

ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Кафедры Биотехнологии

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Курс лекции

Ташкент -2013

Составитель : доц. Пулатова Ф.А.

Рецензенты: проф. Худойбердиев М.
доц. Тажиева О.Ж.

В учебном пособии дано определение химической технологии как науки и объекта её исследования – химического производства. Рассмотрены теоретические закономерности химических процессов и основы теории химических реакторов, общие принципы разработки химико-технологических процессов на основе системного подхода.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	-
Глава 1. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС И ЕГО СОДЕРЖАНИЕ	7
§ 1.1. Классификация химических реакций, лежащих в основе промышленных химико-технологических процессов.....	9
§ 1.2. Стехиометрия химических реакций.....	11
§ 1.3. Технологические критерии эффективности химико-технологического процесса	13
Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной работы ..	22
Глава 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	25
§ 2.1. Равновесие химических реакций.....	26
§ 2.2. Способы смещения равновесия.....	32
§ 2.3. Зависимость константы равновесия от температуры.....	35
§ 2.4. Расчет равновесия по термодинамическим данным.....	36
Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной работы ..	40
Глава 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАКОНОВ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ПРИ ВЫБОРЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА И МОДЕЛИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	42
§ 3.1. Скорость гомогенных химических реакций	42
§ 3.2. Зависимость скорости химических реакций от концентрации реагентов. Кинетические уравнения	44
§ 3.3. Способы изменения скорости простых и сложных реакций	48
Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной работы ..	53
Глава 4. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ	57
§ 4.1. Моделирование химических реакторов и протекающих в них химических процессов	57
§ 4.2. Структура математической модели химического реактора.....	59
§ 4.3. Уравнение материального баланса для элементарного объема проточного химического реактора.....	62
§ 4.4. Классификация химических реакторов и режимов их работы ..	67
Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной работы ..	71

Глава 5. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ С ИДЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ Потока в изотермическом режиме	72
§ 5.1. Реактор идеального смешения.....	72
§ 5.2. Реактор идеального вытеснения.....	81
§ 5.3. Сравнение эффективности проточных реакторов идеального смешения и идеального вытеснения	86
§ 5.4. Каскад реакторов идеального смешения	92
Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной работы ..	97
Глава 6. ТЕПЛОПЕРЕНОС В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ	102
§ 6.1. Уравнение теплового баланса. Тепловые режимы химических реакторов.....	102
§ 6.2. Проточный реактор идеального смешения в неизотермическом режиме	104
§ 6.3. Тепловая устойчивость химических реакторов.....	115
§ 6.4. Оптимальный температурный режим и способы его осуществления в промышленных реакторах....	119
Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной работы	131
Глава 7. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ.....	132
§ 7.1. Общие особенности	132
§ 7.2. Диффузионные стадии.....	135
§ 7.3. Гетерогенные некаталитические процессы в системе «газ – твердое вещество».....	137
§ 7.4. Гетерогенные процессы в системе «газ – жидкость».....	155
Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной работы	162
Глава 8. ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	164
§ 8.1. Общие представления о катализе.....	164
§ 8.2. Технологические характеристики твердых катализаторов	167
§ 8.3. Основные стадии и кинетические особенности гетерогенно-каталитических процессов	173
Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной работы	179
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	180

ВВЕДЕНИЕ

Под технологией в широком значении этого слова понимают научное описание методов и средств производства в какой-то отрасли промышленности. Например, 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 в себя химическую переработку сырья, основанную на сложных по своей природе химических и физико-химических явлениях.

Химическая технология – наука о наиболее экономичных и экологически обоснованных методах химической переработки сырых природных материалов в предметы потребления и средства производства.

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, изделий.

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. Поэтому химическая технология немыслима без тесной связи с экономикой, физикой, математикой, кибернетикой, прикладной механикой, другими техническими науками.

Развитие химической технологии как науки неотделимо от ее практических приложений. Химическая промышленность – одна из ведущих отраслей материального производства. Новые открытия и технологические разработки быстро становятся достоянием практики, тесно связывают науку с производством, и эта взаимная 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, с получением продуктов высокого качества.

Учебный курс «Общая химическая технология» входит в цикл общепрофессиональных дисциплин и представляет собой введение в химическую технологию как науку. Целью курса является знакомство с химическим производством – сложной химико-технологической системой, а также рассмотрение общих проблем анализа и синтеза химических производств. Соответственно, обобщающее начало в курсе преобладает над описательным.

В задачи курса входит общее знакомство с химическим производством, его структурой и компонентами, изучение основ химических процессов и химических реакторов, освоение общих методов анализа и синтеза химического производства как химико-технологической системы, знакомство с некоторыми конкретными химическими производствами, на примере которых предметно демонстрируются теоретические положения курса. Значительное место уделяется физико-химическим и технологическим аспектам анализа процессов в химическом производстве, в основном в химических реакторах, и организации химико-технологических процессов.

Методологической основой изучения материала курса «Общая химическая технология» являются основные научные методы исследования химико-технологических процессов – математическое моделирование и системный анализ, базирующиеся на закономерностях протекающих химических и фазовых превращений, явлений переноса теплоты и вещества, равновесия, сохранения энергии и массы в сложных реагирующих системах, что делает представленный материал не просто изложением сведений о процессах и явлениях химической технологии, а их исследованием и разработкой.

Глава 1

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС И ЕГО СОДЕРЖАНИЕ

Химико-технологический процесс представляет собой совокупность операций, позволяющих получить целевой продукт из исходного сырья. Все эти операции входят в состав трех основных стадий, характерных практически для каждого химико-технологического процесса.

На первой стадии проводят операции, необходимые для подготовки исходных реагентов к проведению химической реакции. Реагенты переводят, в частности, в наиболее реакционноспособное состояние. Например, известно, что скорость химических реакций сильно зависит от температуры, поэтому часто реагенты до проведения реакции нагревают. Газообразное сырье для повышения эффективности процесса и уменьшения размеров аппаратуры подвергают компримированию до определенного давления. 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. Могут быть использованы и химические методы очистки, основанные на химических реакциях, в результате которых ненужные примеси превращаются в легко отделимые вещества.

Соответствующим образом подготовленные реагенты на следующей стадии подвергают химическому взаимодействию, которое может состоять из нескольких 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, попутных) и не прореагировавших реагентов. Заключительные операции последней стадии связаны с разделением этой смеси, для чего вновь применяют гидромеханические, тепло- и массообменные процессы, например: фильтрование, центрифугирование, рек-

тификацию, абсорбцию, экстракцию и т. д. Продукты реакции направляют на склад готовой продукции или на дальнейшую переработку; не прореагировавшее сырье вновь используют в процессе, организуя его рецикл.

На всех этапах, а особенно на заключительных, проводят также рекуперацию вторичных материальных и энергетических ресурсов. Потoki газообразных и жидких веществ, попадающих в окружающую среду, подвергают очистке и обезвреживанию от опасных примесей. Твердые отходы либо направляют на дальнейшую переработку, либо размещают для хранения в безопасных для окружающей среды условиях.

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 перечисленные выше 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.

Химический процесс представляет собой одну или несколько химических реакций, сопровождаемых явлениями переноса теплоты, массы и импульса, оказывающих влияние как друг на друга, так и на протекание химической реакции.

