

А.И. ЛЕОНТЬЕВА, К.В. БРЯНКИН

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Часть 1



◆ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ ◆

Министерство образования и науки Российской Федерации
Тамбовский государственный технический университет

А.И. Леонтьева, К.В. Брянкин

ОБЩАЯ
ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ

Часть 1

Утверждено Ученым советом университета
в качестве учебного пособия

Тамбов
◆ Издательство ТГТУ ◆
2004

УДК 66.02 (075)
ББК Л10я73
Л478

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор ТГУ им. Г.Р. Державина
Александр Анатольевич Арзамасцев

Кандидат технических наук, доцент ТГТУ
Геннадий Сергеевич Кормильцин

Л478 Леонтьева А.И., Брянкин К.В.
Общая химическая технология: Учеб. пособие. Ч. 1.
Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004. 108 с.

Учебное пособие составлено в соответствии с программой курса "Общая химическая технология" на основании рекомендаций Государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования рег. №№ 222 тех/дс, 220 тех/дс, 184 тех/дс. Первая часть пособия посвящена рассмотрению основ химической технологии как науки. В работе дана информация об истории развития химической технологии, об общих закономерностях протекания химико-технологического процесса, представлена классификация химических реакций и их основные характеристики.

Учебное пособие предназначено для студентов специальностей 170500, 170600 и 250100 всех форм обучения.

УДК 66.02 (075)
ББК Л10я73

ISBN 5-8265-0317-3

© Тамбовский государственный
технический университет, 2004
© А.И. Леонтьева, К.В. Брянкин, 2004

Учебное издание

ЛЕОНТЬЕВА Альбина Ивановна
БРЯНКИН Константин Вячеславович
ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Учебное пособие

Часть 1

Редактор Т. М. Федченко
Инженер по компьютерному макетированию М. Н. Рыжкова

Подписано к печати 12.10.2004
Формат 60 × 84 / 16. Бумага офсетная. Печать офсетная
Гарнитура Times New Roman. Объем: 6,28 усл. печ. л.; 6,34 уч.-изд. л.
Тираж 100 экз. С. 671

Издательско-полиграфический центр
Тамбовского государственного технического университета
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ВВЕДЕНИЕ

Наука изучающая способы и процессы переработки сырья в предметы потребления и средства производства носит название технологии. Под понятием "способы и процессы переработки" понимают ряд последовательных операций, проводимых с сырьем в различных машинах и аппаратах с целью получения из него заданного продукта, непосредственно используемого человеком или же в свою очередь служащего сырьем для получения других продуктов или средств производства.

Технология условно делится на механическую и химическую.

Методы и средства обработки металлов составляют предмет технологии металлов, методы и средства изготовления машин и аппаратов предмет технологии машиностроения. Процессы механической технологии основаны преимущественно на механическом воздействии, изменяющем внешний вид или физические свойства обрабатываемых веществ, но не влияющем на их химический состав. Процессы химической технологии включают химическую переработку сырья, основанную на сложных по своей природе химических и физико-химических явлениях.

Указанное деление в значительной степени условно, так как при механической переработке материала часто меняются и его химические свойства. Так, например, некоторые металлы долгое время могут находиться на воздухе без заметного изменения. Однако, если их подвергнуть физическому воздействию и тонко измельчить, полученные металлические порошки самопроизвольно загораются на воздухе. Это объясняется тем, что с измельчением вещества увеличивается его поверхностная энергия, а следовательно, повышается химическая активность вещества.

Великий русский ученый Д.И. Менделеев так определял различия между химической и механической технологией: "... начинаясь с подражания, всякое механически-фабричное дело может совершенствоваться в своих даже самых основных принципах, если есть только внимательность и желание, но при этом одном, без предварительного знания, прогресс химических заводов немислим, не существует и существовать, наверно, никогда не будет ... Все это зависит от того, что химические превращения закрыты, молекулярны, невидимы в своем механизме и требуют для сознательного обладания ими такого знакомства с ними, какое возможно для видимых механических изменений, иначе деятель будет просто слеп для той механики, которая нужна на химическом заводе".

Современная химическая технология, используя достижения естественных и технических наук, изучает и разрабатывает совокупность физических и химических процессов, машин и аппаратов, оптимальные пути осуществления этих процессов и управления ими при промышленном производстве различных веществ, продуктов, материалов и изделий.

Таким образом, *химическая технология* – наука о наиболее экономичных и экологически обоснованных методах химической переработки сырых природных материалов в предметы потребления и средства производства.

Содержание химической технологии

Химическая технология базируется прежде всего на химических науках, таких, как физическая химия, химическая термодинамика и химическая кинетика, но в то же время не просто повторяет, а развивает закономерности этих наук в приложении к крупномасштабным промышленным процессам. Выдающийся физикохимик, много сделавший для развития химической технологии, академик Д.П. Коновалов считал одной из главных задач химической технологии, отличающих ее предмет от чистой химии, "установление наивыгоднейшего хода операции и проектирование ему соответствующих заводских приборов и вспомогательных механических устройств". Поэтому химическая технология немислима без тесной связи с экономикой, физикой, математикой, кибернетикой, прикладной механикой, другими техническими науками.

Химическая технология на заре своего существования была наукой по преимуществу описательной. Первые учебники и руководства по технологии в основном служили энциклопедиями известных в то время технологических процессов. Развитие науки и промышленности привело к значительному росту числа химических производств. Например, сейчас только на основе нефти производят около 80 тысяч разных химических продуктов. Рост химического производства, с одной стороны, и развитие химиче-

ских и технических наук, с другой, позволили разработать теоретические основы химико-технологических процессов.

По мере развития химической промышленности содержание химической технологии обогащалось новыми сведениями, новыми закономерностями, новыми обобщениями. В химической технологии произошло выделение самостоятельных научных дисциплин, таких, как процессы и аппараты химической технологии, общая химическая технология, автоматизация и моделирование химико-технологических процессов и др.

Значительный прогресс в химической технологии в последние годы связан с применением современных вычислительных средств для решения теоретических и прикладных задач. Использование вычислительной техники не только позволило ставить и решать сложные задачи, но и обогатило химическую технологию новыми подходами к их решению, связанными с математическим моделированием и системными исследованиями. Появилось и успешно развивается новое направление в химической технологии – кибернетика химико-технологических процессов.

Развитие химической технологии как науки неотделимо от ее практических приложений. За последние десятилетия химическая промышленность уверенно вошла в число ведущих отраслей материального производства. Новые открытия и технологические разработки быстро становятся достоянием практики, тесно связывают науку с производством, и эта двусторонняя связь позволяет более рационально использовать сырье и топливно-энергетические ресурсы, создавать новые безотходные производства, в которых химико-технологические процессы протекают с высокими скоростями в оптимальных условиях получения продуктов высокого качества.

Число веществ, используемых человеком в своей практической деятельности, очень велико и непрерывно возрастает, поскольку ежедневно открываются и синтезируются все новые вещества. В настоящее время насчитывается более 3 млн. веществ; около 300 тыс. неорганических и более 2,5 млн. органических, каждое из которых отличается от другого своими свойствами. Многие из этих веществ получают в результате химической переработки, поэтому число технологических процессов весьма велико.

Химические производства условно можно разделить на две группы: органических и неорганических веществ.

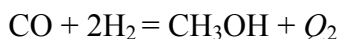
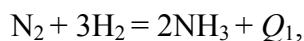
Промышленность *неорганических* веществ включает:

- 1) производства основных химических веществ (кислоты, щелочи, соли, удобрений и др.);
- 2) производство тонких неорганических продуктов (реактивы, редкие элементы, полупроводники, фармацевтические препараты и др.);
- 3) электрохимические производства (хлор, щелочи, кислород, водород и др.);
- 4) металлургия (черная, цветная, металлургия благородных металлов и др.);
- 5) производство силикатов (стекло, цемент, керамика и др.);
- 6) производство минеральных красок и пигментов.

Промышленность *органических* веществ включает:

- 1) основной (тяжелый) органический синтез (спирты, кислоты, эфиры, переработка CH_4 , CO , H_2 , C_2H_4 и др.);
- 2) производство полупродуктов и красителей;
- 3) тонкий органический синтез (фармацевтические препараты, кино-фотореактивы и др.);
- 4) производство высокомолекулярных веществ (пластические массы, искусственные и синтетические волокна, каучук и др.);
- 5) переработка горючих материалов (нефти, угля, сланцев и др.);
- 6) производство пищевых продуктов (сахар, жиры и др.).

С технологической точки зрения такое деление условно, так как процессы получения некоторых неорганических и органических веществ имеют много общего. Так, реакция получения аммиака – неорганического продукта и реакция получения метилового спирта (метанола) – органического продукта, очень сходны. Обе реакции



проходят с выделением тепла и уменьшением объема. Сходны и условия синтеза: аммиак получают при температуре около 500 °С и давлении 30 МПа; синтез метилового спирта проводят при температуре около 250 °С и давлении 25 МПа.

Из приведенных данных видно, что химическая технология устанавливает закономерности и изучает процессы не только основной химической промышленности, но и многих других важнейших отраслей техники, так как в основе практически любого производства лежат процессы, связанные с химическим взаимодействием. Действительно, теперь уже трудно указать отрасль промышленности, в которой не нашли бы применения методы и средства химической технологии. Без использования этих методов не были бы возможны успехи в современной атомно-ядерной технике, радиотехнике, электронике, космонавтике, и многих других областях техники.

Трудности, возникающие в этом направлении, обусловлены, с одной стороны, обилием химико-технологических процессов, а с другой – недостаточной их изученностью. Вследствие этого для большинства химических процессов не установлена зависимость между отдельными параметрами, и, следовательно, не могут быть составлены математические описания. Последнее исключает возможность математического моделирования, являющегося эффективным средством установления оптимальных условий интенсификации процесса. Чтобы установить связь между параметрами технологического процесса, необходимо провести всесторонние теоретические и экспериментальные исследования, опытные работы, а также анализ действующих предприятий с целью глубокого изучения каждого химико-технологического процесса.

Основной задачей современной химической технологии становится не описание химических процессов и аппаратов, а установление точных данных, выраженных в математической форме, о зависимости как отдельных стадий, так и всего процесса в целом от различных факторов, т.е. математическое описание химико-технологического процесса.

В настоящее время химическая технология бурно развивается и совершенствуется, используя новейшие достижения в самых разнообразных областях науки и техники. Особый интерес представляют плазменно-химические процессы, при которых под действием высокой температуры исходные вещества превращаются в ионизированные газы и реагируют с образованием различных продуктов. Перспективы развития химической технологии на основе плазмохимических процессов весьма значительны, так как в высокоионизированной плазме могут протекать процессы невозможные в других условиях.

Широкие возможности открываются перед химической технологией в результате применения ультразвука, при котором происходит механическое воздействие упругих колебаний на обрабатываемую среду. Этот метод используется для диспергирования твердых и жидких веществ, коагуляции аэрозолей и эмульсий, обезвоживания, уменьшения кристаллообразования на стенках сосудов, снятия пересыщения, интенсификации некоторых гетерогенных процессов и т.д.

Большое применение в химической промышленности находят фотохимические, фотокаталитические и радиационно-химические процессы. Последним принадлежит особенно большое будущее, так как эти процессы протекают при воздействии ионизирующих излучений высоких энергий. При этом создается мощное воздействие на вещество, разрушаются связи между атомами и образуются свободные радикалы либо валентно ненасыщенные атомы.

При массовом производстве химических продуктов исключительно важное значение приобретает повышение эффективности использования сырья и энергии, интенсификация процессов и разработка новых технологических схем, а также снижение содержания вредных примесей в сточных водах и отходящих газах путем совершенствования технологических процессов. Большое практическое значение имеет разработка энерготехнологических процессов, при которых тепло химических реакций используется для получения энергии, потребляемой в самом процессе, либо выдаваемой на сторону в виде электроэнергии или энергетического пара.

Значение химической промышленности

Химическая промышленность является одной из основных ведущих отраслей. Ассортимент выпускаемой ей продукции чрезвычайно велик и разнообразен: в настоящее время отечественная химическая промышленность выпускает более 50 тыс. наименований продукции. Важнейшими химическими про-

дуктами являются удобрения, ядохимикаты, кислоты и щелочи, лаки и краски, синтетические волокна, пластические массы, синтетический каучук, многочисленные производные углеводов и т.д. Огромное значение имеет химическая переработка каменного угля, нефти, природного газа, дерева и другого углеродосодержащего сырья. Велико значение химической промышленности в области производства атомной энергии, оборонной промышленности, освоения космоса и др.

Одной из главных задач отраслей химического комплекса является развитие химического материаловедения. Создание и производство новых химических материалов, развитие технологии их переработки радикальным образом влияют на повышение надежности и долговечности машин и оборудования, снижение их материалоемкости, энергоемкости и трудоемкости изготовления, а также на экономию черных, цветных и редких металлов.

Материальной основой всех химико-технологических процессов являются машины и аппараты химических производств.

Номенклатура оборудования, используемого в химико-технологических процессах, насчитывает свыше 12 тыс. наименований и типоразмеров. Это аппараты и установки для разделения жидких неоднородных смесей (фильтры, центрифуги, центробежные сепараторы, отстойники и др.), тепло- и массообменные аппараты (теплообменники испарители, колонны, сушилки, экстракторы, кристаллизаторы и т.п.) устройства для измельчения, классификации и дозирования материалов, смесители, оборудование для переработки полимеров, аппараты для разделения воздуха, холодильные установки, газоочистное и пылеулавливающее оборудование, компрессоры, насосы, арматура.

Достаточно отметить, что одна лишь установка для производства этилена и пропилена содержит до 40 различных колонн, 250 теплообменников, 50 емкостных аппаратов, печи пиролиза, компрессорные установки, большое количество насосов, арматуры, различных коммуникаций, контрольно-измерительных приборов и средств автоматики, связанных в единую технологическую линию.

В последние годы предприятиями отрасли химического и нефтяного машиностроения создано большое количество высокопроизводительного оборудования и комплектных технологических линий и установок, осуществляется укрупнение единичных мощностей машин и аппаратов, в их числе – крупнотоннажные линии для химической, микробиологической, целлюлозно-бумажной, нефтехимической отраслей промышленности, топливно-энергетического, металлургического и агропромышленного комплексов.

Основные тенденции развития современной химической промышленности

Основные тенденции развития современной химической промышленности связаны прежде всего с решением глобальных проблем человечества. К ним относятся продовольственные ресурсы Земли, ресурсы минерального сырья для промышленности, энергетические ресурсы, предотвращение загрязнения биосферы.

Все эти проблемы взаимосвязаны и должны решаться комплексно. В их решении существенно возрастает роль биотехнологии. Биотехнические методы борьбы с токсикантами, загрязнением почвы, воды и атмосферы, микробиологические методы извлечения полезных ископаемых, биологические методы производства ферментов и биологически активных веществ превосходят по эффективности возможности традиционных методов.

Основным путем увеличения производства продуктов питания и пополнения пищевых запасов является рациональная и обоснованная химизация сельского хозяйства и животноводства.

Современный уровень химической технологии и особенно биотехнологии позволяют получать в промышленном масштабе из непищевого растительного сырья моносахариды, этанол, глицерин, фурфурол, растительные дрожжи, аминокислоты, белково-витаминные концентраты и другие продукты.

Конечной целью химической технологии является производство пищевых продуктов из минерального сырья, ресурсы которого практически неисчерпаемы. Это уменьшит зависимость человека от резких колебаний в отдельные годы производства продуктов питания биологическим путем.

Одной из ведущих тенденций химической технологии, в том числе химии углеводов и химической переработки углей и сланцев, является создание крупномасштабных производств новых видов химических продуктов и сырья многоцелевого назначения. Такими продуктами являются молекулярный водород, аммиак, гидразин, метанол, которые выполняют роль как химических компонентов, так и вто-

ричных энергоносителей. Особое значение среди этих веществ имеет водород, наиболее чистым и практически неисчерпаемым источником которого является вода. Получение водорода из воды – задача стратегического значения.

Наиболее перспективные технологические процессы использования водорода: синтез аммиака и метанола, синтез жидких и газообразных углеводородов (искусственное жидкое топливо, метан), гидрогазификация твердых топлив, прямое восстановление руд черных и цветных металлов, спекание металлических порошков, авиационное, автомобильное и ракетное топливо, топливо для газовых турбин и магнитогидродинамических генераторов.

При наличии дешевого водорода можно превращать диоксид углерода неисчерпаемых природных запасов карбонатных пород процессами гидрирования в метанол, метан, оксид углерода, жидкие углеводороды, мочевины. В настоящее время намечены некоторые направления широкого использования водорода, связанные с тем, что на никелевых, кобальтовых и рутениевых катализаторах взаимодействие диоксида углерода с водородом дает метан, а на оксидных катализаторах – метанол.

Во всех развитых странах мира ведется работа по изысканию экономичных способов крупномасштабного производства водорода и созданию водородной технологии. Серьезные перспективы имеет радиационно-химический способ получения водорода из воды, особенно в сочетании с высокотемпературным термоллизом. Он ориентирован на комплексное использование излучения и теплоты ядерных реакторов. С задачами водородной энергетики тесно связаны и проблемы эффективного использования солнечной энергии.

Существенно возрастает роль химической энергетики. Ее целями является разработка высокоэффективных способов аккумуляции энергии в энергоемких веществах типа водорода и метана, которые легко транспортируются и способны хранить спасенную энергию сколь угодно долго.

Переход на потребление водорода объединит энергетику и химическую технологию, бытовое газоснабжение и металлургию, энергоснабжение автомобильного и авиационного транспорта и производство синтетических углеводородов в единую технологическую систему. Ресурсы водорода неограниченны и возобновляемы. При использовании водородной технологии полностью снимаются экологические и сырьевые проблемы.

Развитие ядерной энергетики для производства электрической тепловой энергии позволяет высвободить значительные количества органического топлива для последующей его комплексной переработки. Принципиально новое направление крупномасштабной химической технологии основано на использовании атомной энергии в химических целях. Новая технология базируется на энергоемких терморadiационных процессах, осуществляемых за счет комбинированного использования тепловой и радиационной энергии ядерных энергоисточников (атомных реакторов, сильноточных ускорителей). Теплота атомных реакторов используется для проведения эндотермических высокотемпературных процессов, а энергия альфа-излучения – для осуществления радиационно-химических процессов синтеза и модифицирования материалов. Интеграция химической технологии и атомной энергетики окажет существенное влияние на ускорение научно-технического прогресса.

В условиях ограничения ресурсов нефти огромное значение приобретает уголь в качестве нового вида сырья для химических и нефтехимических продуктов. В настоящее время проводится работа по созданию и освоению экономичных процессов и способов комплексной переработки углей и других нефтяных видов горючих ископаемых в облагороженные твердые, жидкие и газообразные виды топлива и химического сырья, по использованию продуктов переработки в энергетике, металлургии, химии и нефтехимии, транспортировке топлива и передаче электрической энергии с целью увеличения ресурсов топлива, химического сырья и энергии.

Одной из важных проблем является широкое использование возобновляемых источников сырья и энергии, особенно биомассы. Около 90 % биомассы биосферы составляет биомасса наземных растений. Остальная часть приходится на водную растительность и гетеротрофные организмы. Общие запасы биомассы на Земле оцениваются в 1836 млрд. т с энергосодержанием 27 500 млрд. ГДж, что эквивалентно 640 млрд. т нефти. Первичным источником биомассы являются деревья, сельскохозяйственные культуры и водные растения. Биомасса по своему составу может быть углеродосодержащей (растительный материал, древесная щепа, опилки, морские водоросли, зерно, бумага, упаковочная тара) или сахаросодержащей (сахарная свекла, сахарный тростник, сорго). Биомасса является крупным возобновляемым источником энергии и может быть использована для получения водорода, газообразных, жидких, твер-

дых углеводородов и химического сырья ежегодный прирост только лесов мира составляет около 50 млрд. т, а продукция всего годового фотосинтеза достигает 57×10^{15} т углерода в год, что в несколько раз превышает потребление энергии человечеством. В последние годы наметились основные пути химической и биохимической трансформации биомассы в топливо и продукты органического синтеза.

Дальнейшая интенсификация развития народного хозяйства и повышение его эффективности в значительной степени зависят от комплексного использования природных ресурсов, улучшения технологических процессов и повышения эффективности охраны окружающей среды.

Возросшие масштабы деятельности человека становятся сопоставимыми с действием природных процессов, вызывая необратимые нарушения биосферы.

Рациональное использование биосферы и ее охрана от вредных техногенных процессов приобретает все возрастающее значение. Химической технологии принадлежит решающая роль в совершенствовании и разработке новых эффективных способов очистки промышленных выбросов от вредных примесей. Одна из важнейших задач современной технологии – разработка технологических процессов, исключающих вредные выбросы в атмосферу и водоемы. Главным направлением решения экологических проблем является комплексное использование сырья и ускоренное внедрение малоотходных технологических процессов и безотходных производств.

К важнейшим направлениям фундаментальных и прикладных исследований относятся:

- ◆ новые конструкционные и функциональные органические и неорганические материалы (полимерные, композиционные, керамические и металлические), эластомеры, искусственные и синтетические волокна, а также способы их защиты от коррозии и износа;
- ◆ химическая безопасность и охрана окружающей среды;
- ◆ тонкий органический, неорганический и элементоорганический синтез с целью создания новых веществ и материалов;
- ◆ новые высокоэффективные химико-технологические процессы, включая каталитические, мембранные, металлургические, электрохимические, а также процессы, связанные с применением высоких энергий и физических методов ускорения химических реакций;
- ◆ новые процессы углубленной и комплексной химической переработки минерального сырья, нефти, газа и твердых горючих ископаемых;
- ◆ химическая энергетика и создание новых химических источников тока и систем преобразования энергии;
- ◆ новые методы инструментального химического анализа, химический мониторинг и диагностика химических процессов, свойств материалов и изделий;
- ◆ химическая информатика.

Для успешного решения задач по ускоренному развитию отраслей химического комплекса, коренному повышению технологического уровня и эксплуатационной надежности химического оборудования требуется опережающее развитие химического машиностроения и, естественно, повышение уровня химико-технологической подготовки инженеров-механиков.

Основной чертой новой технологической идеологии является научный системный подход, рассматривающий в единстве физико-химический, физико-математический, инженерно-технический, экономический, экологический и социальный аспекты организации производства. Такое понимание должно быть нацелено на создание малостадийных (в идеале – одностадийных), надежных, безопасных, малоэнергоемких, высокопроизводительных и экономичных, непрерывных и безотходных, гибких (легко перестраиваемых) по сырью и целевым продуктам производств. Создание таких производств неразрывно связано с изменением подходов к аппаратурному оформлению технологических схем, разработке новейших принципов разделения сред, интенсификации тепло- и массообмена, а также широкому внедрению методов математического моделирования и оптимизации как реакторной части технологической схемы, так и всей схемы в целом.

Одним из условий успешного решения этих задач является постоянное совершенствование химической технологии, начиная с развития ее теоретических основ и кончая разработкой эффективных технологических схем и созданием современного химического машиностроения.

Роль курса "Общая химическая технология"
в подготовке инженера химика-технолога

Все многообразие процессов химической технологии можно свести к пяти основным группам процессов:

- 1) гидродинамические;
- 2) тепловые;
- 3) диффузионные (или массообменные);
- 4) механические;
- 5) химические.

К первой группе процессов относится перемещение жидкостей и газов по трубопроводам и аппаратам, перемешивание в жидких средах, а также обработка неоднородных жидких и газовых систем. Скорость этих процессов определяется законами механики и гидромеханики.

Группу тепловых процессов составляют процессы нагревания, охлаждения, конденсации, выпаривания, теплообмена и другие, скорость которых определяется законами теплопередачи.

Группа диффузионных процессов связана с переносом вещества из одной фазы в другую.

К механическим относятся процессы дробления, измельчения, грохочения, транспортирования твердых материалов, гранулирования и др.

Наиболее важную и многообразную группу составляют химические процессы, связанные с изменением химического состава и свойств вещества, скорость протекания которых определяется законами химической кинетики.

Первые четыре группы процессов изучаются в курсе "Процессы и аппараты", пятая группа процессов изучается в курсе "Общая химическая технология".

Одновременно с изучением физико-химических закономерностей химико-технологического процесса, а также теории и методов, расчета реакторов в курс "Общей химической технологии" включены методы определения оптимальных параметров технологического режима и основные вопросы, связанные с организацией химико-технологического процесса. Таким образом, в соответствии со структурной схемой комплексной подготовки инженера, в процессе изучения курса студент впервые знакомится не только с отдельными аппаратами или операциями, но и содержанием и оформлением всего химико-технологического процесса в целом. После этого студент подготовлен для изучения ряда последующих дисциплин, предусмотренных учебным планом. Завершает свою подготовку студент на профилирующих кафедрах, где он изучает достаточно подробно особенности какой-либо узкой специальности.

1 КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ПО ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

История химической технологии неотделима от истории развития химической промышленности. Вначале химическая технология, возникшая с появлением первых химических промыслов, была чисто описательным разделом прикладной химии.

Возникновение в Европе мануфактур и промыслов по получению основных химических продуктов следует отнести к XV в., когда стали появляться мелкие специализированные производства кислот щелочей и солей различных фармацевтических препаратов и некоторых органических веществ. В России собственно химическими производствами, получившими развитие в конце XVI – начале XVII вв., было изготовление красок, селитры, порохов, а также получение соды и серной кислоты.

Во второй половине XVIII в. началось выделение технологии в специальную отрасль знаний, закладывались основы химической технологии как науки и учебной дисциплины. Впервые в этом понимании термин "технология" был употреблен в 1772 г. профессором Геттингенского университета И. Бекманом, который издал и первые комплексные труды, освещающие технику многих химических производств и явившиеся одновременно первыми учебниками по химической технологии. В 1795 г. в Германии появился двухтомный курс И.Ф. Гмелина "Руководство по технической химии", изданный в 1803 г. в русском переводе В.М. Севергина под названием "Химические основания ремесел и заводов".

Химическая технология в конце XVIII в. стала обязательной учебной дисциплиной в университетах в высших технических учебных заведениях стран Европы, в училищах коммерческого и технического профиля в России.

В 1803 г. в Российской Академии Наук была учреждена кафедра химической технологии. С 1804 г. в Санкт-Петербурге стал издаваться "Технологический журнал, или собрание сочинений, относящихся до технологии". В эти же годы начинается и преподавание химической технологии в высших учебных заведениях России.

Профессор Московского университета И.А. Двигубский, издавший в 1807 – 08 гг. первый русский учебник по химической технологии "Начальные основания технологии или краткое показание работ на заводах и фабриках производимых", пишет в предисловии к этой книге: "В наше время во всех почти хорошо учрежденных училищах преподают технологию или науку о ремеслах, заводах и фабриках, чтобы посвятившие себя наукам, обзрев вместе и весь круг технологии могли теоретическими своими знаниями способствовать распространению и усовершенствованию ремесел, заводов и фабрик необходимых к умножению общественного достояния".

В 1828 г. профессором Ф.А. Денисовым был издан учебник "Пространное руководство к общей технологии, или к познанию всех работ, средств, орудий и машин, употребляемых в разных технических искусствах". Этот учебник явился прообразом современных курсов общей химической технологии, а также процессов и аппаратов химической технологии. В нем сделана попытка не просто описать существующие химические производства, но и выделить типовые процессы технологии.

Крупный вклад в развитие химической технологии как самостоятельной научной дисциплины внес профессор П.А. Ильенков, издавший в 1851 г. "Курс химической технологии" – своего рода энциклопедию всех существовавших к тому времени крупных химических производств.

Появление в XIX в. в странах Западной Европы и России большого числа учебников, руководств и научных исследований по химической технологии способствовало быстрому росту химического производства и вместе с тем развитию научных основ химической технологии. Можно назвать лишь некоторые крупные события в истории развития химической промышленности.

В 1748 г. в Бирмингеме (Англия) был построен первый небольшой завод по производству серной кислоты в свинцовых камерах (начало камерного способа). В 1805 – 10 гг. камерное производство серной кислоты получило широкое развитие в Англии и во Франции. В 1804 г. начал работать первый сернокислотный завод в России, в 1820 г. – в Германии.

В 1787 – 89 гг. Н. Леблан разработал первый промышленный способ получения соды. В связи с большим спросом на соду со стороны стекольного производства, производства едкого натра и других отраслей промышленности способ Леблана получил очень широкое распространение (первый большой содовый завод по способу Леблана построен в Англии в 1823 г.). В 1861 г. был разработан аммиачный метод получения соды (метод Сольве).

Во второй половине XIX в. широко развиваются исследования в области катализа, позволившие осуществить в промышленном масштабе многие химические процессы. Так, в 70-х гг. XIX в. был разработан контактный метод получения серной кислоты, а в 1886 г. организовано ее промышленное производство по этому методу.

Внедрение гетерогенного катализа в органический синтез ознаменовало начало нового периода в истории органической химии. В первые десятилетия XX в. широкое развитие получили синтезы на основе углеводородов и оксида углерода. Работы в области гетерогенного катализа дали возможность осуществить С.В. Лебедеву промышленный синтез каучука.

Большое значение для решения актуальных задач химической технологии имели теоретические и экспериментальные исследования в области химической термодинамики. Большинство из них имело четкую технологическую направленность. Среди этих работ необходимо отметить труды Ле-Шателье, Нернста и Габера, посвященные синтезу аммиака из азота и водорода. Создание в 1912 г. промышленной установки синтеза аммиака под давлением ознаменовало собой революцию в развитии химической промышленности, положило начало промышленным химическим процессам с применением высокого давления.

В середине XIX столетия с широким применением работ Ю. Либиха в области агрохимии появилась новая отрасль химической промышленности – производство минеральных удобрений, без разумного

применения которых в наше время невозможно было бы решать задачи обеспечения населения Земли продовольствием.

Технологическим приложением теоретических работ в области цепных реакций в 30 – 50-е гг. XX в. (Н.Н. Семенов и др.) явилась детальная разработка процессов синтеза полиэтилена высокого давления, полистирола, поливинилхлорида и др. Производство пластических масс, синтетических смол и искусственных волокон открыло новую эру в получении материалов с заданными свойствами.

В создание отечественной химической промышленности и развитие технологических наук внесли вклад многие русские и советские ученые, инженеры. Трудно переоценить роль ряда крупнейших ученых дореволюционной России, прежде всего М.В. Ломоносова (1711 – 1765) и Д.И. Менделеева (1834 – 1907), а также Н.Н. Зинина (1812 – 1880), А.М. Бутлерова (1828 – 1886), А.К. Крупского (1845 – 1911), В.В. Марковникова (1838 – 1904), И.И. Андреева (1880 – 1919) и многих других.

В конце 1917 г. был организован химический отдел при ВСНХ (Высшем Совете Народного Хозяйства), руководителем которого был назначен талантливый инженер-химик Л.Я. Карпов (1879 – 1920). В 1920 – 32 гг. в СССР было построено несколько крупных предприятий по производству аммиака, азотных, калийных и фосфорных удобрений, химических волокон и т.д.

В 1920 г. был создан Московский технологический институт (МТИ) им. Д.И. Менделеева, состоявший из химического и механического отделений. Механическое отделение готовило механиков для химической промышленности и, что особенно важно, для заводов химического машиностроения. В 1930 г. в СССР была проведена реорганизация высшего технического образования, в результате которой в Москве и Ленинграде образовались на базе химических и технологических факультетов ряда высших учебных заведений единые химико-технологические институты. В 1931 г. они были расформированы. При этом на базе Единого Московского химико-технологического института возникли МХТИ им. Д.И. Менделеева, Московский институт химического машиностроения (МИХМ), Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), Военная химическая академия и химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Существенный вклад в развитие химической технологии, создание химической промышленности и химического машиностроения, подготовку кадров для этих отраслей внесли видные ученые такие, как И.А. Каблуков, Н.Д. Зелинский, Н.Н. Ворожцов, С.И. Вольфович, И.А. Тищенко, Н.Ф. Юшкевич, А.Г. Касаткин, А.Н. Плановский, П.М. Лукьянов, Н.М. Жаворонков, Г.К. Боресков, М.М. Дубинин, Н.М. Эмануэль, В.А. Легасов, В.В. Кафаров, П.Г. Романков и многие другие.

