



化工生产的适宜条件

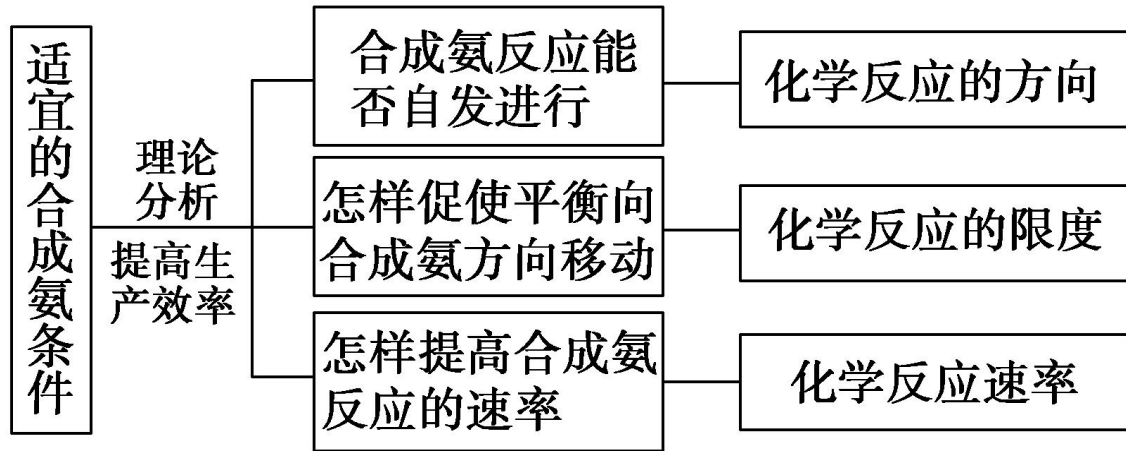
— 化学反应速率和化学平衡理论在工业生产中的应用

江苏省新海高级中学 叶虹



联想·质疑

自1784年发现氨气，到1913年才实现了合成氨的工业化生产。
为什么会经历如此漫长的发展过程？





交流·研讨

氨的合成反应是一个可逆反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

已知298K时: $\Delta H = -92.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S = -198.2 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

1. 根据反应的焓变和熵变分析298K下氨的合成反应能否正向自发进行?

$$\begin{aligned} & \Delta H - T\Delta S \\ &= -92.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{K} \times (-198.2 \times 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \\ &\approx -33.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \\ &\therefore \text{该反应能正向自发进行。} \end{aligned}$$





交流·研讨

3. 综合考虑氨反应速率与平衡移动条件来提高合成氨的产率，应如何选择反应条件？

	温度	压强	浓度	催化剂
平衡角度	降温	加压	增大 N_2 、 H_2 浓度 将氨液化	
速率角度	升温	加压	增大 N_2 、 H_2 浓度	铁触媒
适宜条件	400~500°C	10~30MPa	将氨液化	铁触媒