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

Технологическим режимом называется совокупность технологических параметров (температуры, давления, концентраций реагентов и т. д.), определяющих условия работы аппарата или системы аппаратов (технологической схемы).

Оптимальные условия ведения процесса – это сочетание основных параметров (температуры, давления, состава исходной реакционной смеси и т. д.), позволяющее получить наибольший выход продукта с высокой скоростью или обеспечить наименьшую себестоимость при соблюдении условий рационального использования сырья и энергии и минимизации возможного ущерба окружающей среде.

Единичные процессы протекают в различных аппаратах – химических реакторах, абсорбционных и ректификационных колоннах, теплообменниках и т. д. Отдельные аппараты соединены в технологическую схему процесса.

Технологическая схема – рационально построенная система единичных аппаратов, соединенных различными видами связей

(прямых, обратных, последовательных, параллельных), позволяющая получить заданный продукт заданного качества из природного сырья или полуфабрикатов.

Технологические схемы бывают открытыми и закрытыми, могут содержать байпасные (обводные) потоки и рециклы, позволяющие повысить эффективность функционирования химико-технологической системы в целом.

Разработка и построение рациональной технологической схемы – важная задача химической технологии.

§ 1.1. Классификация химических реакций, лежащих в основе промышленных химико-технологических процессов

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.

Важным видом классификации является классификация по *механизму осуществления реакции*. Различают простые (одностадийные) и сложные (многостадийные) реакции, в частности параллельные, последовательные и последовательно-параллельные.

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.

Классификация реакций *по молекулярности* учитывает, сколько молекул участвует в элементарном акте реакции; различают моно-, би- и тримолекулярные реакции.

Вид кинетического уравнения (зависимости скорости реакции от концентраций реагентов) позволяет проводить классификацию *по порядку реакции*. Порядком реакции называется сумма показателей степе-

ней у концентраций реагентов в кинетическом уравнении. Существуют реакции первого, второго, третьего, дробного порядков.

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 ($\Delta H > 0$).

Для выбора конструкции химического реактора и способов управления проведением процесса существенное значение имеет *фазовый состав* реакционной системы.

В зависимости от того, сколько (одну или несколько) фаз образуют исходные реагенты и продукты реакции, химические реакции делят на гомофазные и гетерофазные.

Гомофазными называют реакции, в которых исходные реагенты, стабильные промежуточные вещества и продукты реакции находятся в пределах одной фазы.

Гетерофазными называют реакции, в которых исходные реагенты, стабильные промежуточные вещества и продукты реакции образуют более чем одну фазу.

В зависимости от *зоны протекания* реакции делятся на гомогенные и гетерогенные реакции.

Понятия «гомогенная» и «гетерогенная» реакции не совпадают с понятиями «гомофазный» и «гетерофазный» процессы. Гомогенность и гетерогенность реакции отражает в определенной степени ее механизм: протекает ли реакция в объеме какой-то одной фазы или на поверхности раздела фаз. Гомофазность и гетерофазность процесса позволяют лишь судить о фазовом составе участников реакции.

В случае гомогенных реакций реагенты и продукты находятся в одной фазе (жидкой или газообразной) и реакция протекает в объеме этой фазы. Например, окисление оксида азота кислородом воздуха в производстве азотной кислоты – газофазная реакция, а реакции этерификации (получение эфиров из органических кислот и спиртов) – жидкофазные.

При протекании гетерогенных реакций, по меньшей мере, один из реагентов или продуктов находится в фазовом состоянии, отличающемся от фазового состояния остальных участников, и при ее анализе обязательно должна учитываться поверхность раздела фаз. Например, нейтрализация кислоты щелочью – это гомофазный гомогенный процесс. Каталитический синтез аммиака – это гомофазный гетерогенный процесс. Окисление углеводородов в жидкой фазе газообразным кислородом

представляет собой гетерофазный процесс, но протекающая химическая реакция является гомогенной. Гашение извести $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$, при котором, все три участника реакции образуют отдельные фазы, а реакция идет на границе раздела воды и оксида кальция, является гетерофазным гетерогенным процессом.

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.

§ 1.2. Стехиометрия химических реакций

Для описания химических реакций, лежащих в основе промышленных химико-технологических процессов, используют основные законы химии – законы стехиометрии, химического равновесия, химической кинетики. В гл. 2 и 3 рассмотрены основные принципы использования законов химической термодинамики и химической кинетики в технологии. В этом параграфе кратко изложены основы использования законов стехиометрии.

Стехиометрия – это учение о соотношениях масс или объемов реагирующих веществ. В основе стехиометрии лежат законы Авогадро, Гей-Люссака, а также сохранения массы, эквивалентов, постоянства состава, кратных соотношений.

Соотношения, в которых вещества вступают в реакцию, называют стехиометрическими. Законы стехиометрии в химии могут быть использованы в расчетах, связанных с формулами веществ, а также с нахождением теоретически возможных масс получающихся продуктов реакции.

Стехиометрическое уравнение реакции отвечает законам сохранения. Оно может быть записано как в привычном виде (слева – реагенты, справа – продукты)



так и в соответствии с алгебраическими правилами в виде

$$-aA - bB + rR + sS = 0 \quad (\text{II})$$

или еще в более общем виде

$$\sum_{i=1}^m j_i J_i = 0. \quad (1.1)$$

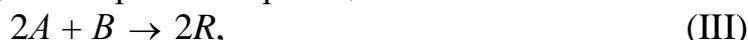
В такой записи знак стехиометрического коэффициента j_i позволяет определить, является ли данное вещество реагентом (тогда стехиометрический коэффициент отрицателен: $j_i < 0$) или продуктом реакции (тогда $j_i > 0$).

Если реакция сложная и состоит из n независимых последовательных или параллельных стадий, то стехиометрия реакции может быть выражена системой из n уравнений типа уравнения (1.1):

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^m j_{1i} J_i &= 0; \\ \sum_{i=1}^m j_{2i} J_i &= 0; \\ \sum_{i=1}^m j_{ni} J_i &= 0. \end{aligned} \quad (1.2)$$

В соответствии с алгебраическими правилами каждое из этих уравнений может быть умножено на любую константу (кроме нуля) и смысл этих уравнений не изменится.

Если при стехиометрических расчетах количество вещества выражают в молях, то они сводятся к сравнительно простым стехиометрическим балансам. Например, если протекает реакция



то в соответствии с законами стехиометрии всегда на каждые 2 моль вступившего в реакцию вещества A одновременно вступит в реакцию 1 моль вещества B и образуется 2 моль продукта R .

Если исходные количества участников реакции (I) составляют $n_{A,0}$, $n_{B,0}$ и $n_{R,0}$, а текущие количества n_A , n_B и n_R , то для любого момента времени будут справедливы как стехиометрические соотношения

$$\frac{|\Delta n_A|}{a} = \frac{|\Delta n_B|}{b} = \frac{|\Delta n_R|}{r},$$

так и другие вытекающие из них соотношения, называемые *стехиометрическими балансами*, например

$$n_A + n_R = n_{A,0} + n_{R,0};$$

$$2n_B - n_A = 2n_{B,0} - n_{A,0};$$

$$n_R = n_{R,0} + n_{A,0} - n_A;$$

$$n_R = n_{R,0} + 2(n_{B,0} - n_B)$$

и др.