2 Основные закономерности химико-технологического процесса. Общие сведения

Химико-технологический процесс представляет собой совокупность операций, позволяющих получить целевой продукт из исходного сырья. Некоторые из этих операций необходимы для подготовки исходных реагентов к проведению химической реакции, перевода их в наиболее реакционноспособное состояние. Например, известно, что скорость химических реакций сильно зависит от температуры, поэтому часто реагенты до проведения реакции нагревают. Чтобы устранить побочные явления и получить продукт высокого качества, исходное сырье подвергают очистке от посторонних примесей, пользуясь методами основанными на различии физических свойств (растворимость в различных растворителях, плотность, температуры конденсации и кристаллизации и т.д.). При очистке сырья и реакционных смесей широко применяют явления тепло- и массообмена, гидромеханические процессы. Возможно также использование химических методов очистки, например, химических реакций, в результате которых посторонние примеси превращаются в легкоотделимые вещества.

Соответствующим образом подготовленные реагенты подвергают химическому взаимодействию, включающему часто несколько этапов. В промежутках между этими этапами иногда необходимо вновь использовать тепломассообменные и другие физические процессы. Например, при производстве серной кислоты диоксид серы частично окисляют до триоксида, затем реакционную смесь охлаждают, извлекают из нее путем абсорбции триоксид серы и вновь направляют ее на окисление.

В результате химических реакций получают смесь продуктов (целевых, побочных) и непрореагировавших реагентов. Заключительные операции связаны с разделением этой смеси, для чего вновь применяют гидромеханические, тепло- и массообменные процессы, например, фильтрование, центрифугирование, ректификацию, абсорбцию, экстракцию и т.д. Продукты реакции направляют на склад готовой продукции или на дальнейшую переработку; непрореагировавшее сырье вновь используют в процессе, организуя его рецикл. На заключительных этапах проводят также рекуперацию энергии и очистку промышленных выбросов, чтобы извлечь из отходящих газов и сточных вод все ценные компоненты, а также ликвидировать опасность загрязнения окружающей среды.

Таким образом, химико-технологический процесс в целом это сложная система, состоящая из единичных связанных между собой процессов (элементов) и взаимодействующая с окружающей средой.

Элементами химико-технологической системы являются названные процессы тепло- и массообмена, гидромеханические, химические и т.д. Их рассматривают как единичные процессы химической технологии.

Важной подсистемой сложного химико-технологического процесса является химический процесс. Он представляет собой одну или несколько химических реакций, сопровождаемых тепло- и массообменными явлениями.

Анализ единичных процессов, их взаимного влияния позволяет разработать технологический режим.

Технологическим режимом называется совокупность параметров, определяющих условия работы аппарата или системы аппаратов.

Оптимальные условия ведения процесса – это сочетание основных параметров (температуры, давления, состава исходной реакционной смеси, катализатора и т.д.), позволяющее получить наибольший выход продукта с высокой скоростью или обеспечить наименьшую себестоимость.

Единичные процессы протекают в различных аппаратах – химических реакторах, абсорбционных и ректификационных колоннах, теплообменниках и т.д. Отдельные аппараты соединены в технологическую схему процесса. Разработка и построение рациональной технологической схемы – важная задача химической технологии.

Процесс создания химического производства складывается из следующих операций.

- 1) Разработка химико-технологического процесса.
- 2) Составление проектной документации.

3) Построение цеха, т.е. сооружение здания, монтаж оборудования, размещение аппаратов и приборов контроля и регулирования.

В курсе "Общая химическая технология" изучаются вопросы, посвященные главным образом решению первых двух задач, которые наиболее тесно связаны с сущностью химического производства. Но прежде следует ознакомиться с основными элементами химико-технологического процесса.

2.1 ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС И ЕГО СОДЕРЖАНИЕ

Химико-технологический процесс (ХТП) включает ряд физических, физико-химических и химических процессов (операций) и складывается из трех основных стадий. На рис. 2.1 изображена принципиальная схема процесса получения продуктов по реакции

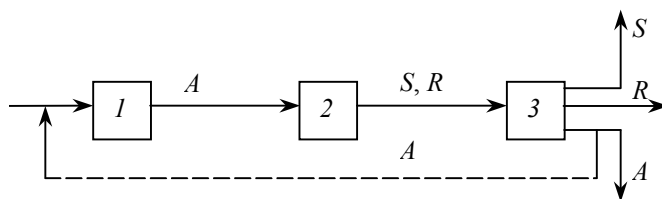


Рис. 2.1 Принципиальная схема простейшего химико-технологического процесса:
1 – подготовка сырья; 2 – химические превращения;
3 – выделение целевого продукта

В первой стадии протекают только физические процессы, поэтому исходный реагент A химически неизменным переходит во вторую стадию, где происходит химическая реакция и образуются продукты R и S . Однако обычно реакция не идет до конца и часть реагента A остается без изменения. В третьей стадии химических превращений нет, здесь происходит разделение продуктов: выделяются целевой продукт R , побочный продукт S и оставшийся исходный реагент A , который может быть возвращен в начало процесса.

Таким образом, из трех основных стадий ХТП первая и третья стадии – подготовка сырья и выделение целевых продуктов – в большинстве случаев относятся к физическим или физико-химическим процессам; вторая стадия – к химическим.

Процессы, протекающие при проведении физических операций, рассматриваются в курсе "Процессы и аппараты". В курсе "Общая химическая технология" изучают теоретические основы химических процессов, протекающие в реакторах, а также способы оформления и организации химико-технологических процессов.

2.2 ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Показателем, характеризующим эффективность работы машин, аппаратов, цехов и заводов в целом, служит производительность. *Производительность* – это количество выработанного продукта или переработанного сырья в единицу времени

$$\Pi = \frac{B}{\tau}, \quad (2.1)$$

где Π – производительность; B – количество продукта; τ – время.

Производительность измеряется в килограммах в час ($\text{кг} \cdot \text{ч}^{-1}$), тоннах в сутки ($\text{т} \cdot \text{сут}^{-1}$), или, кубических метрах в сутки ($\text{м}^3 \cdot \text{сут}^{-1}$) и т.д. Максимально возможная производительность называется *мощностью*.

Для сравнения работы аппаратов и установок различного устройства и размеров, в которых протекают одни и те же химические процессы, используется понятие *интенсивность*.

Интенсивность – это производительность, отнесенная к какой-либо величине, характеризующей размеры аппарата, – к его объему или сечению; она, например, может быть выражена в виде уравнения

$$И = \frac{\Pi}{V_r} = \frac{B}{V_r \tau}, \quad (2.2)$$

где V_r – объем аппарата (реактора).

Интенсивность может измеряться количеством продукта, получаемого в течение единицы времени с единицы объема аппарата. Например, ($\text{кг} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$), или с единицы сечения аппарата ($\text{т} \cdot \text{сут}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$) и т.д.

Расход сырья, воды, энергии и различных реагентов, отнесенный к единице целевого продукта, называют *расходным коэффициентом*

$$\beta = \frac{Q}{B}, \quad (2.3)$$

где Q – расход сырья реагента и др.

Расходные коэффициенты выражают в тоннах на тонну ($\text{т} \cdot \text{т}^{-1}$), кубических метрах на тонну ($\text{м}^3 \cdot \text{т}^{-1}$), киловатт-часах на тонну ($\text{кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{т}^{-1}$) и т.п.

Глубина протекания реакции, от которой зависит степень использования сырья и другие показатели химико-технологического процесса, характеризуется степенью превращения и выходом продукта, а для сложных реакций, кроме того, селективностью.

Степень превращения – это отношение количества реагента, вступившего в реакцию, к его исходному количеству.

Например, для простой необратимой реакции типа $A \rightarrow R$ степень превращения выражается уравнением

$$X_A = \frac{N_{A,0} - N_A}{N_{A,0}}, \quad (2.4)$$

где X_A – степень превращения реагента A ; $N_{A,0}$, N_A – количество исходного реагента A в начале и в конце процесса.

Степень превращения выражают в долях процента, в последнем случае

$$X_A = \frac{N_{A,0} - N_A}{N_{A,0}} \cdot 100. \quad (2.5)$$

Из уравнения (2.4) следует, что

$$N_A = N_{A,0}(1 - X_A). \quad (2.6)$$

Если реакция протекает без изменения объема, то

$$X_A = \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A,0}}, \quad (2.7)$$

где $C_{A,0}$, C_A – концентрация исходного реагента A в начале и в конце процесса.

Из уравнения (2.7) находим, что

$$C_A = C_{A,0}(1 - X_A). \quad (2.8)$$

В тех случаях, когда объем реакционной смеси изменяется, в функциональную зависимость $C = f(X_A)$ вводят относительное изменение объема системы, выражаемое уравнением

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}} = \frac{V_{X_A=1}}{V_{X_A=0}} - 1, \quad (2.9)$$

где ε_A – относительное изменение объема системы; $V_{X_A=0}$, $V_{X_A=1}$ – объем реакционной смеси при $X_A = 0$ и $X_A = 1$.

В частном случае – при линейном изменении объема реакционной смеси во времени – зависимость V от степени превращения можно записать

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A). \quad (2.10)$$

С учетом уравнений (2.6) и (2.10) текущая концентрация исходного реагента может быть выражена в виде

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A,0}(1 - X_A)}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)}.$$

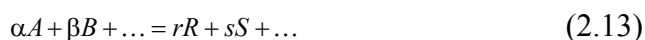
Но $\frac{N_{A,0}}{V_0} = C_{A,0}$, поэтому

$$C_A = C_{A,0} \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \quad (2.11)$$

или

$$X_A = \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0} + C_A \varepsilon_A}. \quad (2.12)$$

Значение отношения $\frac{V_{X_A=1}}{V_{X_A=0}}$ для реакции



определяют по уравнению

$$\frac{V_{X_A=1}}{V_{X_A=0}} = 1 - \beta \left(1 - \frac{r + s + \dots}{a + b + \dots} \right), \quad (2.14)$$

где β – доля стехиометрической смеси исходных реагентов в реакционной смеси.

Для стехиометрической смеси $\beta = 1$.

Выход продукта – это отношение количества полученного целевого продукта к его количеству, которое должно быть получено по стехиометрическому уравнению.

Для необратимой реакция $A \rightarrow R$ имеем

$$\Phi_R = \frac{N_R}{N_{R, \max}}, \quad (2.15)$$

где Φ_R – выход целевого продукта; N_R – количество продукта R в конце процесса; $N_{R, \max}$ – максимально возможное количество продукта R .

Однако в данном случае $N_{R, \max} = N_{A,0}$; $N_R = N_{A,0} - N_A$, поэтому для необратимых процессов

$$\Phi_R = \frac{N_R}{N_{R, \max}} = \frac{N_{A,0} - N_A}{N_{A,0}} = X_A. \quad (2.16)$$

Для обратимых реакций важным понятием является *равновесная степень превращения*; для реакции $A \rightleftharpoons R$ она описывается уравнением

$$X_A^* = \frac{N_{A,0} - N_A^*}{N_{A,0}}, \quad (2.17)$$

где X_A^* – равновесная степень превращения; N_A^* – количество исходного реагента A в состоянии равновесия.

Для обратимых реакций

$$N_{R, \max} = N_R^*,$$

поэтому

$$\Phi_R = \frac{N_R}{N_R^*}, \quad (2.18)$$

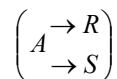
где N_R^* – количество продукта R в состоянии равновесия.

Но $N_R = N_{A,0} - N_A$, а $N_R^* = N_{A,0} X_A^*$, поэтому из уравнения (2.18) следует, что для обратимой реакции (2.15)

$$\Phi_R = \frac{N_R}{N_R^*} = \frac{N_{A,0} - N_A}{N_{A,0} X_A^*} = \frac{X_A}{X_A^*}. \quad (2.19)$$

Уравнения (2.14) и (2.19) справедливы также по отношению к простым необратимым и обратимым реакциям, протекающим с изменением объема реакционной смеси.

Селективностью называется отношение количества целевого продукта к общему количеству получаемых продуктов. Селективность характеризует процессы, в которых протекают сложные параллельные и последовательные реакции с получением нескольких продуктов, что часто встречается на практике. Например, если в процессе протекают параллельные реакции



и целевым является продукт R , то селективность будет выражаться в виде

$$\phi_R = \frac{N_R}{N_R + N_S}, \quad (2.20)$$

где ϕ_R – селективность; N_R , N_S – количество продукта R и S .

Поскольку для рассматриваемой параллельной реакции

$$N_R + N_S = N_{A,0} - N_A,$$

то

$$\Phi_R = \frac{N_R}{N_{A,0} - N_A}. \quad (2.21)$$

Чтобы установить связь между X , Φ и φ , умножим правую часть уравнения (2.15) на $\frac{N_{A,0} - N_A}{N_{A,0} - N_A}$, то-

гда с учетом уравнений (2.4) и (2.21) получим

$$\Phi_R = \frac{N_R}{N_{A,0}} = \frac{N_{A,0} - N_A}{N_{A,0}} \frac{N_R}{N_{A,0} - N_A} = X_A \Phi_R. \quad (2.22)$$

Полученную зависимость $\Phi = f(X, \varphi)$ можно записать в таком виде для:

простой необратимой реакции ($A \rightarrow R$) – $\Phi = X$;

простой обратимой реакции ($A \rightleftharpoons R$) – $\Phi = X / X^*$;

сложной реакции $\begin{pmatrix} A \rightarrow R \\ A \rightarrow S \end{pmatrix}$ – $\Phi = X \varphi$.

В производственных условиях с целью уменьшения расходных коэффициентов сырья стремятся иметь возможно более высокие значения X , φ , Φ .

Скорость химической реакции определяется количеством прореагировавшего исходного вещества или количеством полученного целевого продукта в единицу времени в единице объема системы. Например, скорость реакции $A \rightarrow R$ выражается уравнением

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{d\tau} = r_R = \frac{1}{V} \frac{dN_R}{d\tau}, \quad (2.23)$$

где r_A, r_R – скорости реакции по отношению к исходному реагенту A и по отношению к целевому продукту R ; V – объем системы; τ – время.

В уравнении (2.23) изменение числа молей прореагировавшего исходного реагента A отнесено к единице объема системы. Это изменение можно отнести к различным величинам и, таким образом, получить следующие уравнения:

$$-r'_A = -\frac{1}{F} \frac{dN_A}{d\tau}; \quad (2.24)$$

$$-r''_A = -\frac{1}{V_r} \frac{dN_A}{d\tau}; \quad (2.25)$$

$$-r'''_A = -\frac{1}{m} \frac{dN_A}{d\tau}, \quad (2.26)$$

где F – поверхность соприкосновения фаз, на которой происходит реакция; V_r – объем реактора; m – масса твердого вещества.

Выбор уравнения для определения скорости реакции обусловлен удобством его использования, иногда более приемлемым может оказаться уравнение отличающееся от приведенных выше.

Если объем системы не изменяется в течение реакции, тогда из уравнения (2.23) следует

$$-r_A = -\frac{\frac{dN_A}{V}}{d\tau} = -\frac{dC_A}{d\tau}, \quad (2.27)$$

$$r_A = \frac{dC_A}{d\tau}. \quad (2.28)$$

Скорость реакции зависит от концентрации реагирующих веществ и температуры. Скорость реакции $A \rightarrow R$ можно выразить в виде

$$-r_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A, \quad (2.29)$$

где k – константа скорости реакции.

Подставив в уравнение (2.29) значения C_A из уравнения (2.8), находим для реакции первого порядка

$$-\frac{d[C_{A,0}(1-X_A)]}{d\tau} = kC_{A,0}(1-X_A)$$

или

$$\frac{dX}{d\tau} = k(1-X_A). \quad (2.30)$$

Для реакции второго порядка $2A \rightarrow R$ имеем

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A, \quad (2.31)$$

или после подстановки значения C_A из уравнения (2.8) находим

$$\frac{dX_A}{d\tau} = kC_{A,0}(1-X_A)^2. \quad (2.32)$$

Скорость химико-технологического процесса является функцией скоростей физических и химических процессов и в общем виде может быть выражена уравнением

$$r = f(r_{\varphi 1}, r_{\varphi 2}, \dots, r_{\varphi n}, r_{x1}, r_{x2}, \dots, r_{xn}), \quad (2.33)$$

где r – скорость химико-технологического процесса; $r_{\varphi 1}, r_{\varphi 2}, \dots, r_{\varphi n}$ – скорости физических процессов; $r_{x1}, r_{x2}, \dots, r_{xn}$ – скорости химических процессов.

2.3 МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАЛАНСЫ

При разработке химико-технологических процессов проводятся разнообразные расчеты для количественной оценки протекающих операций, а также для определения оптимальных значений параметров технологического процесса. Во всех случаях при расчетах учитываются законы гидродинамики, тепло- и массопередачи и химической кинетики, поэтому расчеты материальных потоков обычно сочетаются с энергетическими расчетами, для этого составляют материальный и энергетический балансы.

Материальный баланс – это вещественное выражение закона сохранения массы вещества, согласно которому во всякой замкнутой системе масса веществ, вступивших во взаимодействие, равна массе веществ, образовавшихся в результате этого взаимодействия, т.е. приход вещества $\sum B_{\text{прих}}$ равен его расходу $\sum B_{\text{расх}}$. Таким образом, уравнение материального баланса можно представить в виде

$$\sum B_{\text{прих}} = \sum B_{\text{расх}} \cdot \quad (2.34)$$

Для периодических процессов материальный баланс составляют в расчете на одну операцию, для непрерывных процессов – за единицу времени.

Материальный баланс составляют по уравнению основной суммарной реакции с учетом параллельных и побочных реакций. Он может быть составлен для всех веществ, участвующих в процессе, или только для одного какого-либо вещества. Обычно учитываются не все протекающие реакции и получаемые побочные продукты, а лишь те, которые имеют существенное значение, т.е. материальный баланс носит приближенный характер.

Материальный баланс составляют для процесса в целом или для отдельных его стадий. При этом учет массы веществ производится отдельно для твердой, жидкой и газовой фаз, поэтому, в общем виде, материальные балансы выражаются обычно в виде уравнения

$$B_{\text{т}} + B_{\text{ж}} + B_{\text{г}} = B'_{\text{т}} + B'_{\text{ж}} + B'_{\text{г}}, \quad (2.35)$$

где $B_{\text{т}}, B_{\text{ж}}, B_{\text{г}}$ – массы твердых, жидких и газообразных веществ, поступающих в производство или на данную операцию в единицу времени; $B'_{\text{т}}, B'_{\text{ж}}, B'_{\text{г}}$ – массы получаемых продуктов.

Иногда при проведении практических расчетов могут не приниматься во внимание отдельные фазы (твердая, жидкая или газообразная) либо в одной какой-либо фазе учитывается существование нескольких разных веществ, поэтому уравнение (2.35) соответственно упрощается или усложняется. При проектировании обычно задаются массой целевого продукта; массу сырья и массу побочных продуктов определяют по уравнению материального баланса.

В основу *энергетического баланса* положен закон сохранения энергии, согласно которому количество энергии, введенной в процесс, равно количеству выделяющейся энергии, т.е. приход энергии равен ее расходу.

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СВЯЗАНЫ С ЗАТРАТОЙ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ЭНЕРГИИ – ТЕПЛОВОЙ, МЕХАНИЧЕСКОЙ, ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ. ПОСКОЛЬКУ В ЭТИХ ПРОЦЕССАХ ТЕПЛОВАЯ ЭНЕРГИЯ ИМЕЕТ НАИБОЛЬШЕЕ ЗНАЧЕНИЕ, ДЛЯ НИХ ОБЫЧНО СОСТАВЛЯЮТ ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС. В ЭТОМ СЛУЧАЕ ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ФОРМУЛИРУЕТСЯ ТАК: ПРИХОД ТЕПЛА В ДАННОЙ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ОПЕРАЦИИ $\sum Q_{\text{прих}}$ ДОЛЖЕН БЫТЬ РАВЕН РАСХОДУ ТЕПЛА В ТОЙ ЖЕ ОПЕРАЦИИ $\sum Q_{\text{расх}}$, Т.Е.

$$\sum Q_{\text{прих}} = \sum Q_{\text{расх}} \cdot \quad (2.36)$$

ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС СОСТАВЛЯЮТ ПО ДАННЫМ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА С УЧЕТОМ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ФИЗИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В АППАРАТЕ, А ТАКЖЕ С УЧЕТОМ ПОДВОДА ИЛИ ОТВОДА ТЕПЛА. В ОБЩЕМ ВИДЕ ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС ВЫРАЖАЮТ УРАВНЕНИЕМ

$$Q_{\text{т}} + Q_{\text{ж}} + Q_{\text{г}} + Q_{\text{ф}} + Q_{\text{р}} + Q_{\text{п}} = Q'_{\text{т}} + Q'_{\text{ж}} + Q'_{\text{г}} + Q'_{\text{ф}} + Q'_{\text{р}} + Q'_{\text{п}}, \quad (2.37)$$

ГДЕ $Q_{\text{т}}, Q_{\text{ж}}, Q_{\text{г}}$ – ТЕПЛО, ВНОСИМОЕ С ПОСТУПАЮЩИМИ В АППАРАТ ТВЕРДЫМИ, ЖИДКИМИ И ГАЗООБРАЗНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ; $Q'_{\text{т}}, Q'_{\text{ж}}, Q'_{\text{г}}$ – ТЕПЛО, УНОСИМОЕ ВЫХОДЯЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ; $Q_{\text{ф}}, Q'_{\text{ф}}$ – ТЕПЛО, ВЫДЕЛЯЕМОЕ И ПОГЛОЩЕННОЕ ПРИ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ; $Q_{\text{р}}, Q'_{\text{р}}$ – ТЕПЛО ЭКЗО- И ЭНДОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ; $Q_{\text{п}}, Q'_{\text{п}}$ – ТЕПЛО, ПОДВОДИМОЕ В АППАРАТ ИЗВНЕ И ВЫВОДИМОЕ ИЗ НЕГО.

НЕКОТОРЫЕ ИЗ ПРИВЕДЕННЫХ СТАТЕЙ ПРИХОДА (ИЛИ РАСХОДА) МОГУТ ОТСУТСТВОВАТЬ, ТОГДА УРАВНЕНИЕ (2.37) СООТВЕТСТВЕННО УПРОЩАЕТСЯ.

2.4 Качество продукции

В БОЛЬШИНСТВЕ СЛУЧАЕВ КАЧЕСТВО ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ ИХ ЧИСТОТОЙ ИЛИ СОДЕРЖАНИЕМ В НИХ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА. ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКОЧИСТЫХ ИЛИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ВАЖНО НЕ ТОЛЬКО С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КАЧЕСТВА КОНЕЧНОГО ПРОДУКТА, ИДУЩЕГО НА НАРОДНОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ, НО И ПО МНОГИМ ДРУГИМ ПРИЧИНАМ. НАПРИМЕР, ПРИМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ПОВЫШАЕТ ИНТЕНСИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ, В КОТОРЫХ ОНИ ИСПОЛЗУЮТСЯ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ. ЭТО ПРИОБРЕТАЕТ ОСОБОЕ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, ПРОДУКЦИЯ КОТОРОЙ ПРЕДСТАВЛЯЕТ СОБОЙ ГЛАВНЫМ ОБРАЗОМ СЫРЬЕ ИЛИ СРЕДСТВО ПРОИЗВОДСТВА, А НЕ ПРЕДМЕТ НЕПОСРЕДСТВЕННОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ.

ОСОБЕННО БОЛЬШИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ЧИСТОТЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ПРЕДЪЯВЛЯЮТСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В НЕКОТОРЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ. ТАК, НАПРИМЕР, СОДЕРЖАНИЕ ОКИСЛОВ АЗОТА И ХЛОРА В РЕАКТИВНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ ДОЛЖНО БЫТЬ НЕ БОЛЕЕ $1 \cdot 10^{-4}$ %, А СОДЕРЖАНИЕ МЫШЬЯКА – НЕ БОЛЕЕ $3 \cdot 10^{-6}$ %. БОЛЬШОЕ ЗНАЧЕНИЕ ИМЕЕТ СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПРОДУКТАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И В ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКЕ.

КАЧЕСТВО КАЖДОГО ХИМИЧЕСКОГО ПРОДУКТА, Т.Е. ЕГО СОСТАВ И СВОЙСТВА, ДОЛЖНЫ УДОВЛЕТВОРЯТЬ ТРЕБОВАНИЯМ, ИЗЛОЖЕННЫМ В ГОСУДАРСТВЕННЫХ СТАНДАРТАХ (ГОСТ), ГДЕ УКАЗЫВАЮТСЯ ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ ПРОДУКТ ИЛИ ПРЕДМЕТ.

ПО МЕРЕ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, А ТАКЖЕ ПО ТРЕБОВАНИЮ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ СТАНДАРТЫ СИСТЕМАТИЧЕСКИ ПЕРЕСМАТРИВАЮТСЯ. ПРИ ЭТОМ ПРОВОДИТСЯ БОЛЬШАЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА ПО ОЦЕНКЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, ВЫРАБАТЫВАЮЩЕЙ ТОТ ИЛИ ИНОЙ ПРОДУКТ, А ТАКЖЕ ПО УСТАНОВЛЕНИЮ ОБОСНОВАННОСТИ ВЫДВИГАЕМЫХ ПОТРЕБИТЕЛЯМИ ТРЕБОВАНИЙ. В РЕЗУЛЬТАТЕ ТАКОЙ РАБОТЫ СОСТАВЛЯЕТСЯ НОВЫЙ СТАНДАРТ, В КОТОРОМ ПРЕДУСМАТРИВАЮТСЯ БОЛЕЕ КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОДУКЦИИ (ВСЕ ИЛИ НЕКОТОРЫЕ ИЗ НИХ).

2.5 Экономическая эффективность химического производства

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЯВЛЯЕТСЯ САМЫМ ВАЖНЫМ ПОКАЗАТЕЛЕМ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИМ СОВЕРШЕНСТВО ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА. ОНА ЗАВИСИТ, ВО-ПЕРВЫХ, ОТ МОЩНОСТИ УСТАНОВКИ, НА КОТОРОЙ ВЫРАБАТЫВАЕТСЯ ХИМИЧЕСКИЙ ПРОДУКТ, И, ВО-ВТОРЫХ, ОТ ТОГО, НАСКОЛЬКО ПОЛНО ИСПОЛЬЗОВАНЫ НОВЕЙШИЕ ДОСТИЖЕНИЯ НАУКИ И ТЕХНИКИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ И ОФОРМЛЕНИИ ДАННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА.

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ХАРАКТЕРИЗУЕТСЯ ТРЕМЯ ОСНОВНЫМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ: *КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ*, *СЕБЕСТОИМОСТЬ ПРОДУКЦИИ* И *ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ТРУДА*. ВСЕ ЭТИ ПОКАЗАТЕЛИ ТЕСНО СВЯЗАНЫ МЕЖДУ СОБОЙ И ДОЛЖНЫ РАСМАТРИВАТЬСЯ В КОМПЛЕКСЕ.

КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ – ЭТО СУММА ВСЕХ ЗАТРАТ, ПРОИЗВЕДЕННЫХ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ ДАННОГО ЦЕХА ИЛИ ПРЕДПРИЯТИЯ В ЦЕЛОМ. ЕСТЕСТВЕННО, ЧТО ВО ВСЕХ СЛУЧАЯХ СЛЕДУЕТ СТРЕМИТЬСЯ К ТОМУ, ЧТОБЫ ЭТИ ЗАТРАТЫ БЫЛИ МИНИМАЛЬНЫМИ. ОДНАКО ПРИМЕНЕНИЕ НОВОЙ, БОЛЕЕ СОВЕРШЕННОЙ АППАРАТУРЫ, КОРРОЗИОННО-УСТОЙЧИВЫХ МАТЕРИАЛОВ, АВТОМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ И РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА СВЯЗАНО С УВЕЛИЧЕНИЕМ МАТЕРИАЛЬНЫХ ЗАТРАТ, НО ОДНОВРЕМЕННО ПРИВОДИТ К СНИЖЕНИЮ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ЗАТРАТ И СЕБЕСТОИМОСТИ ПРОДУКЦИИ. ПОЭТОМУ В КАЖДОМ ОТДЕЛЬНОМ СЛУЧАЕ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ПРОЕКТА ВСЕ ЭТИ ВОПРОСЫ РЕШАЮТСЯ С УЧЕТОМ КОНКРЕТНЫХ УСЛОВИЙ.

УДЕЛЬНЫЕ КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ – БОЛЕЕ НАГЛЯДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ, ЧЕМ КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ; ОНИ ПОЛУЧАЮТСЯ ОТ ДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ СТОИМОСТИ УСТАНОВКИ (ЦЕХА) НА ЕЕ ГОДОВУЮ МОЩНОСТЬ

$$P = K / Q, \quad (2.38)$$

ГДЕ P – УДЕЛЬНЫЕ КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ, $P \cdot T^{-1} \cdot \text{ГОД}^{-1}$; K – КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ, P ; Q – МОЩНОСТЬ УСТАНОВКИ, $T \cdot \text{ГОД}^{-1}$.

С УВЕЛИЧЕНИЕМ ЕДИНИЧНОЙ МОЩНОСТИ УСТАНОВКИ УДЕЛЬНЫЕ КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ СНИЖАЮТСЯ. ЭМПИРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ВЫРАЖЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНЫХ КАПИТАЛЬНЫХ ЗАТРАТ ОТ ЕДИНИЧНОЙ МОЩНОСТИ УСТАНОВКИ, Т.Е. ОДНОГО ПРОИЗВОДСТВЕННОГО АГРЕГАТА, ИМЕЕТ ТАКОЙ ВИД

$$P = aQ^{-0,4}, \quad (2.39)$$

ГДЕ A – КОЭФФИЦИЕНТ, ЗАВИСЯЩИЙ ОТ ХАРАКТЕРА ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА.

Значение коэффициента a , входящего в уравнение (2.39), находят для каждого продукта с использованием практических данных.

Полной *себестоимостью* называется денежное выражение затрат данного предприятия на изготовление и сбыт единицы продукции. Затраты предприятия, непосредственно связанные с производством продукции, называются фабрично-заводской себестоимостью, которая складывается из следующих статей:

- 1) сырье, полуфабрикаты и основные материалы, непосредственно участвующие в химических реакциях производства;
- 2) топливо и энергия на технологические цели;
- 3) заработная плата основных производственных рабочих;
- 4) амортизация – отчисления A_m на возмещение износа основных производственных фондов, зданий, сооружений, оборудования и др.;
- 5) цеховые расходы, включающие затраты на содержание и текущий ремонт основных производственных фондов (в том числе и зарплату вспомогательных и ремонтных рабочих), а также затраты на содержание административно-управленческого персонала цеха, охрану труда и технику безопасности;
- 6) общезаводские расходы.

Из себестоимости основного продукта обычно вычитается стоимость побочных продуктов, полученных из того же сырья.

Учет себестоимости ведут по специальной форме, в которой отражаются все элементы себестоимости. Форма является одинаковой для всех химических производств.