N_2 、 H_2 体积比1:2.8

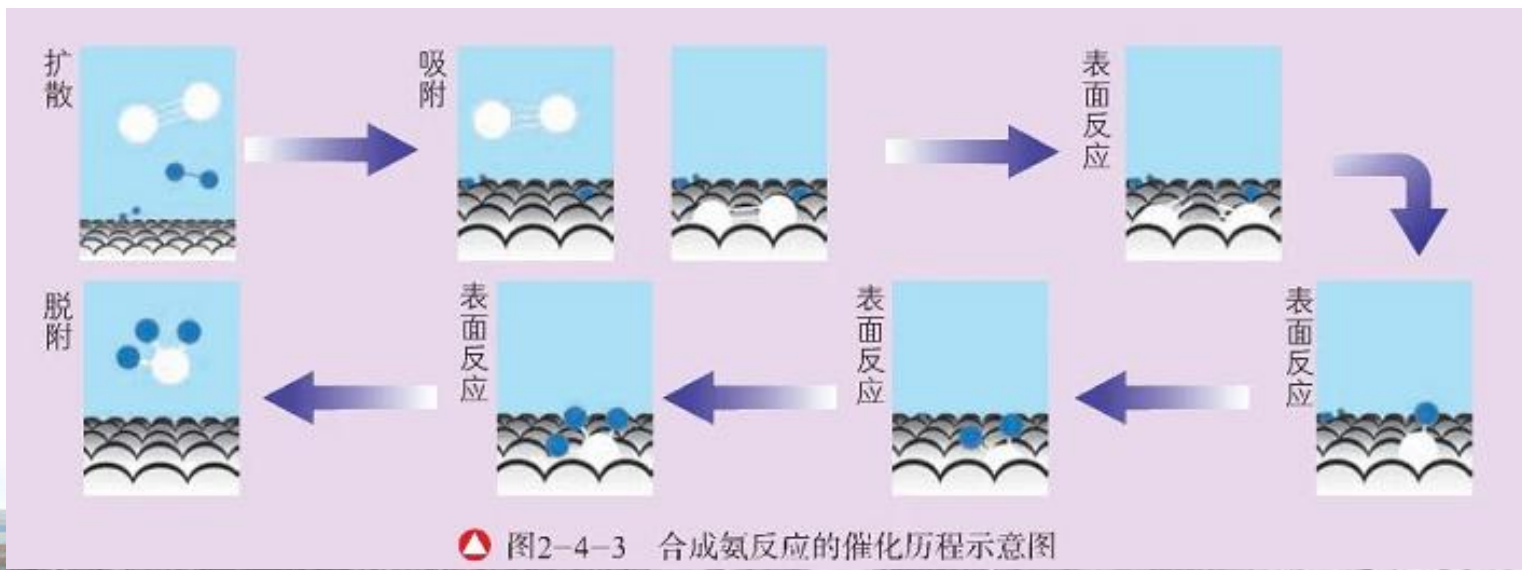




合成氨的催化历程

反应物扩散至催化剂表面 \rightleftharpoons 吸附在催化剂表面 \rightleftharpoons 发生表面反应 \rightleftharpoons 产物从催化剂表面脱附 \rightleftharpoons 产物扩散离开反应区

氮气在催化剂上的吸附为总反应中最难发生的步骤。





化工生产适宜条件选择的一般原则

条件	原则
从化学反应速率分析	既不能过快，又不能太慢
从化学反应限度分析	既要注意外界条件对速率和平衡影响的一致性，又要注意二者影响的矛盾性
从原料的利用率分析	增加易得廉价原料，提高难得高价原料的利用率，从而降低生产成本
从实际生产能力分析	如设备承受高温、高压能力等
从催化剂的使用活性分析	注意温度对催化剂活性的限制





化学科考查载体

日常生活情境

生产环保情境

学术探索情境

实验探究情境

化学史料情境





迁移·应用

[例1]在有氧条件下，新型催化剂M能催化 NH_3 与 NO_x 反应生成 N_2 。将一定比例的 O_2 、 NH_3 和 NO_x 的混合气体，匀速通入装有催化剂M的反应器中反应（如图1）。反应相同时间 NO_x 的去除率随反应温度的变化曲线如图2所示，在 $50\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内随着温度的升高， NO_x 的去除率先迅速上升后上升缓慢的主要原因是什么。当反应温度高于 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 时， NO_x 的去除率迅速下降的原因可能是_____。

选择视角：浓度，温度，催化剂

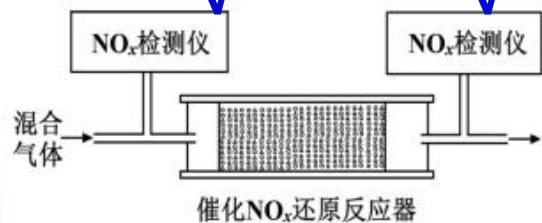


图1

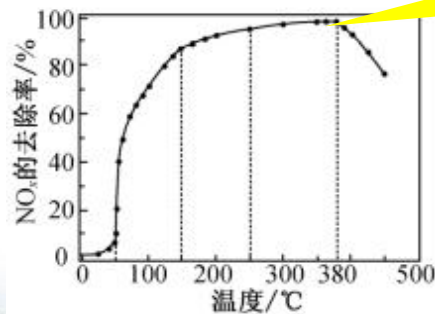
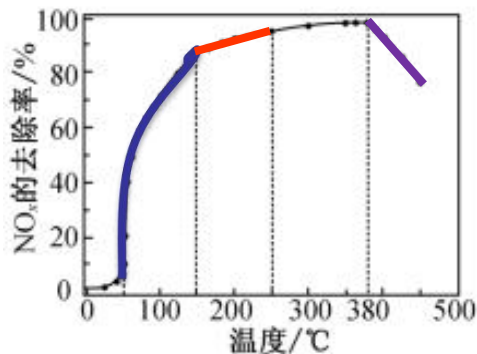