Следует иметь в виду, что для стехиометрических расчетов и составления стехиометрических балансов не имеет значения, является реакция обратимой или необратимой. Стехиометрический расчет ведется в предположении, что реакция может пройти до конца.

Стехиометрические балансы позволяют решить задачу о количестве независимых реакций в случае протекания сложных многостадийных реакций. При анализе механизма протекания таких реакций важно выделить независимые реакции, которые не могут быть получены простым алгебраическим суммированием двух или большего количества отдельных стадий.

§ 1.3. Технологические критерии эффективности химико-технологического процесса

Об эффективности осуществления любого промышленного процесса судят прежде всего по экономическим показателям, таким, как приведенные затраты, себестоимость продукции и т. д. Естественно, что окончательная оценка эффективности химико-технологического процесса выводится из этих критериев. Однако они характеризуют весь процесс в целом, его конечный результат, не входя в детальное рассмотрение внутренней сущности, особенностей процесса.

Для оценки эффективности отдельных этапов процесса необходимо помимо общих экономических показателей использовать такие критерии эффективности, которые более полно отражали бы химическую и физико-химическую сущность явлений, происходящих в отдельных аппаратах технологической схемы.

В качестве таких показателей принято, прежде всего, использовать степень превращения исходного реагента, выход продукта, селективность. Они с разных сторон характеризуют полноту использования возможностей осуществления конкретной химической реакции.

Степень превращения. Степень превращения реагента показывает, насколько полно в химико-технологическом процессе используется исходное сырье.

Степень превращения – это доля исходного реагента, использованного на химическую реакцию.

Степень превращения реагента J

$$x_j = \frac{n_{J,0} - n_{J,f}}{n_{J,0}} = \frac{|\Delta n_J|}{n_{J,0}},$$

где $n_{J,0}$ – количество реагента J в исходной реакционной смеси; $n_{J,f}$ – количество реагента J в реакционной смеси, выходящей из аппарата или находящейся в реакторе; Δn_J – изменение количества реагента J в ходе химической реакции.

Чаще всего в химической реакции участвует не один, а два реагента (или даже больше). Степень превращения может быть рассчитана по первому, второму или третьему реагенту, причем в общем случае не обязательно получаются равные результаты.

Если протекает реакция (I), то в соответствии с ее стехиометрическим уравнением изменения количеств ее участников Δn_J связаны между собой следующими соотношениями:

$$\frac{|\Delta n_A|}{a} = \frac{|\Delta n_B|}{b} = \frac{|\Delta n_R|}{r} = \frac{|\Delta n_S|}{s}. \quad (1.3)$$

Степени превращения реагентов A и B , участвующих в реакции (I):

$$x_A = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} = \frac{|\Delta n_A|}{n_{A,0}}; \quad x_B = \frac{n_{B,0} - n_B}{n_{B,0}} = \frac{|\Delta n_B|}{n_{B,0}}. \quad (1.4)$$

Из уравнений (1.3) и (1.4) следует

$$x_B = \frac{|\Delta n_B|}{n_{B,0}} = \frac{b}{a} \frac{|\Delta n_A|}{n_{B,0}} = \frac{b}{a} \frac{n_{A,0} x_A}{n_{B,0}},$$

или

$$x_B = \frac{n_{A,0}/n_{B,0}}{a/b} x_A. \quad (1.5)$$

Уравнение (1.5) устанавливает связь между степенями превращения реагентов A и B и позволяет рассчитать неизвестную степень превращения одного реагента, зная степень превращения другого.

Если $\frac{n_{A,0}}{n_{B,0}} = \frac{a}{b}$, т. е. реагенты A и B взяты для проведения реакции

в стехиометрическом соотношении (количество реагентов A и B соотносится между собой как соответствующие этим веществам стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции), то степени превращения x_A и x_B равны между собой: $x_A = x_B$.

Если $\frac{n_{A,0}}{n_{B,0}} > \frac{a}{b}$, т. е. реагент A взят в избытке, то, как следует из

уравнения (1.5), $x_A < x_B$.

Если же
$$\frac{n_{A,0}}{n_{B,0}} < \frac{a}{b}, \quad (1.6)$$

т. е. взят в избытке реагент B , то $x_A > x_B$.

Необходимо помнить, что степень превращения – это доля первоначального количества реагента, т. е. пределы изменения x определяются соотношением

$$0 \leq x \leq 1.$$

Следовательно, если один из реагентов (например, реагент B) взят в избытке, то с учетом выражений (1.5) и (1.6) всегда $x_B < 1$, даже в том случае, когда $x_A = 1$.

Обычно при выборе первоначального состава реакционной смеси берут в избытке более дешевый реагент (например, воздух, воду и т. д.) с целью повышения степени использования более ценного сырья.

Не всегда возможно достичь полного использования реагента (т. е. условия $x = 1$). Большинство химических реакций обратимы. Для обратимых реакций при заданных условиях их осуществления предельным является состояние химического равновесия. Этому состоянию соответствует и предельно достижимая при данных условиях равновесная степень превращения

$$x_{A,e} = \frac{n_{A,0} - n_{A,e}}{n_{A,0}} = \frac{|\Delta n_{A,e}|}{n_{A,0}},$$

где $n_{A,e}$ – количество реагента A в условиях равновесия; $|\Delta n_{A,e}|$ – изменение количества реагента A к моменту наступления равновесия (максимально возможное при данных условиях осуществления химической реакции).

Используя степень превращения реагентов, можно определить количество продуктов R и S , образовавшихся в результате реакции (I), не осложненной наличием побочных взаимодействий. Изменение количества продукта реакции (I), например продукта R , в соответствии со стехиометрическими соотношениями (1.2) можно выразить через изменение количества реагента A или реагента B . Если первоначальное количество продукта R равно нулю ($n_{R,0} = 0$), то

$$n_R = |\Delta n_A| \frac{r}{b} = n_{A,0} x_A \frac{r}{a}, \quad (1.7)$$

или
$$n_R = |\Delta n_B| \frac{r}{b} = n_{B,0} x_B \frac{r}{a}.$$

В качестве ключевого реагента, через степень превращения которого выражают количества продуктов, удобно брать реагент, взятый либо в недостатке, либо в стехиометрическом соотношении к другому реагенту. Например, если в качестве такого выбран реагент A , должно выполняться условие

$$\frac{n_{A,0}}{n_{B,0}} \leq \frac{a}{b}. \quad (1.8)$$

Максимально возможное количество продукта R , которое может быть получено при проведении обратимой реакции



рассчитывают как равновесное количество этого продукта R , e :

$$n_{R,e} = n_{A,0} x_{A,e} (r/a). \quad (1.9)$$

Если реакционный объем V – постоянная величина ($V = \text{const}$), то во всех приведенных выше соотношениях количества реагентов и продуктов могут быть заменены молярными концентрациями. Например,

$$x_A = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} = \frac{n_{A,0}/V - n_A/V}{n_{A,0}/V} = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}},$$

$$c_R = n_R/V = c_{A,0} x_A (r/a)$$

и т. д.

