваться от одной молекулы, как тут же притягивается другая. Поэтому объем жидкости зависит от ее количества и никак не связан с объемом сосуда.

Молекулы газа ведут себя иначе. Среднее расстояние между ними таково, что силы притяжения очень малы, и молекулы «замечают друг друга» лишь при столкновениях. В результате газ всегда занимает весь объем сосуда. Поэтому при равных температурах фазовая область молекул газа значительно больше фазовой области молекул жидкости, и энтропия газа больше энтропии жидкости. Газ, по сравнению с жидкостью, гораздо более хаотичная система.

Пример 4. Определить изменение энтропии при конденсации гептана, используя значения из примера 3.

$$\Delta_{pt} S = -\frac{L_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} = -\frac{32.08 \cdot 10^3}{371.6} = 86.35 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Полученный результат близок к значению коэффициента Трутона (около 85 Дж/(моль·К)). Правило Трутона можно объяснить тем, что при переходе от жидкого состояния к газовому степень разупорядоченности оказывается практически одной и той же независимо от вещества.

Значительные отклонения от правила Трутона наблюдаются у жидкостей, в которых происходит частичная ассоциация молекул. Например у воды, имеющей водородные связи и структурированное строение жидкости, при испарении происходит большее разупорядочивание системы, чем если бы молекулы были хаотично распределены в объеме жидкой фазы.

Таблица 6.9 – Данные для задачи 5

№ варианта	X	Y	T
1	Этиловый спирт	Уксусная кислота	320
2	Этилацетат	Уксусная кислота	320
3	Этиловый спирт	Этилацетат	320
4	Этиловый спирт	Диэтиловый эфир	300
5	Этилацетат	Диэтиловый эфир	300
6	Уксусная кислота	Диэтиловый эфир	300
7	Этиловый спирт	Уксусная кислота	340
8	Этилацетат	Уксусная кислота	340
9	Этиловый спирт	Этилацетат	340
10	Этиловый спирт	Диэтиловый эфир	305
11	Этилацетат	Диэтиловый эфир	305
12	Уксусная кислота	Диэтиловый эфир	305
13	Этиловый спирт	Уксусная кислота	330
14	Этилацетат	Уксусная кислота	330
15	Этиловый спирт	Этилацетат	330
16	Этиловый спирт	Диэтиловый эфир	310
17	Этилацетат	Диэтиловый эфир	310
18	Уксусная кислота	Диэтиловый эфир	310
1	Этиловый спирт	Уксусная кислота	310
19	Этилацетат	Уксусная кислота	310
20	Этиловый спирт	Этилацетат	310
21	Этиловый спирт	Уксусная кислота	350
22	Этилацетат	Уксусная кислота	350
23	Этиловый спирт	Этилацетат	350
24	Этиловый спирт	Уксусная кислота	345
25	Этилацетат	Уксусная кислота	345
26	Этиловый спирт	Этилацетат	345
27	Этиловый спирт	Уксусная кислота	333
28	Этилацетат	Уксусная кислота	333
29	Этиловый спирт	Этилацетат	333
30	Этиловый спирт	Этилацетат	340

7. Условие термодинамического равновесия

Задача 6. Возможно ли прохождение реакции этерификации в стандартных условиях? Оцените минимальную температуру, при которой наступает термодинамическое равновесие?

В 1982 году Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) установил следующие стандартные условия для состояния наиболее стабильной формы вещества (газ, жидкость или твердое тело) при давлении 100 000 Па и температуре 298.15 К.

Условием самопроизвольного протекания реакции является отрицательное изменение свободной энергии Гиббса для данной реакции, т. е.

$$\Delta G = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 < 0,$$

$$\Delta G_r = \Delta G_{\text{пр}} - \Delta G_{\text{исх}}.$$

Для получения справочных данных используем webbook.nist.gov с поиском по названию вещества (на английском языке), дополнительно указываем в качестве критериев поиска единицы измерения СИ, фазовое состояние (*Gas phase* или *Condensed phase*), запускаем поиск «Press here to search». На вновь открывшейся странице необходимо открыть ссылку, соответственно, «Gas phase thermochemistry data» или «Condensed phase thermochemistry data», после чего можно выбрать требуемые данные (поиск других данных возможен на той же странице в разделе «Other data available:»). Полученные данные внесем в таблицу 7.1.

Таблица 7.1 – Термодинамические данные для расчета

Вещество	Энтальпия $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль		Энтропия S_f° , Дж/(моль · К)	
	жидкая фаза	газовая фаза	жидкая фаза	газовая фаза
Уксусная кислота	-483.52	-433.0	158.0	282.84
Этиловый спирт	-276.0	-234.0	159.86	281.38*
Этилацетат	-479.86	-444.8	259.4	362.75
Вода	-285.83	-241.83	69.95	188.84

* по данным chemport.ru.

Рассчитаем изменение энергии Гиббса с помощью приведенных выше формул:

$$\begin{aligned}\Delta G_r &= \Delta G_{\text{пр}} - \Delta G_{\text{исх}} = \\ &= \left(\sum \Delta H_{298, \text{пр}}^{\circ} - \sum \Delta H_{298, \text{исх}}^0 \right) - T \cdot \left(\sum S_{298, \text{пр}}^{\circ} - \sum S_{298, \text{исх}}^{\circ} \right).\end{aligned}$$

С помощью данных уравнений можно также рассчитать изменение свободной энергии Гиббса и в том случае, когда участники реакции находятся в разных фазах.

В жидкой фазе:

$$\begin{aligned}\Delta G_r &= [(-479.86 - 285.83) - (-483.52 - 276.0)] - 298.15 \cdot [(259.4 + 69.95) - \\ &\quad - (158.0 + 159.86)] \cdot 10^{-3} = -6.17 - 298.15 \cdot 11.49 \cdot 10^{-3} = \\ &= -9.60 \text{ кДж/моль};\end{aligned}$$

в газовой фазе:

$$\begin{aligned}\Delta G_r &= [(-444.8 - 241.83) - (-433.0 - 234.0)] - 298.15 \cdot [(362.75 + 188.84) - \\ &\quad - (282.84 + 281.38)] \cdot 10^{-3} = -19.63 - 298.15 \cdot (-12.65) \cdot 10^{-3} = \\ &= -15.86 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

И в газовой, и в жидкой, фазах соблюдается условие $\Delta G_r < 0$, что говорит о возможности самопроизвольного протекания реакции в стандартных условиях.

Система находится в равновесии при $\Delta G_r = 0$, когда $\Delta G_{\text{пр}} = \Delta G_{\text{исх}}$. Казалось бы, можно оценить температуру, при которой достигается это состояние, пренебрегая зависимостью энтропии и энтальпии от температуры.

$$T = \frac{\sum \Delta H_{298, \text{пр}}^0 - \sum \Delta H_{298, \text{исх}}^0}{\sum S_{298, \text{пр}}^0 - \sum S_{298, \text{исх}}^0}.$$

Следует помнить, что состояние равновесия характеризуется равенством $\Delta G_{p,T} = 0$. В этом уравнении нельзя подменять величину энергии Гиббса реакции $\Delta G_r = 0$ протекающей при некоторых p и T , легко вычисляемой по справочным данным, величиной стандартной энергии Гиббса реакции ΔG_{298}^0 . Равенство $\Delta G_{298}^0 = 0$ не является условием равновесия процесса, протекающего в реальных условиях, в этом случае необходимо учитывать и изменение теплоемкостей, и изменение химических потенциалов.

8. Расчет изменения энергии Гиббса при жидкофазной этерификации

Задача 7. Рассчитайте изменение энергии Гиббса по методу Темкина-Шварцмана в реакции этерификации при температуре T , К.

Расчет температуры: $T = 275.15 + 2 \cdot \text{№ варианта}$.

Если в рассматриваемом интервале температур вещества, участвующие в реакции, не испытывают фазовых превращений, расчет свободной энергии Гиббса значительно облегчает энтропийное приближение для теплоемкости при постоянном давлении, выраженной с помощью степенных температурных рядов:

$$\Delta G = (\Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0) - T[\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta dM_{-1} + \Delta eM_{-2}],$$

где Δa , Δb , Δc , Δd , Δe — алгебраические суммы коэффициентов в температурном ряду теплоёмкости реакции; M_0 , M_1 , M_2 , M_{-1} , M_{-2} — коэффициенты, рассчитанные для различных температур (интегралы Темкина-Шварцмана).

$$M_n = \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T^n dT.$$

$$M_0 = \ln \frac{T}{298.15} + \frac{298.15}{T} - 1;$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298.15^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298.15^n}{n} \quad \text{при } n \neq 0.$$

Рассмотрим расчет термодинамических функций для реакции этерификации при температуре 62 °C (335 K).

Стандартные значения энтальпии образования и энтропии в жидкой фазе для соединений, участвующих в реакции при температуре $T = 298$ K, возьмем такие же, как в задаче 6 (табл. 7.1, с. 46).

$$\text{Тогда: } \Delta H_{r,298}^\circ = (-479.86 - 285.83) - (-483.52 - 276.0) = -6170 \text{ Дж},$$

$$\Delta S_{r,298}^\circ = (259.4 + 69.95) - (159.86 + 158.0) = 11.49 \text{ Дж/К}.$$

Значение свободной энергии Гиббса без поправки на температурную зависимость при 335 градусов Кельвина будет равно:

$$\Delta G_{r,335} = (\Delta H_{r,298}^\circ - T\Delta S_{r,298}^\circ) = -6170 - 335 \cdot 11.49 = -10019.2 \text{ Дж}.$$

Для более точного расчета значения свободной энергии Гиббса необходимо знать значения постоянных приближения Темкина-Шварцмана, однако они известны не для всех веществ. Такие коэффициенты можно найти, например, методом структурных групп (задача 5, с. 27), или по известным данным [5, 6] об удельной теплоемкости жидких продуктов реакции и исходных веществ при различных температурах (табл. 8.1).