Соотношение затрат по различным статьям себестоимости сильно изменяется для различных химических производств. Важнейшей статьёй в большинстве случаев являются затраты на сырье; в среднем по химической промышленности они составляют 60...70 % себестоимости. Топливо и энергия в среднем составляют около 10 % себестоимости, однако в электрохимических и электротермических производствах электроэнергия представляет одну из главных статей расхода. Так, например, в производстве элементарного фосфора на электроэнергию приходится 40 % себестоимости.

Зарботная плата основных рабочих в химической промышленности невелика ввиду высокой степени механизации и автоматизации производственных процессов, она составляет в среднем лишь около 4 % себестоимости. Однако в ряде химических производств зарплата превышает 20 % себестоимости. Отчисления на амортизацию составляют обычно 10...15 % себестоимости; для фосфорной кислоты они значительно меньше, так как применяемое при этом оборудование сравнительно простое и дешевое.

В состав себестоимости включены амортизационные отчисления (что отражает влияние капитальных затрат) и все виды заработной платы (что отражает производительность труда), поэтому в первом приближении можно принять, что экономическая эффективность химического производства характеризуется себестоимостью продукции.

Зависимость между себестоимостью и единичной мощностью производственного агрегата приближенно выражается уравнением

$$S = m Q^n, \quad (2.40)$$

где S – себестоимость продукта, $\text{p.} \cdot \text{т}^{-1}$; Q – мощность цеха (установки), $\text{т} \cdot \text{год}^{-1}$; m, n – коэффициенты ($n = -0,2 \dots -0,3$).

Из уравнения (2.40) следует, что при увеличении мощности установки вдвое от Q_1 до Q_2 в два раза и, принимая $n = 0,2$, себестоимость составит

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{nQ_2^{-0,2}}{nQ_1^{-0,2}} = \frac{(2Q_1)^{-0,2}}{Q_1^{-0,2}} = \left(\frac{Q_1}{2Q_1}\right)^{0,2} = \left(\frac{1}{2}\right)^{0,2} = 0,87.$$

т.е. себестоимость снизится на 13 %.

Производительность труда это количество продукции, вырабатываемой рабочим в единицу времени, или количество рабочего времени, затрачиваемого на выработку единицы продукции.

Так же как и удельные капитальные затраты и себестоимость продукции, производительность труда зависит главным образом от техники производства и мощности установки. С увеличением единичной мощности установки вдвое производительность труда для многих химических производств возрастает на 60...80 %.

3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

ОСНОВНОЕ ВНИМАНИЕ В ГЛАВЕ УДЕЛЕНО ЗАКОНОМЕРНОСТЯМ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ), ПОСКОЛЬКУ ОНИ ОТНОСЯТСЯ К ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ОБЫЧНО ЯВЛЯЮТСЯ НАИБОЛЕЕ ЗНАЧИМЫМ ЭЛЕМЕНТОМ ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА.

ВЗАИМНАЯ СВЯЗЬ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОЧЕНЬ СЛОЖНАЯ И ВЫРАЖАЕТСЯ В ВИДЕ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ. ПОСКОЛЬКУ СОВМЕСТНОЕ РЕШЕНИЕ ЭТИХ УРАВНЕНИЙ ПРАКТИЧЕСКИ НЕВОЗМОЖНО, ПРИХОДИТСЯ РАССМАТРИВАТЬ ОТДЕЛЬНЫЕ СТОРОНЫ ПРОЦЕССА И ИХ ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ. ПРЕЖДЕ ВСЕГО НЕОБХОДИМО УСТАНОВИТЬ ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ОСНОВНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ, ОПРЕДЕЛЯЮЩЕЙ ВЫХОД ОСНОВНОГО ПРОДУКТА, С КАКОЙ ПОЛНОТОЙ И КАКОЙ СКОРОСТЬЮ ПРОТЕКАЕТ ЭТА РЕАКЦИЯ.

В связи с этим рассмотрим некоторые вопросы, относящиеся к вопросам химической реакции, с точки зрения химической технологии.

3.1 КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В современной химии известно большое число различных химических реакций. Многие из них осуществляются в промышленных химических реакторах и, следовательно, становятся объектом изучения химической технологии.

Чтобы облегчить изучение близких по природе явлений в науке принято их классифицировать по общим признакам. В зависимости от того какие признаки взяты при этом за основу существует несколько видов классификации химических реакций. Одни виды классификации применяют в основном в химии (неорганической, органической и т.д.), другие – в химической технологии, некоторые являются общими.

В химической технологии можно применять различные виды классификации химических реакций.

Для выбора конструкции химического реактора и способов управления проведением процесса существенное значение имеет фазовый состав реакционной системы. В зависимости от фазового состава реагентов и продуктов различают *гомогенные* и *гетерогенные* химические реакции.

В случае гомогенных реакций реагенты и продукты находятся в одной фазе (жидкой или газообразной). Например, окисление оксида азота кислородом воздуха в производстве азотной кислоты – газо-газовая реакция, а реакции этерификации (получение эфиров из органических кислот и спиртов) – жидко-кофазные.

При протекании гетерогенных реакций по меньшей мере один из реагентов или продуктов находится в фазовом состоянии, отличающемся от фазового состояния остальных участников реакции. Различают двухфазные системы газ – жидкость, газ – твердое вещество, жидкость – твердое вещество, жидкость – жидкость (две несмешивающиеся жидкости), твердое – твердое и различные варианты трехфазных реакционных систем.

Другим важным видом классификации является классификация по механизму осуществления реакции. Различают *простые* (одностадийные)



или



и *сложные* (многостадийные) реакции, в частности, параллельные (3.3), последовательные (3.4) и последовательно-параллельные реакции



Простыми называют реакции для осуществления которых требуется преодоление лишь одного энергетического барьера (одна стадия).

Сложные реакции включают в себя несколько параллельных или последовательных стадий (простых реакций).

Реальные одностадийные реакции встречаются чрезвычайно редко. Однако некоторые сложные реакции, проходящие через ряд промежуточных стадий, удобно считать *формально простыми*. Это возможно в тех случаях, когда промежуточные продукты реакции в условиях рассматриваемой задачи не обнаруживаются.

В зависимости от того применяются или не применяются для изменения скорости реакции специальные вещества – катализаторы, различают *каталитические* и *некаталитические* реакции и соответственно химико-технологические процессы. Подавляющее большинство химических реакций, на которых основаны промышленные химико-технологические процессы, – это каталитические реакции.

Химические реакции различают также по тепловому эффекту. При протекании *экзотермических* реакций, сопровождающихся выделением теплоты ($Q > 0$), происходит уменьшение энтальпии реакционной системы ($\Delta H < 0$); при протекании *эндотермических* реакций, сопровождающихся поглощением теплоты ($Q < 0$), происходит увеличение энтальпии реакционной системы ($\Delta H > 0$).

Химические реакции подразделяют на *обратимые* и *необратимые*. В действительности все реакции обратимы, так как при соответствующих условиях любая реакция может протекать с заметной скоростью как в прямом, так и в обратном направлении. Однако в рассматриваемых условиях многие химические реакции протекают в одном направлении с ничтожно малой скоростью, поэтому такие реакции условно считают необратимыми.

С точки зрения кинетики химические реакции классифицируются по *молекулярности* реакций, либо по *порядку* реакций.

Классификация реакций по *молекулярности* учитывает сколько молекул участвует в элементарном акте реакции; различают *моно-*, *би-* и *тримолекулярные* реакции. Можно говорить и о более высокой молекулярности, но, в действительности, одновременное столкновение даже трех молекул уже является маловероятным. В тех случаях, когда уравнение реакции указывает, что в реакции принимает участие большое число молекул, сумма стехиометрических коэффициентов a и b в уравнении



больше трех. Процесс протекает практически сложнее и проходит через две или большее число стадий. В каждой из этих реакций взаимодействие осуществляется при столкновении двух и редко трех молекул.

Вид кинетического уравнения (зависимости скорости реакции от концентраций реагентов) позволяет классифицировать реакции по порядку. *Порядком* реакции называется сумма показателей степеней у концентраций реагентов в кинетическом уравнении. Существуют реакции первого, второго, третьего, дробного порядков

$$r = k C_A^a C_B^b. \quad (3.6)$$

ИСХОДЯ ИЗ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДОК РЕАКЦИИ РАВЕН

$$N = A + B.$$

ПО ПОРЯДКУ РЕАКЦИИ РАЗДЕЛЯЮТСЯ НА РЕАКЦИИ ПЕРВОГО, ВТОРОГО И ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКОВ. ИЗВЕСТНЫ РЕАКЦИИ, ПОРЯДОК КОТОРЫХ ВЫРАЖАЕТСЯ НУЛЕМ ИЛИ ДРОБНЫМ ЧИСЛОМ (РЕАКЦИИ НУЛЕВОГО ПОРЯДКА). ПОРЯДОК КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПОЧТИ ВСЕГДА НИЖЕ, ЧЕМ ИХ МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ. НАПРИМЕР, ДЛЯ РЕАКЦИИ (3.5) ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СКОРОСТИ ПРЯМОЙ РЕАКЦИИ ВЫРАЖАЕТСЯ УРАВНЕНИЕМ (3.6), А ФАКТИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СТЕПЕНИ ДЛЯ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩЕЙ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА, БУДУТ НИЖЕ.

3.2 Факторы влияющие на состояние равновесия

ПРИ РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА, ПРЕЖДЕ ВСЕГО, НЕОБХОДИМО УСТАНОВИТЬ КАКИЕ РЕАКЦИИ БУДУТ ПРОТЕКАТЬ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВЫБРАННОГО СЫРЬЯ И НАСКОЛЬКО ГЛУБОКО ПРОХОДИТ ОСНОВНАЯ РЕАКЦИЯ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩАЯ ПОЛУЧЕНИЕ ЗАДАННОГО ПРОДУКТА, Т.Е. КАКОВ МАКСИМАЛЬНЫЙ ВЫХОД ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА.

ОПРЕДЕЛЯЯ ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА (ЭНЕРГИИ ГИБСА) ДЛЯ РЕАКЦИЙ, КОТОРЫЕ ПРОТЕКАЮТ В РАССМАТРИВАЕМОМ ПРОЦЕССЕ, И, СРАВНИВАЯ ИХ, УСТАНОВЛИВАЮТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНУЮ РЕАКЦИЮ.

ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ΔG ЛИБО РАССЧИТЫВАЮТ, ЛИБО ОПРЕДЕЛЯЮТ НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ. ДЛЯ РАСЧЕТА ΔG ИСПОЛЬЗУЮТ ВЫРАЖЕНИЕ

$$\Delta G = \sum (n_i \Delta G_i)_k - \sum (n_i \Delta G_i)_n, \quad (3.7)$$

ГДЕ N_i – ЧИСЛО МОЛЕЙ КОМПОНЕНТА I , УЧАСТВУЮЩЕГО В РЕАКЦИИ; ΔG_i – ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА КОМПОНЕНТА I .

ИЗ УРАВНЕНИЯ (3.7) ВИДНО, ЧТО ВЕЛИЧИНА ΔG ПРЕДСТАВЛЯЕТ СОБОЙ РАЗНОСТЬ МЕЖДУ ИЗМЕНЕНИЯМИ ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ИЗ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ И ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ. ДЛЯ РЕАКЦИИ (3.5) ИЗ УРАВНЕНИЯ (3.7) СЛЕДУЕТ

$$\Delta G = (r \Delta G_{обр.R} + s \Delta G_{обр.S}) - (a \Delta G_{обр.A} + b \Delta G_{обр.B}). \quad (3.8)$$

ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ΔG НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ОБЫЧНО ИСХОДЯТ ИЗ ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ (НАЙДЕННОГО ОПЫТНЫМ ПУТЕМ). ДЛЯ ЭТОГО ПОЛЬЗУЮТСЯ УРАВНЕНИЕМ

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (3.9)$$

ГДЕ ΔH – ТЕПЛОВЫЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ; ΔS – ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ПРИ РЕАКЦИИ.

ЗНАЧЕНИЕ ΔS НАХОДЯТ ПО РАЗНОСТИ МЕЖДУ ЭНТРОПИЕЙ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ И ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

$$\Delta G = \sum (n_i S_i)_k - \sum (n_i S_i)_n. \quad (3.10)$$

ДЛЯ РЕАКЦИИ (3.5) УРАВНЕНИЕ (3.10) ПРИМЕТ ВИД

$$\Delta S = (rS_R + sS_S) - (aS_A + bS_B). \quad (3.11)$$

ЗНАЧЕНИЯ $\Delta G_{\text{ОБР}}$ И S НАХОДЯТ ПО СПРАВОЧНЫМ ТАБЛИЦАМ.

ВЕРОЯТНОСТЬ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ ВЕЛИЧИНОЙ ΔG , ЕСЛИ:

$\Delta G > 0$ – НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНОЕ ТЕЧЕНИЕ РЕАКЦИИ СЛЕВА НАПРАВО,

$\Delta G < 0$ – НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНОЕ ТЕЧЕНИЕ РЕАКЦИИ СПРАВА НАЛЕВО,

$\Delta G = 0$ – СУЩЕСТВУЕТ РАВНОВЕСИЕ.

ИСХОДЯ ИЗ УРАВНЕНИЯ (3.9), ОРИЕНТИРОВОЧНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ЗНАЧЕНИИ ΔG И, СЛЕДОВАТЕЛЬНО, О ВЕРОЯТНОСТИ ТОЙ ИЛИ ИНОЙ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩЕЙ ПРИ НЕВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ, МОЖНО ПОЛУЧИТЬ НА ОСНОВЕ ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ: ЧЕМ БОЛЕЕ ЭКЗОТЕРМИЧНА РЕАКЦИЯ ПРИ ДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ, ТЕМ ВЕРОЯТНЕЕ РЕАКЦИЯ.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ТОМ, НАСКОЛЬКО ГЛУБОКО МОЖЕТ ПРОТЕКАТЬ ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ, МОЖНО ПОЛУЧИТЬ НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ О РАВНОВЕСИИ ЭТОЙ РЕАКЦИИ. УСЛОВИЯ ДОСТИЖЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ ИМЕЮТ БОЛЬШОЕ ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ, ПОСКОЛЬКУ ИМИ ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ ПОЛНОТА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЫРЬЯ.

В СОСТОЯНИИ РАВНОВЕСИЯ, К КОТОРОМУ СТРЕМЯТСЯ ВСЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, СКОРОСТИ ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ РЕАКЦИЙ СТАНОВЯТСЯ ОДИНАКОВЫМИ, А СООТНОШЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ В РАССМАТРИВАЕМОЙ СИСТЕМЕ ОСТАЕТСЯ НЕИЗМЕННЫМ. ТАК, НАПРИМЕР, УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ (3.5) МОЖНО ЗАПИСАТЬ ТАК

$$k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_R^r C_S^s,$$

ГДЕ K_1 И K_2 – КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ РЕАКЦИЙ.

ОТСЮДА СЛЕДУЕТ

$$\frac{k_1}{k_2} = K_c = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b}, \quad (3.12)$$

ГДЕ K_c – КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ.

УРАВНЕНИЕ (3.12) СПРАВЕДЛИВО ТОЛЬКО ДЛЯ РЕАКЦИИ В РАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ.

В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТОГО, В КАКИХ ЕДИНИЦАХ ВЫРАЖАЮТСЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ, КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ПРИНИМАЕТ РАЗНОЕ ЧИСЛЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ.

ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГАЗОВ КОНСТАНТУ РАВНОВЕСИЯ ОБЫЧНО ВЫРАЖАЮТ ЧЕРЕЗ ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ РЕАГИРУЮЩИХ ГАЗОВЫХ КОМПОНЕНТОВ. НАПРИМЕР, ДЛЯ РЕАКЦИИ (3.5) ИМЕЕМ

$$K_p = \frac{P_R^r P_S^s}{P_A^a P_B^b} = K_c (RT)^{\Delta N}, \quad (3.13)$$

ГДЕ ΔN – ИЗМЕНЕНИЕ ЧИСЛА МОЛЕЙ ГАЗОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ РЕАКЦИИ.
В РАССМАТРИВАЕМОМ СЛУЧАЕ

$$\Delta N = (r + s) - (a + b). \quad (3.14)$$

В ОБЩЕМ СЛУЧАЕ

$$\Delta N = (v'_1 + v'_2 + \dots + v'_n) - (v_1 + v_2 + \dots + v_n), \quad (3.15)$$

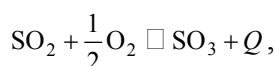
ГДЕ v_1, v_2, \dots, v_n – КОЭФФИЦИЕНТЫ ПРИ РЕАГЕНТАХ, ВСТУПАЮЩИХ В РЕАКЦИЮ; v'_1, v'_2, \dots, v'_n – КОЭФФИЦИЕНТЫ ПРИ ПРОДУКТАХ РЕАКЦИИ.

С ЦЕЛЬЮ НАИБОЛЕЕ ПОЛНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЫРЬЯ ЖЕЛАТЕЛЬНО ВЕСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС В УСЛОВИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ НАИБОЛЕЕ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИСХОДНОГО ВЕЩЕСТВА. ПОЭТОМУ БОЛЬШОЙ ПРАКТИЧЕСКИЙ ИНТЕРЕС ПРЕДСТАВЛЯЕТ УСТАНОВЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ (Т.Е. НА РАВНОВЕСНУЮ СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ X^*), А ТАКЖЕ РАЗРАБОТКА ПРИЕМОВ, ПОЗВОЛЯЮЩИХ СДВИНУТЬ РАВНОВЕСИЕ В СТОРОНУ ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ.

ОСНОВНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ, ВЛИЯЮЩИМИ НА РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ЯВЛЯЮТСЯ ТЕМПЕРАТУРА, ДАВЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРАЦИЯ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ. ЭТИ ПАРАМЕТРЫ ОБЫЧНО ИСПОЛЬЗУЮТСЯ НА ПРАКТИКЕ ДЛЯ СДВИГА РАВНОВЕСИЯ В ЖЕЛАЕМУЮ СТОРОНУ, Т.Е. ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ РАВНОВЕСНОЙ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ.

3.2.1 СДВИГ РАВНОВЕСИЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

В СООТВЕТСТВИИ С ПРИНЦИПОМ ЛЕ-ШАТТЕЛЬЕ, ЕСЛИ НА СИСТЕМУ, НАХОДЯЩУЮСЯ В РАВНОВЕСИИ, ВОЗДЕЙСТВОВАТЬ ИЗВНЕ ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ КАКОГО-ЛИБО УСЛОВИЯ, ОПРЕДЕЛЯЮЩЕГО ПОЛОЖЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ, ТО В ЭТОЙ СИСТЕМЕ УСИЛИТСЯ ТАКОЙ ПРОЦЕСС, ТЕЧЕНИЕ КОТОРОГО ОСЛАБЛЯЕТ ВЛИЯНИЕ ПРОИЗВЕДЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ. ПРИ ЭТОМ ПОЛОЖЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ СМЕСТИТСЯ В СООТВЕТСТВУЮЩЕМ НАПРАВЛЕНИИ. НАПРИМЕР, ЕСЛИ ПРОТЕКАЕТ ОБРАТИМАЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ СЕРНОГО АНГИДРИДА



ТО ЗА СЧЕТ ВЫДЕЛЯЮЩЕГОСЯ ТЕПЛА ПОВЫШАЕТСЯ ТЕМПЕРАТУРА РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ, РАВНОВЕСИЕ СДВИГАЕТСЯ ВЛЕВО И РАВНОВЕСНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА (SO_3) УМЕНЬШАЕТСЯ. ДЛЯ ТОГО ЧТОБЫ ЭТОГО НЕ ПРОИЗОШЛО, НЕОБХОДИМО ОТВОДИТЬ ТЕПЛО. ДЛЯ ОБРАТИМОЙ ЭНДОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩЕЙ С ПОГЛОЩЕНИЕМ ТЕПЛА, НАПРИМЕР, ПРИ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ВОДЯНЫМ ПАРОМ



КОГДА ПРОИСХОДИТ ОХЛАЖДЕНИЕ СИСТЕМЫ, НЕОБХОДИМО, НАОБОРОТ, ПОДВОДИТЬ ТЕПЛО ДЛЯ ТОГО, ЧТОБЫ СДВИНУТЬ РАВНОВЕСИЕ В СТОРОНУ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ.

ОБЫЧНО УСТАНОВЛИВАЮТ ФУНКЦИОНАЛЬНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ X^* ОТ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ [$X^* = F(K_p)$]. ВИД ЭТОЙ ЗАВИСИМОСТИ ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ ТИПОМ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. НАПРИМЕР, ДЛЯ ПРОСТОЙ ОБРАТИМОЙ РЕАКЦИИ $A \rightleftharpoons R$ ЗАВИСИМОСТЬ $X^* = F(K_p)$ МОЖЕТ БЫТЬ ПОЛУЧЕНА СЛЕДУЮЩИМ ПУТЕМ. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ЭТОЙ РЕАКЦИИ ВЫРАЖАЕТСЯ УРАВНЕНИЕМ

$$K_p = \frac{p_R^*}{p_A^*}, \quad (3.16, A)$$

ГДЕ p_A^* , p_R^* – ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ СООТВЕТСТВЕННО РЕАГЕНТОВ A И R В СОСТОЯНИИ РАВНОВЕСИЯ.

ОПРЕДЕЛИМ ЗНАЧЕНИЯ p_A^* И p_R^* И ПОДСТАВИМ ИХ В УРАВНЕНИЕ (3.16, A). ДЛЯ РАССМАТРИВАЕМОЙ РЕАКЦИИ ПО УРАВНЕНИЮ (1.17) ИМЕЕМ

$$X_A^* = \frac{N_{A,0} N_A^*}{N_{A,0} N_A^*} = \frac{p_{A,0} p_A^*}{p_{A,0} p_A^*} = \frac{p_R^*}{P},$$

ОТКУДА

$$p_R^* = P X_A^*, \quad (3.16, B)$$

ГДЕ P – ОБЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ.

НО

$$\frac{p_A^*}{P} = 1 - X_A^*$$

ИЛИ

$$p_A^* = P(1 - X_A^*). \quad (3.16, B)$$

ПОДСТАВИВ В (A) ПОЛУЧЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ p_A^* И p_R^* НАХОДИМ

$$K_p = \frac{P X_A^*}{P(1 - X_A^*)} = \frac{X_A^*}{1 - X_A^*},$$

ОТКУДА

$$X_A^* = \frac{K_p}{1 + K_p} = \frac{1}{\frac{1}{K_p} + 1}. \quad (3.17)$$

Для реакции $A \rightleftharpoons 2R$ аналогично получаем

$$X_A^* = \sqrt{\frac{K_p}{4P + K_p}}. \quad (3.17)$$

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

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (3.18)$$

После интегрирования этого уравнения в пределах изменения температуры от T_1 до T_2 и при условии, что ΔH не зависит от величины T , получаем

$$\lg K_p = \frac{\Delta H}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + B_1. \quad (3.19)$$

Условия применения этого уравнения ограничены небольшим интервалом температур, поскольку в действительности ΔH зависит от T .

Для определения константы равновесия при значительном изменении температуры применяют эмпирическое уравнение типа

$$\lg K_p = \frac{\Delta H}{2,3RT} + a_1 \lg T + a_2 T + a_3 T^2 + B_2. \quad (3.20)$$

В практических расчетах часто пользуются приближенным уравнением

$$\lg K_p = \frac{\Delta H}{2,3RT} + B = \frac{A}{T} + B, \quad (3.21)$$

где

$$A = \frac{\Delta H}{2,3RT}. \quad (3.22)$$

В справочной литературе имеются значения константы равновесия или коэффициенты в приведенных уравнениях для многих реакций. Если же эти сведения отсутствуют, значения констант равновесия находят экспериментально. Для этого опытным путем для каждой рассматриваемой реакции в состоянии равновесия определяют концентрации исходных реагентов и полученных продуктов при нескольких температурах. Подставив эти данные в уравнение (3.13), находят константу K_p . Зная константу равновесия, определяют коэффициенты в уравнениях (3.20) и (3.21).

Зная зависимости

$$X^* = f(K_p), \quad (a)$$

$$K_p = \varphi(T), \quad (б)$$

нетрудно установить зависимость $X^* = \Phi(T)$. Для этого необходимо в уравнение (a) подставить значение K_p из уравнения (б)

$$X^* = f(K_p) = f(\varphi(T)) = \Phi(T). \quad (в)$$

Эта зависимость является одной из самых главных в химической технологии, поскольку величина X^* характеризует максимально возможное извлечение целевых продуктов из перерабатываемого сырья, а температура оказывает сильное влияние на скорость химических реакций.

Вид функциональной зависимости $X^* = \Phi(T)$ для экзотермических и эндотермических реакций неодинаков: для экзотермических реакций X^* уменьшается при повышении температуры, а для эндотермических реакций – возрастает (рис. 3.1). Такой характер зависимости вытекает из уравнений (3.16) и (3.17).

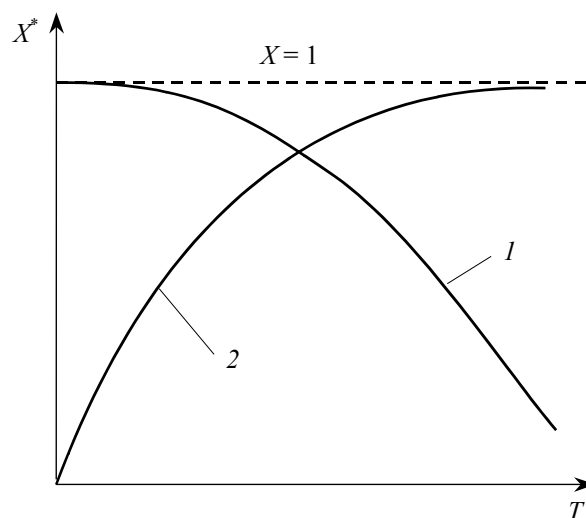


Рис. 3.1 Зависимость равновесной степени превращения X^* от температуры T :

1 – для экзотермической реакции; 2 – для эндотермической реакции

Действительно, из уравнения (3.21) следует, что для экзотермической реакции значение K_p уменьшается при повышении температуры, следовательно, член $1/K_p$ увеличивается, а X^* – уменьшается. Для эндотермической реакции, наоборот, при повышении температуры значение K_p возрастает, поэтому член $1/K_p$ в уравнении (3.16) уменьшается, а X^* увеличивается.

Сдвиг равновесия под влиянием давления

Давление является также важным фактором, с помощью которого в производственных условиях регулируют равновесия химических процессов и, следовательно, изменяют максимально возможную степень использования сырья.

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



Поскольку реакция (а) протекает с уменьшением объема и, следовательно, с уменьшением давления, то, исходя из принципа Ле-Шателье, для смещения равновесия слева направо необходимо повышать давление.

На практике так и поступают – процесс ведут под давлением 32,0 МПа (320 кгс/см²).

ДЛЯ РЕАКЦИИ (Б), ПРОТЕКАЮЩЕЙ С УВЕЛИЧЕНИЕМ ОБЪЕМА, ДЛЯ СМЕЩЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ СЛЕВА НАПРАВО НЕОБХОДИМО, НАОБОРОТ, ПОНИЖАТЬ ДАВЛЕНИЕ. НА РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ (В) ИЗМЕНЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НЕ ВЛИЯЕТ, ТАК КАК ОБЪЕМ СИСТЕМЫ В ПРОЦЕССЕ РЕАКЦИИ НЕ ИЗМЕНЯЕТСЯ.

СДВИГ РАВНОВЕСИЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

КОНЦЕНТРАЦИЯ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ОКАЗЫВАЕТ СИЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ НА ВЫХОД ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ, ЧТО ВИДНО ИЗ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ K_p ЛЮБОЙ РЕАКЦИИ. НАПРИМЕР, ДЛЯ РЕАКЦИИ



$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^* p_{\text{H}_2}^*}{p_{\text{CO}}^* p_{\text{H}_2\text{O}}^*} \quad (Б)$$

ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ, Т.Е. ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ ЗНАМЕНАТЕЛЯ, СООТВЕТСТВЕННО ВОЗРАСТАЕТ ЧИСЛИТЕЛЬ, Т.Е. ПОВЫШАЮТСЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ (ПОСКОЛЬКУ K_p ДЛЯ ДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ВЕЛИЧИНА ПОСТОЯННАЯ). С ДРУГОЙ СТОРОНЫ, ПРИ УМЕНЬШЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, Т.Е. ПРИ УМЕНЬШЕНИИ ЧИСЛИТЕЛЯ, СООТВЕТСТВЕННО СНИЖАЮТСЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ, Т.Е. УВЕЛИЧИВАЕТСЯ СТЕПЕНЬ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ. ОБА ЭТИ ФАКТОРА ИСПОЛЬЗУЮТСЯ НА ПРАКТИКЕ ДЛЯ СДВИГА РАВНОВЕСИЯ В СТОРОНУ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА, И, СЛЕДОВАТЕЛЬНО, ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ЕГО ВЫХОДА.

РАССМОТРИМ ВЛИЯНИЕ КАЖДОГО ИЗ ЭТИХ ФАКТОРОВ.

ДЛЯ СНИЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ИХ ВЫВОДЯТ ИЗ СИСТЕМЫ ЧАСТИЧНО ИЛИ ПОЛНОСТЬЮ ПО МЕРЕ НАКОПЛЕНИЯ. В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЫВОДА РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ СДВИГАЕТСЯ В СТОРОНУ ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА НЕ ТОЛЬКО ЗА СЧЕТ УМЕНЬШЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ, НО И ВСЛЕДСТВИЕ ОДНОВРЕМЕННОГО ПОВЫШЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ В РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ (ОБЩИЙ ОБЪЕМ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ УМЕНЬШАЕТСЯ ПРИ ВЫВОДЕ ИЗ НЕЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ).

НАИБОЛЕЕ ПРОСТЫМ СПОСОБОМ ВЫВОДА ПРОДУКТОВ ИЗ ЗОНЫ РЕАКЦИИ ЯВЛЯЕТСЯ ИХ СВЯЗЫВАНИЕ ХИМИЧЕСКИМ ПУТЕМ С ДРУГИМИ, ВВОДИМЫМИ ИЗВНЕ ВЕЩЕСТВАМИ. В КАЧЕСТВЕ ПРИМЕРА РАССМОТРИМ ПРОЦЕСС КОНВЕРСИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ (УРАВНЕНИЕ (А)). СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ ВЕЩЕСТВ И КОНСТАНТОЙ РАВНОВЕСИЯ В ДАННОМ СЛУЧАЕ ВЫРАЖАЕТСЯ УРАВНЕНИЕМ (Б).

НА ПРАКТИКЕ РАВНОВЕСИЕ ЭТОГО ПРОЦЕССА СДВИГАЕТСЯ В СТОРОНУ ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА (ВОДОРОДА) ВВЕДЕНИЕМ НЕГАШЕНОЙ ИЗВЕСТИ СаО, КОТОРАЯ ВЗАИМОДЕЙСТВУЕТ С CO_2 С ОБРАЗОВАНИЕМ CaCO_3 И ВЫВОДИТ ЕЕ ИЗ РЕАКЦИИ. ПРИ ЭТОМ СНИЖАЕТСЯ p_{CO_2} ; ПОСКОЛЬКУ K_p ПРИ ДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ВЕЛИЧИНА ПОСТОЯННАЯ, ВОЗРАСТАЕТ КОНЦЕНТРАЦИЯ H_2 .

ЧАЩЕ ИСПОЛЬЗУЮТ СПОСОБ, ЗАКЛЮЧАЮЩИЙСЯ В ПЕРЕВОДЕ ВСЕХ ИЛИ ОТДЕЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ В ДРУГОЕ ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ВЫВОДЕ ИХ ИЗ СИСТЕМЫ. ЭТОТ ПРОЦЕСС ОБЫЧНО ОСУЩЕСТВЛЯЮТ ПО ЦИРКУЛЯЦИОННОЙ (ЦИКЛИЧЕСКОЙ) СХЕМЕ (РИС. 3.2).