Выход продукта. Степень превращения характеризует эффективность проведения процесса с точки зрения использования исходного сырья, но этой величины не всегда достаточно для характеристики процесса с точки зрения получения продукта реакции. Поэтому вводят еще один критерий эффективности – выход продукта.

Выход продукта – отношение реально полученного количества продукта к максимально возможному его количеству, которое могло бы быть получено при данных условиях осуществления химической реакции.

Обозначим выход продукта R через Φ_R . Тогда

$$\Phi_R = n_R / n_{R,\text{max}}. \quad (1.10)$$

Величина $n_{R,\text{max}}$ в уравнении (1.10) зависит от типа осуществляемой химической реакции. Рассмотрим несколько различных реакций.

Необратимая химическая реакция (I). Максимально возможное количество продукта R в такой реакции будет получено, если весь реагент

A ($n_{A,0}$) вступит в реакцию [при этом в качестве реагента A должен быть выбран такой, который удовлетворяет условию (1.8)]

$$n_{R,\max} = n_{a,0}(r/a).$$

В этом случае

$$\Phi_R = \frac{n_R}{n_{A,0}(r/a)}. \quad (1.11)$$

Так как в соответствии с уравнением (1.7) $n_R = n_{A,0}x_A(r/a)$, то

$$\Phi_R = \frac{n_{A,0}x_A(r/a)}{n_{A,0}(r/a)} = x_A,$$

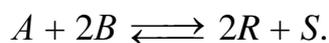
т. е. для простых необратимых реакций выход продукта и степень превращения реагента совпадают. Однако для других типов химических реакций эти два критерия эффективности различаются.

Обратимая химическая реакция (III). Для такой реакции максимально возможное количество продукта R определяется по уравнению (1.9) как равновесное количество продукта R при данных условиях осуществления реакции (температура, давление, соотношение начальных концентраций реагентов). Тогда с учетом уравнения (1.7)

$$\Phi_R = \frac{n_R}{n_{R,e}} \frac{n_{A,0}x_A(r/a)}{n_{A,0}x_{A,e}(r/a)} = \frac{x_A}{x_{A,e}}. \quad (1.12)$$

Таким образом, для обратимых реакций выход продукта равен доле, которую составляет реально достигнутая степень превращения от равновесной для данных условий проведения реакции.

Пример 1.1. Пусть протекает реакция



Начальное количество реагентов $n_{A,0} = 10$ кмоль; $n_{B,0} = 25$ кмоль. В реакционной смеси, выходящей из реактора, содержится 12 кмоль продукта R . Известно, что в равновесной смеси при данных условиях проведения реакции содержится 2,5 кмоль продукта A .

Определим выход продукта R (Φ_R). В соответствии с уравнением (1.12)

$$\Phi_R = x_A - x_{A,e}.$$

Определим степень превращения x_A , используя уравнение (1.7):

$$x_A = \frac{n_R}{n_{A,0}(r/a)} = \frac{12}{10(2/1)} = 0,6.$$

Равновесная степень превращения

$$\Phi_R = \frac{n_{A,0} - n_{A,e}}{n_{A,0}} = \frac{10 - 2,5}{10} = 0,75.$$

Тогда

$$\Phi_R = x_A / x_{A,e} = 0,6 / 0,75 = 0,8.$$

Для определения выхода продукта Φ_R в данном примере можно также рассчитать $n_{R,e} = (n_{A,0} - n_{A,e})(r/a) = 15$ кмоль и воспользоваться уравнением (1.10): $\Phi_R = n_R / n_{R,e} = 12 / 15 = 0,8$.

Параллельные и последовательные реакции. Рассмотрим две параллельно протекающие реакции, в которых наряду с целевым продуктом R получают продукты побочной реакции:



Максимально возможное количество продукта R будет получено в том случае, если весь исходный реагент A при соблюдении условия (1.8) будет реагировать только по целевой реакции. Тогда

$$\Phi_R = \frac{n_R}{n_{A,0}(r/a_1)}. \quad (1.13)$$

Следует помнить, что выразить n_R через степень превращения и начальное количество A в случае сложной реакции нельзя, так как расходование вещества A происходит не только в целевом направлении, но и в побочном.

Так же будет выглядеть и выражение для выхода целевого продукта R для последовательных реакций, например реакций типа



При протекании обратимых параллельных и последовательных реакций максимально возможным количеством целевого продукта будет то количество R , которое было бы получено, если бы реагент A расходовался только на целевую реакцию и в момент равновесия продуктов побочных реакций не было бы.

Таким образом, для обратимых сложных реакций

$$\Phi_R = \frac{n_R}{(n_{A,0} - n_{A,e}(r/a))} = \frac{n_R}{n_{A,0}x_{A,e}(r/a)}. \quad (1.14)$$

Как и степень превращения, выход продукта для реакционных систем с постоянным объемом может быть определен как отношение концентраций. Следует также помнить, что выход, выражаемый как доля от некоторой предельно возможной величины, изменяется от 0 до 1.

Селективность. Выход продукта характеризует полученный результат, как долю от предельно возможного результата. Целесообразно оценить и реальную ситуацию, т. е. дать количественную оценку эффективности целевой реакции по сравнению с побочными взаимодействиями.

Критерием для такой оценки является селективность. Селективность, как и два предыдущих критерия эффективности, выражают в долях единицы или процентах.

Полная, или интегральная, селективность ϕ – это отношение количества исходного реагента, расходуемого на целевую реакцию, к общему количеству исходного реагента, пошедшего на все реакции (и целевую, и побочные):

$$\phi = \frac{\Delta n_{A,\text{цел}}}{\Delta n_{A,\Sigma}}.$$

Мгновенной, или дифференциальной, селективностью ϕ' называют отношение скорости превращения исходных реагентов в целевой продукт к суммарной скорости расходования исходных реагентов:

$$\phi' = \frac{w_{r(A \rightarrow R)}}{w_{rA}},$$

где $w_{r(A \rightarrow R)}$ – скорость расходования реагента A по целевой реакции; w_{rA} – суммарная скорость расходования реагента A .

Использование дифференциальной селективности при анализе технологических процессов будет описано в гл. 3. Здесь рассмотрим только полную селективность.

Для реакций (III) полная селективность по целевому продукту R может быть выражена через количество полученного продукта R и количество реагента A , суммарно израсходованного на реакцию.

С учетом стехиометрических соотношений количество реагента A , вступившего в реакцию образования целевого продукта, равно $(a/r) n_R$.

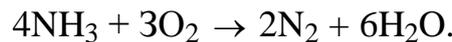
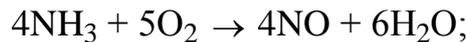
Тогда полная селективность

$$\varphi = \frac{(a/r)n_R}{n_{A,0} - n_A}. \quad (1.15)$$

Знаменатель в уравнении (1.15) можно заменить через количество полученных продуктов целевой и побочной реакции с учетом стехиометрических соотношений:

$$n_{A,0} - n_A = \frac{n_R}{r/a_1} + \frac{n_Z}{z/a_2} = \frac{n_S}{s/a_1} + \frac{n_Y}{y/a_2} = \frac{n_R}{r/a_1} + \frac{n_Y}{y/a_2} = \dots$$

Пример 1.2. Рассмотрим в качестве примера параллельные реакции



Целевой является реакция получения оксида азота NO.

