

ПРИМЕР ВЫПОЛНЕНИЯ РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКОГО ЗАДАНИЯ

Термодинамическим расчетом определить возможность протекания процесса пиролиза этана и пропана при малых временах контакта при температурах $t = 750^\circ\text{C}$ и $t = 780^\circ\text{C}$, а также провести сравнительную оценку полученных показателей. Давление в системе принять равным $p = 1$ атм.

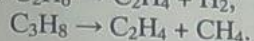
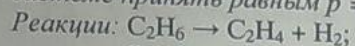


Таблица 3

Справочные данные для реакции пиролиза этана

	Этан C_2H_6	Этилен C_2H_4	Водород H_2
Энтальпия $\Delta_f H_{298}^0$, Дж/моль	-84670	52300	0
Энтропия ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	229,49	219,45	130,52
a	5,75	11,32	27,28
b ⁺³	175,11	122,01	3,26
c ⁺⁶	-57,85	-37,9	0
c ⁻⁵	0	0	0,5

Необходимые для расчета справочные данные представлены в таблицах 3, 6.

Решение.

1. Расчет пиролиза этана

1. По закону Гесса определены значения изменения стандартной энтальпии и стандартной энтропии при нормальных условиях (давление $p = 1$ атм, температура $T = 298$ К):

$$\Delta_r H_{298}^0 = [\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2)] - \Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_6) = [52300 - 84670] - 0 =$$

$$= 136970 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = [\Delta S_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta S_{298}^0(\text{H}_2)] - \Delta S_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_6) = [219,45 + 130,52] - 229,49 =$$

$$= 120,48 \text{ Дж/моль·К}$$

2. По закону Гесса вычислены коэффициенты a , b , c , c' уравнения теплоемкости $C_p^0 = f(T)$.

$$\Delta a = [a(\text{C}_2\text{H}_4) + a(\text{H}_2)] - a(\text{C}_2\text{H}_6) = [11,32 + 27,29] - 5,75 = 32,85$$

$$\Delta b = [b(\text{C}_2\text{H}_4) + b(\text{H}_2)] - b(\text{C}_2\text{H}_6) = [122,01 + 3,26] - 175,11 =$$

$$= -49,84$$

$$\Delta c = [c(\text{C}_2\text{H}_4) + c(\text{H}_2)] - c(\text{C}_2\text{H}_6) = [-37,9 + 0] - [-57,85] = 19,95$$

$$\Delta c' = [c'(\text{C}_2\text{H}_4) + c'(\text{H}_2)] - c'(\text{C}_2\text{H}_6) = [0 + 0,5] - 0 = 0,5$$

3. С помощью средств Microsoft Excel вычислены коэффициенты M_0 , M_1 , M_2 , M_2 для температур 750°C и 780°C для определения стандартного изменения энергии Гиббса по методу Шварцмана-Темкина (таблица 4):

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,15} + \frac{298}{T} - 1,$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,15^{n+1}}{(n+1)T} + \frac{298,15^n}{n}, \quad \text{при } n \neq 0.$$

Значения коэффициентов M_0, M_1, M_2, M_{-2} для температур 750°C и 780°C

Таблица 4

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	M_0	M_1	M_2	M_{-2}
750	1023,15	0,5244	256,8661	138660,6	$2,82 \cdot 10^{-6}$
780	1053,15	0,5450	270,6286	148796,1	$2,89 \cdot 10^{-6}$

4. С помощью средств Microsoft Excel определено стандартное изменение энергии Гиббса по методу Шварцмана-Темкина и константа равновесия для температур 750°C и 780°C (таблица 5):

$$\Delta_r G = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2});$$

$$\ln(K_p) = -\frac{\Delta_r G}{RT}; \quad K_p = e^{\frac{\Delta_r G}{RT}}.$$

Значения изменения энергии Гиббса и константы равновесия для температур 750°C и 780°C

Таблица 5

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta_r G,$ Дж/моль	$\ln(K_p)$	K_p
750	1023,15	6197,695	-0,7286	0,4826
780	1053,15	2156,589	-0,2463	0,7817

5. Выведено уравнение зависимости константы равновесия реакции от количества вещества (выхода) целевого продукта этилена $K_p = f(x)$.