СМЕСЬ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ А И В ПОСТУПАЕТ В РЕАКТОР, В КОТОРОМ ПРОИСХОДИТ ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ РЕАГЕНТАМИ.

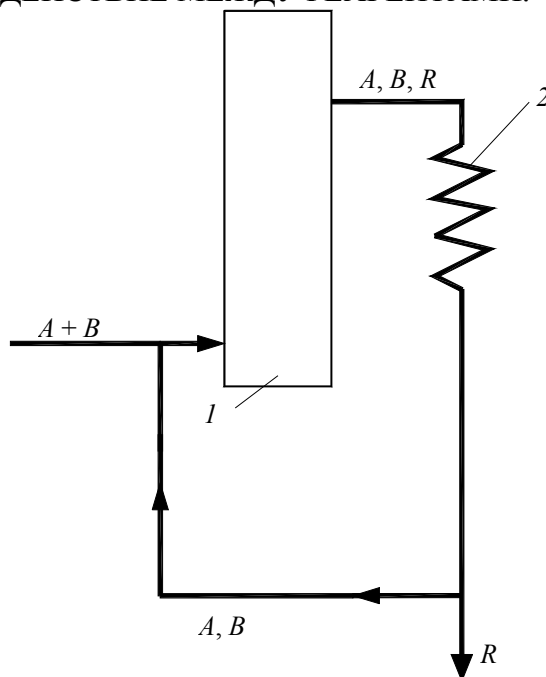


РИС. 3.2 ЦИРКУЛЯЦИОННАЯ СХЕМА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА С ВЫВОДОМ ПРОДУКТА РЕАКЦИИ:
1 – РЕАКТОР; 2 – КОНДЕНСАТОР

НА ВЫХОДЕ ИЗ РЕАКТОРА В ГАЗОВОЙ СМЕСИ СОДЕРЖИТСЯ ПРОДУКТ РЕАКЦИИ И НЕПРОРЕАГИРОВАВШИЕ. ИСХОДНЫЕ РЕАГЕНТЫ А И В. ГАЗОВАЯ СМЕСЬ ПОСТУПАЕТ В КОНДЕНСАТОР 2, ГДЕ ОНА ОХЛАЖДАЕТСЯ. ПРИ ЭТОМ ПРОДУКТ РЕАКЦИИ R КОНДЕНСИРУЕТСЯ И ВЫВОДИТСЯ ИЗ СИСТЕМЫ, А ИСХОДНЫЕ РЕАГЕНТЫ А И В ВОЗВРАЩАЮТСЯ В ПРОЦЕСС.

В КАЧЕСТВЕ ПРИМЕРА ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ТАКОЙ СХЕМЫ МОЖНО ПРИВЕСТИ ПРОЦЕСС СИНТЕЗА АММИАКА ИЗ N_2 И H_2 НА КАТАЛИЗАТОРЕ



ПРИ ПРОВЕДЕНИИ РЕАКЦИИ С ОБРАЗОВАНИЕМ ДВУХ ПРОДУКТОВ, НАПРИМЕР ПО МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ (3.5)



ПРОЦЕСС ВЕДУТ ПО СХЕМЕ, ИЗОБРАЖЕННОЙ НА РИС. 3.3. СХЕМА ПРОСТА И НЕ ТРЕБУЕТ ОСОБЫХ ПОЯСНЕНИЙ.

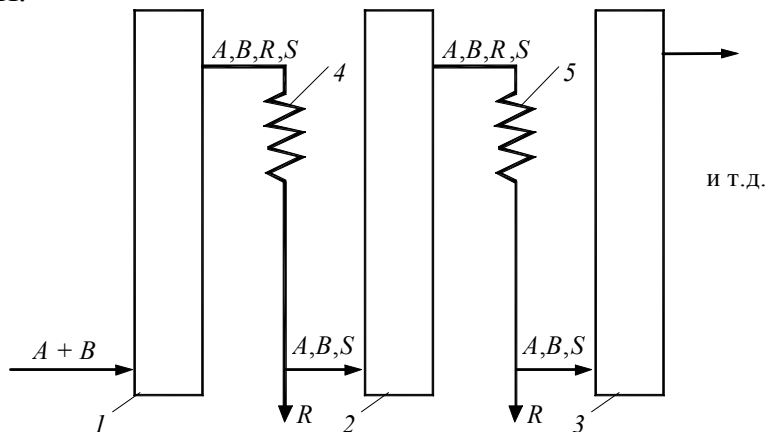


Рис. 3.3 Схема химико-технологического процесса с выводом продукта реакции R :
1–3 – реакторы; 4, 5 – конденсаторы

УВЕЛИЧЕНИЕ ВЫХОДА ПРОДУКТА РЕАКЦИИ ЗА СЧЕТ СДВИГА РАВНОВЕСИЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПОВЫШЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ ТАКЖЕ ЧАСТО ОСУЩЕСТВЛЯЮТ НА ПРАКТИКЕ; ОБЫЧНО ПОВЫШАЮТ КОНЦЕНТРАЦИЮ НАИБОЛЕЕ ДЕШЕВОГО КОМПОНЕНТА. ТАК, ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВОДОРОДА КОНВЕРСИЕЙ СО ВОДЯНЫМ ПАРОМ СОЗДАЮТ ИЗБЫТОК ПАРОВ ВОДЫ, ПОСКОЛЬКУ ВОДЯНОЙ ПАР ОТНОСИТЕЛЬНО ДЕШЕВ. ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ p_{H_2O} СООТВЕТСТВЕННО ВОЗРАСТАЮТ ЗНАЧЕНИЯ p_{H_2} И p_{CO_2} . ОДНАКО ПО МЕРЕ ПОВЫШЕНИЯ p_{H_2O} ЭФФЕКТ УМЕНЬШАЕТСЯ, ЧТО МОЖНО ПРОИЛЛЮСТРИРОВАТЬ РИС. 3.4.

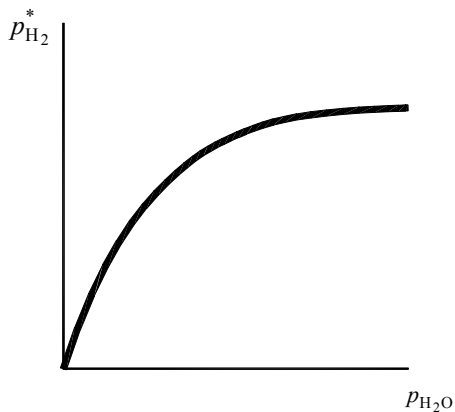


Рис. 3.4 Зависимость равновесного давления водорода $p_{H_2}^*$ от парциального давления паров воды p_{H_2O} для реакции
 $CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$

Как видно из рисунка, $\frac{dp_{H_2}}{dp_{H_2O}} \rightarrow 0$, поэтому при значительном повышении p_{H_2O} величина p_{H_2} возрастает в меньшей СТЕПЕНИ. КРОМЕ ТОГО, ЗНАЧИТЕЛЬНО ПОВЫШЕНИЕ p_{H_2O} НЕЭКОНОМИЧНО, ТАК КАК ПРИ ЭТОМ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ ОБЪЕМ АППАРАТУРЫ, ВОЗРАСТАЕТ РАСХОД ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ И ПРОЦЕСС ПЕРЕСТАЕТ БЫТЬ АВТОТЕРМИЧНЫМ (ОБЪЕМ ГАЗОВ СИЛЬНО ВОЗРАСТАЕТ, А КОЛИЧЕСТВО ВЫДЕЛЯЮЩЕГОСЯ ТЕПЛА УВЕЛИЧИВАЕТСЯ НЕЗНАЧИТЕЛЬНО).

ИСХОДЯ ИЗ ИЗЛОЖЕННОГО ВЫШЕ, МОЖНО СДЕЛАТЬ СЛЕДУЮЩИЕ ВЫВОДЫ.

1) ПРИ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ РАВНОВЕСИЕ СМЕЩАЕТСЯ В СТОРОНУ ПОЛУЧЕНИЯ:

– ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ (\rightarrow) ДЛЯ РЕАКЦИЙ $A \rightleftharpoons R - Q$;

- ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ (\leftarrow) ДЛЯ РЕАКЦИЙ $A \rightleftharpoons R + Q$.
- 2) ПРИ ПОВЫШЕНИИ ДАВЛЕНИЯ РАВНОВЕСИЕ СМЕЩАЕТСЯ В СТОРОНУ ПОЛУЧЕНИЯ:
 - ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ (\rightarrow) ПРИ $\Delta N < 0$ (ПРИ УМЕНЬШЕНИИ V);
 - ИСХОДНЫХ ПРОДУКТОВ (\leftarrow) ПРИ $\Delta N > 0$ (ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ V);
 - НЕ ИЗМЕНЯЕТСЯ (\square) ПРИ $\Delta N = 0$ (ПРИ $V = \text{CONST}$).
- 3) ПРИ ПОВЫШЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ РАВНОВЕСИЕ СМЕЩАЕТСЯ В СТОРОНУ ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ.

3.3 Кинетика химико-технологических процессов

ОПИСАННЫЕ ВЫШЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ, ПРИВОДЯЩИЕ К УВЕЛИЧЕНИЮ ВЫХОДА ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, ЧАСТО НАХОДЯТСЯ В ПРОТИВОРЕЧИИ С КИНЕТИКОЙ ПРОЦЕССА, ПОЭТОМУ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НЕОБХОДИМО ОДНОВРЕМЕННО УЧИТЫВАТЬ КАК ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ, ТАК И КИНЕТИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ. ТАК, НАПРИМЕР, С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС СИНТЕЗА АММИАКА ИЛИ ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА НА КАТАЛИЗАТОРЕ ЖЕЛАТЕЛЬНО ВЕСТИ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ, ТАК КАК РАВНОВЕСНАЯ СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ ПРИ ПОНИЖЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ. ОДНАКО СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ, НАОБОРОТ, ПРИ УМЕНЬШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ СНИЖАЕТСЯ, ПОЭТОМУ НА ПРАКТИКЕ ВЫБИРАЮТ ТАКУЮ ОПТИМАЛЬНУЮ ТЕМПЕРАТУРУ $T_{\text{опт}}$, ПРИ КОТОРОЙ ОБЕСПЕЧИВАЕТСЯ МАКСИМАЛЬНЫЙ ВЫХОД ПРОДУКТА В ЕДИНИЦУ ВРЕМЕНИ, Т.Е. МАКСИМАЛЬНАЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ.

3.3.1 ПОНЯТИЕ О МИКРО- И МАКРОКИНЕТИКЕ

ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ЖИДКОСТЯХ И В ГАЗАХ, ОБЫЧНО РАССМАТРИВАЮТСЯ С ДВУХ ТОЧЕК ЗРЕНИЯ: ПРОЦЕСС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОТДЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ – НА МИКРОУРОВНЕ И ПРОЦЕСС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АГРЕГАТОВ МОЛЕКУЛ – НА МАКРОУРОВНЕ.

В СИСТЕМЕ НА МИКРОУРОВНЕ ЖИДКОСТЬ ПРЕДСТАВЛЯЕТ СОБОЙ СВОБОДНЫЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЫ, ДВИЖУЩИЕСЯ В РАЗЛИЧНЫХ НАПРАВЛЕНИЯХ, СТАЛКИВАЮЩИЕСЯ И СМЕШИВАЮЩИЕСЯ СО ВСЕМИ ДРУГИМИ МОЛЕКУЛАМИ ДАННОЙ ЖИДКОСТИ; В СИСТЕМЕ НА МАКРОУРОВНЕ ЖИДКОСТЬ ПРЕДСТАВЛЯЕТ СОБОЙ СОВОКУПНОСТЬ БОЛЬШОГО ЧИСЛА НЕБОЛЬШИХ ГЛОБУЛ, Т.Е. ГРУПП МОЛЕКУЛ, КАК БЫ ЗАКЛЮЧЕННЫХ В ОБОЛОЧКУ. ПРЕДПОЛАГАЕТСЯ, ЧТО ЭТА ВНЕШНЯЯ ОБОЛОЧКА ХИМИЧЕСКИ ИНЕРТНА И ЕДИНСТВЕННОЕ НАЗНАЧЕНИЕ ЕЕ СОСТОИТ В ТОМ, ЧТОБЫ СОХРАНИТЬ УСЛОВНО ПРИНЯТУЮ ИНДИВИДУАЛЬНОСТЬ КАЖДОЙ ГЛОБУЛЫ.

ВСЕЬМА УСЛОВНО ПОТОКИ ЖИДКОСТИ В МИКРО- И МАКРОСОСТОЯНИИ ПОКАЗАНЫ НА РИС. 3.5. ОСОБЕННОСТИ МИКРО- И МАКРОСОСТОЯНИЯ МОЖНО ТАКЖЕ ПРОСЛЕДИТЬ ПРИ СМЕШЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ: ЧЕМ ВЫШЕ ВЯЗКОСТЬ СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ, ТЕМ ЯРЧЕ ПРОЯВЛЯЮТСЯ В НЕЙ ПРИЗНАКИ МАКРОСОСТОЯНИЯ. В КАЧЕСТВЕ ПРИМЕРА ПРЕДСТАВИМ СЕБЕ СОСУД С МЕШАЛКОЙ, В КОТОРОМ ВСЕЬМА ИНТЕНСИВНО ПЕРЕМЕШИВАЕТСЯ ЖИДКОСТЬ С МАЛОЙ ВЯЗКОСТЬЮ (ВОДА). В ЭТУ ЖИДКОСТЬ ВЛИВАЮТ ДРУГУЮ ЖИДКОСТЬ ТОЖЕ МАЛОЙ ВЯЗКОСТИ (ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ). ЭТИ ЖИДКОСТИ ХОРОШО ПЕРЕМЕШИВАЮТСЯ И СМЕСЬ БЫСТРО СТАНОВИТСЯ ОДНОРОДНОЙ; УСЛОВНО МОЖНО ПРИНЯТЬ, ЧТО СМЕШЕНИЕ ПРОИСХОДИТ НА МИКРОУРОВНЕ.

ЕСЛИ В ТОТ ЖЕ СОСУД ВМЕСТО ЭТИЛОВОГО СПИРТА ВЛИВАТЬ ОЧЕНЬ ВЯЗКУЮ ЖИДКОСТЬ (НАПРИМЕР, ГЛИЦЕРИН), А ИНТЕНСИВНОСТЬ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ СНИЗИТЬ (УМЕНЬШИТЬ ЧАСТОТУ ВРАЩЕНИЯ МЕШАЛКИ), ГЛИЦЕРИН РАЗОБЬЕТСЯ НА ОТДЕЛЬНЫЕ КАПЛИ (ГЛОБУЛЫ) И ЖИДКОСТЬ НЕ СКОРО СТАНЕТ ОДНОРОДНОЙ. УСЛОВНО МОЖНО ПРИНЯТЬ, ЧТО СМЕШЕНИЕ ПРОИСХОДИТ НА МАКРОУРОВНЕ.

В МИКРОСОСТОЯНИИ ЖИДКОСТЬ НЕ ОБЛАДАЕТ НИКАКИМИ СВОЙСТВАМИ, ОБУСЛОВЛЕННЫМИ ПРИСУТСТВИЕМ ГЛОБУЛ МОЛЕКУЛ И, НАОБОРОТ, СВОЙСТВА ЖИДКОСТИ, НАХОДЯЩЕЙСЯ В МАКРОСОСТОЯНИИ, В ЗНАЧИТЕЛЬНОЙ СТЕПЕНИ ОПРЕДЕЛЯЮТСЯ НАЛИЧИЕМ ГЛОБУЛ. РЕАЛЬНАЯ СМЕСЬ В ТОЙ ИЛИ ИНОЙ СТЕПЕНИ ПРОЯВЛЯЕТ ПРОМЕЖУТОЧ-

НЫЕ СВОЙСТВА, КОТОРЫЕ ЗАВИСЯТ ОТ СВОЙСТВ ЖИДКОСТИ И ОТ СИСТЕМЫ, В КОТОРОЙ ПРОИСХОДИТ СМЕШЕНИЕ.

ВСЕ ВОПРОСЫ, ИЗУЧАЕМЫЕ В КУРСЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ – ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ, КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ДР. – РАССМАТРИВАЮТСЯ НА МИКРОУРОВНЕ, Т.Е. НА УРОВНЕ ОТДЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ. ТАКОЙ ПОДХОД ПОЗВОЛЯЕТ ПРОАНАЛИЗИРОВАТЬ ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ В ИДЕАЛИЗИРОВАННЫХ УСЛОВИЯХ.

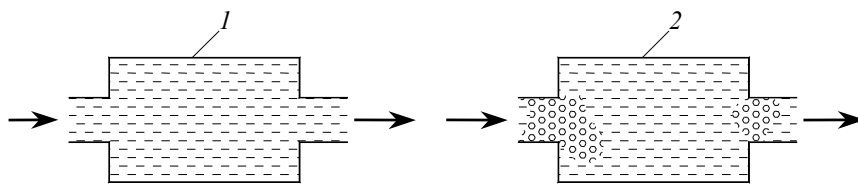


РИС. 3.5 ПОТОК ИДЕАЛИЗИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В:
1 – МИКРОСОСТОЯНИИ; 2 – МАКРОСОСТОЯНИИ

В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ ПРИ ОФОРМЛЕНИИ ПОДАВЛЯЮЩЕГО БОЛЬШИНСТВА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕОБХОДИМО УЧИТЫВАТЬ МНОГИЕ СОПУТСТВУЮЩИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, СВЯЗАННЫЕ С МАКРОСОСТОЯНИЕМ СИСТЕМЫ И НАКЛАДЫВАЮЩИЕСЯ НА ОСНОВНОЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС. ВАЖНЕЙШИМИ ИЗ НИХ ЯВЛЯЮТСЯ: А) ДИФфуЗИЯ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ В ЗОНУ РЕАКЦИИ И ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ИЗ ЗОНЫ РЕАКЦИИ; Б) ВЫДЕЛЕНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛА.

НА ОБА ЭТИ ПРОЦЕССА СИЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ ОКАЗЫВАЮТ АЭРОГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ (Т.Е. ХАРАКТЕР ДВИЖЕНИЯ ГАЗА ИЛИ ЖИДКОСТИ), ПОСКОЛЬКУ ОТ НИХ ЗАВИСЯТ КОНВЕКТИВНЫЙ ПЕРЕНОС ТЕПЛА И ДИФфуЗИЯ ВЕЩЕСТВА.

ТАКИМ ОБРАЗОМ, ПРИ ИЗУЧЕНИИ РЕАЛЬНОГО ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НЕОБХОДИМО УЧИТЫВАТЬ ВЛИЯНИЕ ДИФфуЗИИ, ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ И КОНВЕКЦИИ, Т.Е. ПРОЦЕСС СЛЕДУЕТ РАССМАТРИВАТЬ НА МАКРОУРОВНЕ.

3.3.2 ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА МИКРОУРОВНЕ

ЦЕЛЬ ВСЯКОГО ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СОСТОИТ В ТОМ, ЧТОБЫ ПОЛУЧИТЬ ЦЕЛЕВОЙ ПРОДУКТ ИЗ ИМЕЮЩЕГОСЯ СЫРЬЯ С ВОЗМОЖНО БОЛЕЕ НИЗКОЙ СЕБЕСТОИМОСТЬЮ. ДЛЯ ЭТОГО НЕОБХОДИМО ОБЕСПЕЧИТЬ МИНИМАЛЬНЫЕ РАСХОДНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ, ВОДЫ, СЖАТОГО ВОЗДУХА И, ПРЕЖДЕ ВСЕГО СЫРЬЯ, ТАК КАК В БОЛЬШИНСТВЕ СЛУЧАЕВ СЫРЬЕ ЯВЛЯЕТСЯ НАИБОЛЕЕ КРУПНОЙ СТАТЬЕЙ В СЕБЕСТОИМОСТИ ПРОДУКЦИИ.

ДЛЯ СНИЖЕНИЯ РАСХОДНОГО КОЭФФИЦИЕНТА СЫРЬЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС НЕОБХОДИМО ВЕСТИ ТАК, ЧТОБЫ СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ X , ВЫХОД ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА Φ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ Φ (ДЛЯ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ) БЫЛИ ВОЗМОЖНО БОЛЕЕ ВЫСОКИМИ И ДОСТИГАЛИСЬ В ВОЗМОЖНО БОЛЕЕ КОРОТКОЕ ВРЕМЯ, Т.Е. СКОРОСТЬ ПРОЦЕССА ДОЛЖНА БЫТЬ ВОЗМОЖНО БОЛЕЕ ВЫСОКОЙ. ЭТО ОБЪЯСНЯЕТСЯ ТЕМ, ЧТО СКОРОСТЬ ХАРАКТЕРИЗУЕТ ИНТЕНСИВНОСТЬ ПРОЦЕССА, А ИНТЕНСИВНОСТЬ ЯВЛЯЕТСЯ ОДНИМ ИЗ ОСНОВНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ЭКОНОМИЧНОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА.

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ВЫРАЖАЕТСЯ УРАВНЕНИЕМ

$$r = \frac{dC}{d\tau} = kC^n, \quad (3.27)$$

ГДЕ N – ПОРЯДОК РЕАКЦИИ.

НО КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ k ВЫРАЖАЕТСЯ УРАВНЕНИЕМ АРРЕНИУСА

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3.28)$$

ГДЕ k_0 – ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫЙ МНОЖИТЕЛЬ; E – ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ.
ПОДСТАВИВ ЗНАЧЕНИЕ k ИЗ УРАВНЕНИЯ (3.28) В УРАВНЕНИЕ (3.27), НАХОДИМ

$$r = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} C^n. \quad (3.29)$$

ИЗ УРАВНЕНИЯ (3.29) СЛЕДУЕТ, ЧТО СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ЗАВИСИТ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ. ДЛЯ РЕАКЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ СКОРОСТЬ R ЗАВИСИТ ОТ ДАВЛЕНИЯ, А ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ – И ОТ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА. ТАКИМ ОБРАЗОМ, В ОБЩЕМ СЛУЧАЕ

$$R = F(C, T, P, \text{КАТ}).$$

РАССМОТРИМ СПОСОБЫ УВЕЛИЧЕНИЯ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ R ДЛЯ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА МИКРОУРОВНЕ. ПРИ ЭТОМ ВО ВСЕХ СЛУЧАЯХ БУДЕМ УСТАНОВЛИВАТЬ УСЛОВИЯ ВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА, ПРИ КОТОРЫХ ДОСТИГАЕТСЯ НАИБОЛЕЕ ВЫСОКОЕ ЗНАЧЕНИЕ R В ТЕЧЕНИЕ ВСЕГО РАССМАТРИВАЕМОЮ ПРОМЕЖУТКА ВРЕМЕНИ.

ТЕМПЕРАТУРА ОКАЗЫВАЕТ СИЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ, ТАК КАК В УРАВНЕНИИ АРРЕНИУСА ТЕМПЕРАТУРА ВХОДИТ В ПОКАЗАТЕЛЬ СТЕПЕНИ, ОДНАКО ЭТО ВЛИЯНИЕ НЕОДИНАКОВО ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ РЕАКЦИЙ.

СКОРОСТЬ ПРОСТОЙ НЕОБРАТИМОЙ РЕАКЦИИ $A \rightarrow R \pm Q$ ОПИСЫВАЕТСЯ УРАВНЕНИЕМ (3.29), ИЗ КОТОРОГО СЛЕДУЕТ, ЧТО ПРИ $C = \text{CONST}$ И УВЕЛИЧЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ T СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ВОЗРАСТАЕТ ПО ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОМУ ЗАКОНУ (РИС. 3.6).

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ПРОСТОЙ ОБРАТИМОЙ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ТИПА $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R + Q$ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ВЫРАЖАЕТСЯ БОЛЕЕ СЛОЖНЫМ УРАВНЕНИЕМ, ТАК КАК В

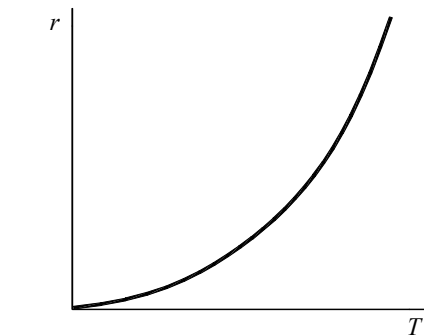


Рис. 3.6 Зависимость скорости реакции r от температуры T для простой необратимой реакции ($A \rightarrow R \pm Q$)

ЭТОМ СЛУЧАЕ ОБЩАЯ СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ЗАВИСИТ ОТ РАЗНОСТИ МЕЖДУ СКОРОСТЯМИ ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ РЕАКЦИЙ

$$r = \bar{r}_1 - \bar{r}_2 = k_1 C_A - k_2 C_R, \quad (3.30)$$

ГДЕ \bar{r}_1 , \bar{r}_2 , R – СКОРОСТЬ СООТВЕТСТВЕННО ПРЯМОЙ, ОБРАТНОЙ И СУММАРНОЙ РЕАКЦИЙ; k_1 , k_2 – КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ПРЯМОЙ И ОБРАТНЫХ РЕАКЦИЙ.

ДЛЯ АНАЛИЗА УРАВНЕНИЯ (3.30) ПОДСТАВИМ В НЕГО

$$C_A = C_{A,0}(1 - X_A), \quad k_2 = \frac{k_1}{K_c}, \quad C_R = C_{A,0} X_A$$

И ПОЛУЧИМ

$$r = k_1 C_{A,0} (1 - X_A) - \frac{k_1}{K_c} C_{A,0} X_A,$$

ИЛИ

$$r = k'_0 C_{A,0} e^{-\frac{E_1}{RT}} \left[1 - X_A \left(1 + \frac{1}{K_c} \right) \right]. \quad (3.31)$$

ИЗ УРАВНЕНИЯ (3.31) СЛЕДУЕТ, ЧТО ДЛЯ НЕКОТОРОЙ ПОСТОЯННОЙ X_A С ПОВЫШЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ СУММАРНАЯ СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ, С ОДНОЙ СТОРОНЫ ДОЛЖНА ВОЗ-

РАСТАТЬ ЗА СЧЕТ УВЕЛИЧЕНИЯ $e^{-\frac{E_1}{RT}}$, А, С ДРУГОЙ СТОРОНЫ, СНИЖАТЬСЯ, ТАК КАК ДЛЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ УМЕНЬШАЕТСЯ ПРИ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И, СЛЕДОВАТЕЛЬНО, ВОЗРАСТАЕТ ЧЛЕН $\frac{1}{K_c}$ И УМЕНЬШАЕТСЯ МНОЖИТЕЛЬ В КВАДРАТНЫХ СКОБКАХ. В СВЯЗИ С ЭТИМ ПРИ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ВНАЧАЛЕ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ (ОТ $R = 0$, КОГДА НАЧИНАЕТСЯ РЕАКЦИЯ), ДОСТИГАЕТ МАКСИМАЛЬНОГО ЗНАЧЕНИЯ, А ЗАТЕМ СНИЖАЕТСЯ. ТАКИМ ОБРАЗОМ, ЗАВИСИМОСТЬ $R = F(T)$ ПРОХОДИТ ЧЕРЕЗ МАКСИМУМ (РИС. 3.7).

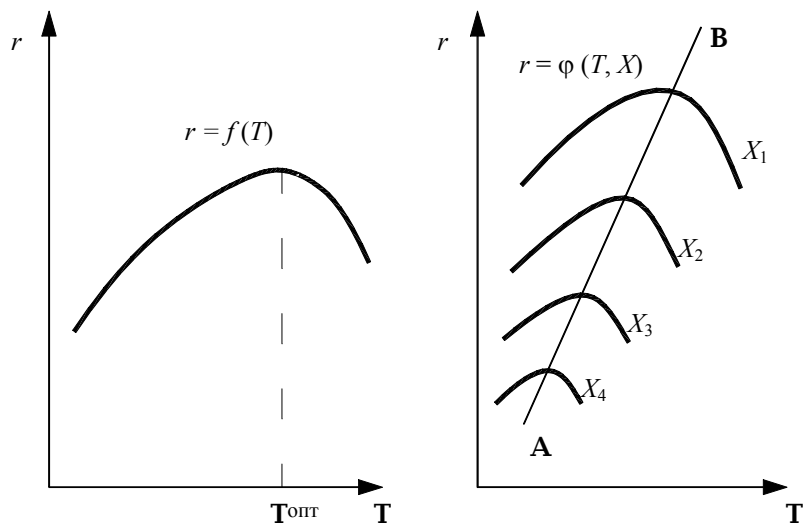


Рис. 3.7 Зависимость скорости r простой обратимой

экзотермической реакции $A \rightarrow R + Q$ от температуры T ($X_1 < X_2 < X_3 < X_4$)

Из уравнения (3.31) следует также, что при увеличении X_A (при прочих равных условиях) суммарная скорость реакции снижается. Поэтому для случая, когда $X_2 > X_1$ кривая зависимости $r_2 = \varphi(T)$ расположится ниже кривой, соответствующей X_1 (рис. 3.7), а кривая зависимости $r_3 = \varphi(T)$ (когда $X_3 > X_2 > X_1$) расположится еще ниже, и т.д. Кривая AB , соединяющая максимумы полученных таким образом кривых, является линией оптимальных температур (ЛОТ).

Для простой обратимой эндотермической реакции типа $A \rightleftharpoons R - Q$ характер зависимости $r = f(T)$ также может быть установлен на основе уравнения (3.31). При повышении температуры скорость реакции возрастает за счет увеличения как члена $e^{-\frac{E_1}{RT}}$, так и значения K_c . При увеличении X_A (при прочих равных условиях) общая скорость реакции снижается (рис. 3.8).

Установим зависимость $X_A = f(T)$ для тех же реакций. Эта зависимость является очень важной, поскольку степень превращения характеризует относительное количество переработанного исходного реагента.

Для простой необратимой реакции $A \rightarrow R \pm Q$ зависимость $X_A = f(T)$ выражается S -образной кривой (рис. 3.9). Такая зависимость объясняется тем, что при низкой температуре скорость процесса мала, поэтому за промежуток времени τ в реакцию вступает лишь незначительная часть исходного реагента A , а потому невелик подъем кривой $X_A = f(T)$ (рис. 3.9). По мере повышения температуры скорость реакции увеличивается экспонен-

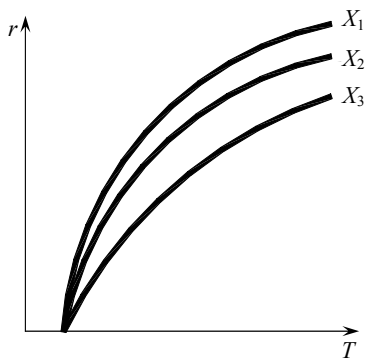


Рис. 3.8 Зависимость скорости r простой обратимой эндотермической реакции $A \rightleftharpoons R - Q$ от температуры T ($X_1 < X_2 < X_3$)

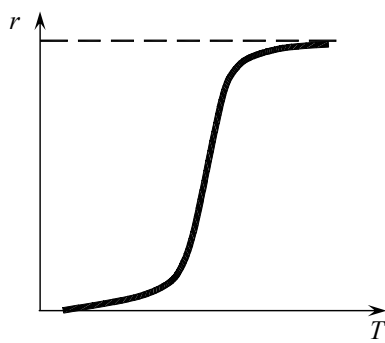


Рис. 3.9 Зависимость степени превращения X от температуры T для простой обратимой реакции $A \rightarrow R \pm Q$

циально в соответствии с уравнением (3.29), что приводит к резкому подъему кривой. Но с увеличением X_A концентрация исходного реагента уменьшается и соответственно снижается рост скорости реакции, поэтому функциональная зависимость $X_A = f(T)$ асимптотически приближается к единице.