Таблица 8.1 – Удельная теплоемкость жидкостей в зависимости от температуры, Дж/(кг · К)

Вещество	Температура, °С						
	20	30	40	50	60	70	80
Уксусная кислота	1994	2049	2103	2156	2208	2263	2317
Этиловый спирт	2485	2600	2715	2841	2967	3095	3222
Этилацетат	1919	1955	1990	2028	2066	2102	2137
Вода	4183	4174	4174	4181	4182	4187	4195

Для расчетов необходима молярная теплоемкость, определим ее (табл. 8.2), используя данные о молярной массе из задачи 3 (с. 20). Молярные массы уксусной кислоты, этанола, этилацетата и воды, кг/кмоль, равны соответственно 60.052, 46.07, 88.11, 18.015.

Таблица 8.2 – Молярная теплоемкость жидкостей в зависимости от температуры, Дж/(кг · К)

Вещество	Температура, °С						
	20	30	40	50	60	70	80
Уксусная кислота	119.74	123.05	126.29	129.47	132.59	135.90	139.14
Этиловый спирт	114.48	119.78	125.08	130.88	136.69	142.59	148.44
Этилацетат	169.08	172.26	175.34	178.69	182.04	185.21	188.29
Вода	75.36	75.19	75.19	75.32	75.34	75.43	75.57

Для определения постоянных приближения можно воспользоваться табличным процессором *MS Excel*. Внесем данные в таблицу и построим точечную диаграмму. Затем добавим полиномиальную линию тренда (степень 2), разместим уравнение на диаграмме, зададим в формате подписи линии тренда числовую категорию и установим достаточное количество десятичных знаков. Примерный вид показан на рисунке 8.1.

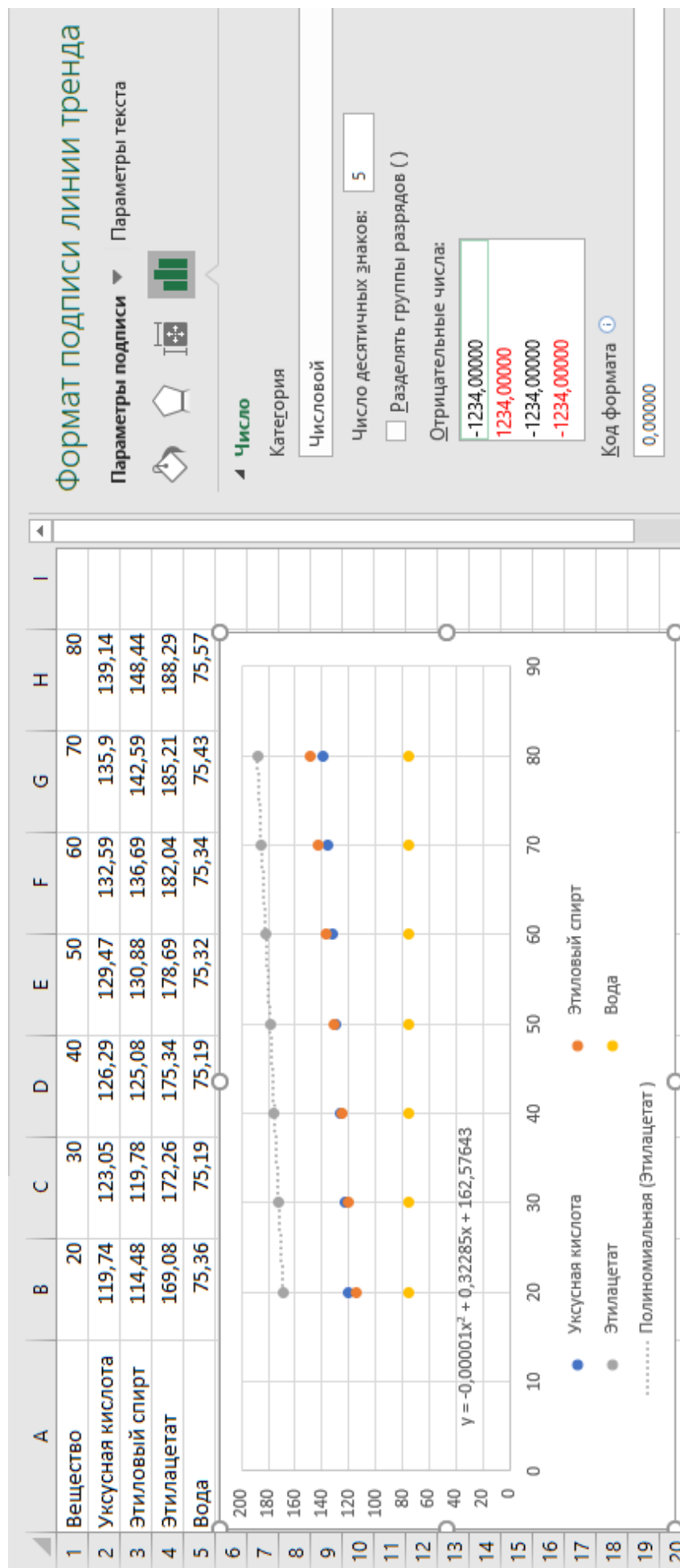


Рис. 8.1.1. Построение линии тренда в процессоре MS Excel

Таблица 8.3 – Коэффициенты зависимости мольной теплоемкости жидкостей от температуры

Вещество	Коэффициенты		
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^5$
Уксусная кислота	113.32	323.57	14.3
Этиловый спирт	104.17	499.59	685.6
Этилацетат	162.59	322.23	0
Вода	75.56	16.51	210.2

Вычислим поправку, используя значения из табл. 8.3:

$$\Delta a = (162.59 + 75.56) - (104.17 + 113.32) = 20.66;$$

$$\Delta b = [(322.23 + 16.51) - (323.57 + 499.59)] \cdot 10^{-3} = -485.42 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c = [(210.2 + 0) - (14.3 + 685.6)] \cdot 10^{-6} = -489.7 \cdot 10^{-6}.$$

Найдем значения коэффициентов для постоянных приближения:

$$\begin{aligned} M_0 &= \ln \frac{T}{298.15} + \frac{298.15}{T} - 1 = \ln \frac{335.15}{298.15} + \frac{298.15}{335.15} - 1 = \\ &= 0.1170 + 0.8896 - 1 = 0.0066; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_1 &= \frac{T^1}{1(1+1)} + \frac{298.15^{1+1}}{(1+1) \cdot T} - \frac{298.15^1}{1} = \\ &= \frac{335.15^1}{1 \cdot (1+1)} + \frac{298.15^{1+1}}{(1+1) \cdot 335.15} - \frac{298.15^1}{1} = \\ &= 165.5750 + 132.6174 - 298.1500 = 0.0424. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_2 &= \frac{T^2}{2 \cdot (2+1)} + \frac{298.15^{2+1}}{(2+1) \cdot T} - \frac{298.15^2}{2} = \\ &= \frac{335.15^2}{2 \cdot (2+1)} + \frac{298.15^{2+1}}{(2+1) \cdot 335.15} - \frac{298.15^2}{2} = \\ &= 18720.9204 + 26359.9124 - 44446.7112 = 634.1216. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Тогда } \Delta G_{r,335} &= -10019.2 - 335.15 \cdot [20.66 \cdot 0.0066 + \\ &+ (-485.42) \cdot 10^{-3} \cdot 0.0424 + (-489.7 \cdot 10^{-6}) \cdot 634.1216] = \\ &= -10019.2 - 335.15 \cdot (1.3636 - 0.0206 - 0.3105) = -10368.3 \text{ Дж/моль} \end{aligned}$$

Рассчитанная поправка незначительна, изменение свободной энергии Гиббса отрицательное, значит, процесс протекает самопроизвольно.

9. Составление материального баланса

Задача 8. Составьте материальный баланс производства этилацетата методом этерификации по следующему плану:

- 1) Характеристика вещества, свойства и применение.
- 2) Основные лабораторные и промышленные способы получения.
- 3) Описание технологической схемы производства.
- 4) Материальный баланс по стадиям.
- 5) Сводный материальный баланс.

Производительность, кг/ч, рассчитайте по формуле:

$$G = 470 + 30 \cdot N^{\circ} \text{ варианта},$$

где N° — номер варианта.

- 6) Расчет конверсии исходных соединений, технологического выхода и коэффициента расхода, селективности.

Как изменится материальный баланс при изменении следующих параметров (см. ниже)?

Варианты 1 - 10: Снижение чистоты продукта до 99.0 %.

Варианты 11 - 20: Увеличение производительности на 10 %.

Варианты 21 - 30: Увеличение производительности на 15 кг/ч.

Сделайте вывод о значимости изменений и их влиянии на экономику процесса.

Этилацетат $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ (этиловый эфир уксусной кислоты) представляет собой горючую бесцветную подвижную жидкость с приятным фруктовым и немного уксусным запахом, имеет приятный вкус при разведении.

9.1. Характеристика этилацетата, свойства и применение

Свойства этилацетата

Молекулярная масса 88.11 г/моль; плотность (г/см^3) 0.9006 при 20 °С; показатель преломления n_D^{20} 1.3724; температура плавления –83.6 °С; температура кипения 77.1 °С; теплота образования –442.9 кДж/моль; теплота сгорания –2078 кДж/моль [7]. Плотность пара по воздуху 3.04; расчет парциального давления при 15 - 75.8 °С $\lg p = 6.22672 - 1244.951/(217.881 + t)$; коэф. диф. пара в воздухе 0.082 $\text{см}^2/\text{с}$ при 20 °С; удельное объемное электрическое сопротивление $3.33 \cdot 10^{10}$ Ом·м [8].