Селективность можно рассчитать по количеству полученных на выходе из реактора продуктов целевой реакции (оксида азота) и побочной реакции (азота):

$$\varphi = \frac{\frac{n_{\text{NO}}/(4/4)}{\frac{n_{\text{NO}}}{4/4} + \frac{n_{\text{N}_2}}{2/4}}}{\frac{n_{\text{NO}}}{n_{\text{NO}} + 2n_{\text{N}_2}}}.$$

Между выходом целевого продукта, степенью превращения исходного реагента и селективностью существует простая связь. Рассмотрим ее сначала на примере необратимых параллельных реакций (IV).

В соответствии с уравнением (1.13) выход продукта R

$$\Phi_R = \frac{n_R}{n_{R,\text{max}}} = \frac{n_R}{n_{A,0}(r/a_1)}. \quad (1.16)$$

Реально полученное количество продукта R можно выразить через селективность, пользуясь уравнением (1.15)

$$n_R = \varphi(n_{A,0} - n_A)(r/a_1) = \varphi \cdot n_{A,0} x_A (r/a_1). \quad (1.17)$$

После подстановки уравнения (1.17) в уравнение (1.16) получим

$$\Phi_R = [\varphi \cdot n_{A,0} x_A (r/a_1)] / [n_{A,0} (r/a_1)] = \varphi \cdot x_A. \quad (1.18)$$

Если параллельные реакции обратимы, то максимально возможное количество продукта R , которое могло бы получиться при отсутствии побочной реакции, определяется условиями равновесия. Тогда для определения выхода продукта нужно применить уравнение (1.14). Подставляя в него значение количества реально полученного продукта R ,

выраженного с помощью уравнения (1.17), будем иметь более общее уравнение связи между выходом, селективностью и степенью превращения:

$$\Phi_R = \varphi \cdot n_{A,0} x_A(r/a_1) / [n_{A,0} x_{A,e}(r/a_1)],$$

или

$$\Phi_R = \varphi(x_A/x_{A,e}). \quad (1.19)$$

Из уравнений (1.18) и (1.19) следует, что при выборе условий проведения сложных химических реакций недостаточно обеспечить только высокое значение степени превращения реагентов или только высокую селективность; высокое значение выхода целевого продукта определяется некоторой совокупностью этих критериев эффективности.

Оптимальными значениями выхода, селективности и степени превращения будут, как правило, такие, достижение которых позволяет обеспечить максимальную экономическую эффективность процесса.

Производительность и интенсивность. Важным критерием эффективности работы отдельных аппаратов, цехов или заводов в целом является производительность.

Производительность – это количество продукта, полученное в единицу времени:

$$\Pi = n_R / \tau,$$

где Π – производительность; n_R – количество продукта; τ – время. Производительность измеряется в кг/ч, т/сут, т/год и т. д. Например, производительность современного агрегата синтеза аммиака составляет 1360 т аммиака в сутки; производительность агрегата по производству серной кислоты – 1 млн т серной кислоты в год и т. д. Иногда производительность оценивают по количеству переработанного сырья, например производительность печи обжига колчедана – 450 т колчедана в сутки. Если известны концентрация продукта в реакционной смеси, для определения производительности удобно воспользоваться следующей формулой:

$$\Pi = c_R v,$$

где c_R – концентрация продукта; v – объемный расход реакционной смеси.

Максимально возможная для данного агрегата, машины производительность (проектная) называется *мощностью*. Одним из основных направлений развития химической промышленности является увеличение единичной мощности агрегатов, так как оно ведет к снижению удельных капитальных затрат, повышению производительности труда.

Для сравнения работы аппаратов различного устройства и размеров, в которых протекают одни и те же процессы, используют понятие «интенсивность».

Интенсивностью называется производительность, отнесенная к какой-либо величине, характеризующей размеры аппарата, – его объему, площади поперечного сечения и т. д.

Например,

$$I = \frac{\Pi}{V} = \frac{n_R}{V_\tau},$$

где V – объем аппарата. Интенсивность измеряется в $\text{кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^3)$, $\text{т}/(\text{сут} \cdot \text{м}^3)$ и т. д.

При разработке новых процессов или усовершенствовании существующих стремятся к созданию высокоинтенсивных аппаратов. Увеличение интенсивности аппарата часто возможно при создании таких условий проведения процесса, которые обеспечивают его протекание с высокой скоростью.

При анализе работы каталитических реакторов принято относить производительность аппарата в целом к единице объема или массы катализатора, загруженного в реактор. Такую величину, численно равную количеству продукта, полученного с единицы объема или массы катализатора, называют производительностью катализатора, или его напряженностью.

Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной работы

1. Из каких основных стадий состоит химико-технологический процесс? В каких стадиях химико-технологического процесса участвуют химические реакции?

2. Что такое химический процесс? Почему химический процесс как единичный процесс химической технологии сложнее по сравнению с тепловыми и массообменными процессами?

3. Объясните взаимное влияние химической реакции и явлений тепло- и массопереноса на примерах:

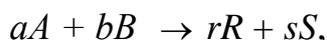
- а) сгорание в потоке воздуха частицы колчедана;
- б) разложение фторапатита $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ серной кислотой;
- в) получение аммиачной селитры при взаимодействии газообразного аммиака с раствором азотной кислоты.

4. Какие технологические критерии эффективности химико-технологического процесса вы знаете? Дайте их определения.

5. Каковы пределы изменения степени превращения, выхода продукта, селективности?

6. Что означает выражение «реагенты взяты в стехиометрическом соотношении»?

7. Выведите уравнение связи между степенями превращения двух реагентов, вступающих в реакцию



если известно, что для проведения реакции взято $n_{A,0}$ моль реагента A и $n_{B,0}$ моль реагента B .

8. В химической реакции участвуют два реагента A и B , причем на каждый моль реагента A взято по 2 моль реагента B . В каком случае будет справедливо утверждение, что степень превращения x_A реагента A больше степени превращения x_B реагента B ?

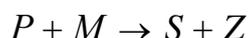
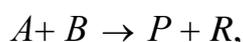
9. В чем различия между действительной и равновесной степенями превращения реагента?

10. С какой целью при проведении химических процессов в промышленных условиях один из реагентов часто берут в избытке по отношению к стехиометрии реакции? Каковы пути использования реагента, взятого в избытке и не вступившего в реакцию?

11. Определите состав смеси (c_A, c_B, c_R, c_S) и степень превращения J_{C_B} для реакции $A + 2B \rightarrow 2R + S$, если $x_A = 0,6$, $c_{A,0} = 1$ кмоль/м³, $c_{B,0} = 1,5$ кмоль/м³.

12. Выведите уравнение связи между выходом продукта и степенью превращения одного из реагентов для обратимой химической реакции, не сопровождающейся побочными взаимодействиями.

13. Рассчитайте выход продукта P , если известно, что при проведении последовательных реакций



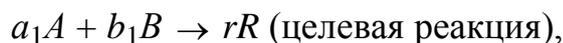
получено 12 моль продукта P , 4 моль продукта S , а для проведения реакций было взято по 20 моль реагентов A и B .