ДЛЯ ПРОСТОЙ ОБРАТИМОЙ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ТИПА $A \rightleftharpoons R + Q$ ЗАВИСИМОСТЬ $X_A = F(T)$ ПРИ НЕКОТОРОМ ВРЕМЕНИ τ ВНАЧАЛЕ ВОЗРАСТАЕТ, ДОСТИГАЕТ МАКСИМАЛЬНОГО ЗНАЧЕНИЯ, А ЗАТЕМ СНИЖАЕТСЯ, ПОСКОЛЬКУ ПРОЦЕСС ОГРАНИЧЕН РАВНОВЕСНОЙ СТЕПЕНЬЮ ПРЕВРАЩЕНИЯ X^* (РИС. 3.10). КРИВАЯ, СООТВЕТСТВУЮЩАЯ $\tau_2 > \tau_1$, РАСПОЛОЖИТСЯ ВЫШЕ КРИВОЙ τ_1 , А КРИВАЯ $\tau_3 > \tau_2$ РАСПОЛОЖИТСЯ ЕЩЕ ВЫШЕ И Т.Д. (РИС. 3.10). КРИВАЯ AB , СОЕДИНЯЮЩАЯ МАКСИМУМЫ, ОТРАЖАЕТ ЗАВИСИМОСТЬ $X^* = F(T)$ И ЯВЛЯЕТСЯ ЛОТ. ЕЕ ИНОГДА НАЗЫВАЮТ ЛИНИЕЙ ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ. ПОСЛЕДНЯЯ ПОКАЗЫВАЕТ, ЧТО ДЛЯ ПРОСТОЙ ОБРАТИМОЙ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ СУЩЕСТВУЕТ НЕ КАКАЯ-ТО ОПТИМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРА, А ТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩАЯ МАКСИМАЛЬНУЮ СКОРОСТЬ ПРОЦЕССА. ЧТОБЫ СОЗДАТЬ ТАКИЕ ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ, ПРОЦЕСС СЛЕДУЕТ ВНАЧАЛЕ ВЕСТИ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ, КОГДА СКОРОСТЬ R_A ВЕЛИКА И ИЗ-ЗА НИЗКОГО ЗНАЧЕНИЯ X_A НЕ МОЖЕТ БЫТЬ ДОСТИГНУТА ВЫСОКАЯ X_A^* . ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ X_A^* НЕОБХОДИМО СНИЗИТЬ ТЕМПЕРАТУРУ (ПОВЫШАТЬ X_A^*) И ВЕСТИ ПРОЦЕСС ПО ЛОТ.

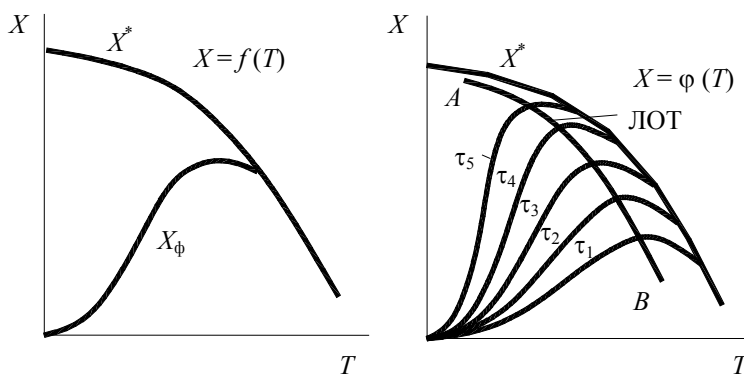


РИС. 3.10 ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ X ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ T ДЛЯ ПРОСТОЙ ОБРАТИМОЙ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ $A \rightleftharpoons R + Q$ ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \tau_4 < \tau_5$)

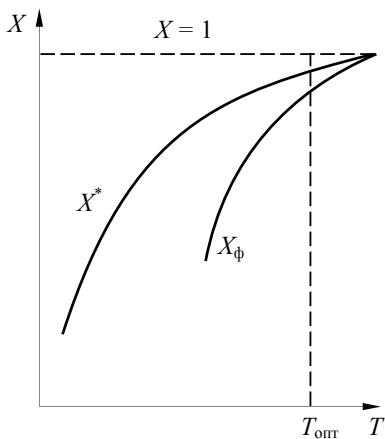


Рис. 3.11 Зависимость степени превращения X от температуры T для простой обратимой эндотермической реакции $A \rightleftharpoons R - Q$ (X^* , X_ϕ – степень превращения, соответственно равновесная и фактическая)

ДЛЯ ПРОСТОЙ ОБРАТИМОЙ ЭНДОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ТИПА

$A \rightleftharpoons R - Q$ ВОПРОС О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ РЕШАЕТСЯ ОДНОЗНАЧНО И С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ (Т.Е. С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ УСЛОВИЙ РАВНОВЕСИЯ), И С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА, ТАК КАК ПРИ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ УВЕЛИЧИВАЮТСЯ И РАВНОВЕСНАЯ X_A^* И ФАКТИЧЕСКАЯ СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ X_ϕ (РИС. 3.11). ОДНАКО И В ЭТОМ СЛУЧАЕ СУЩЕСТВУЕТ ОПТИМАЛЬНА ТЕМПЕРАТУРА $T_{\text{опт}}$, ПРИ КОТОРОЙ ДОСТИГАЮТСЯ НАИБОЛЕЕ ВЫГОДНЫЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ ВЕДЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА, ТАК КАК ПРИ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ УМЕНЬШАЕТСЯ НАКЛОН КРИВОЙ,

Т.Е. ПРОИЗВОДНАЯ $\frac{dX_A}{dT} \rightarrow 0$. ПОЭТОМУ НЕВЫГОДНО СИЛЬНО УВЕЛИЧИВАТЬ ТЕМПЕРАТУРУ, ПОСКОЛЬКУ ЗНАЧЕНИЕ X_A ВОЗРАСТАЕТ НЕЗНАЧИТЕЛЬНО. ОДНАКО В НЕКОТОРЫХ СЛУЧАЯХ ПОВЫШЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКАЗЫВАЕТ И ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ НА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ

ПРОЦЕСС.

ЧТОБЫ СОСТАВИТЬ ОБЩЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ЗАВИСИМОСТИ $X = F(T)$ ДЛЯ ВСЕХ ТИПОВ РАССМОТРЕННЫХ РЕАКЦИЙ, ПРОАНАЛИЗИРУЕМ РИС. 3.12.

ИЗ РИС. 3.12 ВИДНО, ЧТО ПРИ МАЛЫХ ЗНАЧЕНИЯХ X ХАРАКТЕР КРИВЫХ $X = F(T)$ ВО ВСЕХ СЛУЧАЯХ ОДИНАКОВ, ПРИ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ВЕЛИЧИНА X РЕЗКО ВОЗРАСТАЕТ. ТАКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОБЪЯСНЯЕТСЯ ТЕМ, ЧТО С ПОВЫШЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ, А ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ (Т.Е. ОБРАТНОЙ РЕАКЦИИ) НЕЗНАЧИТЕЛЬНО. ИЗ РИС. 3.12 ТАКЖЕ СЛЕДУЕТ, ЧТО ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ X_1 ТЕМПЕРАТУРА ДОЛЖНА БЫТЬ ТЕМ ВЫШЕ, ЧЕМ МЕНЬШЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ПРОЦЕССА.

С ПОВЫШЕНИЕМ X ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ. СТЕПЕНЬ ЭТОГО ВЛИЯНИЯ ЗАВИСИТ ОТ ТИПА РЕАКЦИИ, ЧТО И ОПРЕДЕЛЯЕТ ХАРАКТЕР КРИВЫХ, ПРИВЕДЕННЫХ НА РИС. 3.12. ДЛЯ НЕОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ КРИВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ $X_A = F(T)$ АСИМПТОТИЧЕСКИ ПРИБЛИЖАЮТСЯ К ЕДИНИЦЕ. ДЛЯ ОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ КРИВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ $X_A = F(T)$ ОГРАНИЧИВАЮТСЯ КРИВОЙ РАВНОВЕСНОЙ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ X^* , КОТОРАЯ, КАК МЫ УЖЕ ЗНАЕМ, ДЛЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С ПОВЫШЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ УМЕНЬШАЕТСЯ, А ДЛЯ ЭНДОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ВОЗРАСТАЕТ.

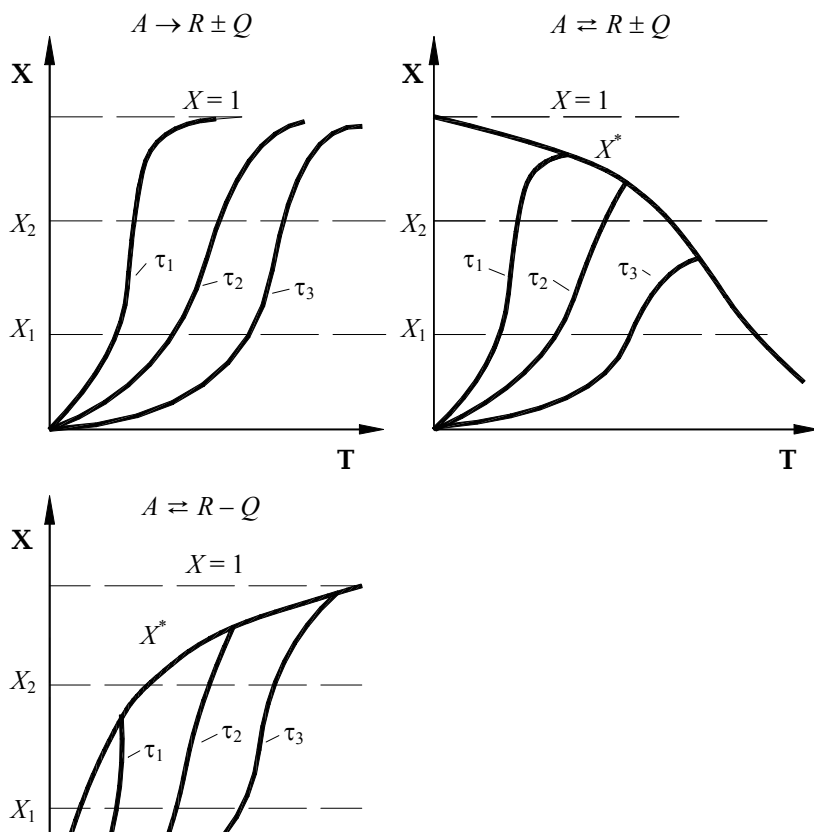
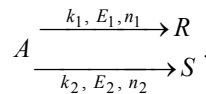


Рис. 3.12 Зависимость степени превращения X от температуры T при различном времени процесса ($\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$)

ИЗ ПРИВЕДЕННЫХ ДАННЫХ СЛЕДУЕТ, ЧТО ТЕМПЕРАТУРА ОКАЗЫВАЕТ НЕ ТОЛЬКО ПОЛОЖИТЕЛЬНОЕ, НО И ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ НА ПОКАЗАТЕЛИ ХТП. ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СОСТОИТ В СЛЕДУЮЩЕМ:

- А) УВЕЛИЧЕНИЕ ПОТЕРЬ ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА ВСЛЕДСТВИЕ ЕГО ИСПАРЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ;
- Б) СНИЖЕНИЕ ПРОЧНОСТИ И ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ МАТЕРИАЛОВ;
- В) УМЕНЬШЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ X^* В ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ;
- Г) ВОЗМОЖНОЕ СНИЖЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ.

ПОСКОЛЬКУ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ЯВЛЯЕТСЯ ВАЖНЫМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ХТП, УСТАНОВИМ ЗАВИСИМОСТЬ $\Phi = F(T)$ ДЛЯ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ТИПА



В ЭТОМ СЛУЧАЕ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПО ЦЕЛЕВОМУ ПРОДУКТУ R ВЫРАЖАЕТСЯ УРАВНЕНИЕМ (2.20), ИЗ КОТОРОГО СЛЕДУЕТ

$$\Phi = \frac{N_R}{N_R + N_S} = \frac{r_R}{r_R + r_S} = \frac{\frac{r_R}{r_S}}{\frac{r_R}{r_S} + 1} = f\left(\frac{r_R}{r_S}\right). \quad (3.32)$$

ПОДСТАВИВ В ЭТО УРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЯ R_R И R_S ИЗ УРАВНЕНИЙ (3.27) И (3.29), НАХОДИМ

$$\Phi_R = f\left(\frac{r_R}{r_S}\right) = f\left(\frac{k_1 C_A^{n_1}}{k_2 C_A^{n_2}}\right) = f\left(\frac{k_0' e^{-\frac{E_1}{RT}} C_A^{n_1 - n_2}}{k_0'' e^{-\frac{E_2}{RT}}}\right), \quad (3.33)$$

$$\Phi_R = f\left(\frac{k_0'}{k_0''} e^{-\frac{E_2 - E_1}{RT}} C_A^{n_1 - n_2}\right).$$

Все величины, входящие в уравнение (3.33), постоянны, за исключением температуры, поэтому при изменении температуры изменяется также и селективность, и в зависимости от значения разности ($E_2 - E_1$) влияние температуры может быть либо положительным, либо отрицательным. Поскольку при низкой температуре снижается скорость процесса, то и в данном случае существует некоторая наиболее выгодная оптимальная температура $T_{\text{опт}}$ как с точки зрения термодинамики (равновесная), так и с точки

зрения кинетики, при которой достигается требуемая селективность и, в конечном итоге, наибольшая экономичность процесса.

Аналогичная закономерность наблюдается и в последовательных реакциях. Поэтому для того, чтобы в производственных условиях обеспечить наиболее высокую эффективность процесса, его необходимо проводить в области температурного оптимума.

Таким образом, температура является мощным фактором интенсификации химического процесса, но возможности для использования этого фактора ограничены возможностью отрицательного влияния на процесс.

В каждом конкретном случае должна быть установлена экономически рациональная температура; она всегда несколько ниже $T_{\text{опт}}$, найденной теоретическим путем, поскольку при теоретическом расчете не все факторы учитываются.

Значения энергии активации E и предэкспоненциального множителя k_0 в уравнении Аррениуса (3.28), необходимого для проведения практических расчетов, обычно находят по значениям константы скорости реакции, найденным экспериментально при двух температурах. В качестве примера представим уравнение Аррениуса в виде

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{RT} \lg e = \lg k_0 - \frac{0,4E}{R} \frac{1}{T}. \quad (3.34, a)$$

Так как k_0 , E и R величины постоянные, то зависимость, выражаемая уравнением (3.34, a), является прямолинейной (рис. 3.13). При этом

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{0,4E}{R}. \quad (3.34, б)$$

При очень высокой температуре можно принять

$$\frac{0,4E}{R} \frac{1}{T} \approx 0, \quad (3.34, в)$$

тогда

$$k = k_0. \quad (3.34, г)$$

Приведенные данные значения k (при различной — константу скорости при — энергию активации E наклона α ;

в) предэкспоненциальный пересечения с осью ординат,

Концентрация реагирующих реакции всех типов (кроме увеличением концентрации возрастает. Так, например, ческой реакции (3.5) равна обратной реакций

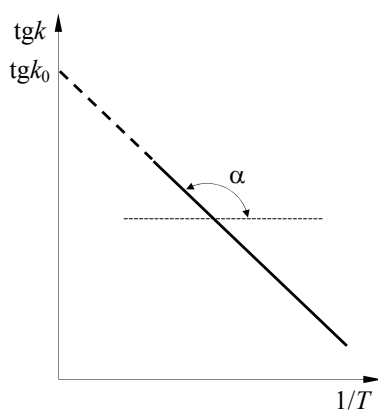


Рис. 3.13 Зависимость константы скорости реакции k от температуры $1/T$

позволяют по двум известным температуре) определить: любой температуре (рис. 3.13); (3.34, б) по графику на рис. 3.13 и угол

множитель k_0 (продлив прямую до рис. 3.13).

веществ оказывает влияние на скорость реакций нулевого порядка): с исходных реагентов скорость реакции суммарная скорость модельной химической реакции между скоростями прямой и

$$r = \vec{r}_1 - \overleftarrow{r}_2 = k_1 C_A^a C_B^b - k_2 C_R^r C_S^s. \quad (3.35)$$

Из этого уравнения следует, что, чем больше значения C_A к C_B , тем выше r , а также, что с течением времени суммарная скорость реакции r снижается, так как концентрации исходных реагентов (C_A , C_B) уменьшаются, а концентрации продуктов реакции (C_R , C_S) увеличиваются. Поэтому для того, чтобы

судить об изменении скорости реакции, строят кривые зависимости концентраций реагентов, участвующих в реакции, от времени, т.е. устанавливают зависимость $C = f(\tau)$.

Рассмотрим эту зависимость для различных типов реакций.

Скорость необратимой реакции наиболее простого типа $A \rightarrow R$ выражается уравнением (3.27)

$$-r_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A.$$

После интегрирования этого уравнения в пределах изменения τ от 0 до τ , а концентрации C_A от начального значения $C_{A,0}$ до C_A , и, принимая, что k не зависит от τ , находим

$$\int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^{\tau} d\tau,$$

откуда

$$\frac{C_A}{C_{A,0}} = e^{-k\tau} \quad \text{или} \quad C_A = C_{A,0} e^{-k\tau} = \frac{C_{A,0}}{e^{k\tau}}. \quad (3.36)$$

Из уравнения (3.36) следует, что по мере течения реакции, т.е. по мере увеличения τ , концентрация исходного вещества C_A снижается по экспоненциальному закону, соответственно уменьшается и скорость реакции (рис. 3.14, а).

Из рис. 3.14, а также видно, что для того, чтобы довести реакцию до конца, необходимо большое время процесса τ , так как C_A асимптотически приближается к нулю. На практике реакцию не доводят до конца, ее останавливают через некоторый промежуток времени, когда $C_A > 0$ и движущая сила процесса достаточно велика; такое время можно назвать оптимальным $\tau_{\text{опт}}$. В результате того, что реакция проходит не полностью, в конце процесса получают смесь продуктов A и R . Следовательно, процесс следует организовать таким образом, чтобы после стадии химического превращения была стадия разделения, а также так, чтобы после выделения продукта R исходный реагент A вновь был использован в реакции, т.е. процесс необходимо оформить по циклической схеме.

Для простых обратимых реакций зависимость $C = f(\tau)$ более сложная. Например, для простой обратимой реакции типа $A \rightleftharpoons R$ процесс останавливается в тот момент, когда концентрация исходного реагента C_A достигнет значения концентрации этого реагента в состоянии равновесия C_A^* (рис. 3.14, б). Поскольку вблизи равновесия скорость взаимодействия очень мала, процесс прекращают по достижении некоторого оптимального времени $\tau_{\text{опт}}$, при котором разность $C_A - C_A^*$ (движущая сила процесса) еще значительная и, следовательно, скорость процесса достаточно высока.

Скорость реакции в этом случае выражается уравнениями

$$-r_A = -k_1 C_A - k_2 C_R, \quad (3.37, а)$$

$$r_R = k_2 C_R - k_1 C_A. \quad (3.37, б)$$

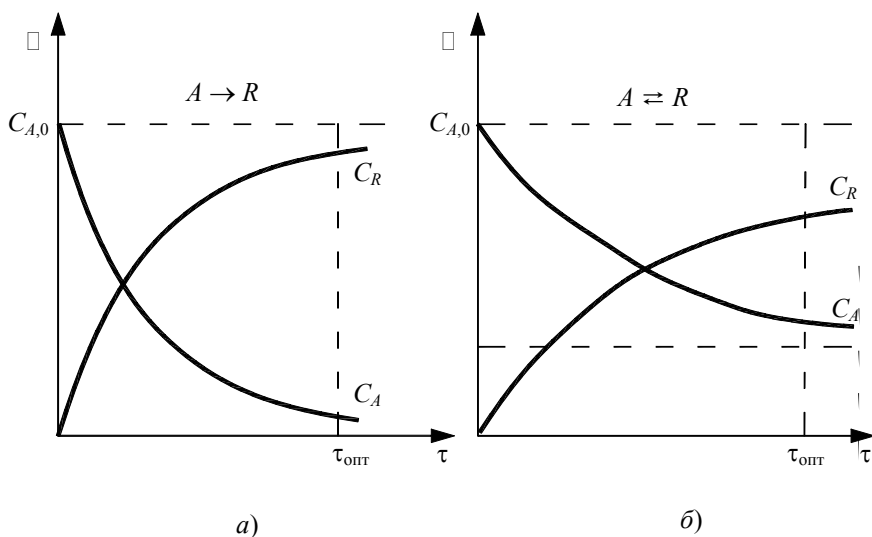
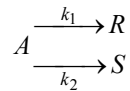


Рис. 3.14 Изменение концентрации компонентов C во времени τ

Из сложных реакций рассмотрим только необратимые параллельные и последовательные реакции. Для необратимых параллельных реакций типа



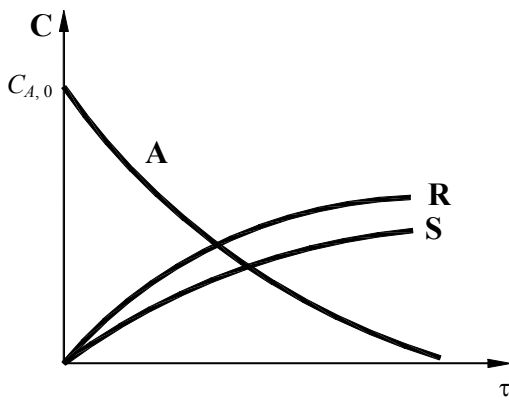
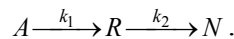
изменение концентрации исходного реагента и целевого продукта R во времени показано на рис. 3.15. Скорости реакций могут быть выражены такими уравнениями

$$-r_A = k_1 C_A + k_2 C_A = C_A(k_1 + k_2), \quad (3.38, \text{в})$$

$$r_R = k_1 C_A, \quad (3.38, \text{г})$$

$$r_S = k_2 C_A. \quad (3.38, \text{д})$$

Наиболее простая схема двух необратимых последовательных реакций может быть представлена в виде



С течением времени значение C_A снижается, а C_R вначале увеличивается, достигает некоторого максимального значения, а затем убывает вследствие его разложения и образования продукта N . При этом концентрация промежуточного продукта R в некоторый момент времени зависит от соотношения скоростей каждой из последовательных реакций.

Различают три случая: 1) $k_1 \gg k_2$; 2) $k_1 \ll k_2$; 3) $k_1 \approx k_2$.

На рис. 3.16 показано изменение концен-

Рис. 3.15 Изменение концентрации компонентов C во времени для параллельных необратимых реакций типа

трации A , R и N во времени для каждо-

го из этих случаев. Из рисунка видно, что если $k_1 \gg k_2$, то при прочих равных условиях, при полном расходе продукта A образуется смесь, содержащая продукты R и N . Если $k_1 \ll k_2$, то промежуточный продукт R по мере его образования интенсивно расходуется, поэтому с самого начала реакции происходит накопление вещества N . Если $k_1 \approx k_2$, то кривые зависимости $C_R = f(\tau)$ и $C_N = f(\tau)$ занимают промежуточное положение между кривыми, соответствующими $k_1 \gg k_2$ и $k_1 \ll k_2$.

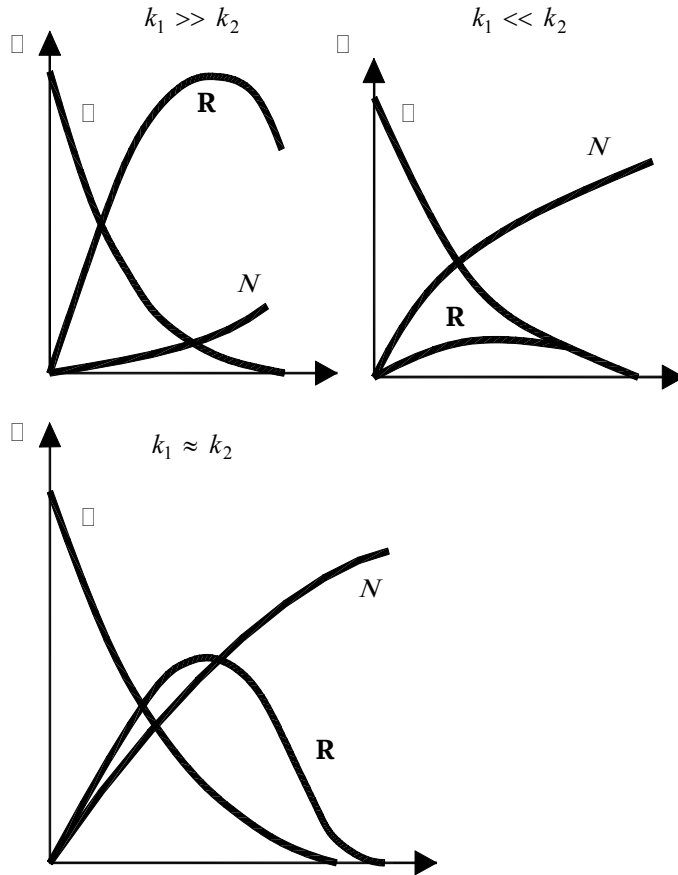


Рис. 3.16 Изменение концентрации компонентов C

последовательной необратимой реакции $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} N$ во времени

Скорость рассмотренных последовательных реакций выражается такими уравнениями

$$-r_A = k_1 C_A, \quad (3.39, \text{е})$$

$$r_R = \frac{dC_R}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_R, \quad (3.39, \text{жс})$$

$$r_S = k_2 C_R. \quad (3.39, \text{з})$$

Максимальная концентрация промежуточного продукта C_R достигается при условии $\frac{dC_R}{d\tau} = 0$.

Давление также оказывает большое влияние на скорость химических процессов, особенно в тех случаях, когда процессы протекают в газовой фазе или же при взаимодействии газов с жидкостями и

твердыми веществами. Это объясняется тем, что при повышении давления уменьшается объем газовой фазы и соответственно увеличивается концентрация реагирующих веществ. Общую скорость модельной реакции (3.5), если она необратима или обратима, но протекает вдали от равновесия, можно выразить в виде уравнения

$$r = -r_A = k p_A^a p_B^b, \quad (3.40)$$

где p_A, p_B – парциальные давления исходных реагентов.

Но парциальное давление каждого реагента пропорционально общему давлению P

$$p_A = \ell P \quad \text{и} \quad p_B p_B = m P,$$

где ℓ, m – постоянные.

Подставив эти значения в уравнение (3.40), находим

$$r = k \ell^a P^a m^b P^b = k P^{a+b} = k' P^n, \quad (3.41)$$

где $k' = k \ell^a m^b$; n – порядок реакции ($n = a + b$).

Таким образом, скорость реакции пропорциональна давлению в степени, равной порядку реакции. Следовательно, изменение давления наиболее сильно влияет на реакции высокого порядка (рис. 3.17).

Однако повышение давления имеет предел, поскольку $\frac{dX}{dP} \rightarrow 0$

(рис. 3.18); кроме того, увеличение давления приводит к возрастанию расхода электроэнергии, изменению свойств газа и жидкости (в частности к повышению их вязкости) необходимости применения более прочных конструкционных материалов и т.д. Поэтому в производственных условиях следует учитывать все факторы и устанавливать так называемое оптимальное давление $P_{\text{опт}}$, при котором достигается наиболее высокая экономическая эффективность технологического процесса.

В некоторых случаях повышение давления дает возможность вести процесс при температуре, превышающей температуру кипения растворов при атмосферном давлении (что также способствует увеличению скорости процесса). Примером этому может служить процесс варки целлюлозы, проводимый при температуре 140...150 °С и давлении 0,6...0,8 МПа. В этих условиях значительно возрастает скорость процесса и предупреждается кипение раствора.

В твердофазных процессах при сверхвысоких давлениях происходит перестройка электронных оболочек атомов и деформация молекул, что может оказывать существенное влияние на скорость протекающих процессов.

Катализаторы оказывают исключительно большое влияние на скорость химических реакций, снижая энергию активации, которая входит в показатель степени уравнения Аррениуса (3.28). В результате этого скорость реакции в присутствии катализатора иногда увеличивается в миллионы раз. Обычно катализатор выбирают с таким расчетом, чтобы он обладал селективным действием, т.е. ускорял процесс получения целевого продукта.

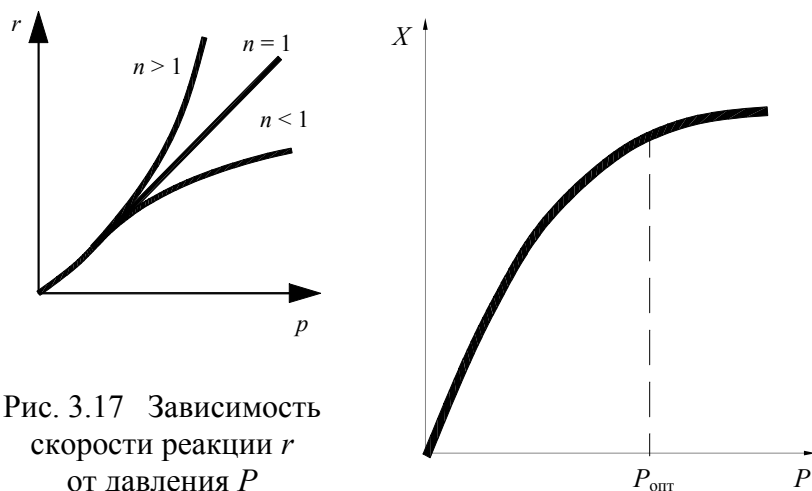


Рис. 3.17 Зависимость скорости реакции r от давления P

для газовых реакций
различного порядка

Рис. 3.18 Зависимость степени
превращения X от давления P для
простой необратимой реакции A
 $\rightarrow R$

4 ТИПЫ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И СПОСОБЫ ИХ ИНТЕНСИФИКАЦИИ

РАНЕЕ УКАЗЫВАЛОСЬ, ЧТО НА ПРАКТИКЕ ЧАЩЕ ВСЕГО ИСПОЛЬЗУЕТСЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПО ФАЗОВОМУ ПРИЗНАКУ, СООТВЕТСТВЕННО РАЗЛИЧАЮТ ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ. ПО ЭТОМУ ЖЕ ПРИЗНАКУ НАИБОЛЕЕ ЧАСТО ПОДРАЗДЕЛЯЮТ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И РЕАКТОРЫ, В КОТОРЫХ ЭТИ ПРОЦЕССЫ ОСУЩЕСТВЛЯЮТСЯ.

В гомогенных системах все реагирующие вещества находятся в одной какой-либо фазе: газовой (г), жидкой (ж) или твердой (т). В гетерогенных системах реагирующие вещества находятся в разных фазах, газ-жидкость

(г – ж), газ-твердое (г – т), жидкость-твердое (ж – т), две несмешивающиеся жидкости (ж – ж) и две твердые фазы (т – т). Наиболее часто в промышленных процессах встречаются системы г – ж, г – т и ж – т. Иногда в промышленных процессах участвуют три или четыре фазы, например, г – ж – т, г – ж – ж, г – ж – т – т.

Обычно за отдельные фазы принимают только основные компоненты и не учитывают наличие малых количеств примесей. Так, например, в системах ж – ж и ж – т часто содержится газовая фаза, поскольку процессы проводятся в присутствии воздуха или других газов, или же в присутствии паров, так как жидкие компоненты частично испаряются. Но газовую фазу учитывают только в том случае, если она оказывает существенное влияние на процесс.