图2



分析过程



50°C~150°C
温度升高
催化剂活性增大

150°C~250°C
催化剂活性变化不大，
温度升高占主导

高于380°C
催化剂活性下降
占主导

氨气发生催化氧化
生成NO





迁移·应用

[例1]在有氧条件下，新型催化剂M能催化 NH_3 与 NO_x 反应生成 N_2 。将一定比例的 O_2 、 NH_3 和 NO_x 的混合气体，匀速通入装有催化剂M的反应器中反应（如图1）。反应相同时间 NO_x 的去除率随反应温度的变化曲线如图2所示，在 $50\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内随着温度的升高， NO_x 的去除率先迅速上升后上升缓慢的主要原因是迅速上升段是催化剂活性随温度升高增大与温度升高共同使 NO_x 去除反应速率迅速增大；上升缓慢段主要是温度升高引起的 NO_x 去除反应速率增大。

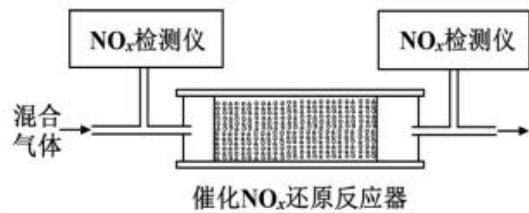


图1

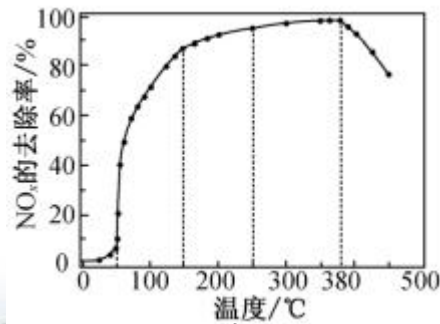


图2



迁移·应用

[例1]在有氧条件下，新型催化剂M能催化 NH_3 与 NO_x 反应生成 N_2 。将一定比例的 O_2 、 NH_3 和 NO_x 的混合气体，匀速通入装有催化剂M的反应器中反应（如图1）。反应相同时间 NO_x 的去除率随反应温度的变化曲线如图2所示，在 $50\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内随着温度的升高， NO_x 的去除率先迅速上升后上升缓慢的主要原因是_____。当反应温度高于 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 时， NO_x 的去除率迅速下降的原因可能是催化剂活性下降； NH_3 与 O_2 反应生成 NO 。

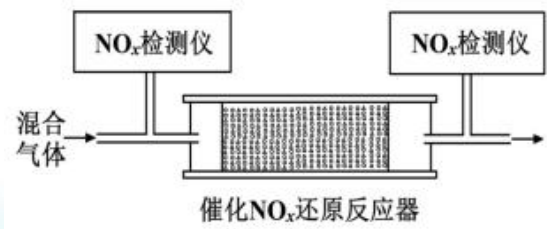


图1

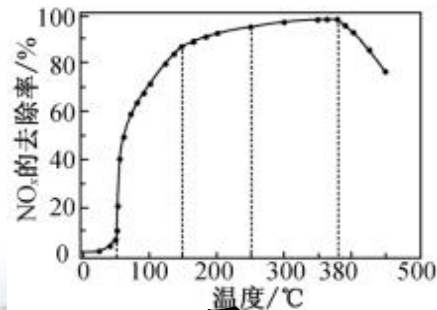
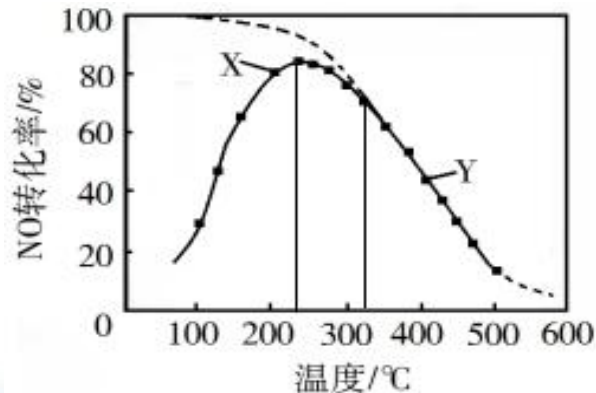