14. В чем различие между полной (интегральной) и мгновенной (дифференциальной) селективностями?

15. Выведите уравнение взаимосвязи между выходом целевого продукта R , степенью превращения реагента A и полной селективностью ϕ при проведении двух необратимых последовательных реакций



16. Выведите уравнение взаимосвязи между выходом целевого продукта, степенью превращения реагента и полной селективностью при проведении параллельных обратимых реакций



17. Рассчитайте полную селективность, если при проведении последовательных реакций

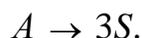
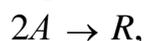


получено 6 моль продукта R и 2,5 моль продукта S .

18. Протекают последовательные реакции $A \rightarrow 2R$ и $R \rightarrow 3S$, целевым продуктом которых является вещество R . Определите выход продукта R , степень превращения x_A и полную селективность ϕ , если известен конечный состав реакционной смеси: $c_{A,f} = 1$ кмоль/м³, $c_{R,f} = 2$ кмоль/м³, $c_{S,f} = 2$ кмоль/м³.

19. Определите выход продукта R и степень превращения x_A реагента A , если обратимая реакция $A \rightarrow 2R$ протекает при условиях, когда равновесная степень превращения $x_{A,e} = 0,75$, а отношение концентраций продукта и реагента после окончания реакции $c_R: c_A = 1$.

20. Протекают параллельные реакции



Определите выход продукта R , степень превращения x_A реагента A и полную селективность ϕ , если на выходе из реактора $c_{A,f} = 2$ кмоль/м³, $c_{R,f} = 3$ кмоль/м³, $c_{S,f} = 3,5$ кмоль/м³.

21. Что называется производительностью, мощностью, интенсивностью?

22. Как связаны между собой:

а) производительность и степень превращения реагента;

б) производительность и выход целевого продукта?

23. Определите понятия «технологический режим», «технологическая схема процесса».

Глава 2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

При проектировании технологических процессов очень важны термодинамические расчеты химических реакций. Они позволяют сделать заключение о принципиальной возможности данного химического превращения; предварительно выбрать условия проведения процесса; определить равновесный состав продуктов; рассчитать теоретически достижимые степени превращения исходных веществ и выходы продуктов, а также энергетические эффекты (теплоту реакции, теплоту изменения агрегатного состояния и т. д.). Это необходимо для составления энергетических балансов и определения энергетических затрат.

В самом широком смысле термодинамика – это наука о преобразовании энергии. Понятие «энергия» неотъемлемо от движения материи. Движение связано с материей, являясь формой ее существования, а энергия есть мера движения материи. Факт взаимного превращения различных форм движения материи при сохранении количества этого движения является содержанием закона сохранения и превращения энергии.

Наиболее важные понятия термодинамики – «теплота процесса» и «работа». Преобразование теплоты в работу или работы в теплоту осуществляется обычно в термодинамическом процессе посредством рабочего тела. Термодинамическая система называется однородной, если во всех частях системы свойства одинаковы. Совокупность физических свойств рабочего тела (или термодинамической системы) в рас-

смаатриваемых условиях называется состоянием тела (или системы). Величины, характеризующие состояние термодинамической системы, называют *термодинамическими* параметрами. К ним относят температуру, давление, удельный объем, плотность, молярный объем, удельную внутреннюю энергию и др.

Термодинамические параметры делят на экстенсивные и интенсивные. Величины, пропорциональные массе (или количеству вещества) рассматриваемого рабочего тела или термодинамической системы, называются *экстенсивными*. Это – объем, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и т. п. Экстенсивные параметры обладают свойством аддитивности.

Интенсивные величины не зависят от массы термодинамической системы, и только они служат термодинамическими параметрами состояния. Это – температура, давление, а также экстенсивные величины, отнесенные к единице массы, объема или количества вещества. Изменение интенсивных параметров для ускорения химико-технологических процессов называется *интенсификацией*.

§ 2.1. Равновесие химических реакций

Под воздействием подвода или отвода энергии в форме теплоты или работы происходит изменение состояния термодинамической системы (значений термодинамических параметров), называемое *термодинамическим процессом*. Процессы, представляющие собой непрерывный ряд равновесных состояний, называют *равновесными*. При этом равновесным считают состояние, в которое приходит система при постоянных внешних условиях, характеризующее неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и теплоты.

Устойчивое равновесие характеризуется следующими общими условиями:

- 1) неизменностью равновесного состояния системы во времени при постоянных внешних условиях;
- 2) подвижностью равновесия (самопроизвольным восстановлением состояния равновесия после снятия внешнего воздействия, вызвавшего отклонение системы от положения равновесия);
- 3) динамическим характером равновесия, т. е. установлением и сохранением равновесия вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов;
- 4) возможностью подхода к состоянию равновесия с двух противоположных сторон;

5) минимальным значением энергии Гиббса G в изобарно-изотермических и энергии Гельмгольца F в изохорно-изотермических процессах ($dG = 0, d^2G > 0, dF = 0, d^2F > 0$).

Из этих общих условий выводятся конкретные условия для химического равновесия.

Химические реакции, как правило, обратимы: наряду с химическим взаимодействием между исходными веществами (прямая реакция) протекает взаимодействие и между продуктами (обратная реакция). По мере протекания процесса скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной реакции увеличивается; в какой-то момент времени скорости прямой и обратной реакций становятся равными – наступает состояние химического равновесия. Химическое равновесие характеризуется неизменностью числа молекул веществ, составляющих химическую систему, при неизменных внешних условиях. Так как условием равновесия при постоянных температурах $T_{\text{ир}}$ служит минимум энергии Гиббса ($G = 0$), то в условиях химического равновесия должно также соблюдаться равенство

$$\sum \mu_J dn_J = 0,$$

где μ_J – химический потенциал компонента J ; n_J – количество компонента J (моль).

Известно, что химическим потенциалом называется величина

$$\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{T, p, n_i} = \overline{G}_J.$$

Большая положительная величина μ указывает на высокую реакционную способность частиц.

Закон действующих масс. Впервые зависимость направления химического процесса от концентрации реагирующих веществ установил Н. Н. Бекетов (1865), убедительно обосновав это положение значительным числом опытов. В математической форме закон действующих масс был выражен Гульдбергом и Вааге (1867).

Рассмотрим кинетический вывод закона действующих масс на примере гомогенной реакции



Как известно из курса общей химии, скорость прямой реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов A и B :

$$\overline{w} = k_1 c_A^a c_B^b,$$

а скорость обратной реакции – произведению концентраций продуктов R и S :

$$\bar{w} = k_2 c_R^r c_S^s.$$

Каждая концентрация возведена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту компонента в химическом уравнении. Из условия равенства скоростей прямой и обратной реакций в момент химического равновесия

$$k_1 c_{A,e}^a c_{B,e}^b = k_2 c_{R,e}^r c_{S,e}^s$$

получаем

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{R,e}^r c_{S,e}^s}{c_{A,e}^a c_{B,e}^b},$$

где $c_{A,e}, c_{B,e}, c_{R,e}, c_{S,e}$ – равновесные концентрации.