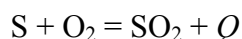
Некоторые процессы начинаются в гомогенной среде, а затем в результате появления новой фазы система переходит в гетерогенную. Например, при получении полистирола к жидкому стиролу добавляют перекись бензоила и нагревают, при этом происходит полимеризация стирола с образованием новой фазы – твердого полистирола.

Скорость реакции в гомогенных системах более высокая, чем в гетерогенных, так как в первом случае реакции протекают на уровне отдельных молекул (так называемый микроуровень). Поэтому в практических условиях обычно стремятся перевести гетерогенный процесс в гомогенный (путем плавления или растворения твердых реагирующих веществ, абсорбции или конденсации газов).

4.1 ГОМОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Строго гомогенные процессы, т.е. процессы, протекающие в одной фазе, встречаются в промышленности сравнительно редко, так как любое вещество содержит следы различных примесей, находящихся в другой фазе. Например, в одном миллилитре чистого горного воздуха содержится около тысячи взвешенных частиц, а в одном миллилитре дистиллированной воды до 20 тыс. частиц. Поскольку следы инородных примесей часто активно влияют на ход процесса как катализаторы или ингибиторы, большинство процессов лишь условно можно отнести к гомогенным.

Число таких условно гомогенных процессов велико в технологии и неорганических, и органических веществ. Например, окисление сероводорода и паров серы кислородом воздуха в производстве серной кислоты



ПРОТЕКАЕТ В ГОМОГЕННОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЕ, НЕСМОТря НА НАЛИЧИЕ В ВОЗДУХЕ БОЛЬШОГО ЧИСЛА ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ. К ЧИСЛУ ГОМОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ОТНОСЯТ ТАКЖЕ ОКИСЛЕНИЕ ОКИСИ АЗОТА ДО ДВУОКИСИ АЗОТА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

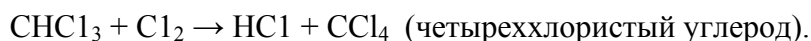
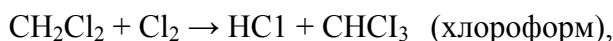


и многие другие.

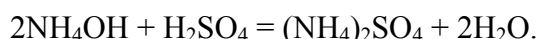
Особенно многочисленны и разнообразны гомогенные процессы в газовой фазе, осуществляемые в технологии органических веществ. Примером этому может служить сжигание всевозможных видов газообразного топлива и, в частности, природного газа. Процесс сжигания различного жидкого топлива также в большинстве случаев является гомогенным процессом, так как всякое жидкое топливо предварительно испаряется, а образовавшиеся пары затем окисляются кислородом воздуха.

В технологии органических веществ сущность многих гомогенных процессов в газовой фазе состоит в том, что газообразные исходные вещества или пары, полученные испарением жидкости, обрабатываются тем или иным газообразным компонентом: хлором, сернистым ангидридом, окислами азота и др., при этом обычно протекают параллельные и последовательные реакции.

Например, при термическом воздействии хлора на метан при 250...400 °С получают ряд соединений



Из большого числа процессов, идущих в жидкой фазе, к гомогенным можно отнести процессы нейтрализации водных растворов кислот водными растворами щелочей. Например, при взаимодействии аммиачной воды и серной кислоты в коксохимическом производстве получают сульфат аммония



К гомогенным реакциям относятся также некоторые обменные реакции, проходящие в растворах



В жидкой фазе получают простые и смешанные эфиры из спиртов, например, при разложении этилсульфата метиловым спиртом



и многие другие.

4.1.1 Скорость гомогенных процессов

Гомогенные процессы в большинстве случаев протекают в кинетической области, т.е. общая скорость процесса определяется скоростью химической реакции и подчиняется закономерностям, установленным для процессов, протекающих на микроуровне. Скорости гомогенных процессов, в основе которых лежат простые необратимые реакции первого и второго порядков ($A \rightarrow R$ и $2A \rightarrow R$), выражаются уравнениями

$$\frac{dX_A}{d\tau_{n=1}} = k(1 - X_A),$$

$$\frac{dX_A}{d\tau_{n=2}} = kC_{A,0}(1 - X_A)^2,$$

из которых следует, что для повышения скорости необходимо увеличивать значения k (путем повышения температуры или применения катализатора) и $C_{A,0}$. Так как на практике в большинстве случаев гомогенные реакции являются сложными (параллельными или последовательными), то в зависимости от значения констант скоростей этих реакций концентрация продуктов реакций будет изменяться во времени различно. При этом, чем выше порядок реакции, тем большее влияние оказывает концентрация исходного реагента на скорость соответствующей реакции. Например, при наличии двух параллельных реакций первого и второго порядков увеличение $C_{A,0}$ в два раза изменяет соотношение скоростей этих реакций в 4 раза.

После интегрирования приведенных выше уравнений в пределах изменения X_A от 0 до X_A находим

$$\tau_{n=1} = \frac{2,3}{k} \lg \frac{1 - X_{A,0}}{1 - X_A}, \quad (4.1, a)$$

$$\tau_{n=2} = \frac{X_A - X_{A,0}}{kC_{A,0}(1 - X_A)(1 - X_{A,0})}, \quad (4.1, б)$$

$$\tau_{n=1} = \frac{2,3}{k} \lg \frac{1}{1 - X_A}, \quad (4.1, в)$$

$$\tau_{n=2} = \frac{X_{A,0}}{kC_{A,0}(1 - X_A)}. \quad (4.1, г)$$

Полученные уравнения (4.1, а) – (4.1, г) позволяют определить время τ , необходимое для достижения заданной конечной степени превращения X_A . Из этих уравнений следует, что константа скорости реакции первого порядка измеряется в ч^{-1} , а реакции второго порядка – в $\text{м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

ГОМОГЕННЫЙ ПРОЦЕСС НА МАКРОУРОВНЕ ПРОТЕКАЕТ В ТОМ СЛУЧАЕ, КОГДА НА ХИМИЧЕСКУЮ РЕАКЦИЮ НАКЛАДЫВАЮТСЯ ДРУГИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ИЛИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. НАПРИМЕР, ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДВУХ ЖИДКИХ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ ИЛИ ИХ РАСТВОРОВ СКОРОСТЬ ГОМОГЕННОГО ПРОЦЕССА ЗАВИСИТ ОТ УСЛОВИЙ И СКОРОСТИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ; ЕСЛИ ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОТЕКАЕТ ПРИ ПОДОГРЕВЕ, ТО СКОРОСТЬ ГОМОГЕННОГО ПРОЦЕССА БУДЕТ ЗАВИСЕТЬ ТАКЖЕ ОТ СПОСОБА ПОДВОДА ТЕПЛА.

4.2 ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

БОЛЬШИНСТВО ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОТНОСЯТСЯ К ГЕТЕРОГЕННЫМ; ПРИ ЭТОМ ОГРОМНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ЗАТРУДНЯЕТ ИХ КЛАССИФИКАЦИЮ.

МЕХАНИЗМ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ СЛОЖНЕЕ ГОМОГЕННЫХ, ТАК КАК РЕАГИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА НАХОДЯТСЯ В РАЗНЫХ ФАЗАХ И ПОДВОД ИХ К ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ, ГДЕ ПРОИСХОДИТ ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ, А ТАКЖЕ МАССООБМЕН МЕЖДУ ФАЗАМИ ОСУЩЕСТВЛЯЮТСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И КОНВЕКТИВНОЙ ДИФФУЗИИ, КОТОРЫЕ НАКЛАДЫВАЮТСЯ НА ОСНОВНОЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС. УСЛОЖНЕНИЕ

ВНОСЯТ ТАКЖЕ ПРОЦЕССЫ ТЕПЛООБМЕНА И ПРОЦЕССЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ОСОБЕННОСТЯМИ ГИДРОДИНАМИКИ ПОТОКА. ТОЛЬКО С УЧЕТОМ ВСЕХ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС, МОЖНО УСТАНОВИТЬ УСЛОВИЯ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ МАКСИМАЛЬНУЮ ЕГО ИНТЕНСИВНОСТЬ, И УПРАВЛЯТЬ ЭТИМ ПРОЦЕССОМ.

Ошибка!

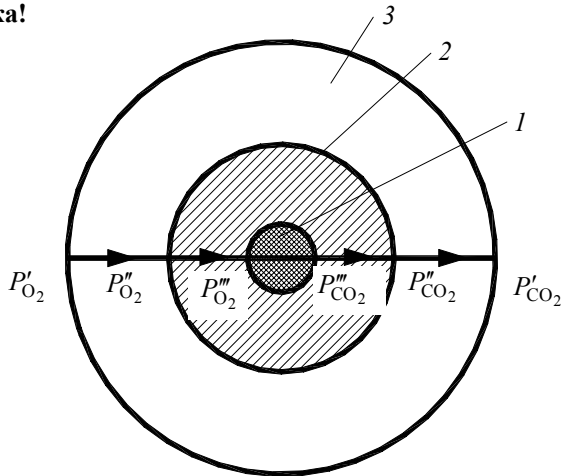


Рис. 4.1 Схема горения угля:
1 – уголь; 2 – зола; 3 – пограничный слой газа

Примером гетерогенного процесса может служить процесс горения угля, который складывается из пяти стадий (рис. 4.1):

- внешняя диффузия O_2 (через пограничный газовый слой);
- внутренняя диффузия O_2 (через слой золы);
- химическая реакция;
- внутренняя диффузия CO_2 (через слой золы);
- внешняя диффузия CO_2 (через пограничный слой газа).

Горение угля сравнительно простой пример; на практике обычно протекают более сложные процессы. Однако в любом гетерогенном химическом процессе можно выделить три основных одновременно протекающих процесса:

- 1) диффузия реагентов к границе раздела фаз;
- 2) химическая реакция;
- 3) диффузия продуктов реакции из зоны реакции.

4.2.1 Скорость гетерогенных процессов

Для установления оптимальных параметров гетерогенных процессов и их аппаратного оформления и проектирования необходимо прежде всего изучить статику (т.е. равновесие) и кинетику (т.е. скорость) этих процессов.

Равновесие в гетерогенных системах зависит от температуры, давления и концентрации как исходных реагентов, так и продуктов реакции, скорость же взаимодействия реагентов, находящихся в разных фазах, зависит не только от скорости химической реакции, но и от многих других факторов (как любой процесс, протекающий на макроуровне). Поэтому в общем виде скорость гетерогенного процесса выражается следующим уравнением

$$r = KF\Delta C, \quad (4.2)$$

где r – скорость гетерогенного процесса; K – коэффициент скорости процесса; F – поверхность контакта фаз; ΔC – движущая сила процесса.

Рассмотрим влияние различных факторов на каждый из параметров, входящих в уравнение (4.2), а также способы увеличения общей скорости процесса.

4.2.2 Коэффициент скорости процесса

Коэффициент включает в себя многие факторы, влияющие на скорость гетерогенного процесса. В большинстве практических случаев влияние этих факторов неодинаково. Так, например, химический процесс обычно состоит из нескольких стадий, а его общая скорость определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) стадии. Поэтому, для интенсификации процесса необходимо прежде всего определить, какая из стадий является наиболее медленной, и ускорить ее. Такими наиболее медленными стадиями, каждая из которых может тормозить весь процесс, являются:

- 1) химическая реакция;
- 2) диффузия;
- 3) одновременно химическая реакция и диффузия.

В первом случае, скорость диффузии велика по сравнению со скоростью химической реакции; тогда говорят, что процесс протекает в кинетической области. Во втором случае, скорость химической реакции значительно больше скорости диффузии – процесс протекает в диффузионной области (во внешне- или внутридиффузионной). В третьем случае, скорости отдельных стадий соизмеримы, тогда говорят, что процесс протекает в переходной (смешанной) области.

После установления лимитирующей стадии процесса принимают меры, обеспечивающие повышение скорости этой стадии. Так, если процесс протекает в кинетической области, создают условия, ускоряющие химическую реакцию; если процесс протекает в диффузионной области, то ускоряют процесс диффузии; если же процесс протекает в переходной области, то создают условия, повышающие и скорость химической реакции, и скорость диффузии. Для установления лимитирующей стадии процесса существует несколько приемов. Рассмотрим наиболее важные из них.

Ранее было показано, что температура оказывает сильное влияние на скорость химических реакций. Так при увеличении температуры на 10°C скорость химической реакции в некоторых случаях возрастает в 2–3 раза.

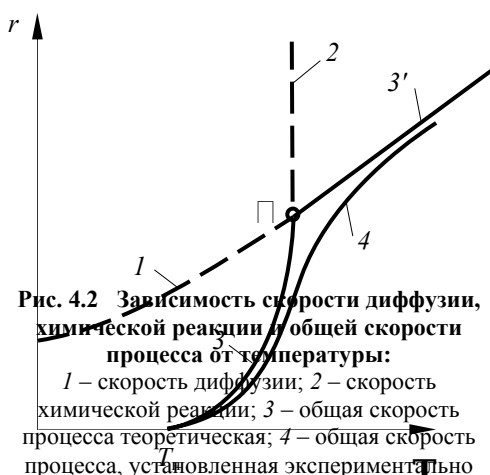
Скорость диффузии газов зависит от температуры в значительно меньшей степени, приблизительно эта зависимость выражается уравнением

$$D = aT^2, \quad (4.3)$$

где D – коэффициент диффузии; a – постоянный коэффициент.

Из уравнения (4.3) следует, что при повышении температуры на 10°C скорость диффузии увеличивается всего на 3...5%. Это разное влияние температуры используют для определения лимитирующей стадии процесса.

На рис. 4.2 кривая 1 отражает температурную зависимость скорости диффузии исходного реагента в зону реакции [$r_{\text{ф}} = f(T)$] в соответствии с уравнением (4.2). Кривая 2 отражает функциональную зависимость скорости химической реакции от температуры [$r_{\text{х.р.}} = \varphi(T)$] в соответствии с уравнением Аррениуса. Общая скорость отражена на рисунке двумя отрезками кривых 3 и 3'. Кривая 3 берет свое начало при температуре $T_{\text{н}}$, когда процесс химического взаимодействия начинает протекать с заметной скоростью. Затем наблюдается резкий подъем кривой (рис. 4.2). В точке А, где пересекаются кривые 1 и 2, скорость химической реакции и скорость диффузии



$$r_{\phi} = r_{x.p} = r.$$

В дальнейшем величина r равна r_{ϕ} .

Общая скорость процесса не может превышать самую низкую составляющую ее скорость $r_{\phi} \geq r \leq r_{x.p}$.

Кривая 4
Лимитирующая
быть установлена
показывает, что
сильное влияние на
в кинетической
дальнейшем
скорость общего
перешел в
II). Если же далее при
скорость процесса
процесс протекает в
ласть III).

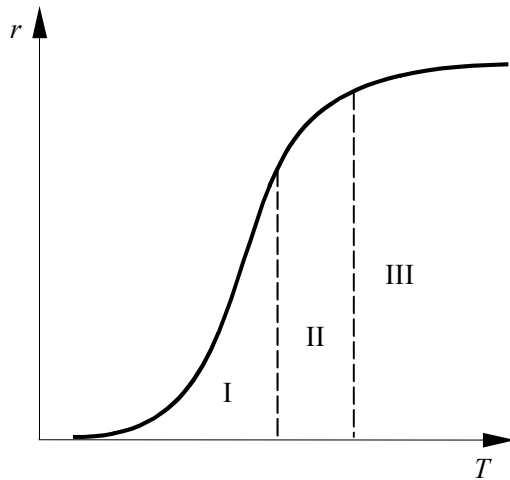


Рис. 4.3 Зависимость общей скорости процесса r от температуры T :
I – кинетическая область; II – переходная область;
III – диффузионная область

Изменение
использовано для
процесса, поскольку
скорость внешней
Так, на кривой

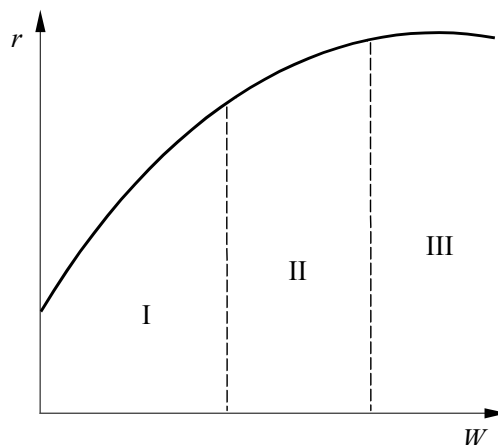
от скорости потока $r = f(w)$ можно выделить три области: диффузионную, переходную и кинетическую. В диффузионной области наблюдается значительное влияние скорости потока (рис. 4.4, область I); в переходной области влияние скорости потока невелико (область II) и в кинетической области скорость потока не влияет на скорость процесса (область III).

Влияние скорости потока на общую скорость процесса можно проследить также на графике, отражающем зависимость $r = f(T)$, если нанести кривые этой зависимости для различных скоростей потока (рис. 4.5). Ход кривых $r = f(w)$ подтверждает тот факт, что область III является диффузионной (с увеличением w скорость процесса возрастает), и указывает на способ дальнейшего повышения общей скорости процесса в рассматриваемом случае.

Влияние *внутренней диффузии* определяют проведением опытов с зёрнами различного размера. Опыты проводят при такой температуре и такой скорости потока, когда дальнейшее их увеличение не влияет на скорость процесса. Результаты опытов могут быть показаны в виде графической зависимости

$$r = f(1/R),$$

где R – радиус частицы (рис. 4.6).



построена по опытным данным. стадия гетерогенного процесса может опытным путем. Так, если опыт повышение температуры оказывает скорость процесса, то процесс протекает области (рис. 4.3, область I). Если при повышении температуры ее влияние на процесс уменьшается, значит процесс переходную область (рис. 4.3, область II). Если же при повышении температуры общая практически не изменяется, значит диффузионной области (рис. 4.3, об-

ласти III). Если же при повышении температуры ее влияние на процесс уменьшается, значит процесс переходную область (рис. 4.3, область II). Если при повышении температуры общая практически не изменяется, значит диффузионной области (рис. 4.3, об-

ласти III). Если же при повышении температуры ее влияние на процесс уменьшается, значит процесс переходную область (рис. 4.3, область II). Если при повышении температуры общая практически не изменяется, значит диффузионной области (рис. 4.3, об-

ласти III). Если же при повышении температуры ее влияние на процесс уменьшается, значит процесс переходную область (рис. 4.3, область II). Если при повышении температуры общая практически не изменяется, значит диффузионной области (рис. 4.3, об-

ласти III). Если же при повышении температуры ее влияние на процесс уменьшается, значит процесс переходную область (рис. 4.3, область II). Если при повышении температуры общая практически не изменяется, значит диффузионной области (рис. 4.3, об-

ласти III). Если же при повышении температуры ее влияние на процесс уменьшается, значит процесс переходную область (рис. 4.3, область II). Если при повышении температуры общая практически не изменяется, значит диффузионной области (рис. 4.3, об-

ласти III). Если же при повышении температуры ее влияние на процесс уменьшается, значит процесс переходную область (рис. 4.3, область II). Если при повышении температуры общая практически не изменяется, значит диффузионной области (рис. 4.3, об-

ласти III). Если же при повышении температуры ее влияние на процесс уменьшается, значит процесс переходную область (рис. 4.3, область II). Если при повышении температуры общая практически не изменяется, значит диффузионной области (рис. 4.3, об-

Рис. 4.4 Зависимость общей скорости процесса r от скорости потока W :
 I – диффузионная область; II – переходная область; III – кинетическая область

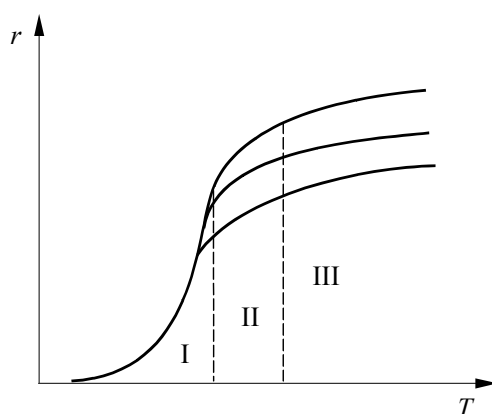


Рис. 4.5 Зависимость общей скорости процесса r от температуры T и скорости потока w ($w_1 < w_2 < w_3$):
 I – кинетическая область; II – переходная область; III – диффузионная область

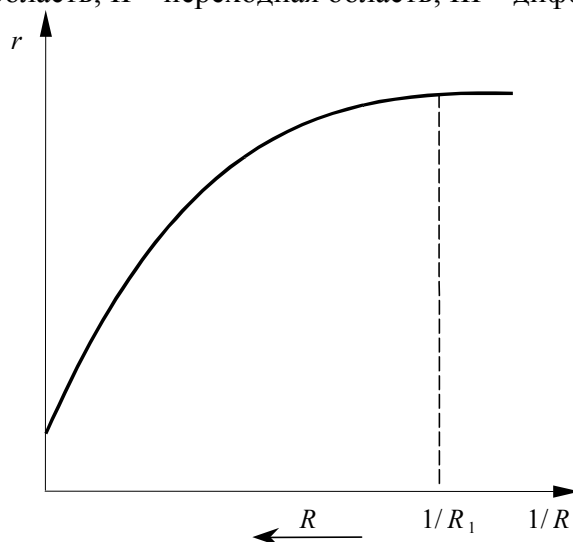
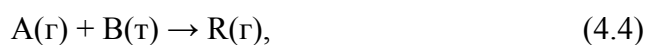


Рис. 4.6 Зависимость общей скорости процесса r от радиуса частиц твердого реагента R

Из рис. 4.6 видно, что при $1/R < 1/R_1$ размер частиц оказывает влияние на общую скорость процесса следовательно, эта область является внутридиффузионной.

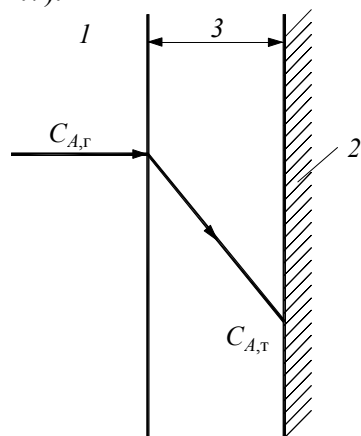
Чтобы получить представление о взаимном влиянии скорости внешней диффузии (r_{ϕ}) и скорости химической реакции ($r_{x.p}$) на общую скорость гетерогенного процесса, рассмотрим процесс химического взаимодействия между газом и твердым реагентом, когда необратимая реакция первого порядка протекает с образованием газообразного продукта. Последний диффундирует через пограничный слой газа и попадает в основной его поток. Реакция протекает по уравнению



где индекс (г) относится к газу, индекс (т) относится к твердому реагенту.

Реакция протекает на плоской поверхности твердого реагента, к которой из турбулентного потока газа диффундирует исходный реагент A через прилегающий к поверхности пограничный слой газа тол-

щиной δ . При этом изменение концентрации по толщине слоя происходит по линейному закону (рис. 4.7).



В данном случае процесс включает диффузионный (физический) перенос газообразного реагента, скорость которого r_{ϕ} , и химическую реакцию, скорость которой $r_{x.p.}$.

Скорость диффузионного переноса реагента, отнесенная к единице поверхности, выражается уравнением

$$r_{\phi} = -D \frac{\Delta C}{\delta}, \quad (4.5, a)$$

где D — коэффициент диффузии; δ — толщина пограничного слоя газа; ΔC — движущая сила процесса, равная

$$\Delta C = C_{A,г} - C_{A,т}, \quad (4.5, б)$$

Рис. 4.7 Схема взаимодействия газообразного реагента A с твердым реагентом B :
1 — газ; 2 — твердый реагент;
3 — пограничный слой газа

где $C_{A,г}$ и $C_{A,т}$ — концентрация реагента A в объеме газа и у твердой поверхности (в зоне реакции).

Подставив значение ΔC из уравнения (4.5, б) в уравнение (4.5, а), находим

$$r_{\phi} = -\frac{D}{\delta}(C_{A,г} - C_{A,т}) = -\beta_r(C_{A,г} - C_{A,т}), \quad (4.5, в)$$

где β_r — коэффициент скорости массоотдачи в газовой фазе, отнесенный к единице поверхности

$$\beta_r = \frac{D}{\delta}. \quad (4.6)$$

Скорость химического взаимодействия для рассматриваемой реакции выражается уравнением

$$r_{x.p.} = -k_t C_{A,т}. \quad (4.5, г)$$

Для установившегося процесса

$$r_{\phi} = r_{x.p.} \quad (4.5, д)$$

Следовательно

$$r_{\phi} = r_{x.p.} = -\beta_r(C_{A,г} - C_{A,т}) = -k_t C_{A,т}, \quad (4.5, е)$$

откуда

$$C_{A,т} = \frac{\beta_r}{\beta_r + k_t} C_{A,г}. \quad (4.7)$$

Из уравнения видно, что $C_{A,т} = f(\beta_r, k_t)$, т.е. $C_{A,т}$ зависит и от скорости диффузионного переноса, и от скорости химической реакции.

Подставив в уравнение (4.5, е) значения $C_{A,т}$ из уравнения (4.7), получаем

$$r_{\phi} = r_{x.p.} = -k_t C_{A,т} = k_t \frac{\beta_r}{\beta_r + k_t} C_{A,г} = -\frac{1}{1/k_t + 1/\beta_r}. \quad (4.8)$$

Так как концентрацию, реагента A в зоне реакции $C_{A,г}$ определить невозможно и, следовательно, нельзя определить движущую силу процесса $\Delta C = C_{A,г} - C_{A,т}$, отнесем общий коэффициент скорости процесса K к концентрации исходного, реагента в основном газовом потоке $C_{A,г}$, т.е. на границе пограничного слоя газа. При этом получим

$$-K = \frac{r_{x.p.}}{C_{A,г}} = \frac{r_{\phi}}{C_{A,г}}. \quad (4.9)$$

Из уравнения (4.8) находим

$$K = \frac{1}{1/k_T + 1/\beta_T} \quad (4.10)$$

или

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_T} + \frac{1}{\beta_T}. \quad (4.11)$$

Из приведенных данных следует, что для реакции первого порядка, когда концентрация исходного реагента изменяется по толщине пограничного слоя по линейному закону, обратная величина коэффициента скорости процесса является суммой химического и диффузионного сопротивлений.

Анализируя уравнение (4.11), можно установить влияние отдельных параметров на величину K . Если $k_T \gg \beta_T$, из уравнения (4.11) следует

$$1/K = 1/\beta_T \quad \text{или} \quad K = \beta_T,$$

т.е. общая скорость процесса определяется скоростью диффузии (процесс протекает в диффузионной области).

Для повышения скорости такого процесса необходимо увеличить коэффициент β_T . Обычно это осуществляют путем уменьшения толщины, пограничного слоя газа [δ в уравнении (4.6)]. Для этого увеличивают скорость газового потока или усиливают его турбулизацию. Влияние упомянутых факторов на величину δ можно проследить на примере уравнения движения жидкой фазы в трубе

$$\delta = 64,2 \frac{d}{\text{Re}^{7/8}},$$

где d – диаметр трубы; Re – критерий Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{\omega d}{\nu},$$

где ω – скорость потока; ν – кинематическая вязкость.

Из уравнения видно, что δ уменьшается почти прямо пропорционально скорости потока (пропорционально $\omega^{7/8}$).

Когда $k_T \ll \beta_T$, из уравнения (4.11) следует, что $K \approx k_T$. Следовательно, общая скорость процесса определяется скоростью химической реакции (процесс протекает в кинетической области). Для увеличения k_T и общей скорости процесса необходимо повышать температуру (величина k_T экспоненциально возрастает при повышении температуры (3.28) или применять катализатор, снижающий энергию активации. При протекании сложных реакций применяют катализатор селективного действия.

В общем случае, когда протекает не одна, а несколько реакций, зависимость коэффициента скорости процесса выражается более сложными уравнениями; в общем виде эту зависимость можно выразить так.

- Для кинетической области

$$K_{\text{кин}} = f(k_1, k_2, k_{\text{поб}}), \quad (4.12)$$

где k_1 , k_2 , $k_{\text{поб}}$ – константы скоростей прямой, обратной и побочных реакции.

- Для диффузионной области

$$K_{\text{диф}} = \varphi(D_1, D_2, \dots, D'_1, D'_2, \dots), \quad (4.13)$$

где D_1, D_2 – коэффициенты диффузии исходных газовых веществ в зону реакции; D'_1, D'_2 – коэффициенты диффузии продуктов реакции из зоны реакции.

- Для переходной области

$$K_{\text{пер}} = \Phi(k_1, k_2, k_{\text{поб}}, D_1, D_2, \dots, D'_1, D'_2, \dots). \quad (4.14)$$

Из приведенных данных видно, что коэффициент скорости процесса K зависит от многих показателей, поэтому способы его увеличения устанавливают с учетом особенностей каждого химико-технологического процесса.

4.2.3 Поверхность контакта фаз

Поверхность контакта фаз может быть увеличена главным образом за счет соответствующего аппаратного оформления процесса, т.е. путем применения различных по устройству реакторов.

Например, в системе г – ж процесс часто проводят в башнях с насадкой или в полых башнях. В первом случае насадка орошается жидкостью, которая, стекая вниз, смачивает насадку (рис. 4.8). Газ проходит через насадку и соприкасается с жидкостью, смачивающей насадку. Поверхность жидкости, т.е. поверхность контакта фаз (F), тем больше, чем больший объем насадки приходится на единицу объема пропускаемого газа, чем меньше размер насадки и чем более развита поверхность этой насадки.

Поверхность одного кубометра различных по размерам и устройству насадок приведена в справочной литературе. Так, например, суммарная поверхность правильно уложенных керамических колец размером $50 \times 50 \times 5$ мм составляет $100 \text{ м}^2 \cdot \text{м}^{-3}$, а колец размером $100 \times 100 \times 10 - 60 \text{ м}^2 \cdot \text{м}^{-3}$.

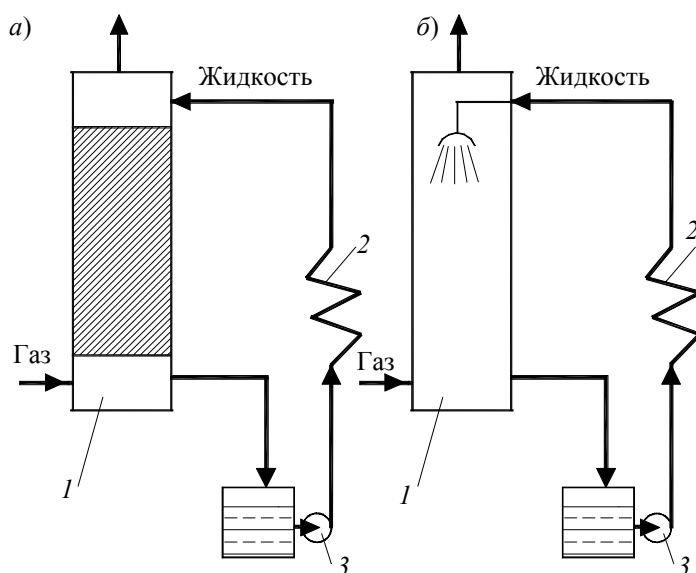


Рис. 4.8 Реакторы для осуществления химических процессов г – ж:

a – башня с насадкой; *б* – полая башня;

1 – башня, *2* – холодильник; *3* – насос

В полых башнях поверхностью соприкосновения фаз служит поверхность капель, образующихся при разбрызгивании жидкости в башне с помощью различных устройств (рис. 4.8, б). Общая поверхность (поверхность контакта фаз F) определяется по формуле

$$F = \frac{0,3}{\rho R}, \quad (4.15)$$

где F – поверхность, приходящаяся на 1 кг разбрызгиваемой жидкости; ρ – плотность жидкости, $\text{г}/\text{см}^3$; R – радиус капель, см.