Этилацетат является умеренно полярным растворителем. Смешивается в любых соотношениях с ацетоном, бензолом, толуолом, хлороформом, дихлорметаном, диэтиловым эфиром, этанолом (в том числе 95 %-м) и рядом других органических растворителей. Ограниченно растворим в воде (до 12 мас. %). В этилацетате, в свою очередь, растворяется до 9.7 мас. % воды. С увеличением температуры взаимная растворимость уменьшается [6]. Неплохо растворяет эфиры целлюлозы (нитроцеллюлозу, ацетилцеллюлозу), смоляные масляные лаки, жиры, воски, полиуретан.

Этилацетат образует азеотропные смеси (в скобках приведены значения $T_{\text{кип}}$ °С; мас. % другого компонента), с водой (70.4; 8.2), этиловым спиртом (71.8; 30.8), метанолом (62.25; 44.0), изопропиловым спиртом (75.3; 21.0), циклогексаном (72.8; 54.0), четыреххлористым углеродом (74.7; 57.0), и тройную азеотропную смесь с водой и этанолом (70.3; соотв. 7.8 и 9.0) [8].

Химические свойства типичны для сложных эфиров. Легко гидролизуется до этанола и уксусной кислоты в щелочной среде. Этилацетат распадается при нагревании с выделением едкого дыма. Воспламеняется при реакции с сильными окислителями и нитратами, взаимодействует с хлорсульфоновой кислотой, литийалюминийгидридом, 2-хлорметилфураном.

Пожароопасные свойства. Легковоспламеняющаяся жидкость. Температуры вспышки (в закрытом тигле) -3 °С, воспламенения 6 °С, самовоспламенения 445 °С; концентрационные пределы распространения пламени 2.0–11.4 % об.; температурные пределы распространения пламени: нижний -6 °С, верхний 28 °С; минимальная флегмовая концентрация, % об.: CO_2 26.7, H_2O 32.9, N_2 43.4; максимальная нормальная скорость распространения пламени 0.39 м/с; максимальное давление взрыва 852.6 кПа; скорость выгорания $7 \cdot 10^{-2}$ кг/(м²·с); аддитивная температура горения 2215 К; минимальная энергия зажигания 0.282 мДж; минимальное взрывоопасное содержание кислорода 11.7 % об.; безопасный экспериментальный максимальный зазор 0.99 мм [9].

Средства тушения. Распыленная вода, воздушно-механическая пена, порошки, аэрозольные составы.

Обладает относительно низкой токсичностью. LD_{50} для крыс составляет 11.6 г/кг. Пары этилацетата раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, при действии на кожу вызывают дерматиты и экземы. ПДК в воздухе рабочей зоны 200 мг/м³. ПДК в атмосферном воздухе населенных мест 0.1 мг/м³ [10, 11].

Применение этилацетата

Этилацетат находит широкое применение как растворитель (до 90 % всего производимого этилацетата) из-за низкой стоимости и малой токсичности, а также приемлемого запаха.

В производстве лакокрасочных материалов он используется для придания необходимой консистенции лакам и краскам. Входит в композиции растворителей нитроглифталевых, перхлорвиниловых и эпоксидных эмалей, разных смазочных масел, восков, полиэфирных лаков и красок, кремниорганических лаков и эмалей. На эти цели расходуется до 30 % всего выпускаемого этилацетата. В промышленности полимерных строительных материалов — как компонент клеев для приклеивания плиточных, полистирольных и резиновых покрытий. В смеси со спиртом — как растворитель в производстве искусственной кожи. В полиграфической промышленности — как компонент чернил для печатающих машин; на стадии упаковывания различных товаров гибкими упаковочными материалами — как растворитель пленок и чернил при нанесении надписей и изображений трафаретным способом.

Этилацетат как обезжиривающий агент используют в производстве алюминиевой фольги и тонких алюминиевых листов, а также в электронной промышленности при производстве печатных плат. Как желатинизирующее средство — при изготовлении взрывчатых веществ. Этилацетат нашел применение в производстве кино- и фотопленки, целлофана, различных резино-технических и косметических изделий.

В производстве фармацевтических препаратов этилацетат применяют как реагент в производстве метоксазола, гидрокортизона, рифампицина и других препаратов.

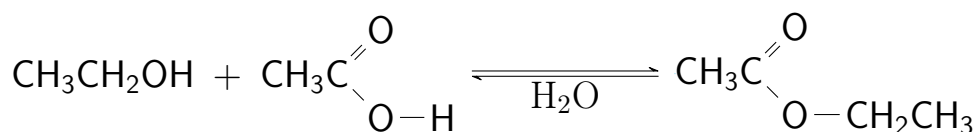
В пищевой промышленности его в основном используют в качестве вкусовой добавки E1504, как компонент фруктовых эссенций для прохладительных напитков, ликеров и кондитерских изделий, и как экстрагент, например для выделения кофеина из кофе.

В лабораторных целях этилацетат часто используется для экстракции различных органических веществ из водных растворов, а также для колоночной и тонкослойной хроматографии. Редко в качестве растворителя для проведения реакций из-за склонности к гидролизу.

Этилацетат — один из самых распространенных ядов, применяемых в энтомологических морилках.

Получение этилацетата

1. По самой распространенной технологии этилацетат получают при взаимодействии этанола с уксусной кислотой (реакция этерификации).



Чаще всего это каталитический процесс. Схемы производства без катализатора применяют в том случае, если следы катализатора значительно влияют на чистоту продукта, но такой процесс идет крайне медленно и требует высоких температур (200 – 300 °С). Применение кислотных катализаторов (H₂SO₄, HCl, арилсульфокислоты, ионообменные смолы) позволяет существенно снизить температуры процесса до 70 – 150 °С. Это наиболее распространенный жидкофазный метод синтеза сложных эфиров. Гораздо реже применяют газофазные методы этерификации. В этом случае применяют гетерогенные катализаторы кислотного типа (алюмосиликаты, фосфаты, оксид алюминия).

Взаимодействие уксусной кислоты с этанолом является равновесным процессом, выход сложного эфира достигает 65 %. Для сдвига равновесия и увеличения выхода этилацетата используют осушенный этанол, а также производят отгонку воды и этилацетата в виде тройного азеотропа.

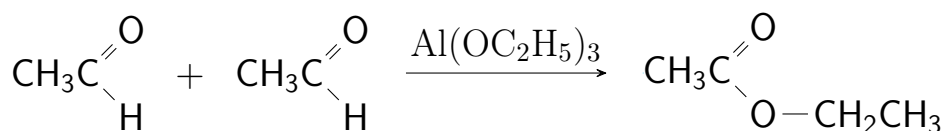
2. Ацетилирование этилового спирта хлористым ацетилом или уксусным ангидридом.



3. Обработка этилового спирта карбометиленом (кетеном).

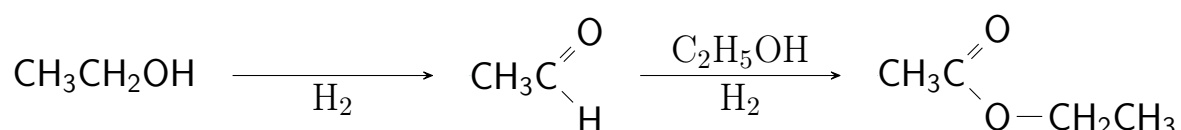


4. Метод Тищенко. Две молекулы ацетальдегида конденсируются в отсутствие воды под каталитическим влиянием алкоголята алюминия с образованием соответствующего сложного эфира.



Катализатор состоит из этилата алюминия, некоторого количества хлористого алюминия и небольших добавок окиси или этилата цинка. Конденсацию проводят при 0 – 5 °С, медленно прибавляя ацетальдегид к смеси этилацетата и этилового спирта. После этого реакционную смесь выдерживают до тех пор, пока конверсия альдегида не достигнет 98 %, затем продукты реакции перегоняют. Такая технология широко используется в Германии и Японии.

5. Дегидрирование этанола в присутствии катализатора на основе меди при повышенной температуре и давлении [12].



Это также равновесный процесс. Преимущество данного способа заключается в использовании единственного вида сырья — этанола. При этом в процесс может быть вовлечен биоэтанол, что включает производство этилацетата в область «зеленой» химии и базирует его на возобновляемых источниках сырья. Образующийся ацетальдегид превращается либо в целевой этилацетат, либо (на следующей стадии) гидрируется в исходный этанол.

Процесс Kvaerner, в котором этанол дегидрируется до ацетальдегида, реагирующего с образованием этилацетата, внедрен компанией Sasol на заводе в Секунде (Южная Африка) мощностью 50 тыс. т/год.

6. Алкилирование уксусной кислоты этиленом.



Компания British Petroleum внедрила процесс Avada с использованием твердого кислотного катализатора на своем заводе в Гулле производительностью 220 тыс. т/год. Этот процесс особенно выгоден там, где отсутствует коммерчески доступный этанол для этерификации.

7. Другие способы производства.

Компания Solutia получает этилацетат в качестве побочного продукта при производстве поливинилового спирта, который используется в производстве поливинилбутираля. Компания Chinese National Petroleum разработала одностадийный процесс на основе этанола, в котором этанол частично окисляется до уксусной кислоты, а затем этерифицируется избытком этанола.

Основные страны-производители и потребители этилацетата указаны на рис. 9.1.