Константу равновесия K_p можно выразить через парциальные давления компонентов:

$$K_p = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot p(\text{H}_2)}{p(\text{C}_2\text{H}_6)}$$

Чтобы определить молярные доли компонентов, составлен материальный баланс процесса:

	C_2H_6	\rightarrow	C_2H_4	$+$	H_2
Было	1		0		0
Стало	$1-x$		x		x
Молярная доля	$\frac{1-x}{1+x}P$		$\frac{x}{1+x}P$		$\frac{x}{1+x}P$

Так как парциальное давление компонента газовой смеси равно произведению давления в системе на молярную долю компонента, парциальные давления компонентов можно записать как:

$$p(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{1-x}{1+x} p_{\Sigma}$$

$$p(\text{C}_2\text{H}_4) = p(\text{H}_2) = \frac{x}{1+x} p_{\Sigma}$$

Следовательно, константа равновесия равна:

$$K_p = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot p(\text{H}_2)}{p(\text{C}_2\text{H}_6)} = \frac{x^2}{1-x^2} p_{\Sigma}$$

6. Определена степень превращения этана в этилен путем решения уравнения при условии, что давление в системе $p = 1$ атм.

$$K_p = \frac{x^2}{1-x^2}$$

$$x^2 = K_p - K_p x^2$$

$$x^2(1 + K_p) = K_p$$

$$x = \sqrt{\frac{K_p}{1 + K_p}}$$

При $t = 750^\circ\text{C}$ степень превращения $x = 0,5705$;

При $t = 780^\circ\text{C}$ степень превращения $x = 0,6624$.

II. Расчет пиролиза пропана.

Справочные данные для реакции пиролиза пропана

Таблица 6

	Пропан C ₃ H ₈	Этилен C ₂ H ₄	Метан CH ₄
Энтальпия $\Delta_f H_{298}^0$, Дж/моль	-103850	52300	-74850
Энтропия ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	269,91	219,45	186,27
a	1,72	11,32	14,32
b ⁺³	270,75	122,01	74,66
c ⁺⁶	-94,48	-37,9	-17,43

1. По закону Гесса определены значения изменения стандартной энтальпии и стандартной энтропии при нормальных условиях (давление $p = 1$ атм, температура $T = 298$ К):

$$\Delta_r H_{298}^0 = [\Delta_f H_{298}^0(C_2H_4) + \Delta_f H_{298}^0(CH_4)] - \Delta_f H_{298}^0(C_3H_8) = [52300 - 74850] - [-103850] = -81300 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = [\Delta S_{298}^0(C_2H_4) + \Delta S_{298}^0(CH_4)] - \Delta S_{298}^0(C_3H_8) = [219,45 + 186,27] - 269,91 = -135,81 \text{ Дж/моль·К}.$$

2. По закону Гесса вычислены коэффициенты a , b , c уравнения теплоемкости $C_p^0 = f(T)$.

$$\Delta a = [a(C_2H_4) + a(CH_4)] - a(C_3H_8) = [11,32 + 14,32] - 1,72 = 23,92$$

$$\Delta b = [b(C_2H_4) + b(CH_4)] - b(C_3H_8) = [122,01 + 74,66] - 270,75 = -74,08$$

$$\Delta c = [c(C_2H_4) + c(CH_4)] - c(C_3H_8) = [-37,9 - 17,43] - [-94,48] = 39,15$$

3. С помощью средств Microsoft Excel вычислены коэффициенты M_0 , M_1 , M_2 для температуры 850°C для определения стандартного изменения энергии Гиббса по методу Шварцмана-Темкина (табл. 7):

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,15} + \frac{298}{T} - 1,$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,15^{n+1}}{(n+1)T} + \frac{298,15^n}{n}, \quad \text{при } n \neq 0.$$

Значения коэффициентов M_0 , M_1 , M_2 для температур 750°C и 780°C

Таблица 7

t_i , °C	T , К	M_0	M_1	M_2
750	1023	0,5243	256,7974	138610,7
780	1053	0,5449	270,5596	148744,7

4. С помощью средств Microsoft Excel определено стандартное изменение энергии Гиббса по методу Шварцмана-Темкина и константа равновесия для температуры 850°C (табл. 8).

$$\Delta_r G = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c'M_{-2})$$

$$\ln(K_p) = -\frac{\Delta_r G}{RT}; \quad K_p = e^{-\frac{\Delta_r G}{RT}}$$

Значения изменения энергии Гиббса и константы равновесия для температур 750°C и 780°C

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta_r G,$ Дж/моль	$\ln K_p$	K_p
750	1023	-56554,8	6,6494	772,3329
780	1053	-60460,5	6,9061	998,3574

5. Выведено уравнение зависимости константы равновесия реакции от степени превращения пропана в этилен $K_p = f(\alpha)$.