Так, если плотность жидкости $\rho = 1 \text{ г}/\text{см}^3$, из уравнения (4.15) следует

$R,$	см	1,0	0,1	0,01	0,001
.....					
$F,$	m^2	0,3	3	30	300
.....					

В некоторых случаях в системах г – ж процесс осуществляется в барботажных и пенных аппаратах, в которых газ в виде отдельных пузырьков барботирует через слой жидкости. При этом поверхностью контакта служит внутренняя поверхность пузырьков: чем меньше размер пузырьков газа и чем выше слой жидкости, тем больше поверхность F .

Для системы г – т увеличение поверхности соприкосновения фаз достигается измельчением твердой фазы. Газообразное вещество приводят в соприкосновение с измельченным исходным веществом самыми разнообразными способами, например, твердые частицы вещества располагают на полках реактора, а поток газа движется над полками. В других случаях тонко измельченное твердое исходное вещество распыляют в потоке газообразного исходного вещества в полном объеме; таким образом сжигают пылевидное топливо в топках паровых котлов.

В реакторах с псевдооживленным (кипящим) слоем поверхность соприкосновения фаз тем больше, чем мельче частицы зернистого материала и чем выше слой этого материала.

4.2.4 Движущая сила процесса

Движущая сила процесса выражается уравнением

$$\Delta C = C_{п.ф.} - C_{з.р.}, \quad (4.16)$$

где $C_{п.ф.}$ – концентрация исходного вещества в передающей фазе; $C_{з.р.}$ – концентрация исходного вещества в той же фазе в зоне реакции.

Из уравнения (4.16) следует, что существуют два способа повышения ΔC за счет увеличения $C_{п.ф.}$ и снижения $C_{з.р.}$.

Движущая сила процесса возрастает, если увеличить концентрацию исходных реагентов в передающей фазе ($C_{п.ф.}$) или повысить давление, а также если выводить продукты реакции из сферы взаимодействия.

Увеличение давления является эффективным способом повышения ΔC , особенно для системы г – ж, так как в этом случае

$$\Delta C = p_r - p^*,$$

где p_r – давление исходного газообразного реагента в газовой фазе; p^* – равновесное давление исходного реагента у поверхности жидкости.

При повышении давления процесса p_r увеличивается, а p^* остается постоянным, следовательно, при увеличении давления растет также ΔC .

Вывод продуктов из сферы реакции также является эффективным способом увеличения движущей силы и широко используется в самых разнообразных производственных процессах. При выводе продуктов реакции уменьшается объем (или p_r) соответственно увеличивается.

Рост ΔC за счет снижения температуры, равновесное давление практически возможности

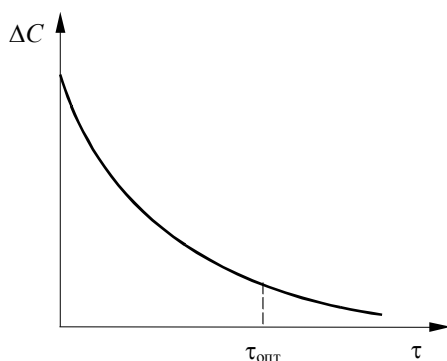


Рис. 4.9 Изменение движущей силы процесса ΔC во времени τ

снижения p^* на практике осуществляют систем г – ж это достигается путем так как одновременно понижается вещества над жидкостью (p^*). Однако для использования этого приема

ограничены, поскольку при понижении температуры сильно уменьшается константа скорости реакции (уравнение Аррениуса) и общая скорость процесса.

По мере протекания реакции концентрация C_r уменьшается, соответственно снижается движущая сила ΔC , а также уменьшается общая скорость процесса, поэтому на практике в целях поддержания высокой скорости процесса его ведут при достаточно большом значении ΔC , ограничивая время пребывания реакционной смеси в реакторе некоторым оптимальным значением $T_{\text{опт}}$ (рис. 4.9).

4.3 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАК ОСНОВНОЙ МЕТОД РАСЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В промышленности встречаются самые разнообразные гетерогенные процессы; особенно широкое распространение получили гетерогенные процессы в системах г – г и г – ж, на их основе оформлены многочисленные крупнотоннажные химические производства.

В качестве примера можно привести следующие процессы

Общая схема	Пример
$aA(\Gamma) + B(\Gamma) \rightarrow R(\Gamma)$	$0,5O_2 + Zn \rightarrow ZnO$
$A(\Gamma) + bB(\Gamma) \rightarrow rR(\Gamma)$	$O_2 + 2C \rightarrow 2CO$
$aA(\Gamma) + bB(\Gamma) \rightarrow rR(\Gamma) + sS(\Gamma)$	$11O_2 + 4FeS_2 \rightarrow 8SO_2 + 2Fe_2O_3$
$A(\text{ж}) + B(\Gamma) \rightarrow R(\Gamma) + S(\Gamma)$	$H_2O + CaC_2 \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$
$A(\Gamma) + B(\text{ж}) \rightarrow R(\text{ж})$	$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

Моделирование – это метод исследования, при котором свойства объекта изучаются не на самом объекте, а на его модели, в которой специально создаются такие же, либо аналогичные реальному процессу условия. При этом исходят из того, что, если существуют две системы, которые ведут себя аналогичным образом, то более удобную для исследования систему называют моделью, или аналогом.

Различают два вида моделирования: физическое и математическое.

При физическом моделировании процессы в объекте и в модели не отличаются по физической природе, но сами системы различаются, например, размерами.

В этом случае опытные данные, описывающие такие системы, можно представить в форме безразмерных комплексов, составленных комбинацией различных физических величин и линейных размеров. Такая форма описания позволяет распространить найденные зависимости на группу подобных друг другу явлений, характеризующихся постоянством определяющих безразмерных комплексов, или критериев подобия (Рейнольдса, Фруда, Архимеда, Пекле, Прандтля, Нуссельта и др.). Поэтому физическое моделирование сводится к воспроизведению постоянства определяющих критериев подобия в модели и в объекте.

При математическом моделировании процесс изучается на математической модели, представляющей собой описание на языке математики отдельных сторон процесса. Это описание объединяет опытные факты и устанавливает взаимную связь между параметрами процесса, связь выражается в виде математических уравнений.

Исследование математической модели обычно проводят на электронно-вычислительной машине (ЭВМ), обладающей большими возможностями в отношении проведения вычислительных операций. Во многих случаях на основе результатов, полученных при проведении исследований на ЭВМ, представляется возможным вести проектирование химических процессов без проведения исследований на опытной установке, но при условии достаточно полного изучения кинетики процесса в лабораторных условиях.

Каждая из указанных моделей может быть использована для нахождения оптимальных условий при оформлении как отдельных физических и химических операций, так и всего химического производства в целом. Математическое моделирование имеет ряд существенных достоинств по сравнению с физическим моделированием, так как оно не связано с воспроизведением реального процесса и может быть использовано практически для описания любых процессов: физических, химических, биологических и др. Это позволяет при относительно небольших материальных затратах исследовать различные варианты

технологического и аппаратного оформления процесса, изучить его основные особенности и найти оптимальное решение. Математическое моделирование включает три этапа:

- 1) составление математической модели;
- 2) решение математической модели (составление алгоритма);
- 3) установление адекватности модели изучаемому объекту.

Под составлением математической модели (математического описания процесса) подразумевается составление формул (уравнений), графиков, таблиц, количественно описывающих зависимости между различными параметрами процесса. К таким параметрам относятся скорость химических реакций, концентрация реагентов, температура и расход вещества, геометрические размеры аппаратов и т.д.

Второй этап заключается в создании алгоритма, т.е. разработке методов решения математического описания для нахождения численных значений определяемых параметров.

На третьем этапе моделирования должно быть показано, что принятая модель с достаточной точностью описывает моделируемый объект.

Наиболее сложным и трудоемким этапом математического моделирования является первый, так как для составления математического описания должны быть известны зависимости между многочисленными параметрами технологического процесса, выраженные в математической форме. Эти зависимости устанавливаются на основе всесторонних исследований отдельных аппаратов, узлов и всего химико-технологического процесса в целом. При этом в большинстве случаев получают системы громоздких нелинейных уравнений высшего порядка, включающих большое число неизвестных. Исследование такой системы связано с огромными трудностями, поэтому в каждом отдельном случае с целью упрощения математического описания устанавливают степень влияния отдельных параметров на экономическую эффективность процесса и, по возможности, исключают из системы уравнений те параметры, которые оказывают незначительное влияние на общую эффективность производства. Правда при этом несколько снижается точность получаемых результатов, однако уменьшается число вычислительных операций. Ведущая роль на этом этапе (при составлении и упрощении математического описания) принадлежит инженеру-химику, который, хорошо зная процесс, должен составить математическое описание, представляющее разумный компромисс между желаемой точностью и сложностью получаемых выражений.

Все физические и химические операции, составляющие технологическую схему производства, должны быть оформлены так, чтобы обеспечивалась возможно более высокая экономическая эффективность всего производства в целом. При этом для каждой физической и химической операции должны быть составлены математические описания всех протекающих в них процессов. На основании полученных данных составляют математическую модель процесса в целом, позволяющую с помощью современных вычислительных средств найти оптимальные значения параметров, закладываемых в проект и обеспечивающих минимальную себестоимость получаемого продукта.

В настоящее время нахождение оптимальных значений параметров, основанное на математическом моделировании, для подавляющего большинства химических процессов невыполнимо ввиду отсутствия достаточно полного математического описания отдельных аппаратов, узлов и всего производства в целом. Поэтому выбор оптимальных значений параметров на основе математического моделирования производят только для наиболее важных физических и химических операций; остальные же операции оформляются пока на основе обычных инженерных расчетов с выбором значений параметров по результатам лабораторных и опытных работ, анализа показателей работы действующих производств и инженерной интуиции. Достаточно полные математические описания составлены в настоящее время только для некоторых наиболее простых и хорошо изученных технологических процессов.

4.3.1 Моделирование процессов в системах

газ – твердое и жидкость – твердое

Модель взаимодействия должна достаточно точно отражать действительную картину процесса, а описывающие ее уравнения должны быть простыми и удобными для использования в технологических расчетах.

Для реакций твердых частиц с газом или жидкостью возможны две идеализированные модели взаимодействия: квазигомогенная и частицы с не взаимодействующим ядром.

Квазигомогенная, или условно гомогенная, модель предполагает, что окружающий твердую частицу газ проникает внутрь нее и реакция протекает во всем объеме частицы. Следовательно, весь реагент постепенно превращается в продукт реакции (рис. 4.10). Так, из рис. 4.10 видно, что концентрация твердого реагента $C_{т,0}$ незначительно изменяется по сечению частицы (по радиусу R) и следовательно, скорость реакции и степень превращения также изменяются незначительно во всем объеме.

Модель частицы с не взаимодействующим ядром основана на том, что реакция начинается на внешней поверхности частицы и зона реакции постепенно перемещается внутрь частицы, иными словами, происходит фронтальное продвижение зоны реакции внутрь частицы. За фронтом продвижения зоны реакции остаются продукт реакции и инертная часть твердого реагента, обычно называемая золой. Следовательно, по мере протекания реакции размер ядра частицы твердого реагента уменьшается; при этом концентрация исходного реагента в золе равна нулю, а в ядре частицы она сохраняет первоначальное значение и постоянна по сечению частицы (рис. 4.11).

Поскольку на практике часто встречается вторая модель, она и будет принята нами в дальнейшем для математического описания модели процесса. Уравнения модели выводятся применительно к системе $г - т$, но полученные результаты справедливы также и для системы $ж - т$.

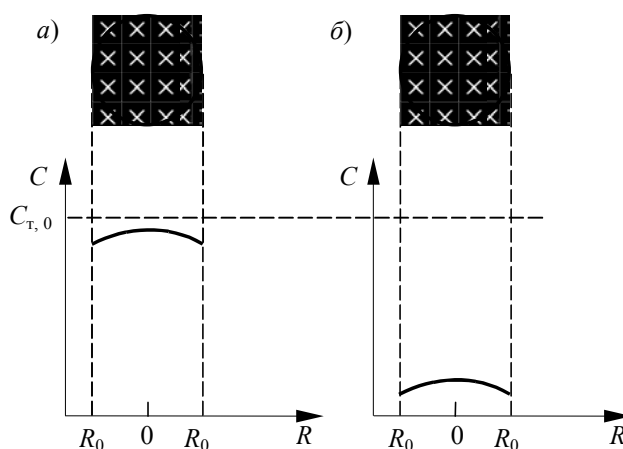


Рис. 4.10 Квазигомогенная модель процесса:
 а – низкая степень превращения; б – высокая степень превращения;
 R_0 – радиус частицы; C_t – концентрация твердого реагента

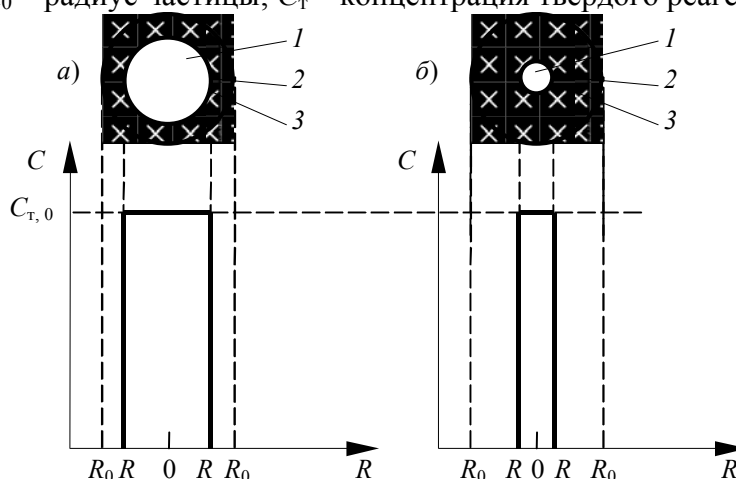


Рис. 4.11 Модель процесса с не взаимодействующим ядром:
 а – низкая степень превращения; б – высокая степень превращения;
 1 – ядро; 2 – зола; 3 – зона реакции

Рассмотрим в качестве примера процесс горения частицы угля. Он складывается из пяти отдельных стадий. В реальных условиях некоторые из перечисленных стадий могут отсутствовать. Если, например, в результате реакции газообразные продукты не образуются, будут отсутствовать внутренняя и внешняя диффузии продуктов реакции. Однако в любом случае весь процесс представляет собой ряд последовательных сопротивлений, тормозящих реакцию. Причем, сопротивление, возникающее на отдельных стадиях, может быть различным, поэтому для вывода расчетных уравнений и установления способов интенсификации процесса в целом следует, прежде всего, определить лимитирующую стадию, которая в наибольшей степени определяет скорость всего процесса. Таким образом, чтобы провести анализ реального технологического процесса, необходимо, прежде всего, определить, протекает ли процесс в области внешней или внутренней диффузии, в кинетической области или же он протекает в переходной области.

Первый случай взаимодействия – процесс лимитируется внешней диффузией (рис. 4.12) При этом протекает быстрая химическая реакция, поэтому концентрация газообразного реагента A (γ) у поверхности ядра твердой частицы очень мала и ее можно принять равной нулю ($C_{A,\gamma} = 0$). Поскольку скорость внутренней диффузии велика, $= 0$. Таким образом, снижение пограничного слоя от $C_{A,\gamma}$ до

В данном случае, как и в процессе взаимодействия газа с процесс включает два акта: реагента A через пограничный скорость которого r_{ϕ} , и которой равна $r_{x,p}$.

Время, необходимое для изменения R от R_0 до R можно

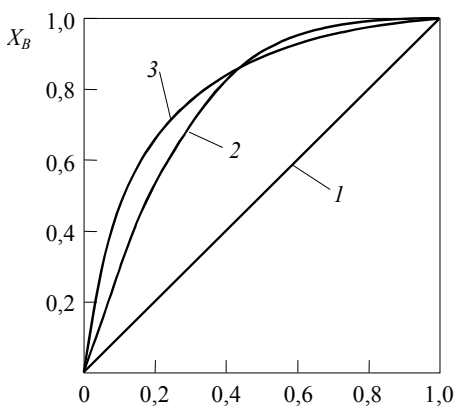


Рис. 4.13 Зависимость степени превращения X_B от τ/τ_{π} :
1 – лимитирующая стадия – внешняя диффузия; 2 – лимитирующая стадия – внутренняя диффузия; 3 – лимитирующая стадия – химическая реакция

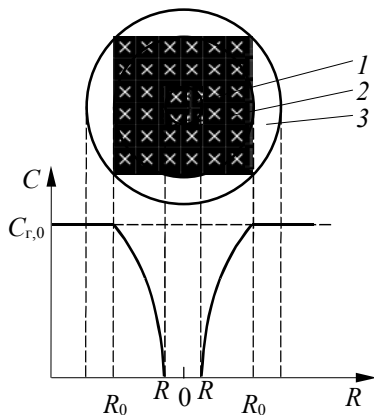


Рис. 4.12 Изменение концентрации реагента A в ходе реакции, лимитируемой внешней диффузией:
1 – ядро; 2 – зола; 3 – пограничный слой газа

где ρ_B – плотность частицы; β_r – коэффициент скорости массоотдачи по газу, т.е. диффузией.

При полном превращении реагентов B радиус ядра равен 0 ($R = 0$), поэтому, подставив это значение в уравнение (4.15), находим

$$\tau_{\pi} = \frac{\rho_B R_0}{3\beta_r C_{A,\gamma}}, \quad (4.18)$$

где τ_{π} – время полного превращения частицы.

Разделив почленно уравнение (4.17) на (4.18), получаем

$$\frac{\tau}{\tau_{\pi}} = 1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3. \quad (4.19)$$

В ряде случаев удобно определять время контакта через степень превращения X_B , которая в данном примере может быть выражена следующим образом $\tau = \frac{\rho_B R_0}{3\beta_r C_{A,\gamma}} X_B$, (4.20)

тогда

$$\frac{\tau}{\tau_{\pi}} = X_B. \quad (4.21)$$

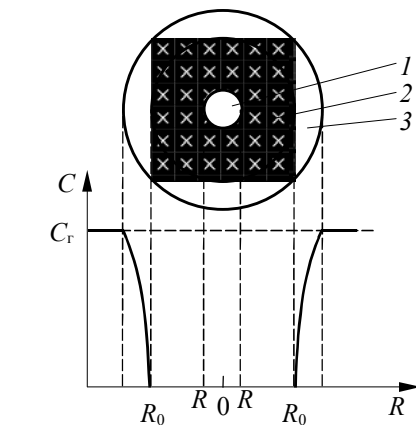


Рис. 4.14 Изменение концентрации реагента A в ходе реакции, которая лимитируется внутренней диффузией:
1 – ядро; 2 – зола; 3 – пограничный слой

Как видно из уравнения (4.21), зависимость X_B от τ/τ_n является прямолинейной (рис. 4.13, кривая 1).

Таким образом, из уравнений (4.17) и (4.18) следует, что для интенсификации процесса, протекающего во внешнедиффузионной области (либо для уменьшения времени, затрачиваемого на его проведение), необходимо:

а) уменьшить размеры твердых частиц, поскольку R_0 входит в числитель правой части уравнения (4.18) и с его уменьшением снижается и τ ;

б) увеличить коэффициент скорости массоотдачи по газу, применяя перемешивание или увеличивая скорость газового потока;

в) увеличить концентрацию реагента A в газовой фазе $C_{A(g)}$.

Второй случай – процесс лимитируется внутренней диффузией (рис. 4.14). И в этом случае можно записать

$$r_{\Phi} = -D \frac{dC_A}{dR}, \quad (4.22)$$

где D – коэффициент диффузии реагента A через слой золы.

Время контактирования

$$\tau = \frac{\rho_B R_0^2}{6DC_{A,g}} \left[1 - 3 \left(\frac{R^2}{R_0^2} \right)^2 + 2 \left(\frac{R^2}{R_0^2} \right)^3 \right]. \quad (4.23)$$

Чтобы определить полное время превращения твердой частицы, подставим в уравнение (4.23) значение $R = 0$

$$\tau_n = \frac{\rho_B R_0^2}{6DC_{A,g}}. \quad (4.24)$$

Тогда

$$\frac{\tau}{\tau_n} = 1 - 3 \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 \quad (4.25)$$

или

$$\frac{\tau}{\tau_n} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B). \quad (4.26)$$

Полученная зависимость отражена на рис. 4.13, из которого (кривая 2) видно, что если процесс лимитируется внутренней диффузией, то его относительная скорость выше скорости процесса, протекающего в области внешней диффузии.

Из уравнений (4.23) и (4.24) следует, что интенсивность процесса, протекающего во внутридиффузионной области, сильно зависит от степени измельчения, поскольку радиус частицы входит в числитель во второй степени. Для интенсификации процесса необходимо также создавать условия, ускоряющие диффузию газа через слой золы (в частности, повышать ее пористость), и увеличивать концентрацию реагента A в газовой фазе ($C_{A,g}$).

Третий случай взаимодействия – процесс лимитируется химической реакцией (протекает в кинетической области). Так как скорости процессов внешней и внутренней диффузии велики и не лимитируют общий процесс, то концентрация реагента A по толщине пограничного слоя и по толщине слоя золы практически не изменяется и может быть принята постоянной, равной $C_{A,g}$. В зоне реакции (у поверхности ядра частицы) она скачкообразно снижается до нуля (рис. 4.15).

Таким образом, скорости переноса исходного реагента A в результате и внешней и внутренней диффузии настолько велики, что общая скорость процесса целиком определяется скоростью химической реакции. Сделав необходимые преобразования, находим уравнение для расчета необходимого времени контактирования

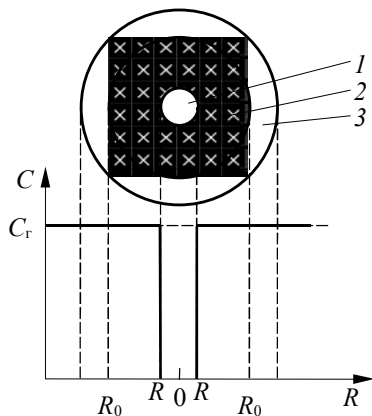


Рис. 4.15 Изменение концентрации реагента *A* в ходе реакции, **Ошибка!**

$$\tau = \frac{\rho_B R_0}{k C_{A,g}} \left(1 - \frac{R}{R_0} \right). \quad (4.27)$$

При $R = 0$ уравнение (4.27) примет вид

$$\tau_{II} = \frac{\rho_B R_0}{k C_{A,g}} \left(1 - \frac{R}{R_0} \right). \quad (4.28)$$

Разделив почленно уравнение (4.27) на уравнение (4.28), находим

$$\frac{\tau}{\tau_{II}} = 1 - \frac{R}{R_0} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}. \quad (4.29)$$

Из уравнений (4.27) и (4.28) видно, что для интенсификации процесса, протекающего в кинетической области, необходимо увеличивать константу скорости реакции k (путем повышения температуры и применения катализатора), уменьшать размер частиц (R_0 входит в уравнения в первой степени) и повышать концентрацию реагента A в газовой фазе $C_{A,g}$.

4.3.2 МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ ГАЗ – ЖИДКОСТЬ И ЖИДКОСТЬ – ЖИДКОСТЬ

Закономерности отражающие процессы, протекающие в системах г – ж и ж – ж, аналогичны, поэтому ниже будут рассмотрены только процессы в системах г – ж.

При соприкосновении газа, содержащего реагент A , с жидкостью, содержащей растворенный реагент B , газообразный реагент абсорбируется жидкостью и растворяется в ней. Рассмотрим условия при которых реагенты вступают во взаимодействие в соответствии с уравнением



В зависимости от свойств реагентов и жидкости профили концентраций реагентов в пограничных слоях газа и жидкости могут быть различными.

Рассмотрим условия, когда взаимодействие между реагентами происходит в пограничном слое жидкости. В этом случае общее уравнение скорости процесса такое же, что и для рассмотренной ранее системы г – т, и должно отражать две стадии взаимодействия реагентов – массообмен реагентов между фазами и собственно химическую реакцию. Соотношение скоростей этих стадий может изменяться в широких пределах. В одном, предельном, случае протекает настолько быстрая химическая реакция, что скорость диффузии веществ целиком лимитирует общую скорость процесса. В другом случае химическая реакция протекает настолько медленно, что газообразный реагент абсорбируется жидкостью и достаточно равномерно распределяется в ней, при этом общая скорость процесса целиком определяется скоростью химической реакции.

Встречающиеся на практике процессы в системах г – ж в большинстве случаев занимают промежуточное положение между двумя этими предельными случаями и, следовательно, общая скорость таких процессов зависит как от скорости переноса массы реагентов между фазами, так и от скорости химического взаимодействия.

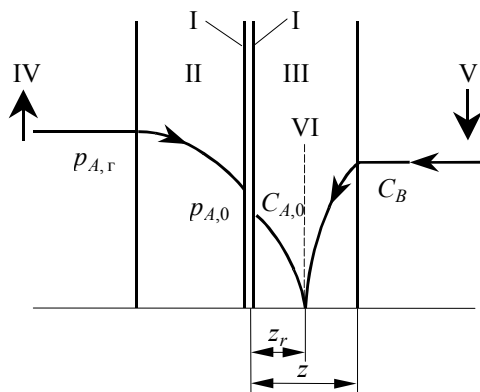
Если реакция протекает с большой скоростью и осуществляется в области пограничного слоя жидкости, процесс проходит через ряд стадий (рис. 4.16), основными из них будут следующие:

- 1) диффузия реагента A из турбулентного потока газа через пограничный слой газа II к поверхности раздела фаз I;
- 2) диффузия реагента A от поверхности раздела фаз I в объем пограничного слоя жидкости III;
- 3) диффузия активного компонента B из турбулентного потока жидкости через пограничный слой жидкости III (в зону реакции VI);

- 4) химическая реакция в пограничном слое жидкости;
- 5) диффузия продукта реакции R из пограничного слоя жидкости III в турбулентный поток жидкости V.

Рис. 4.16 Распределение концентрации реагентов реакции $A_{г} + B_{ж} \rightarrow R_{ж}$ в пограничных слоях газа и жидкости:

- I – поверхность раздела фаз;
 II – пограничный слой газа;
 III – пограничный слой жидкости; IV – турбулентный поток газа;
 V – турбулентный поток жидкости; VI – граница зоны реакции;



z – толщина пограничного слоя жидкости; z_r – толщина слоя жидкости, в котором протекает реакция

Общая скорость реакции, отнесенная к единице поверхности раздела фаз, в рассматриваемом случае выражается уравнением

$$-r_A = -r_B = -\frac{1}{F} \frac{dN_A}{d\tau} = -\frac{1}{F} \frac{dN_B}{d\tau} = \beta_{A,г} (p_{A,г} - p_{A,ж}) = \beta_{A,ж} (C_{A,г} - 0) = \beta_{B,ж} (C_{B,ж} - 0), \quad (4.31)$$

где $\beta_{A,г}$ – коэффициент скорости массоотдачи реагента A в газовой фазе; $\beta_{A,ж}$, $\beta_{B,ж}$ – коэффициент скорости массоотдачи реагентов A и B в жидкой фазе.

При очень большой скорости (мгновенной реакции) и высокой концентрации реагента B процесс завершается у поверхности раздела фаз. В этом случае сопротивление пограничного слоя газа становится определяющим для процесса в целом, – процесс прорекает во внешнедиффузионной области. Соответственно уравнение (4.31) упрощается

$$-r_A = -r_B = \beta_{г} p_{A,г}. \quad (4.32)$$

Для интенсификации такого процесса необходимо увеличивать парциальное давление реагента A в газовой фазе ($p_{A,г}$) и повышать коэффициент скорости массоотдачи по газу ($\beta_{г}$), что достигается увеличением скорости газового потока и его турбулизацией.

Влияние скорости химической реакции на скорость процесса можно установить на основе уравнения скорости диффузии реагентов в пограничном слое жидкости, которое имеет вид

$$\frac{\partial C_B}{\partial \tau} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial z^2} + r_B, \quad (4.33)$$

где D_B – коэффициент диффузии реагента B в жидкой фазе; r_B – скорость реакции в жидкой фазе.

Для реагента A можно записать аналогичное уравнение.

Левая часть уравнения (4.33) отражает общую скорость изменения концентрации реагентов B в любом элементарном объеме жидкой фазы. Первый член правой части уравнения характеризует скорость молекулярной диффузии реагента B в пограничном слое жидкости к поверхности контакта фаз, а второй член (r_B) – скорость химической реакции, т.е. изменение концентрации реагента B в растворе в результате химической реакции.

Для стационарного состояния, т.е. для установившегося процесса, концентрация реагента B во времени в любой точке реактора постоянна, поэтому $\frac{\partial C_B}{\partial \tau} = 0$. Следовательно, в рассматриваемом случае процесс протекает в жидкой фазе в соответствии с уравнением

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dz^2} = r_B, \quad (4.34)$$

из которого следует, что чем выше скорость реакции, тем с большей скоростью протекает процесс диффузии реагента B в жидкой фазе. Другими словами, с повышением скорости химической реакции возрастает градиент концентрации реагента B в жидкой фазе, а это соответственно приводит к увеличению движущей силы процесса и к повышению скорости абсорбции реагента A жидкой фазой.

По мере уменьшения скорости химической реакции могут существовать различные режимы. Например, если скорость химической реакции и скорость диффузии в газовой фазе соизмеримы, процесс протекает в смешанной (переходной) области (рис. 4.17). Если скорость реакции мала, зона реакции охватывает весь пограничный слой жидкости III и попадает в турбулентный поток жидкости V. В этом случае скорость процесса зависит как от скорости диффузии в жидкой фазе, так и от скорости химической реакции. Для повышения скорости такого процесса необходимо увеличивать скорость диффузии реагента A в пограничном слое газа к поверхности раздела фаз, а также увеличивать скорость химической реакции.

Общее представление скорости процесса в основе уравнения В отсутствие абсорбции реагента A из единицы поверхности

$$-r_{\phi} = \beta_{A,\Gamma} \Delta p_{\Gamma} = \beta_{A,\text{ж}} \Delta C_{\text{ж}}, \quad (4.35)$$

где $\Delta p_{\Gamma} = p_{A,\Gamma} - p_A^*$, $\Delta C_{\text{ж}} = C_A^* - C_{A,\text{ж}}$ – исходное давление поверхности раздела фаз; $p_{A,\Gamma}$, p_A^* – парциальное давление газа у поверхности жидкости и на границе пограничного слоя жидкости.

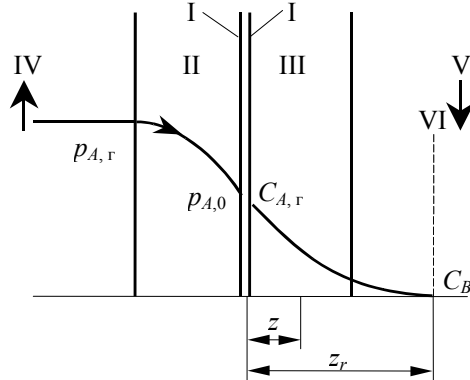


Рис. 4.17 Распределение концентрации реагентов реакции $A_{\Gamma} + B_{\text{ж}} \rightarrow R_{\text{ж}}$ в пограничных слоях газа и жидкости при малой скорости химической реакции

о влиянии различных факторов на системе г–ж можно получить на скорости абсорбции химической реакции скорость газовой фазы жидкостью, отнесенная к разделу фаз, выражается уравнением

$$\Delta C_{\text{ж}} = C_A^* - C_{A,\text{ж}}; \quad p_{A,\Gamma}, p_A^* \text{ – парциальное давление газа у поверхности жидкости и на границе пограничного слоя жидкости}$$

Если абсорбируемый реагент A вступает в химическую реакцию с реагентом B , растворенным в жидкости, то уравнения для расчета скорости абсорбции усложняются. При этом влияние химической реакции на скорость абсорбции можно учесть введением поправок в уравнение физической абсорбции (4.35) либо в коэффициент $\beta_{A,\text{ж}}$, либо в $\Delta C_{\text{ж}}$.