Отношение констант скоростей, называемое константой равновесия, обозначим через K_c . Получаем выражение закона действующих масс:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{R,e}^r c_{S,e}^s}{c_{A,e}^a c_{B,e}^b}. \quad (2.1)$$

Как следует из выражения (2.1), константа равновесия не зависит от концентрации, так как изменение концентрации одного из участников реакции вызовет такие изменения концентрации всех остальных веществ, что K_c сохранит свое числовое значение. Таким образом, основное значение закона действующих масс состоит в том, что он устанавливает связь между равновесными концентрациями всех реагирующих веществ.

При анализе реакций, протекающих в газовой фазе, константу равновесия выражают через парциальные давления:

$$K_p = \frac{P_{R,e}^r P_{S,e}^s}{P_{A,e}^a P_{B,e}^b}.$$

Так как в соответствии с уравнением Менделеева – Клапейрона $p_J = c_J RT$, то

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n},$$

где $\Delta n = (r + s - a - b)$, если все участники реакции (I) – газообразные вещества.

Константу равновесия можно выразить также через отношение молярных долей N_J участников реакции:

$$K_N = \frac{N_{R,e}^r N_{S,e}^s}{N_{A,e}^a N_{B,e}^b}$$

или через их количество n_J (моль):

$$K_n = \frac{n_{R,e}^r n_{S,e}^s}{n_{A,e}^a n_{B,e}^b}.$$

Для реальных систем константу равновесия выражают через летучести f или активности a . Так, для рассматриваемой реакции (I)

$$K_f = \frac{f_{R,e}^r f_{S,e}^s}{f_{A,e}^a f_{B,e}^b}; \quad K_a = \frac{a_{R,e}^r a_{S,e}^s}{a_{A,e}^a a_{B,e}^b}.$$

При небольших давлениях при любых температурах

$$K_a = K_f = K_p = K_N p^{\Delta n} = K_n \left(\frac{p}{n_R + n_S + n_A + n_B} \right)^{\Delta n}. \quad (2.2)$$

Константа равновесия и энергия Гиббса. Уравнение изотермы Вант-Гоффа. Для рассматриваемой реакции (I) изменение энергии Гиббса выразится уравнением

$$\Delta G = r\mu_R + s\mu_S - a\mu_A - b\mu_B. \quad (2.3)$$

Поскольку все участники реакции – идеальные газы, то при постоянной температуре

$$\mu_J = \mu_J^\circ + RT \cdot \ln p_J, \quad (2.4)$$

где μ_J° – стандартный химический потенциал вещества J (индекс $^\circ$ означает стандартное состояние). Для идеальных газов за стандартное принято их состояние, при давлении 0,098 МПа и температуре 298 К. Подставляя химические потенциалы, выраженные в соответствии с формулой (2.4), в уравнение (2.3) и группируя слагаемые, получим

$$\Delta G = (r\mu_R^\circ + s\mu_S^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ) + RT(r \ln p_R + s \ln p_S - a \ln p_A + b \ln p_B).$$

Так как первое выражение в скобках есть ΔG° , т. е. изменение энергии Гиббса в стандартном состоянии, то

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_R^r p_S^s}{p_A^a p_B^b}.$$

В условиях химического равновесия $\Delta G = 0$ и, следовательно,

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \frac{p_{R,e}^r p_{S,e}^s}{p_{A,e}^a p_{B,e}^b}.$$

Стандартная энергия Гиббса является характерной для реакции постоянной величиной. Поэтому и выражение под знаком логарифма должно быть постоянным. Обозначив его через K_p , получим

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p. \quad (2.5)$$

Величина K_p , входящая в уравнение (2.5), является *термодинамической константой равновесия*.

Не следует забывать, что в выражение термодинамической константы равновесия входят не абсолютные значения равновесных парциальных давлений или концентраций веществ, участвующих в реакции, а относительные, т. е. безразмерные величины (например, давления, отнесенные к значениям стандартного давления). Поэтому термодинамические константы равновесия безразмерны.

Уравнение (2.5) называется *уравнением изотермы Вант-Гоффа*. Оно в общем виде связывает между собой энергию Гиббса и константу равновесия, которую можно вычислить, зная ΔG° .

Значения стандартных энергий Гиббса образования многих тысяч химических соединений сведены в таблицы термодинамических свойств и приведены в справочной литературе. В случае отсутствия табличных значений ΔG° их рассчитывают, используя уравнение

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}, \quad (2.6)$$

где ΔH° , ΔS° – стандартные изменения энтальпии и энтропии. Значения этих стандартных термодинамических величин также приводятся в литературе.

Порядок и знак величины ΔG° позволяют качественно предвидеть положение равновесия реакции. Если $\Delta G^{\circ} \ll 0$, равновесие сдвинуто вправо, выход продукта велик, а константа равновесия имеет большое числовое значение. Если $\Delta G^{\circ} \gg 0$, равновесие сдвинуто влево, выход продукта мал, $K_p \ll 1$.

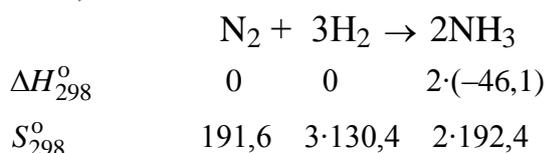
Для протекания реакции слева направо благоприятны большие отрицательные значения ΔH° (т. е. значительный тепловой эффект) и большие положительные значения ΔS° (возрастание энтропии). Энтروпийный член входит в уравнение (2.6) в виде произведения $T\Delta S^{\circ}$, поэтому и повышение температуры усиливает влияние, оказываемое изменением энтропии. В условиях равновесия при любой температуре $\Delta H^{\circ} = T\Delta S^{\circ}$, т. е. влияние энергетического и энтропийного факторов одинаково.

Решая совместно уравнения (2.5) и (2.6) относительно K_p , получим

$$K_p = e^{-\Delta G^\circ / (RT)} = e^{-\Delta H^\circ / (RT)} e^{-\Delta S^\circ / R}. \quad (2.7)$$

Из анализа выражения (2.7) очевидно, что для экзотермических реакций ($\Delta H^\circ < 0$), протекающих с возрастанием энтропии, $K_p > 1$, а $\Delta G^\circ < 0$. Для эндотермических реакций ($\Delta H^\circ > 0$) при убыли энтропии ($\Delta S^\circ < 0$) самопроизвольное протекание процесса невозможно. Если ΔH° и ΔS° имеют один и тот же знак, термодинамическая вероятность протекания процесса определяется конкретными значениями ΔH° , ΔS° и T .

Рассмотрим на примере реакции синтеза аммиака совместное влияние ΔH° и ΔS° на возможность осуществления процесса (значения термодинамических функций для участников процесса указаны под уравнением реакции):



Для данной реакции:

$$\Delta H_{298}^\circ = -92,2 \text{ кДж/моль}, \quad S_{298}^\circ = 198,0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 59 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta G_{298}^\circ = -33,2 \text{ кДж/моль}.$$

Из приведенных данных видно, что изменение энтропии отрицательно и не благоприятствует протеканию реакции, но в то же время процесс характеризуется большим отрицательным энтальпийным эффектом ΔH° , благодаря которому и возможно осуществление процесса. С ростом температуры реакция, как показывают калориметрические данные, становится еще более экзотермической (при температуре 725 К $\Delta H = -113$ кДж/моль), однако при отрицательном значении ΔS повышение температуры весьма существенно уменьшает вероятность протекания процесса.