图2



迁移·应用

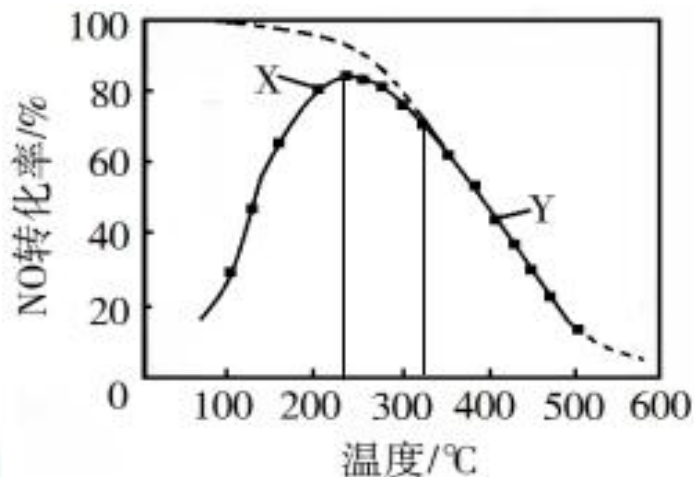
[例2]在恒压、NO和O₂的起始浓度一定的条件下，催化反应相同时间，测得不同温度下NO转化为NO₂的转化率如图中实线所示（图中虚线表示相同条件下NO的平衡转化率随温度的变化）。①图中X点所示条件下，能（填“能”或者“不能”）通过延长反应时间提高NO转化率。





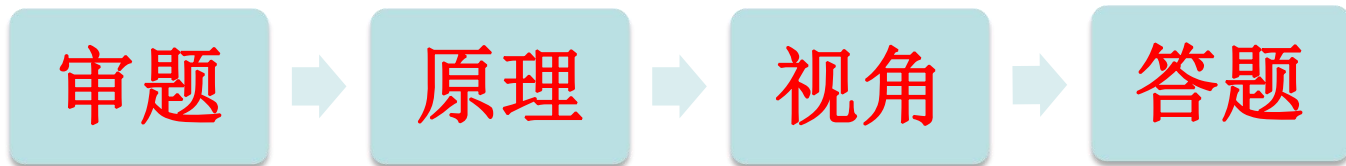
迁移·应用

[例2]②在 $235\sim 325^{\circ}\text{C}$ 范围内随着温度的升高，NO转化率下降的原因是 催化剂活性下降甚至失活；当反应温度高于 325°C 时，NO转化率继续下降的原因是 随温度升高，平衡逆移，导致NO转化率继续下降。





分析·归纳



单一原因：条件→过程性原因→结论

多种原因(协同关系)：条件→过程性原因1、2→结论

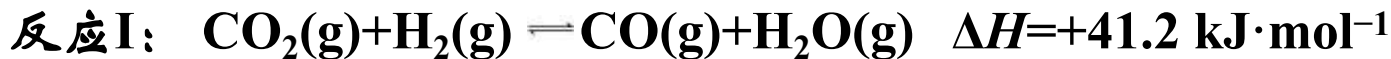
多种原因(竞争关系)：条件→过程性原因1>过程性原因2→结论





迁移·应用

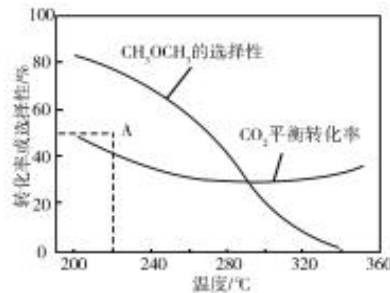
[例3] CO_2 催化加氢合成二甲醚的过程中主要发生下列反应：



在恒压、 CO_2 和 H_2 的起始量一定的条件下， CO_2 平衡转化率和平衡时 CH_3OCH_3 的选择性随温度的变化如图。

① 温度高于 300°C ， CO_2 平衡转化率随温度升高而上升的原因是反应I的 $\Delta H > 0$ ，反应II的 $\Delta H < 0$ ，温度升高使。

CO_2 转化为 CO 的平衡转化率上升，使 CO_2 转化为 CH_3OCH_3 的平衡转化率下降，且上升幅度超过下降幅度



$$\text{CH}_3\text{OCH}_3 \text{ 的选择性} = \frac{2 \times \text{CH}_3\text{OCH}_3 \text{ 的物质的量}}{\text{反应的} \text{CO}_2 \text{ 的物质的量}}$$