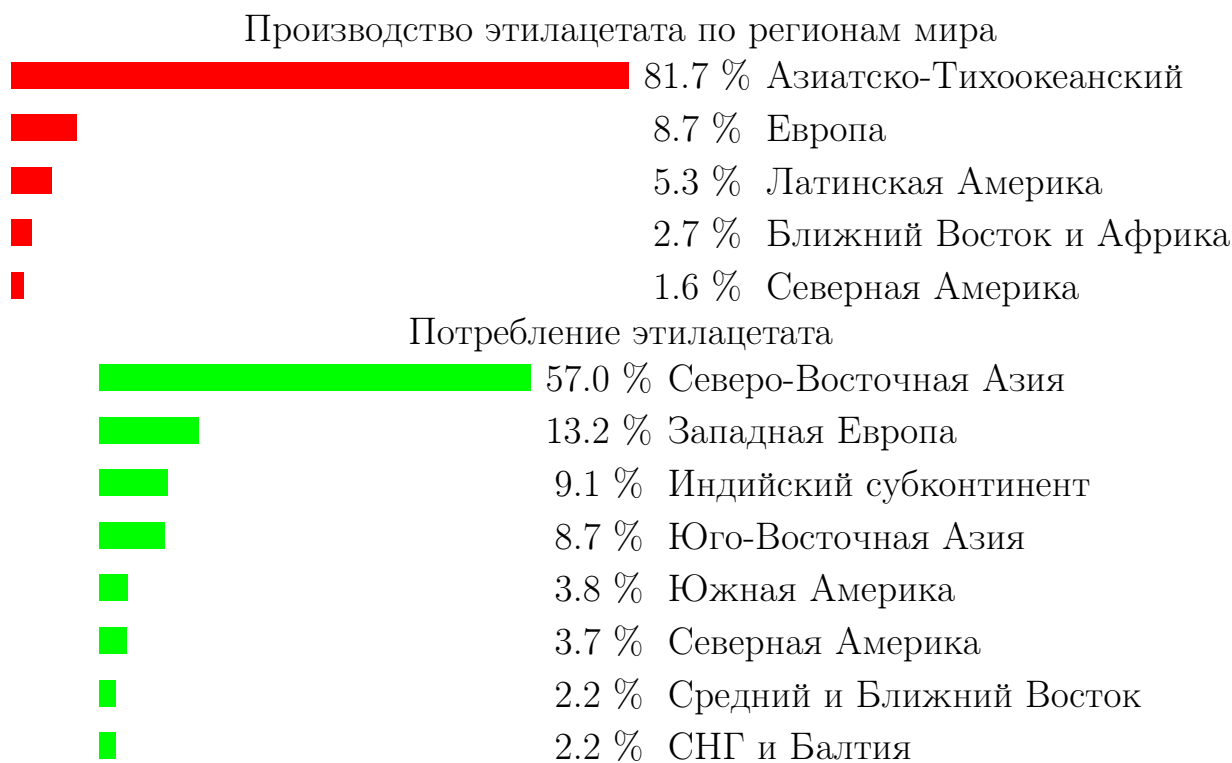


Рис. 9.1. Производство и потребление этилацетата в мире (2018 г.)

9.2. Материальный баланс производства этилацетата

Подбор схемы производства

Пусть требуется составить материальный баланс производства этилацетата с заданной производительностью по товарному продукту, используя литературные данные.

Прежде чем приступить к составлению материального баланса производства, необходимо проанализировать сведения, представленные в доступных информационных источниках о теоретических основах проектируемого производства, об описании технологической схемы и о характеристиках исходного сырья, материалов и готового продукта.

Выбирают один из способов, к примеру, основанный на реакции этерификации этилового спирта уксусной кислотой в присутствии серной кислоты [13]. Структурная схема процесса без учета оборудования, в котором состав материальных потоков не изменяется, включает эфиризатор Э, две ректификационные колонны К1 и К2, смеситель Е и сепаратор С (рис. 9.2). Для описания процесса введем следующие обозначения: G — материальный поток, кг/ч; X — массовая доля; Z — коэффициент отношения; M — молярная масса, кг/кмоль; N — мольный поток, кмоль/ч; подстрочный индекс i соответствует номеру потока на схеме (рис. 9.2); надстрочный индекс $comp$

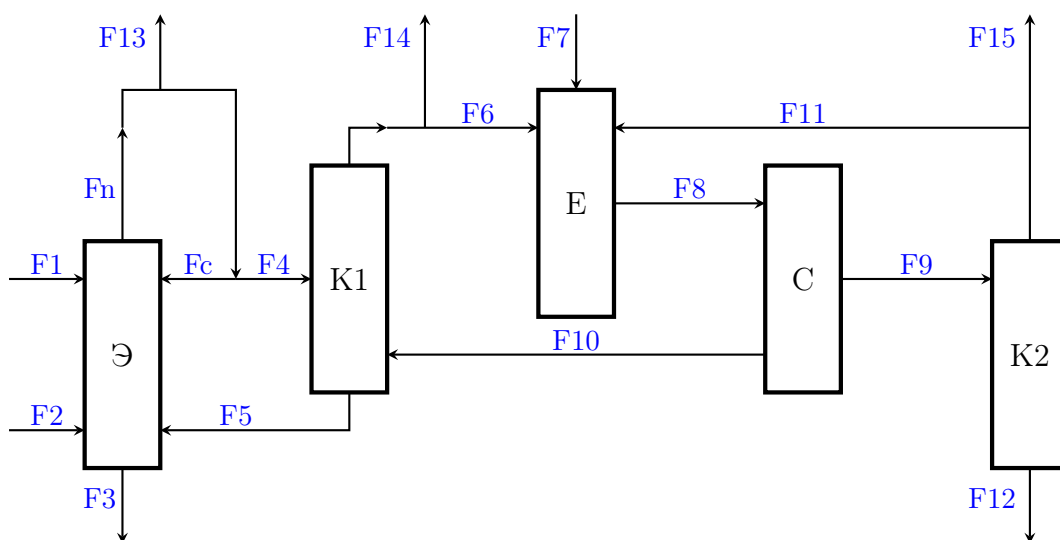


Рис. 9.2. Структурная схема производства этилацетата

соответствует компоненту потока (ea — этилацетат, w — вода, a — этиловый спирт, aa — уксусная кислота, ee — диэтиловый эфир, sa — серная кислота).

Дополнительную информацию, необходимую для составления материального баланса, можно получить из характеристик веществ (табл. 9.1).

Исходная смесь реагентов F_1 , содержащая уксусную кислоту, этиловый спирт и серную кислоту в качестве катализатора, непрерывно поступает на верхнюю тарелку эфиризатора Э. Концентрация серной кислоты, подаваемой в поток (табл. 9.1) F_1 , составляет 98 мас. % ($X_1^{sa} = 0.98$). Количество серной кислоты принимаем равным 0.1 % от массы потока G_1 ($Z_1^{sa} = 0.001$).

Благодаря обогреву куба эфиризатора острым паром (F_2), расход которого можно определить из теплового баланса эфиризатора, образующийся этилацетат вместе с парами этилового спирта и воды отгоняется из аппарата, а жидкость при движении вниз по тарелкам обогащается водой. Время пребывания реакционной массы в эфиризаторе и соотношение исходных реагентов подбирают так, чтобы кубовая жидкость (F_3) содержала небольшое количество уксусной кислоты и весь катализатор. Из куба эфиризатора выходит водный раствор (F_3), содержащий весь подаваемый на реакцию катализатор и небольшое количество уксусной кислоты.

Для увеличения скорости реакции и снижения расходных коэффициентов по сырью в эфиризатор подают этиловый спирт и уксусную кислоту в эквимольном отношении. В эфиризаторе протекают параллельно две реакции: реакция этерификации, приводящая к образованию этилацетата,

и реакция межмолекулярной дегидратации этилового спирта. Поскольку этилацетат отгоняется из реакционной зоны, то реакцию этерификации можно считать необратимой, в связи с чем степень превращения исходных реагентов может быть очень высокой, причем селективность по диэтиловому эфиру не превышает 2 % ($Z^{ee} = 0.02$).

Таблица 9.1 – Характеристики индивидуальных веществ, используемые при расчёте материальных балансов

Показатели	Вещества					
	Этиловый спирт	Уксусная кислота	Этилацетат	Диэтиловый эфир	Серная кислота	Вода
Содержание основного вещества*, мас. %	95.5	99.8	99.9	100.0	98.0	100.0
Молярная масса, кг/кмоль	46.07	60.05	88.1	74.12	98.07	18.02
Плотность, кг/м ³	806	1049	901	714	1831	1000
Температура кипения $t_{кип}$, °C	78.4	118.1	77.15	35.6	279.6	100
Теплоемкость C_p , кДж/(кг · К)	2.453	2.055	1.925	2.321	1.416	4.19
Теплота испарения $q_{и}$ кДж/кг	812.9	406.4	355.7	358.9	-	2256.2
Теплота сгорания $q_{сг}$ кДж/моль	1370.7	876.1	2246.4	2726.7	-	-

* Второй компонент — вода.

Пары, выходящие с верха эфиризатора, содержат около 20 % этилацетата, 70 % спирта и 10 % воды и диэтилового эфира, после охлаждения и конденсации паров часть жидкости, около 30 мас. % ($Z_k^{ea} = 0.30$), возвращают на верхнюю тарелку эфиризатора, а остальное количество (F_4) подают на питание ректификационной колонны **K1**, предназначенной для отделения азеотропной смеси от водного спирта. Кубовая жидкость (F_5) колонны **K1**, состоящая из спирта и воды, в которой содержание этилацетата минимально ($X_5^{ea} = 0$), поступает на одну из нижних тарелок эфиризатора, чтобы обеспечить наиболее полное превращение уксусной кислоты.