В первом случае необходимо вместо $\beta_{A,\text{ж}}$ подставить $\beta'_{A,\text{ж}}$, тогда уравнение для расчета скорости абсорбции по жидкой фазе примет вид

$$-r_{\text{х.р.}} = \beta'_{\text{А,ж}} \Delta C_{\text{ж}}, \quad (4.36)$$

где $\beta'_{\text{А,ж}}$ – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при протекании в ней химической реакции, отнесенный к движущей силе при физической абсорбции ($\Delta C_{\text{ж}}$).

Отношение $X = \frac{\beta_{\text{А,ж}}}{\beta'_{\text{А,ж}}}$ называют коэффициентом ускорения. Коэффициент X показывает, во сколько раз химическая реакция, сопровождающая абсорбцию, увеличивает количество абсорбированного газа по сравнению с чистой физической абсорбцией.

Во втором случае влияние химической реакции на скорость абсорбции можно учесть путем увеличения движущей силы абсорбции, при этом вместо $\Delta C_{\text{ж}}$ необходимо подставить $\Delta C_{\text{ж}} + \delta$. Тогда уравнение для скорости абсорбции примет вид

$$-r_{\text{х.р.}} = \beta'_{\text{А,ж}} (\Delta C_{\text{ж}} + \delta), \quad (4.37)$$

где δ – увеличение движущей силы в жидкой фазе при наличии в ней химической реакции.

5 КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Каталитические процессы в настоящее время составляют основу химической технологии. Причем область их применения расширяется: около 90 % новых производств, освоенных за последние годы химической промышленностью, основаны на взаимодействии, протекающем в присутствии катализаторов.

Под катализом понимают изменение скорости химических реакций под воздействием веществ – катализаторов, которые, участвуя в процессе, остаются после его окончания химически неизменными. Катализ называется положительным, если катализатор ускоряет реакции, и отрицательным, если скорость реакции под воздействием катализатора снижается.

Применение катализаторов облегчает практическое осуществление многих химических реакций; скорость некоторых из них увеличивается в тысячи и даже миллионы раз. Очень многие промышленные процессы удалось осуществить только благодаря применению катализаторов.

К числу каталитических процессов относятся важнейшие крупнотоннажные производства, например, такие как получение водорода, аммиака, серной и азотной кислот и многих других важнейших химических продуктов. Особенно велико и разнообразно применение катализа в технологии органических веществ и в производстве высокомолекулярных соединений.

Отрицательный катализ применяется значительно реже: катализаторы замедляющие скорость процесса называют также ингибиторами.

Катализаторами могут быть вещества, находящиеся в любом из трех агрегатных состояний. К твердым катализаторам можно отнести металлы и их оксиды, например, железо Fe при синтезе аммиака, платину Pt при окислении аммиака, оксид ванадия V_2O_5 при окислении SO_2 , Al_2O_3 при крекинге нефтепродуктов и др.

Жидкими катализаторами служат обычно кислоты и основания, например, серная кислота H_2SO_4 и фосфорная кислота H_3PO_4 применяются при алкилировании ароматических углеводородов, при изомеризации

n-бутилена в изобутилен и др.

Примером газообразных катализаторов может служить BF_3 в процессах полимеризации некоторых углеводородов.

Каталитические процессы можно разделить на две группы: гомогенные и гетерогенные. В гомогенно-каталитических реакциях реагирующие вещества и катализатор составляют одну фазу, а в гетерогенно-каталитических реакциях – разные фазы. В особую группу выделены микрогетерогенные и ферментативные каталитические процессы. Микрогетерогенный катализ происходит в жидкой фазе с участием коллоидных частиц металлов в качестве катализаторов. Ферментативный катализ наблюдается в

биологических системах с участием сложных комплексов (часто белковой природы), называемых ферментами.

Учение о катализе представляет очень интересную и увлекательную область знаний, имеющую исключительно большое практическое значение. В настоящее время в мире проводятся очень широкие и глубокие исследования в области изучения каталитических процессов, этим заняты десятки тысяч ученых.

5.1 ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Каталитические реакции подчиняются общим законам химии и термодинамики, но имеют при этом свои особенности, так как в них всегда участвует один дополнительный компонент – катализатор. Действие катализаторов принципиально отличается от действия других факторов, способствующих интенсификации химических реакций, например, температуры, давления, радиационного воздействия и др. Повышение температуры может ускорять реакцию вследствие увеличения энергетического уровня реагирующих молекул, т.е. их активации за счет вводимого извне тепла. При этом изменяется внутренняя энергия системы и смещается положение равновесия.

Катализатор же не влияет ни на равновесие химической реакции, ни на все другие термодинамические характеристики реакций. Изменяя в равной степени скорость прямой и обратной реакций, катализатор способствует повышению скорости достижения равновесия при данных условиях.

Теория каталитических процессов относится к числу сложных и недостаточно полно изученных областей современной физической химии. В настоящее время еще нет общей теории, позволяющей предвидеть каталитическое действие различных веществ на ту или иную химическую реакцию. Существует несколько теорий, объясняющих механизм действия катализаторов, из которых наиболее распространенной теорией, служащей основой современных представлений о катализе, является теория промежуточных соединений. Согласно этой теории, медленную реакцию между исходными веществами можно заменить двумя или несколькими более быстрыми реакциями с участием катализатора, который образует с исходными веществами промежуточные непрочные соединения. Ускоряющее действие катализатора состоит в понижении энергии активации реакций образующихся промежуточных соединений, что оказывает очень сильное влияние на скорость реакции, поскольку в уравнение Аррениуса

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

энергия активации E входит в показатель степени.

При практическом применении большое значение имеет технологическая характеристика промышленных катализаторов (активность, температура зажигания, производительность, селективность, отравляемость, прочность и др.).

Наиболее важной характеристикой катализаторов является их активность, т.е. мера ускоряющего действия катализатора по отношению к данной реакции. Активность определяется уравнением

$$A = \frac{k_k}{k} = \frac{k_0 e^{-\frac{E_k}{RT}}}{k_0 e^{-\frac{E}{RT}}} = e^{\frac{E-E_k}{RT}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (5.1)$$

где A – активность катализатора; k , k_k – константы скорости реакции без катализатора и в присутствии катализатора; ΔE – снижение энергии активации под действием катализатора

$$\Delta E = E - E_k, \quad (5.2)$$

E , E_k – энергия активации реакции без катализатора и в присутствии катализатора.

Ускоряющее действие катализатора можно наглядно проследить на примере окисления сернистого ангидрида



Реакция в отсутствие катализатора протекает крайне медленно (при 420 °С, или 693 К энергия активации составляет приблизительно 420 000 Дж/моль). При проведении этой реакции на ванадиевом катализаторе (V_2O_5) $E_k = 268\,000 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, подставив эти величины в уравнение (5.1) и учитывая, что $R = 8,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, получаем

$$A = \frac{k_k}{k} = e^{\frac{\Delta E}{RT}} = e^{\frac{420\,000 - 268\,000}{8,3 \cdot 693}} = e^{26,4}, \quad A = 3 \cdot 10^{11},$$

т.е. скорость реакции возрастает в сотни миллиардов раз.

Температурой зажигания катализатора называют минимальную температуру реагирующей смеси, при которой процесс начинает протекать с достаточной для практических целей скоростью. Чем активнее катализатор, тем ниже температура зажигания, что особенно важно при проведении экзотермических обратимых реакций, так как при этом соответственно повышается степень превращения. Для реакции $A \rightleftharpoons R + Q$ указанное положение отражено на рис. 5.1.

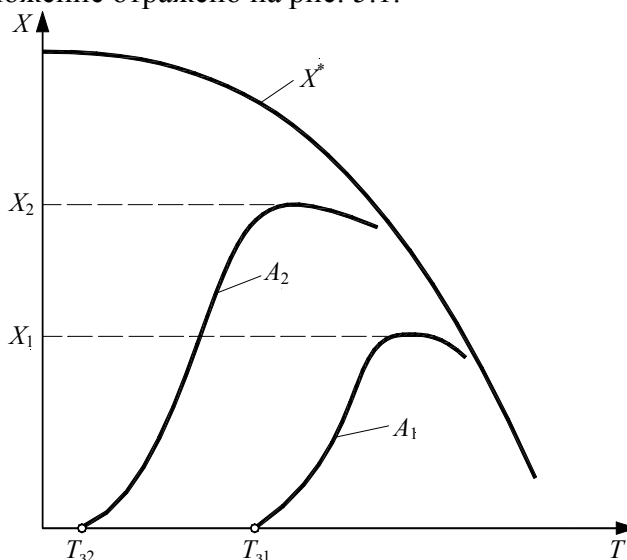


Рис. 5.1 Зависимость степени превращения X экзотермической обратимой реакции от температуры T для катализаторов различной активности при $A_1 < A_2$

При работе на катализаторе A_1 с температурой зажигания T_{31} (кривая 1) максимальная степень превращения составляет X_1 . При работе на более активном катализаторе A_2 с более низкой температурой зажигания T_{32} (кривая 2) максимальная степень превращения более высокая и соответственно будет равна X_2 .

При понижении температуры зажигания облегчается оформление каталитического процесса, так как расширяется рабочий интервал температур (между T_3 и максимальной температурой), упрощается конструкция реактора, уменьшается предварительный подогрев реагентов и становится устойчивее технологический режим.

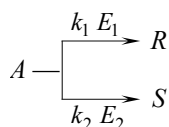
Отравление катализатора – это частичная или полная потеря его активности в результате действия посторонних примесей – контактных ядов. Отравление может быть обратимым и необратимым. При обратимом отравлении примеси снижают активность катализатора временно, пока они присутствуют в зоне катализа; после удаления ядов катализатор восстанавливает свою прежнюю активность. При необ-

ратимом отравлении активность катализатора не восстанавливается и после удаления контактных ядов из зоны реакции.

Активность твердого катализатора может снижаться также вследствие уменьшения активной поверхности катализатора под воздействием, например, высоких температур, при осаждении на поверхности катализатора продуктов реакции или пыли, механического разрушения катализатора и по многим другим причинам.

Важной особенностью катализаторов является их *избирательность (селективность)* по отношению к определенным реакциям. В сложных реакциях (параллельных и последовательных), где термодинамически возможно образование нескольких продуктов, катализатор позволяет ускорить только одну целевую реакцию; естественно, что это имеет большое практическое значение.

Для сложной реакции типа

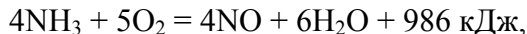


селективность выражается уравнением

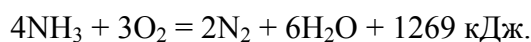
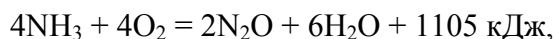
$$\varphi = f \left(\frac{k'_0}{k''_0} e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}} \right)$$

Из этого уравнения видно, что при некоторой заданной температуре T путем подбора соответствующего катализатора можно изменять разность $E_2 - E_1$ и, таким образом, создавать возможности для получения только или главным образом целевого продукта.

Примером избирательности катализатора может служить реакция окисления NH_3 до NO на платиновом катализаторе



протекающая полностью за десятитысячные доли секунды, т.е. практически мгновенно. Одновременно с указанной реакцией протекают две параллельные реакции при которых образуются N_2O и N_2



Эти реакции термодинамически более выгодны, поскольку они сопровождаются выделением большого количества тепла, однако практически они не протекают, поскольку в присутствии платинового катализатора их скорость неизмеримо мала.

Особенно сильно селективность проявляется в сложных органических реакциях. Так, например, этиловый спирт в зависимости от типа катализатора и условий проведения процесса катализа может превращаться в следующие продукты: этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, диэтиловый эфир $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, ацетон CH_3COCH_3 , бутадиев $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$, ацетальдегид CH_3CHO и другие продукты. Следовательно, применяя соответствующий катализатор, из одного и того же сырья можно получить различные целевые продукты.

В присутствии катализатора обычно снижается порядок реакции, причем, чем активнее катализатор, тем этот эффект сказывается сильнее, т.е. тем ниже порядок реакции. В связи с этим, кинетика каталитических реакций обычно описывается уравнениями, найденными эмпирически, и формальный порядок таких каталитических реакций будет выражаться как в виде целого, так и дробного числа.

Влияние катализатора на порядок реакции можно проследить на примере реакции окисления SO_2



скорость которой без катализатора может быть выражена в виде следующего уравнения

$$-r_{\text{SO}_2} = r_{\text{SO}_3} = \frac{dC_{\text{SO}_3}}{d\tau} = k_1 C_{\text{SO}_2}^2 C_{\text{O}_2}, \quad (5.3)$$

где C_{SO_3} , C_{SO_2} , C_{O_2} – текущие концентрации.

Таким образом порядок реакции $n = 2 + 1 = 3$.

При проведении этой реакции на ванадиевом катализаторе ее скорость выражается уравнением Борескова

$$-r_{\text{SO}_2} = \frac{dC_{\text{SO}_3}}{d\tau} = k_2 \left(\frac{C_{\text{SO}_2} - C_{\text{SO}_2}^*}{C_{\text{SO}_3}} \right)_{C_{\text{O}_2}}^{0,8}, \quad (5.4)$$

где $C_{\text{SO}_2}^*$ – равновесная концентрация SO_2 .

В этом случае $n = 0,8 + 1 = 1,8$.

Для наиболее активных платиновых катализаторов справедливо уравнение Тейлора и Ленера

$$-r_{\text{SO}_2} = \frac{dC_{\text{SO}_3}}{d\tau} = k_3 \frac{C_{\text{SO}_3} - C_{\text{SO}_2}^*}{\sqrt{C_{\text{SO}_3}}}. \quad (5.5)$$

Из этого уравнения следует, что $n = 1$.

Таким образом, в рассмотренном примере порядок реакции снижается с 3 до 1,8 при проведении ее без катализатора и до 1 в присутствии катализатора.

В гомогенно-каталитических реакциях скорость процесса зависит от концентрации не только реагирующих веществ, но и катализатора.

Основным недостатком гомогенного катализа является трудность выделения катализатора из конечной продукционной смеси, в результате чего часть катализатора теряется, а целевой продукт загрязняется. Однако в последнее время ведутся обширные исследования в области высокоактивных катализаторов гомогенного катализа, которые, присутствуя в малых дозах, вызывают цепные реакции. Поскольку количество вводимого катализатора невелико, после реакции он не извлекается из реакционной смеси, а остается в целевом продукте, не снижая качества получаемого целевого продукта.

Большой интерес к гомогенному катализу объясняется главным образом тем, что при подборе соответствующих катализаторов интенсивность гомогенных процессов очень высока. Это объясняется тем, что гомогенные реакции протекают на микроуровне (на уровне отдельных молекул), когда вероятность столкновения молекул реагирующих веществ с молекулами катализатора весьма значительная.

5.2 ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Большинство известных промышленных каталитических реакций – это реакции между газообразными реагентами на твердых катализаторах. Изменение реакционного пути происходит в этом случае благодаря образованию промежуточных непрочных продуктов взаимодействия реагирующих веществ с катализатором.

В общем случае процесс гетерогенного катализа на твердых пористых катализаторах складывается из нескольких элементарных стадий (рис. 5.2), а именно:

- 1) внешняя диффузия реагирующих веществ из ядра потока к поверхности зерен катализатора (через пограничный слой газа);
- 2) внутренняя диффузия реагентов в порах зерна катализатора;
- 3) активированная адсорбция веществ на поверхности катализатора с образованием поверхностных непрочных химических соединений – активированных комплексов;
- 4) перегруппировка атомов с образованием поверхностных комплексов продукт – катализатор;
- 5) десорбция продукта с поверхности;
- 6) внутренняя диффузия продукта в порах зерна катализатора;
- 7) внешняя диффузия продукта реакции от поверхности зерна катализатора в ядро потока (через пограничный слой газа).

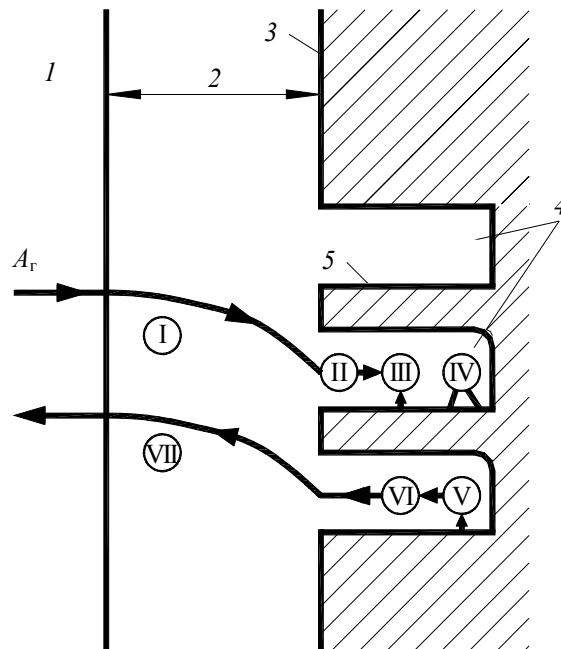


Рис. 5.2 Элементарные стадии гетерогенного катализа:

I – турбулентный поток газа; 2 – пограничный слой газа; 3 – наружная поверхность катализатора; 4 – поры катализатора; 5 – внутренняя поверхность пор;
 I – внешняя диффузия; II – внутренняя диффузия; III – активированная адсорбция;
 IV – перегруппировка атомов на поверхности; V – десорбция продукта;
 VI – внутренняя диффузия продукта; VII – внешняя диффузия продукта

В отличие от некаталитического гетерогенного процесса, протекающего в системе $г-т$, в данном случае появляются дополнительные промежуточные стадии, в частности, активированная адсорбция молекул исходных веществ на поверхности катализатора (стадия III). При этом желательно, чтобы твердые катализаторы имели большую легко доступную поверхность, что достигается уменьшением размера зерен и увеличением их пористости. В ряде случаев внутренняя поверхность таких катализаторов достигает десятков и даже сотен квадратных метров на 1 см^3 катализатора.

При наличии пористого катализатора реакция протекает как на внешней, так и на внутренней поверхности гранул катализатора. Часто внутренняя поверхность в тысячи раз превышает внешнюю поверхность, в этом случае влияние последней на процесс невелико.

Чтобы судить о роли каждой из этих поверхностей, примем, например, внутреннюю поверхность катализатора равной $10 \text{ м}^2 \cdot \text{см}^{-3}$, или $10^7 \text{ м}^2 \cdot \text{м}^3$ (в действительности она бывает более $100 \text{ м}^2 \cdot \text{см}^{-3}$), и определим их соотношение для гранулы (зерна) катализатора диаметром $d = 0,005 \text{ м}$ (5 мм)

$$\frac{F_{\text{вн}}}{F_{\text{н}}} = \frac{10^7 \nu}{\pi d^2} = \frac{10^7 \frac{1}{6} \pi d^3}{\pi d^2} = \frac{10^7 \cdot 0,005}{6} = 1667,$$

где ν – объем гранулы, м^3 .

Из соотношения видно, что внутренняя поверхность значительно превышает наружную поверхность. Следовательно, в данном случае в практических расчетах наружную поверхность можно не учитывать.

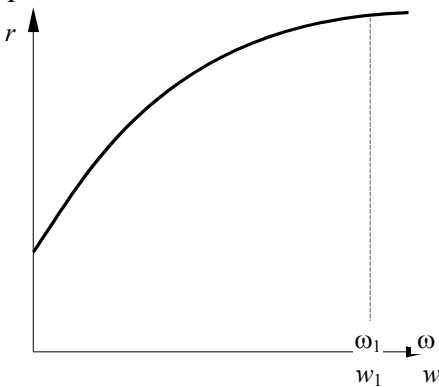
Так как при гетерогенном катализе процесс протекает главным образом на внутренней поверхности катализатора, то для описания большинства каталитических процессов более подходит квазигомогенная модель, а не модель частицы с невзаимодействующим ядром, которая была использована при рассмотрении некаталитических гетерогенных процессов $г-т$.

В настоящее время установлено, что не вся поверхность катализатора однородна, поэтому катализ осуществляется только на так называемых активных центрах.

5.3 КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В общем случае суммарное уравнение скорости всего процесса гетерогенного катализа должно включать описание каждой из его стадий. Но точно так же, как и при протекании гетерогенного некаталитического процесса, не все его стадии оказывают равное влияние на скорость катализа. В большинстве случаев одна из стадий является наиболее медленной, лимитирующей процесс; она и определяет его скорость, поэтому для изыскания путей интенсификации такого процесса важно прежде всего установить лимитирующую стадию.

Из анализа гетерогенных некаталитических процессов известно, что если наиболее медленной стадией, лимитирующей общую скорость, является диффузионный перенос газообразного вещества через пограничный слой газа, т.е., если процесс протекает во внешнедиффузионной области, эффективным средством его ускорения служит увеличение скорости газового потока. На этом основан наиболее часто применяемый экспериментальный метод определения влияния диффузии на скорость каталитического процесса.



Для этой цели проводят серию опытов по определению скорости каталитической реакции при различной скорости потока реакционной смеси, но при постоянном отношении объема катализатора к объему смеси

$$\frac{V_k}{V_r} = \text{const}$$

или

$$\frac{V_k}{f \omega} = \text{const} ,$$

Рис. 5.3 Влияние внешней диффузии (скорости потока ω) на скорость каталитического процесса r

где V_k — объем катализатора; V_r — объем реакционной газовой смеси; f — площадь сечения контактной трубки; ω — линейная скорость газового потока.

При увеличении ω (что достигается уменьшением f) скорость реакции

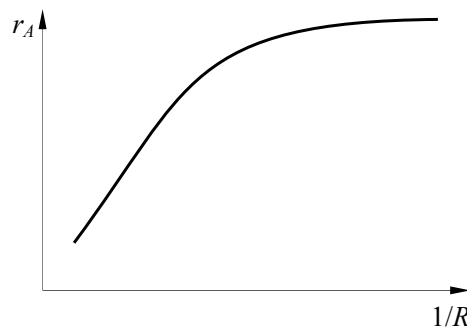
$$-r_A = \frac{dX_A}{d\tau}$$

будет возрастать только до тех пор, пока процесс протекает во внешнедиффузионной области (рис. 5.3).

На участке кривой от $\omega = 0$ до $\omega = \omega_1$ скорость потока оказывает влияние на скорость реакции и, следовательно, процесс протекает во внешнедиффузионной области.

Влияние внутренней диффузии исследуют путем проведения серии опытов при скорости потока $\omega > \omega_1$ (в области, где внешняя диффузия уже не оказывает влияния на общую скорость процесса). Опыты проводят на зернах катализатора различного размера, результаты опытов выражают в виде графической зависимости $r = \varphi\left(\frac{1}{R}\right)$. На графике эта зависимость имеет такой же характер, что и для некаталитических процессов в системе

Активное действие предварительной поверхности (рис. 5.2), что оказывает гетерогенного катализа. Адсорбция является



г — т (рис. 5.4).

катализатора обусловлено прежде всего адсорбцией реагирующих веществ на катализатора (стадии III — V на рис. большое влияние на скорость самопроизвольным процессом, поэтому

Рис. 5.4 Влияние внутренней диффузии (радиуса зерен катализатора R) на скорость каталитического процесса r

она сопровождается убылью энергии системы и связана с выделением тепла. Существует два вида адсорбции – физическая и химическая (последняя называется также активированной адсорбцией, или хемосорбцией). Процесс катализа связан с хемосорбцией, но хемосорбция может быть обратимой и необратимой. Естественно, что в процессе катализа хемосорбция должна быть обратимой, так как активные центры должны непрерывно возобновлять свою функциональную деятельность по отношению к реагентам. Необратимая адсорбция вызывает отравление катализатора.

С целью установления функциональной зависимости скорости гетерогенного катализа от различных факторов проводят всесторонние исследования, что позволяет определить влияние различных показателей на скорость адсорбции и десорбции реагентов поверхностью катализатора, а также на скорость протекания других стадий, определяющих каталитический процесс в целом. Полученные при этом данные используют для составления теоретических уравнений, позволяющих установить общие закономерности в идеальных условиях.

Для практических целей обычно применяют эмпирические уравнения, которые получают путем тщательного изучения влияния различных факторов на скорость конкретного каталитического процесса в условиях, близких к производственным. При этом идеализированные модели служат отправной точкой для наиболее эффективного анализа экспериментальных данных.

Одним из эмпирических уравнений является уравнение (5.4). Это уравнение справедливо для сравнительно узкой области изменения концентрации сернистого ангидрида и кислорода (оно применимо для газов, получаемых при обжиге в воздухе флотационного колчедана). Сейчас предложено свыше 20 эмпирических уравнений для этой же реакции.

Нахождение кинетических уравнений и определение оптимальных параметров является главной целью научных исследований в области каталитических процессов, так как эти данные используются затем для расчета каталитических реакторов.

Температура оказывает весьма существенное влияние на каталитические процессы, так как при повышении температуры увеличивается константа скорости реакции (3.27) и одновременно изменяется константа равновесия (3.21). Для процессов, проходящих в кинетической области, повышение температуры всегда способствует приближению процесса к состоянию равновесия. Но, как известно, при обратимых реакциях равновесная степень превращения X^* при повышении T уменьшается для экзотермических реакций и увеличивается для эндотермических реакций. Поэтому закономерности, отражающие суммарную скорость реакции и действительную степень превращения для экзотермических и эндотермических реакций, совершенно различны. При этом наблюдается такая же функциональная зависимость $X = f(T)$, как и для некаталитических процессов.

Время контакта (время соприкосновения) реагирующих веществ с катализатором также является важной технологической характеристикой каталитического процесса, так как оно определяет его интенсивность. При расчете реакторов время контакта определяют по уравнению

$$\tau = \frac{V_k}{V}, \quad (5.6)$$

где τ – время контакта; V_k – объем катализатора; V – объем реакционной смеси, проходящей через катализатор в единицу времени.

Величина, обратная времени контакта, называется объемной скоростью и выражается уравнением

$$S = \frac{1}{\tau}, \quad (5.7)$$

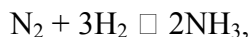
где S – объемная скорость (объем реакционной смеси, проходящей через единицу объема катализатора в единицу времени), $\text{м}^3 (\text{газа}) \cdot \text{м}^{-3} (\text{катализ}) \cdot \text{с}^{-1} = \text{с}^{-1}$.

При увеличении объемной скорости обычно снижается степень превращения, однако при этом возрастает интенсивность работы аппарата, т.е. увеличивается количество целевого продукта, получаемого

с единицы объема катализатора в единицу времени. Это объясняется тем, что при увеличении скорости потока реагирующая система в большей мере удалена от равновесия, процесс протекает в области высоких скоростей за счет большой движущей силы

$$\Delta C = P_r - P_t.$$

В качестве примера приведем данные о влиянии объемной скорости на интенсивность каталитического процесса синтеза аммиака



протекающего при $T = 450 \text{ K}$

$S, \text{ c}^{-1}$	% NH_3 в газовой смеси	Интенсивность катализатора, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$
0 (равновесие)	45	
10 000	25	1950
30 000	18	4280
50 000	16	5640

Из приведенных данных следует, что при увеличении скорости газа в 5 раз содержание NH_3 в конечной смеси снижается только в 1,5 раза, а интенсивность процесса возрастает в 3 раза.

Интенсивность катализатора выражают в виде уравнения

$$G = \rho z S, \quad (5.8)$$

где G – производительность катализатора, $\text{кг} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$; ρ – плотность реагента при нормальных условиях, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (для аммиака $\rho = 0,7708 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$); z – мольная доля целевого продукта в газовой смеси; S – объемная скорость, ч^{-1} .

Из уравнения (5.8) видно, что при увеличении объемной скорости производительность катализатора возрастает. Однако возможности для увеличения S ограничены, так как при этом степень превращения X_A уменьшается (снижается концентрация целевого продукта, что затрудняет выделение его из реакционной смеси), возрастает расход энергии и нарушается автотермичность экзотермической реакции вследствие относительного увеличения объема реакционной смеси.

Если проводить экзотермическую реакцию с различным временем соприкосновения реакционной смеси с катализатором τ , получают серию кривых на осях координат $T - X_A$ с максимальным значением X_{max} , что позволяет установить оптимальную температурную последовательность, обеспечивающую наиболее эффективное ведение процесса. Его следует начинать при высокой температуре, когда скорость процесса велика и, следовательно, достигается высокая интенсивность, а затем вести процесс при снижении температуры и увеличении времени соприкосновения реагирующих масс, при этом возрастает значение X_A .

Применение давления является одним из способов повышения степени превращения при промышленном осуществлении обратимых каталитических реакций, проходящих с уменьшением объема. Давление становится решающим фактором, когда активность катализатора и величина X^* низкие.

5.4 ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ИХ СВОЙСТВА

Промышленные твердые катализаторы обычно не являются индивидуальными веществами. Они представляют собой, за редким исключением, сложную смесь, называемую контактной массой. В контактной массе одни вещества являются собственно катализаторами, другие – носителями, а третьи служат активаторами.

Носители – термостойкие, инертные, пористые вещества, на которые осаждением или другими способами наносят катализатор. Применение носителей улучшает свойства катализаторов и удешевляет их. В качестве носителей применяют пемзу, асбест, силикагель и другие пористые вещества.

Активаторы или *промоторы* – вещества, повышающие активность основного катализатора, например, окислы щелочных металлов увеличивают активность железных катализаторов в синтезе аммиака и ванадиевых катализаторов при окислении двуокиси серы.

Механизм действия активатора может быть самым различным: они могут образовывать химические соединения, твердые растворы, могут изменять электрофизические свойства поверхности и т.д. Активаторы могут также увеличивать активность катализатора, развивая и стабилизируя его поверхность. Последние называются структурными.

Наиболее часто катализаторы изготавливают следующим образом:

- 1) осаждением гидроокисей или карбонатов (из растворов их солей) на носителе с последующим формованием и прокаливанием;
- 2) совместным прессованием всех компонентов катализатора с вяжущим веществом;
- 3) сплавлением нескольких веществ;
- 4) пропиткой пористого носителя раствором, содержащим катализатор и активатор.

Катализатор обычно готовят в виде зерен, таблеток, гранул. Иногда катализаторы применяют в виде тончайших сеток, изготовленных из металлов или сплавов.

Качество катализаторов характеризуют следующими основными показателями:

- активностью;
- избирательностью действия;
- устойчивостью к ядам и термостойкостью;
- механической прочностью;
- доступностью и дешевизной;
- теплопроводностью, которая должна быть возможно более высокой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Общая химическая технология / Под ред. А.Г. Амелина. М.: Химия, 1977. 400 с.
- 2 Бондаренко А.А. Технология химической промышленности. Киев: Вища школа, 1982. 152 с.
- 3 Практикум по общей химической технологии: Учеб. пособие / Под ред. И.П. Мухленова. М.: Высш. школа, 1979. 421 с.
- 4 Мухленов И.П., Тамбовцева В.Д., Горштейн А.Е. Основы химической технологии. М.: Высшая школа, 1975. 344 с.
- 5 Практикум по химической технологии: Учеб. пособие / Под ред. С.И. Вольфовича. М., 1968.
- 6 Горбунов Б.Н., Ширяев М.М., Гладышева Л.М. Технология неорганического синтеза: Метод. указ. к лаб. работам. Тамбов: ТИХМ, 1982. 16 с.
- 7 Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология. М.: Высшая школа, 1990. 520 с.