选择视角：温度，浓度，压强





迁移·应用

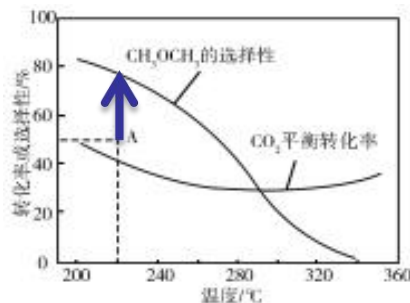
[例3]CO₂催化加氢合成二甲醚的过程中主要发生下列反应：



在恒压、CO₂和H₂的起始量一定的条件下，CO₂平衡转化率和平衡时CH₃OCH₃的选择性随温度的变化如图。

非平衡点

②220°C时，在催化剂作用下CO₂与H₂反应一段时间后，测得CH₃OCH₃的选择性为48%（图中A点）。**不改变反应时间和温度，一定能提高CH₃OCH₃选择性的措施有使用对反应II催化活性更高的催化剂；增大压强。**

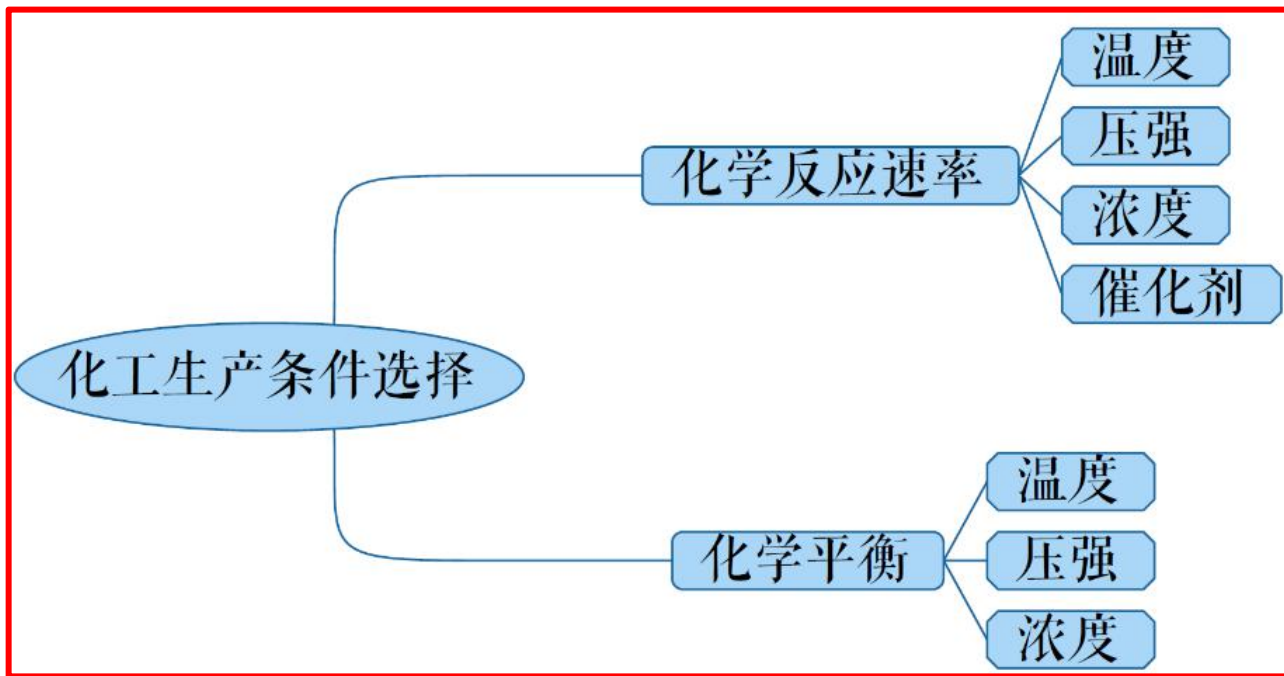


$$\text{CH}_3\text{OCH}_3 \text{ 的选择性} = \frac{2 \times \text{CH}_3\text{OCH}_3 \text{ 的物质的量}}{\text{反应的CO}_2 \text{ 的物质的量}}$$