Константу равновесия K_p можно выразить через парциальные давления компонентов:

$$K_p = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot p(\text{CH}_4)}{p(\text{C}_3\text{H}_8)}$$

Чтобы определить мольные доли компонентов, составлен материальный баланс процесса:

	C_3H_8	\rightarrow	C_2H_4	$+$	CH_4
Было	x		0		0
Стало	$x - \alpha x$		αx		αx
Мольная доля	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$		$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$		$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$

Суммарное количество вещества n равно:

$$\Sigma n_i = x - \alpha x + \alpha x + \alpha x = x + \alpha x = x(1 + \alpha)$$

Так как парциальное давление компонента газовой смеси равно произведению давления в системе на мольную долю компонента, парциальные давления компонентов можно записать как:

$$p(\text{C}_3\text{H}_8) = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} p_x$$

$$p(\text{C}_2\text{H}_4) = p(\text{CH}_4) = \frac{\alpha}{1 + \alpha} p_x$$

Следовательно, константа равновесия равна:

$$K_p = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot p(\text{CH}_4)}{p(\text{C}_3\text{H}_8)} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} p_x$$

6. Определена степень превращения пропана в этилен путем решения уравнения при условии, что давление в системе $p = 1$ атм.

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

$$x^2 = K_p - K_p \alpha^2$$

$$\alpha^2(1 + K_p) = K_p$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{1 + K_p}}$$

При $t = 750^\circ\text{C}$ степень превращения $x = 0,9994$;

При $t = 780^\circ\text{C}$ степень превращения $x = 0,9995$.

III. Сравнительный анализ данных

На графике (рис. 5) видно, что величина изменения энергии Гиббса в процессе пиролиза пропана значительно ниже, чем в процессе пиролиза этана, где данная величина

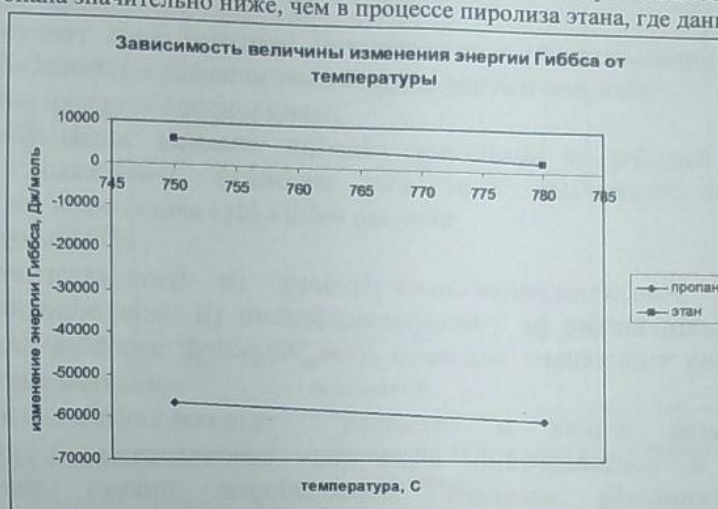


Рис. 5. График зависимости изменения энергии Гиббса от температуры в процессах пиролиза этана и пропана

при рассматриваемых условиях положительна, что говорит о плохом протекании процесса. Такая разница объясняется строением соединений: разрыв связей С-С происходит легче в середине цепи (пропан), чем на ее конце (этан), так как энергия такой связи ниже.

Так как изменение энергии Гиббса в процессе пиролиза пропана значительно ниже, чем в процессе пиролиза этана, очевидно, что для первой реакции величина константы равновесия значительно выше, что видно на следующем графике (рис. 6). Значение константы равновесия пиролиза этана близко к нулю, что доказывает крайне низкую эффективность реакции, тогда как константа равновесия пиролиза пропана выше на несколько порядков.

На графике видно (рис. 7), что степень превращения пропана практически максимальна и близка к единице, а степень превращения этана при заданных условиях в среднем равна 60%, что в очередной раз доказывает более высокую эффективность процесса пиролиза пропана в сравнении с пиролизом этана.