Пары из **K1** конденсируются почти полностью, часть конденсата возвращают на орошение, а остальное количество (F_6) поступает в смеситель

Е, где разбавляется водой (F_7) для лучшего расслоения (вода довольно хорошо растворима в смеси эфира со спиртом) в массовом отношении 1:1.1 ($Z_7 = 1.1$). Образовавшаяся эмульсия (F_8) разделяется в сепараторе **С** непрерывного действия на два слоя: верхний (F_9), содержащий эфир с растворенными в нем спиртом и водой, и нижний (F_{10}), водный раствор спирта и эфира, который возвращают на одну из средних тарелок колонны **К1**. Составы слоев неизвестны, но можно считать, что концентрация этилацетата в верхнем органическом слое (F_9) выше 83, но ниже 97 мас. % (принимая 90 мас. %, $X_9^{ea} = 0.90$), поскольку в **К2** поток F_9 разделяется на тройной азеотроп и товарный этилацетат, а в нижнем водном слое, содержащем спирт и этилацетат, его концентрация должна быть не ниже растворимости этилацетата в чистой воде (8 мас. %, $X_{10}^{ea} = 0.08$).

Эфир-сырец из сепаратора F_9 направляют на очистку от воды и спирта в ректификационную колонну **К2**, где отгоняется низкокипящая тройная азеотропная смесь эфира, спирта и воды. Часть этой смеси после конденсации идет на орошение **К2**, а остальное количество (F_{11}) возвращается в смеситель **Е**. В ректификационных колоннах **К1** и **К2** дистиллятом является тройной азеотроп. Товарный этилацетат F_{12} , содержащий 99.9 % основного вещества ($X_{12}^{ea}=0.999$), отводят из куба колонны и после охлаждения направляют в сборник.

Зная температуру кипения вещества, можно оценить потери при конденсации паров, следуя правилу: чем ближе температура конденсата к температуре кипения вещества, тем больше потери. Если же температуры кипения и теплоты испарения разных веществ отличаются мало, то потери их (в первом приближении) пропорциональны составу конденсата. С учетом изложенного можно считать, что пары диэтилового эфира в конденсаторе, охлаждаемом водой, практически не конденсируются и выводятся из производства вместе с парами этилового спирта, этилацетата и воды (F_{13}) в количестве 0.3 % от массы потока F_4 ($Z_4=0.003$). Потери при ректификации (F_{14} и F_{15}) представляют собой пары тройного азеотропа в количестве 0.2 % от массы потоков F_6 и F_{11} соответственно ($Z_{14} = Z_{15} = 0.002$).

Дополнительную информацию для составления материального баланса можно получить из характеристик веществ, приведенных в табл. 9.1. Для расчета материального баланса производства этилацетата дополнительно можно принять температуры, °С, входящих в эфиризатор и выходящих из него потоков: F_1 40 (предварительный подогрев смеси в теплообменнике), F_2 133 (острый пар 0.3 МПа), F_3 90, F_5 85, F_{II} 80, F_K 40.

Производство этилацетата — сложная химико-технологическая система с тремя обратными технологическими связями, поэтому расчет материального баланса всего производства лучше проводить по отдельным аппаратам в обратном порядке.

Расчеты массовых расходов материальных потоков ведутся в кг/ч, если не указано иного.

Материальный баланс ректификационной колонны К2

Массовые расходы питания колонны G_9 , дистиллята G_{11} , кубового остатка G_{12} и потерь G_{15} . Заданная производительность по этилацетату равна G_{12} .

Запишем уравнения материальных балансов по потокам и по каждому компоненту:

$$G_9 = G_{11} + G_{12} + G_{15}, \quad (9.1)$$

$$G_{15} = Z_{11} \cdot G_{11}, \quad (9.2)$$

тогда:

$$G_9 = G_{11} + G_{12} + G_{15} = (1 + Z_{11}) \cdot G_{11} + G_{12}.$$

Баланс по этилацетату:

$$X_9^{ea} \cdot G_9 = X_{11}^{ea}(1 + Z_{11}) \cdot G_{11} + X_{12}^{ea} \cdot G_{12}. \quad (9.3)$$

Баланс по этиловому спирту:

$$X_9^a \cdot G_9 = (1 + Z_{11}) \cdot X_{11}^a \cdot G_{11}. \quad (9.4)$$

Баланс по воде:

$$(1 - X_9^{ea} - X_9^A) \cdot G_9 = (1 + Z_{11})X_{11}^w \cdot G_{11} + G_{12} \cdot X_{12}^w. \quad (9.5)$$

Решая систему уравнений (9.1), (9.2) и (9.3), получаем:

$$G_{11} = \frac{G_{12} \cdot (X_{12}^{ea} - X_9^{ea})}{(1 + Z_{11}) \cdot (X_9^{ea} - X_{11}^{ea})}.$$

Подставляя численное значение G_{11} в уравнения (9.2) и (9.1), определим G_{15} и G_9 .

Зная массовые доли веществ в дистилляте и кубовом остатке, находим расходы компонентов в потоках.

Потери веществ, уносимых с потоком F_{12} :

$$G_{12}^{ea} = G_{12} \cdot X_{12}^{ea},$$

$$G_{12}^w = G_{12} \cdot X_{12}^w = G_{12} \cdot (1 - X_{12}^{ea}).$$

Определим потери веществ, уносимых с потоком F_9 :

$$G_9^{ea} = G_9 \cdot X_9^{ea}, G_9^w = (1 + Z_{11}) \cdot X_{11}^w \cdot G_{11} + G_{12} \cdot X_{12}^w,$$

$$G_9^a = (1 + Z_{11}) \cdot X_{11}^a \cdot G_{11}.$$

Потери веществ, уносимых с потоком F_{11} . Поток F_{11} представляет собой тройную азеотропную смесь, которая имеет состав, мас. доли: этилацетат 0.83 (X_{11}^{ea}), вода 0.09, (X_{11}^w), спирт 0.08 (X_{11}^e), поэтому:

$$G_{11}^{ea} = G_{11} \cdot X_{11}^{ea},$$

$$G_{11}^a = G_{11} \cdot X_{11}^a,$$

$$G_{11}^w = G_{11} \cdot X_{11}^w,$$

Потери веществ, уносимых с потоком F_{15} (пары тройного азеотропа в количестве 0.2 % (Z_{11}) от массы потока G_{11}):

$$G_{15}^{ea} = G_{15} \cdot X_{11}^{ea},$$

$$G_{15}^a = G_{15} \cdot X_{11}^a,$$

$$G_{15}^w = G_{15} \cdot X_{11}^w,$$

Результаты расчетов приведены в табл. 9.2.

Таблица 9.2 – Расходы веществ в материальных потоках колонны К2

Поток	Этиловый спирт	Этилацетат	Вода
F_9	G_9^a	G_9^{ea}	G_9^w
F_{11}	G_{11}^a	G_{11}^{ea}	G_{11}^w
F_{12}	0.000	G_{12}^{ea}	G_{12}^w
F_{15}	G_{15}^a	G_{15}^{ea}	G_{15}^w

Материальные балансы смесителя Е и сепаратора С

Уравнения, достаточные для расчета неизвестных материальных потоков в смесителе и сепараторе, будут следующими:

$$G_7 = Z_7 \cdot (G_6 + G_{11}), \quad (9.6)$$

$$G_8 = G_6 + G_7 + G_{11},$$

$$G_8 = G_9 + G_{10}.$$

Отсюда следует

$$(1 + Z_7) \cdot (G_6 + G_{11}) = G_9 + G_{10}. \quad (9.7)$$

Уравнение материального баланса по этилацетату (состав потоков F_6 и F_{11} одинаков):

$$X_{11}^{ea} \cdot (G_6 + G_{11}) = X_9^{ea} \cdot G_9 + X_{10}^{ea} \cdot G_{10}. \quad (9.8)$$

Из системы уравнений (9.7) и (9.8) получим равенство (убедитесь в этом самостоятельно):

$$G_{10} = G_9 \cdot \frac{X_9^{ea} \cdot (1 + Z_7) - X_{11}^{ea}}{X_{11}^{ea} - X_{10}^{ea} \cdot (1 + Z_7)},$$

из которого получим значение G_{10} после подстановки значения G_9 .

Используя уравнение (9.7) и численные значения G_9 , G_{10} и G_{11} , рассчитаем G_8 и G_6 :

$$\begin{aligned} G_8 &= G_9 + G_{10}, \\ G_6 &= \frac{G_8}{1 + Z_7} - G_{11}. \end{aligned}$$

По уравнению (9.6) определим расход G_7 :

$$G_7 = Z_7 \cdot (G_6 + G_{11}).$$

Зная массовые доли веществ в потоках и используя уравнения материальных балансов по каждому компоненту, аналогичные уравнению (9.8), находим расходы компонентов в потоках. Поток F_6 представляет собой тройную азеотропную смесь, состав которой совпадает с составом потока F_{11} .

Расход веществ в потоке F_6 :

$$\begin{aligned} G_6^{ea} &= X_{11}^{ea} \cdot G_6, \\ G_6^a &= X_{11}^a \cdot G_6, \\ G_6^w &= X_{11}^w \cdot G_6. \end{aligned}$$

Расход веществ в потоке F_7 ($X_7^{ea} = X_7^a = 0$, $X_7^w = 1$):

$$\begin{aligned} G_7^{ea} &= X_7^{ea} \cdot G_7 = 0, \\ G_7^a &= X_7^a \cdot G_7 = 0, \\ G_7^w &= X_7^w \cdot G_7 = G_7. \end{aligned}$$

Расход веществ в потоке F_8 :

$$G_8^{ea} = G_6^{ea} + G_7^{ea} + G_{11}^{ea} = G_6^{ea} + G_{11}^{ea},$$

$$G_8^a = G_6^a + G_7^a + G_{11}^a = G_6^a + G_{11}^a,$$

$$G_8^w = G_6^w + G_7^w + G_{11}^w = G_6^w + G_7^w + G_{11}^w.$$

Расход веществ в потоке F_{10} :

$$G_{10}^{ea} = G_8^{ea} - G_9^{ea},$$

$$G_{10}^a = G_8^a - G_9^a,$$

$$G_{10}^w = G_8^w - G_9^w.$$

Результаты расчётов приведены в табл. 9.3.