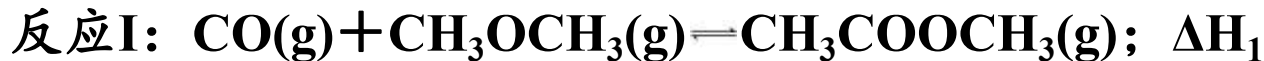
建构模型





巩固·提升

[练习1]二甲醚催化羰化制备乙醇主要涉及以下两个反应：



反应I、II平衡常数的对数 $\lg K_1$ 、 $\lg K_2$ 与温度的关系如图1所示；在固定CO、 CH_3OCH_3 、 H_2 的原料比和体系压强不变的条件下，同时发生反应I、II，平衡时各物质的物质的量分数随温度的变化如图2所示。

① ΔH_1 < (填“>”“<”或“=”)0。

②300~400 K时， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 物质的量分数随温度升高而降低的原因_____。

由图2知，此温度范围内反应I进行较完全；反应II的 $\Delta H_2 < 0$ ，温度升高，平衡逆移，导致 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 物质的量分数降低

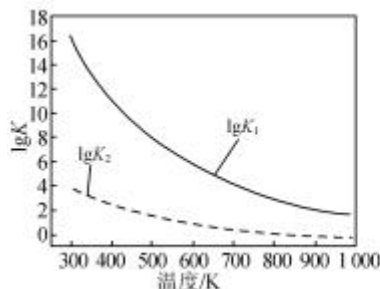


图1

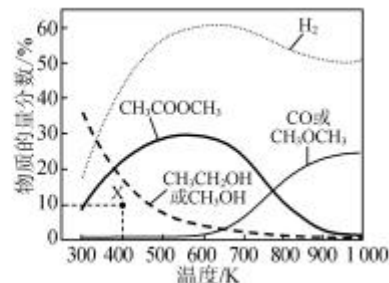
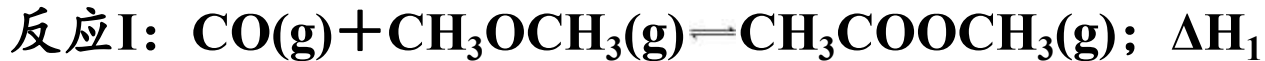


图2



巩固·提升

[练习1]二甲醚催化羧化制备乙醇主要涉及以下两个反应：



③600~700 K时， $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 物质的量分数随温度升高而降低的原因是 温度升高，反应I、反应II平衡均逆移，但反应I的逆移程度更大。

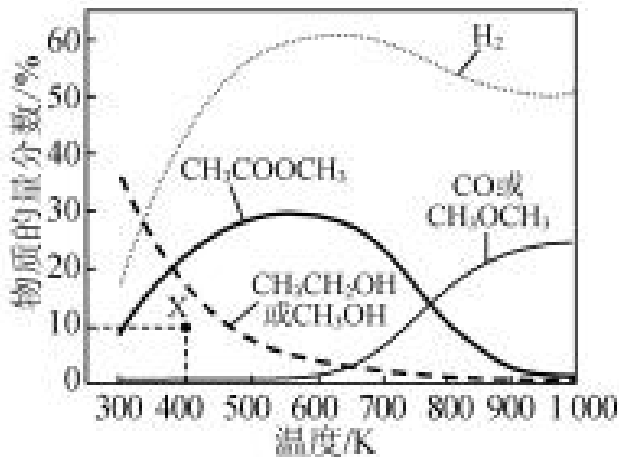


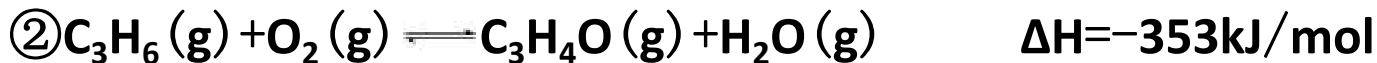
图2



巩固·提升

[练习2]丙烯腈 ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$) 是一种重要的化工原料, 工业上可用“丙烯氨氧化法”生产。

(1) 以丙烯、氨、氧气为原料, 在催化剂存在下生成丙烯腈 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$) 和副产物丙烯醛 ($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$) 的热化学方程式如下:



有利于提高丙烯腈平衡产率的反应条件是 降温、减压;
提高丙烯腈反应选择性的关键因素是 催化剂。

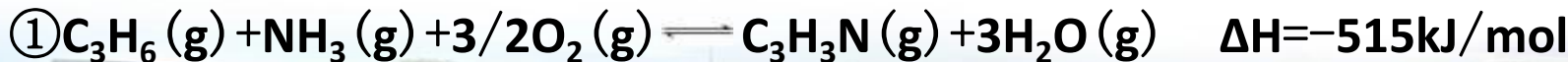
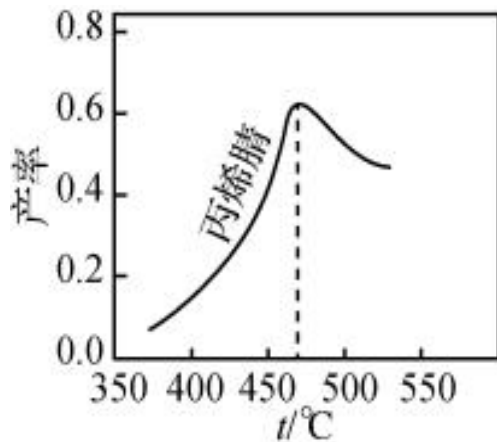




巩固·提升

[练习2] (2) 图1为丙烯腈产率与反应温度的关系曲线，最高产率对应温度为 460°C 。低于 460°C 时，丙烯腈的产率 不是 (填“是”或者“不是”) 对应温度下的平衡产率，判断理由是 该反应为放热反应，平衡产率应随温度升高而降低 高于 460°C 时，丙烯腈产率降低的可能原因是 是 (双选，填标号)。

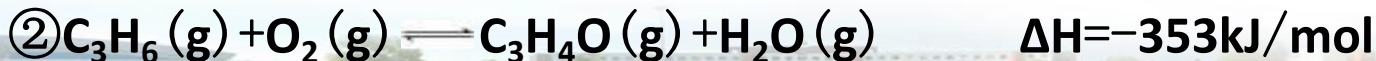
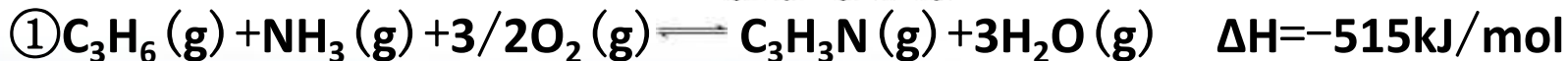
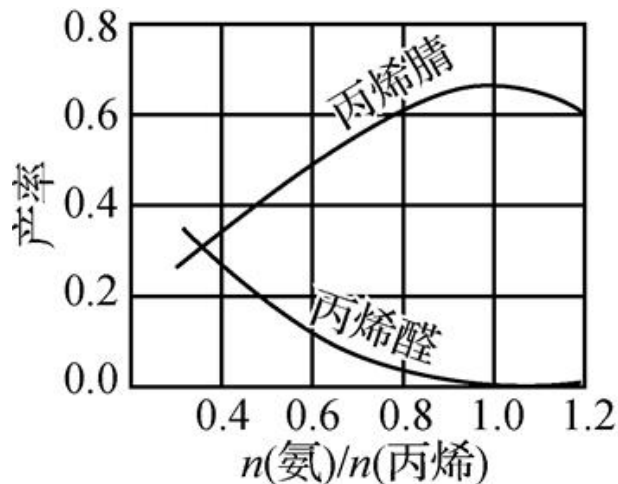
- A. 催化剂活性降低
- B. 平衡常数变大
- C. 副反应增多
- D. 反应活化能增大





巩固·提升

[练习2] (3) 丙烯腈和丙烯醛的产率与 $n(\text{氨})/n(\text{丙烯})$ 的关系如图2所示。由图可知，最佳 $n(\text{氨})/n(\text{丙烯})$ 约为 1.0，理由是 该比例下丙烯腈产率最高，而副产物丙烯醛产率最低。





你知道吗？

哈伯因发明用氮气和氢气合成氨的方法而获得1918年诺贝尔化学奖。博施因开发合成氨采用的高压方法而获得了1931年诺贝尔化学奖。

为了降低合成氨的能耗，人们一直试图对合成条件进行优化。2016年，中国科学院大学物理研究所的研究团队合成了一种新型催化剂，将合成氨的温度、压强分别降到了 350°C 、 1MPa ，这是近年来合成氨反应研究中的重要突破！





神奇的生物固氮

据估计，在自然界里，由于生物固氮酶催化剂（如根瘤菌）的作用，在常温、常压下每年可以从空气中固定一亿吨氮，因此仿生固氮酶催化剂的研制这一前沿课题一直为人们所关注。