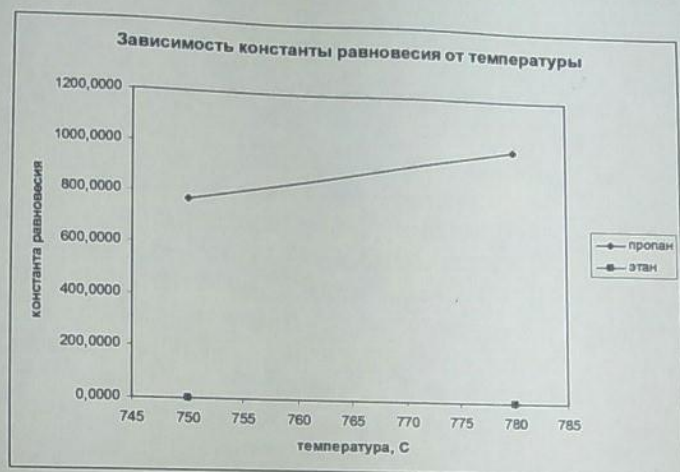


Рис. 6. График зависимости константы равновесия от температуры в процессах пиролиза этана и пропана

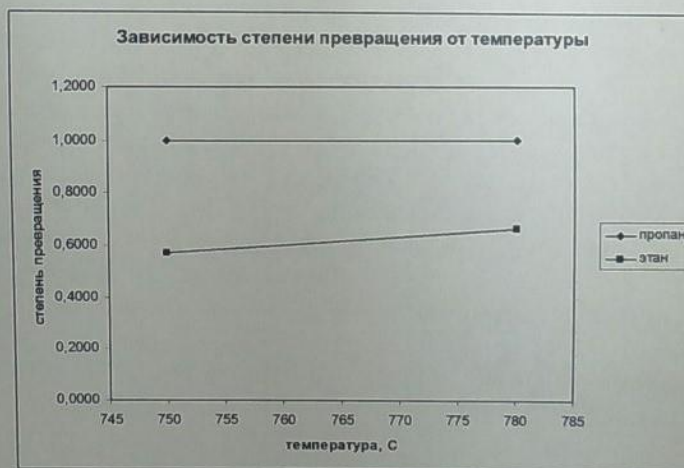


Рис. 7. График зависимости степени превращения от температуры в процессах пиролиза этана и пропана

ВЫВОД. Определены степень превращения пропана в этилен и этана в этилен в процессе пиролиза при температурах 750°С и 780°С, а также сопутствующие величины: величина изменения энергии Гиббса и константа равновесия. Показано, что пиролиз пропана протекает значительно легче, что объясняется строением исходных веществ.

6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{H}_2 + \text{CO}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_4$	
7	$\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH(OH)CH}_3$ $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	
8	$2 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$	
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_4$	
10	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$ $\text{C}_4\text{H}_4\text{S} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{S}$	
11	$\text{CO}(r) + 2\text{H}_2(r) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(r)$ $\text{CH}_3\text{OH}(r) + \text{CO}(r) + 2\text{H}_2(r) \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	

12	$2\text{CH}_3\text{OH}_{(r)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$ $2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	
13	$(\text{CH}_3)_3\text{COH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	

Порядок выполнения расчетно-графического задания

Цель РГЗ: углубить теоретические знания в области основного органического и нефтехимического синтеза и закрепить умение выполнить термодинамические расчеты в химической технологии.

План выполнения расчетно-графического задания (РГЗ) включает следующие этапы:

1. Расчет и оформление отчета по работе начинается с написания стехиометрического уравнения химической реакции;
2. Из литературных источников находят условия проведения реакции (температура и давление); на основании найденных данных составляется таблица, характеризующая термодинамические свойства исходных веществ и продуктов реакции;
3. Исследуя влияние температуры на величину теплового эффекта реакции (ΔH_T^0), определить является реакция экзо- или эндотермической, а также проанализировать увеличивается или уменьшается температура в системе в результате протекания данной реакции;
6. Рассчитать изменение стандартной энтропии реакции (ΔS_T^0), объяснить изменение энтропии в ходе реакции;
7. Рассчитать изменение энергии Гиббса реакции (ΔG_T^0) и величину константы равновесия реакции K_T^0 ;
8. Сопоставить знаки величин $\Delta H_{x.p.}^0$ и $\Delta S_{T,x.p.}^0$; сделать вывод об обратимости реакции;
9. Составить уравнение, связывающее равновесный выход продукта реакции с величинами константы равновесия реакции и давления. Результаты термодинамического расчета химического равновесия реакции оформляют, приводя подробный расчет каждой термодинамической величины.
10. Конечные результаты сводят в таблицы и изображают графически в виде зависимостей: $\Delta H_T^0 = f_1(T, P)$; $\Delta G_T^0 = f_2(T, P)$; $x = f_3(T, P)$.