Таблица 9.3 – Расходы веществ в материальных потоках смесителя Е и сепаратора С

Поток	Этиловый спирт	Этилацетат	Вода
F_6	G_6^a	G_6^{ea}	G_6^w
F_7	0.000	0.000	G_7^w
F_8	G_8^a	G_8^{ea}	G_8^w
F_{10}	G_{10}^a	G_{10}^{ea}	G_{10}^w

Материальный баланс ректификационной колонны К1

Учитывая, что потери диэтилового эфира в конденсаторе очень малы по сравнению с общим потоком паров, выходящих из эфиризатора, можно считать, что массовые доли этилацетата, этилового спирта и воды в потоке F_4 соответственно, $X_4^{ea} = 0.2$, $X_4^a = 0.7$ и $X_4^w = 0.1$.

Составим уравнения для расчета материальных потоков и расходов веществ в этих потоках.

Баланс потоков:

$$G_{14} = Z_{14} \cdot G_6, \quad (9.9)$$

тогда

$$G_4 + G_{10} = G_5 + G_6 + G_{14} = G_5 + (1 + Z_{14}) \cdot G_6. \quad (9.10)$$

Баланс по компонентам:

$$X_4^{ea} \cdot G_4 + G_{10}^{ea} = X_5^{ea} \cdot G_5 + (1 + Z_{14}) \cdot G_6^{ea}, \quad (9.11)$$

$$X_4^a \cdot G_4 + G_{10}^a = X_5^a \cdot G_5 + (1 + Z_{14}) \cdot G_6^a, \quad (9.12)$$

$$G_5^w = G_5 \cdot (1 - X_5^{ea} - X_5^a). \quad (9.13)$$

Из уравнений материального баланса (9.9), (9.11) и (9.10)

$$G_{14} = Z_{14} \cdot G_6,$$

$$G_4 = \frac{X_5^{ea} \cdot G_5 + (1 + Z_{14}) \cdot G_6^{ea} - G_{10}^{ea}}{X_4^{ea}},$$

$$G_5 = G_4 + G_{10} - (1 + Z_{14}) \cdot G_6.$$

Определим массовые потоки компонентов в потоках F_{14} и F_4 .

$$G_{14}^{ea} = X_{11}^{ea} \cdot G_{14},$$

$$G_{14}^a = X_{11}^a \cdot G_{14},$$

$$G_{14}^w = X_{11}^w \cdot G_{14},$$

$$G_4^{ea} = X_4^{ea} \cdot G_4,$$

$$G_4^a = X_4^a \cdot G_4,$$

$$G_4^w = X_4^w \cdot G_4,$$

По уравнениям (9.12) и (9.13) рассчитаем расходы компонентов в потоке F_5 .

$$G_5^{ea} = X_5^{ea} \cdot G_5 = 0.000,$$

$$G_5^a = G_4^a + G_{10}^a - (1 + Z_6) \cdot G_6^a,$$

$$G_5^w = G_5 - G_5^a,$$

Результаты представлены в табл. 9.4.

Таблица 9.4 – Расходы веществ в материальных потоках ректификационной колонны К1

Поток	Этиловый спирт	Этилацетат	Вода
F_4	G_4^a	G_4^{ea}	G_4^w
F_5	G_5^a	0.000	G_5^w
F_{14}	G_{14}^a	G_{14}^{ea}	G_{14}^w

Материальный баланс эфиризатора Э

Проанализируем материальный баланс химического процесса, протекающего в эфиризаторе. С учетом потерь веществ с потоком F_{13} в эфиризаторе должны получить следующее количество 100 %-го этилацетата (1 — обозначение основной реакции, 2 — побочной).

$$G_{ea,1} = G_4^{ea} \cdot Z_4 \quad \text{или} \quad N^{ea} = \frac{G_{ea,1}}{M^{ea}}, \text{ кмоль/ч.}$$

Определим количества 100 %-х этилового спирта, уксусной кислоты и воды, принимающих участие в основной реакции образования этилацетата.

$$G_{a,1} = N^{ea} \cdot M^a,$$

$$G_{aa,1} = N^{ea} \cdot M^{aa},$$

$$G_{w,1} = N^{ea} \cdot M^w.$$

С учетом 100 %-й степени превращения этилового спирта и избирательности по этилацетату ($\Phi = Z_{ea} = 0.98$) рассчитаем расходы 100 %-го этилового спирта, подаваемого в эфиризатор $G_{a,0}$ и пошедшего на образование диэтилового эфира $G_{a,2}$.

$$G_{a,0} = \frac{G_{a,1}}{Z_{ea}},$$

$$G_{a,2} = G_{a,0} \cdot (1 - Z_{ea}) = G_1^a - G_{a,1}.$$

Рассчитаем количества диэтилового эфира и воды, получаемых по побочной реакции.

$$G_{ee,2} = G_{a,2} \cdot \frac{M_{ee}}{2 \cdot M_a},$$

$$G_{w,2} = G_{a,2} \cdot \frac{M_w}{2 \cdot M_a},$$

При эквимольном отношении реагентов массовая скорость подачи 100 %-й уксусной кислоты в эфиризатор составит:

$$G_{aa,0} = G_{a,0} \cdot \frac{M_{aa}}{M_a}.$$

Расход уксусной кислоты, не вступившей в реакцию, и уходящей, таким образом, в сток:

$$G_3^{aa} = G_{aa,0} - G_{aa,1}.$$

Расход 100 %-й серной кислоты, используемой как катализатор:

$$G_{sa,0} = \frac{(G_1^a + G_1^{aa}) \cdot Z^{sa}}{1 - Z^{sa}}.$$

С учетом процентного состава технических веществ определим расходы компонентов, подаваемых в эфиризатор с потоком F_1 :

$$G_1^a = \frac{G_{a,0}}{X_a},$$

$$G_1^{aa} = \frac{G_{aa,0}}{X_{aa}},$$

$$G_1^{sa} = \frac{G_{sa,0}}{X_{sa}},$$

$$G_1^w = G_1^a \cdot (1 - X^a) + G_1^{aa} \cdot (1 - X^{aa}) + G_1^{sa} \cdot (1 - X^{sa}).$$

Общий расход воды, вносимой с реагентами в эфиризатор и образующейся в результате двух реакций, составит:

$$G_w = G_1^w + G_{w,1} + G_{w,2}.$$

Материальный баланс химического процесса, протекающего в эфиризаторе, представлен в табл. 9.5.

Таблица 9.5 – Материальный баланс процесса этерификации

Компонент	Приход, кг/ч	Компонент	Расход, кг/ч
Этиловый спирт	$G_{a,0}$	Реакционная смесь,	
Уксусная кислота	$G_{aa,0}$	в том числе	
Серная кислота	$G_{sa,0}$	Этилацетат	$G_{ea,1}$
		Диэтиловый эфир	$G_{ee,2}$
		Уксусная кислота	G_3^{aa}
		Вода	G_w
		Серная кислота	$G_{sa,0}$

Уравнение материального баланса, связывающее входящие в эфиризатор и выходящие из него потоки:

$$G_4 + G_2 + G_5 + G_k = G_3 + G_{\Pi}, \quad (9.14)$$

где G_k , G_{Π} — массы конденсата, подаваемого на верхнюю тарелку эфиризатора, и паров, выходящих из него. Определим G_k и G_{Π} по уравнениям материальных балансов с учетом принятых технологических показателей.

$$G_k = Z_k^{ea} \cdot G_4,$$

$$G_{\Pi} = G_{\kappa} + G_4 + G_{13} = (1 + Z_{\kappa}^{ea} + Z_4) \cdot G_4 + G_{ee,2}.$$

После подстановки в уравнение (9.14) численных значений расходов G_l , G_5 , G_{κ} , G_{Π} получим следующее равенство:

$$G_2 = G_3 + G_{\Pi} - (G_1 + G_5 + G_{\kappa}). \quad (9.15)$$

Расход воды в потоке F_3 определим следующим образом:

$$G_3^w = G_3 - G_2^{aa} - G_{aa,0} = G_2 - (G_{\Pi} - (G_1 + G_5 + G_{\kappa})) - G_2^{aa} - G_{aa,0}.$$

Обозначим:

$$\Delta = ((G_1 + G_5 + G_{\kappa}) - G_{\Pi}) - G_2^{aa} - G_{aa,0}.$$

Расходы компонентов в потоках F_{κ} , F_{Π} и F_{13} определим по уравнениям материальных балансов, зная массовые доли веществ в потоке F_4 .

Поток F_{κ}

$$\begin{aligned} G_{\kappa}^{ea} &= X_4^{ea} \cdot G_{\kappa}; \\ G_{\kappa}^a &= X_4^a \cdot G_{\kappa}; \\ G_{\kappa}^w &= X_4^w \cdot G_{\kappa}; \\ G_{\kappa}^{ee} &= X_4^{ee} \cdot G_{\kappa} = 0. \end{aligned}$$

Поток F_{Π}

$$\begin{aligned} G_{\Pi}^{ea} &= X_4^{ea} \cdot G_{\Pi}; \\ G_{\Pi}^a &= X_4^a \cdot G_{\Pi}; \\ G_{\Pi}^w &= X_4^w \cdot G_{\Pi}; \\ G_{\Pi}^{ee} &= G^{ee}. \end{aligned}$$

Поток F_{13}

$$\begin{aligned} G_{13}^{ea} &= X_4^{ea} \cdot G_4 \cdot Z_4; \\ G_{13}^a &= X_4^a \cdot G_4 \cdot Z_4; \\ G_{13}^w &= X_4^w \cdot G_4 \cdot Z_4; \\ G_{13}^{ee} &= G^{ee}. \end{aligned}$$

Результаты представлены в табл. 9.6.

Таблица 9.6 – Расходы веществ в материальных потоках
ректификационной колонны К1

Поток	Этиловый спирт	Этилацетат	Вода	Диэтиловый эфир
F_{Π}	G_{Π}^a	G_{Π}^{ea}	G_{Π}^w	G^{ee}
F_{κ}	G_{κ}^a	G_{κ}^{ea}	G_{κ}^w	0.000
F_{13}	G_{13}^a	G_{13}^{ea}	G_{13}^w	G^{ee}

На рис. 9.3 приведена схема тепловых потоков в эфиризаторе, из которой можно составить уравнение теплового баланса:

$$q_1 + q_2 + q_5 + q_{\kappa} \pm q_p = q_3 + q_{\Pi} + q_{\text{пот}}, \quad (9.16)$$

где q_p — теплота химического процесса (знак плюс берут для экзотермического процесса), кДж/ч (Вт); $q_{\text{пот}}$ — потери теплоты в окружающую среду, кДж/ч (Вт).

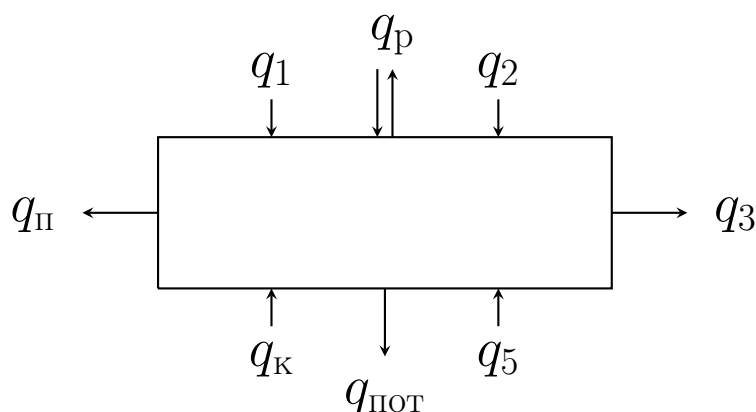


Рис. 9.3. Схема тепловых потоков в эфиризаторе

Теплоту химического процесса можно рассчитать по уравнению:

$$q_p = \sum_{i=1}^n G_i \cdot q_{p,i},$$

где n — количество реакций, протекающих в реакторе; G_i — количество (масса) или расход продукта, получаемого в конкретной реакции, кмоль (кг) или кмоль/ч (кг/ч); $q_{p,i}$ — тепловой эффект реакции образования данного продукта, кДж/кмоль (кДж/кг).

Потери теплоты в окружающую среду пропорциональны коэффициенту теплопередачи через стенку аппарата и разности температур реакционной зоны и окружающей среды. Поскольку при расчетах тепловых

балансов неизвестны конструктивные размеры аппаратов, то часто потери теплоты принимают как некую долю (2-10 %) от теплосодержания выходящих материальных потоков, причем с увеличением производительности аппарата относительные потери теплоты уменьшаются.

Для нашего расчета можно принять:

$$q_{\text{пот}} = 0.05 \cdot (q_3 + q_{\text{II}}).$$

Рассчитаем тепловые эффекты реакций образования этилацетата и диэтилового эфира по теплотам сгорания веществ (табл. 9.1).

$$q_r^{ea} = (q_{\text{сг}}^{ea} + q_{\text{сг}}^w) - (q_{\text{сг}}^a + q_{\text{сг}}^{aa}) = (2246.4 + 0) - (1370.7 + 876.1) = 0.4 \text{ кДж/моль},$$

$$q_r^{ee} = (q_{\text{сг}}^{ee} + q_{\text{сг}}^w) - (2 \cdot q_{\text{сг}}^a) = (2726.7 + 0) - 2 \cdot 1370.7 = 14.7 \text{ кДж/моль}.$$

Суммарный тепловой эффект химических процессов будет равен:

$$q_p = N^{ea} \cdot q_r^{ea} \cdot 0.01 \cdot F^a + N^{ee} \cdot q_r^{ee} \cdot 0.01 \cdot (100 - F^a)$$

Поскольку тепловые эффекты побочных реакций невелики, значением теплового эффекта химических процессов q_p в уравнении теплового баланса эфиризатора можно пренебречь.

Расход острого пара, подаваемого в куб эфиризатора, определяют из теплового баланса.

Рассчитаем по известным формулам теплосодержания входящих в эфиризатор и выходящих из него материальных потоков при температурах, принятых в исходных данных для проектирования, возьмем за условную точку отсчета температуры 0 °С, кДж/ч:

$$q_1 = 0.001 \cdot (G^a \cdot C_p^a + G^{aa} \cdot C_p^{aa} + G^w \cdot C_p^w + G^{sa} \cdot C_p^{sa}) \cdot T_1;$$

$$q_2 = G_2 \cdot I_2^w;$$

$$q_k = 0.001 \cdot (G_k^{ea} \cdot C_p^{ea} + G_k^a \cdot C_p^a + G_k^w \cdot C_p^w) \cdot T_k$$

$$q_5 = 0.001 \cdot (G_5^a \cdot C_p^a + G_5^w \cdot C_p^w) \cdot T_5;$$

$$q_{\text{II}} = (G_{\text{II}}^{ea} \cdot (0.001 \cdot C_p^{ea} \cdot T_{\text{II}} + q_{\text{II}}^{ea}) + G_{\text{II}}^a \cdot (0.001 \cdot C_p^a \cdot T_{\text{II}} + q_{\text{II}}^a) + G_{\text{II}}^{ee} \cdot (0.001 \cdot C_p^{ee} \cdot T_{\text{II}} + q_{\text{II}}^{ee})) + G_{\text{II}}^w \cdot I_{\text{II}}^w;$$

$$q_3 = 0.001 \cdot [G_2^{aa} \cdot C_p^{aa} + G^{sa} \cdot C_p^{sa} + (G_2 + \Delta) \cdot C_p^w] \cdot T_3 = \\ = 0.001 \cdot (G_2^{aa} \cdot C_p^{aa} + G^{sa} \cdot C_p^{sa} + \Delta \cdot C_p^w) \cdot T_3 + 0.001 \cdot G_2 \cdot T_3 \cdot C_p^w,$$

где I_2^w и I_{II}^w — энтальпии водяного пара, равные 2730 и 2644, кДж/кг, при 133 и 80 °С.

После подстановки в уравнение (9.16) численных значений q_i получим равенство:

$$q_1 + T_3 \cdot C_p^w \cdot G_2 + q_5 + q_k + Z_r \cdot q_p = (1 + 0.01 \cdot Z^{ee}) \cdot (q_3 + q_{\Pi}),$$

где Z_r — коэффициент, равный 1 при учете теплот реакций и 0 при пренебрежении ими.

Из этого равенства вычислим численное значение G_2 . Рассчитаем вначале промежуточную сумму (числитель).

$$Num = q_1 + q_5 + q_k + q_p - (1 + 0.01 \cdot Z_{ee}) \cdot (0.001 \cdot (G_2^{aa} \cdot C_p^{aa} + G^{sa} \cdot C_p^{sa} + \Delta \cdot C_p^{rw}) \cdot T_3 + q_{\Pi})$$

$$G_2 = \frac{Num}{(1 + 0.01 \cdot Z_{ee}) \cdot (0.001 \cdot T_3 \cdot C_p^w) - I_2^w}$$

По уравнению (9.15) определим массовый расход потока F_3 и расход воды в этом потоке, кг/ч:

$$G_3 = G_2 + G_{\Pi} - (G_1 + G_5 + G_k);$$

$$G_3^{rw} = G_2 + \Delta.$$

Суммарные таблицы материального баланса по аппаратам

Результаты расчетов материального баланса производства этилацетата представлены в табл. 9.7 – 9.12.

Определим требуемые показатели.

Конверсия исходных соединений:

для этилового спирта

$$X^a = \frac{m_{\text{нач}} - m_{\text{кон}}}{m_{\text{нач}}} = \frac{G^a - (G_{13}^a + G_{14}^a + G_{15}^a)}{G^a},$$

для уксусной кислоты

$$X^{aa} = \frac{m_{\text{нач}} - m_{\text{кон}}}{m_{\text{нач}}} = \frac{G^{aa} - G_3^{aa}}{G^{aa}}.$$

Технологический выход, %:

$$h^{ea} = 100 \cdot \frac{\nu^a}{\nu^{ea}} \cdot \frac{n^{ea}}{n^a} = 100 \cdot \frac{m^{ea}}{M^{ea}} \cdot \frac{m^a}{M^a}.$$

Коэффициент расхода по уксусной кислоте:

$$\eta_{ea}^{aa} = \frac{m^{ea}}{m^{aa}}.$$

Селективность:

$$\Phi_a^{ea} = \frac{m^{ea}}{m^{ea} + m^{ee}}$$

Таблица 9.7 – Материальный баланс эфиризатора

Приход		Расход	
Компонент	Поток, кг/ч	Компонент	Поток, кг/ч
1. Исходные реагенты	G_1	1. Питание колонны К1	G_4
в том числе:		в том числе:	
этиловый спирт	G_1^a	этилацетат	G_4^{ea}
уксусная кислота	G_1^{aa}	этиловый спирт	G_4^a
вода	G_1^w	вода	G_4^w
серная кислота	G_1^{sa}	2. Кубовая жидкость	
2. Кубовая жидкость		эфиризатора	G_3
колонны К1	G_5	в том числе:	
в том числе:		вода	G_3^w
вода	G_5^w	уксусная кислота	G_3^{aa}
этиловый спирт	G_5^a	серная кислота	G_3^{sa}
3. Острый пар	G_2	3. Потери	G_{13}
		в том числе:	
		диэтиловый эфир	G_{13}^{ee}
		этиловый спирт	G_{13}^a
		этилацетат	G_{13}^{ea}
		вода	G_{13}^w
Итого	$G_1 + G_5 + G_2$	Итого	$G_4 + G_3 + G_{13}$

Таблица 9.8 – Материальный баланс ректификационной колонны К1

Приход		Расход	
Компонент	Поток, кг/ч	Компонент	Поток, кг/ч
1. Питание колонны К1	G_4	1. Дистиллят К1	G_6
в том числе:		в том числе:	
этилацетат	G_4^{ea}	этилацетат	G_6^{ea}
этиловый спирт	G_4^a	этиловый спирт	G_6^a
вода	G_4^w	вода	G_6^w
2. Водный слой		2. Кубовая жидкость К1	G_5
из сепаратора	G_{10}	в том числе:	
в том числе:		вода	G_5^w
вода	G_{10}^w	этиловый спирт	G_5^a
этилацетат	G_{10}^{ea}	3. Потери	G_{14}
этиловый спирт	G_{10}^a	в том числе:	
		этилацетат	G_{14}^{ea}
		вода	G_{14}^w
		этиловый спирт	G_{14}^a
Итого	$G_{10} + G_4$	Итого	$G_5 + G_6 + G_{14}$

Таблица 9.9 – Материальный баланс смесителя Е

Приход		Расход	
Компонент	Поток, кг/ч	Компонент	Поток, кг/ч
1. Дистиллят К1	G_6	1. Эмульсия	G_8
в том числе:		в том числе:	
этилацетат	G_6^{ea}	этилацетат	G_8^{ea}
этиловый спирт	G_6^a	этиловый спирт	G_8^a
вода	G_6^w	вода	G_8^w
2. Дистиллят К2	G_{11}		
в том числе:			
этилацетат	G_{11}^{ea}		
этиловый спирт	G_{11}^a		
вода	G_{11}^w		
3. Вода на разбавление	G_7^w		
Итого	$G_6 + G_{11} + G_7^w$	Итого	$G_5 + G_8 + G_{14}$

Таблица 9.10 – Материальный баланс сепаратора С

Приход		Расход	
Компонент	Поток, кг/ч	Компонент	Поток, кг/ч
1. Эмульсия	G_8	1. Органический слой	G_9
в том числе:		в том числе:	
этилацетат	G_8^{ea}	этилацетат	G_9^{ea}
этиловый спирт	G_8^a	этиловый спирт	G_9^a
вода	G_8^w	вода	G_8^w
		2. Водный слой	G_{10}
		в том числе:	
		этилацетат	G_{10}^{ea}
		этиловый спирт	G_{10}^a
		вода	G_{10}^w
Итого	G_8	Итого	$G_9 + G_{10}$

Таблица 9.11 – Материальный баланс ректификационной колонны К2

Приход		Расход	
Компонент	Поток, кг/ч	Компонент	Поток, кг/ч
1. Органический слой на питание колонны К2	G_9	1. Дистиллят К2	G_{11}
в том числе:		в том числе:	
этилацетат	G_9^{ea}	этилацетат	G_{11}^{ea}
этиловый спирт	G_9^a	этиловый спирт	G_{11}^a
вода	G_9^w	вода	G_{11}^w
		2. Товарный этилацетат	G_{12}
		в том числе:	
		этилацетат	G_{12}^{ea}
		вода	G_{12}^w
		3. Потери	G_{15}
		в том числе:	
		этилацетат	G_{15}^{ea}
		этиловый спирт	G_{15}^a
		вода	G_{15}^w
Итого	G_9	Итого	$G_{11} + G_{12} + G_{15}$

Таблица 9.12 – Материальный баланс процесса производства этилацетата

Приход		Расход	
Компонент	Поток, кг/ч	Компонент	Поток, кг/ч
1. Исходные реагенты	G_1	1. Товарный этилацетат	G_{12}
в том числе:		в том числе:	
этиловый спирт	G_1^a	этилацетат	G_{12}^{ea}
уксусная кислота	G_1^{aa}	вода	G_{12}^w
вода	G_1^w	2. Кубовая жидкость	
серная кислота	G_1^{sa}	эфиризатора	G_3
2. Острый пар	G_2	в том числе:	
3. Вода на разбавление	G_7^w	вода	G_3^w
		уксусная кислота	G_3^{aa}
		серная кислота	G_3^{sa}
		3. Потери	$G_{13} + G_{15} + G_{14}$
		в том числе:	
		диэтиловый эфир	G_{13}^{ee}
		этиловый спирт	$G_{13}^a + G_{14}^a + G_{15}^a$
		этилацетат	$G_{13}^{ea} + G_{14}^{ea} + G_{15}^{ea}$
		вода	$G_{13}^w + G_{14}^w + G_{15}^w$
Итого	$G_1 + G_5 + G_2$	Итого	$G_{12} + G_3 + G_{13} + G_{14} + G_{15}$

ПРИЛОЖЕНИЕ. Оформление титульного листа

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

Институт	технологии
Направление подготовки (специальность)	18.03.01 Химическая технология (профиль Химическая технология органических веществ)
Кафедра	органической химии
Учебная дисциплина	Теория химических процессов органического синтеза

КУРСОВАЯ РАБОТА

на тему «Расчет материального баланса производства этилацетата производительностью 900 кг/ч»

Исполнитель — студент учебной группы 135
 ХXXXXXXXXX ХXXXXXXXXX ХXXXXXXXXXXXX

Руководитель — канд. хим. наук
Ххххх Хххххх Хххххххххххххх

Санкт-Петербург
2021

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Попова, Л. М. Технология органических веществ [Текст]: метод. указания к выполнению и оформлению курсовых проектов и работ / Л. М. Попова, А. В. Курзин, А. Н. Евдокимов. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2017. — 25 с. Режим доступа: <http://nizrp.narod.ru/metod/kaforgchem/9.pdf>.
2. Евдокимов А. Н. Основы химико-технологических расчетов процессов производства органических веществ [Текст]: учеб. пособие / А. Н. Евдокимов, А. В. Курзин. — СПб.: СПбГТУРП, 2014. — 104 с.
3. Равдель, А. А. Краткий справочник физико-химических величин [Текст] / А. А. Равдель, А. М. Пономарева. — Изд. 10-е, испр. и доп. — СПб.: «Иван Федоров», 2003. — 240 с. — ISBN 5-8194-0071-2.
4. Ульянов, В. М. Физико-химические характеристики веществ. Справочник проектировщика химического оборудования [Текст]: учеб. справочное пособие / В. М. Ульянов. — Нижний Новгород: НГТУ им. Р. Е. Алексеева, 2009. — 309 с.
5. Краткий физико-технический справочник [Текст]: [В 3 т.] / Под общ. ред. К. П. Яковлева. — Т. 1. — М.: Физматгиз, 1960. — 448 с.
6. Бибик, Е. Е. Новый справочник химика и технолога. Общие сведения. Строение вещества. Физические свойства важнейших веществ. Ароматические соединения. Химия фотографических процессов. Номенклатура органических соединений. Техника лабораторных работ. Основы технологии. Интеллектуальная собственность [Текст] / Е. Е. Бибик, Л. М. Быкова, В. Г. Вавилов, С. Г. Изотова, А. М. Марков, А. В. Москвин, О. А. Пинчук, А. В. Редько, Б. П. Саушкин, М. Ю. Скрипкин, А. А. Четвериков; под. ред. А. В. Москвина. — СПб.: НПО «Профессионал», 2006. — 1464 с. — ISBN 978-5-91259-013-9.

7. Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics [Text] / D. R. Lide. — 85th ed. — Boca Raton; London; New York; Washington: CRC Press, 2004. — 2712 p. — ISBN 0849304857, 9780849304859.
8. Гордон, А. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография [Текст] / А. Гордон, Р. Форд; пер. с англ. — М.: Мир, 1976. — 542 с.
9. Корольченко, А. Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник [Текст] / А. Я. Корольченко, Д. А. Корольченко; в 2-х ч. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: «Пожнаука», 2004. — Ч. 2. — 774 с. — ISBN 5-901283-02-3.
10. Лазарев, Н. В. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей [Текст] / Н. В. Лазарев, Э. Н. Левина. [В 3 т.] — Т. 1. Органические вещества. — Изд. 7-е, пер. и доп. — Л.: Химия, 1976. — 592 с.
11. Лазарев, Н. В. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей [Текст] / Н. В. Лазарев, Э. Н. Левина. [В 3 т.] — Т. 2. Органические вещества. — Изд. 7-е, пер. и доп. — Л.: Химия, 1976. — 624 с.
12. Меньщиков, В. А. Разработка процесса получения этилацетата дегидрированием этанола [Текст] / В. А. Меньщиков, И. П. Семенов // Катализ в промышленности. — 2012. — №5. — С. 32-36.
13. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза [Текст] / Н. Н. Лебедев. — М.: Химия, 1988. — 592 с.
14. Лебедев, Н. Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза [Текст] / Н. Н. Лебедев, М. Н. Манаков, В. Ф. Швец; под ред. Н. Н. Лебедева. — 2-е изд. перераб. — М.: Химия, 1984. — 376 с.
15. Тюрин, Ю. Н. Материальный баланс химико-технологических систем [Текст]: учеб. пособие / Ю. Н. Тюрин. — Кемерово: КузГТУ, 2001. — 116 с.