Химическое равновесие в гетерогенных реакциях. В химических гетерогенных системах, как и в гомогенных, условием химического равновесия является соблюдение при постоянных температуре и давлении равенств:

$$dG = 0; \quad \sum \mu_J dn_J = 0.$$

Пусть, например, в реакции (I) компонент B находится в твердом или жидком состоянии, остальные вещества – газы.

$$\text{Тогда} \quad r\mu_R + s\mu_S - a\mu_A - b\mu_B = 0,$$

где μ'_B , в отличие от μ_R, μ_S, μ_A , при данной температуре постоянная величина, так как является химическим потенциалом насыщенного пара компонента B .

Константу равновесия реакции (I) можно выразить через отношение парциальных давлений:

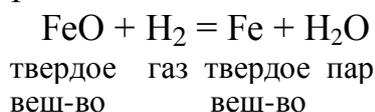
$$K_p = \frac{p_{R,e}^r p_{S,e}^s}{p_{A,e}^a (p'_{B,e})^b},$$

где $p'_{B,e}$ – давление насыщенного пара компонента B , являющееся постоянной величиной.

Вводя новую постоянную величину $K'_p = K_p (p'_{B,e})^b$, получим выражение для константы равновесия гетерогенной реакции

$$K_p = \frac{p_{R,e}^r p_{S,e}^s}{p_{A,e}^a}.$$

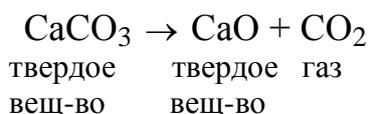
Так, например, для реакции



константа равновесия

$$K_p = p_{\text{H}_2\text{O},e} / p_{\text{H}_2,e},$$

т. е. равновесие достигается при определенном (постоянном для данной температуры) отношении парциальных давлений водяного пара и водорода независимо от относительных и абсолютных количеств оксида железа и железа. Для реакции обжига известняка



$K_p = p_{\text{CO}_2,e}$, так как в этой реакции только один газообразный участник. Равновесное давление $p_{\text{CO}_2,e}$ должно быть для каждой температуры величиной постоянной, не зависящей ни от количества карбоната кальция, ни от количества оксида кальция. Оно сильно возрастает с повышением температуры и называется *давлением диссоциации*.

§ 2.2. Способы смещения равновесия

Положение равновесия всегда зависит от внешних условий, а так как внешние условия не могут сохраняться неизменными, то равновесие рано или поздно нарушается (смещается). Влияние изменения внешних условий на положение равновесия – принцип смещения равновесия, на-

зывается в литературе принципом Ле Шателье, можно сформулировать следующим образом:

если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то направление процесса, течение которого ослабляет влияние произведенного воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении.

Рассмотрим реакцию $aA + bB \rightarrow rR + sS$, где реагенты (A, B) и продукты реакции (R, S) – идеальные газы. При равновесии справедливо равенство

$$\ln \frac{p_{R,e}^r p_{S,e}^s}{p_{A,e}^a p_{B,e}^b} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln K_p.$$

Если под внешним воздействием изменится значение одного из членов равенства $\Delta G^\circ/(RT)$ или $p_{R,e}^r p_{S,e}^s / (p_{A,e}^a p_{B,e}^b)$, оно нарушится и система выйдет из состояния равновесия. В результате система будет стремиться к достижению нового состояния равновесия, характеризующегося новыми значениями равновесных парциальных давлений реагентов и продуктов.

Так как равновесие характеризуется равенством скоростей прямой и обратной реакций, можно сказать, что смещение равновесия происходит тогда, когда произведенное воздействие неодинаково влияет на скорости прямого и обратного процессов. Это нарушение равенства скоростей и приводит к переходу системы в новое состояние равновесия, при котором скорости прямой и обратной реакций опять станут равными, но будут отличаться от первоначальных значений.

Влияние давления. Характер влияния давления на равновесие химических реакций определяется знаком разности числа молей газообразных участников реакции Δn или знаком изменения объема ΔV .

Для газовых реакций, в которых число молей продуктов превышает число молей реагентов, т. е. $\Delta n > 0$, увеличение давления неблагоприятно. Смещению равновесия реакции вправо способствует снижение давления. Если же реакция протекает с уменьшением числа молей ($\Delta n < 0$), повышение давления целесообразно – оно смещает равновесие реакции в сторону образования продуктов.

Чувствительность положения равновесия к изменениям давления тем больше, чем большим изменением объема ΔV (или Δn) сопровождается тот или иной процесс. Значительные изменения объема могут происходить только в реакциях, в которых участвуют газы, или в тех случаях, когда хотя бы один из компонентов находится в газообразном со-

стоянии. Количественная оценка влияния давления на состояние равновесия дается уравнением (2.2).

Влияние инертного газа. Введение инертного газа в систему при $p = \text{const}$ подобно эффекту уменьшения общего давления. Если реакция протекает с уменьшением числа молей ($\Delta n < 0$), разбавление инертным газом смещает равновесие реакции в сторону исходных реагентов. С увеличением числа молей ($\Delta n > 0$) равновесие смещается вправо. Поэтому в технологических процессах, сопровождаемых химическими реакциями, для которых $\Delta n < 0$, стремятся к уменьшению накопления инертных газов в системе. Так, если в азотно-водородно-аммиачной смеси, взятой при $p = 100$ МПа, содержалось бы 10 % инертного газа, то это было бы равносильно снижению давления на 25 МПа. Для поддержания высоких выходов аммиака в системе регулярно проводятся «продувка» и добавление свежего газа.

Выводы о влиянии инертного газа непосредственно следуют и из закона Дальтона

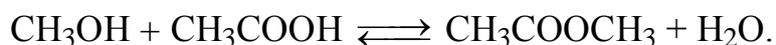
$$p_1 = N_1 p, \quad (2.8)$$

из которого видно, что эффект разбавления (уменьшения N_1) подобен эффекту снижения общего давления p в системе.

Влияние концентрации. В соответствии с принципом Ле Шателье введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо вещества вызывает смещение равновесия в том направлении, при котором концентрация этого вещества уменьшается. Поэтому введение избытка исходных веществ смещает равновесие вправо; введение избытка продукта вызовет смещение равновесия влево. Так, избыток кислорода увеличивает равновесную степень превращения SO_2 в SO_3 .

Увеличивая концентрацию одного из реагентов (создавая его избыток), можно повысить степень превращения другого. Этим широко пользуются в химической технологии, добиваясь полного превращения дорогостоящего компонента сырья.

Во многих случаях смещение равновесия процесса вправо можно осуществить и выводом продуктов из реакционной зоны – уменьшением концентрации продукта. Так, введение в систему водоотнимающих средств (например, H_2SO_4) позволяет сместить равновесие реакции этерификации вправо:



Влияние температуры. Направление смещения равновесия при изменении температуры зависит от знака теплового эффекта реакции. Повышение температуры всегда благоприятствует накоплению веществ,

образующихся в данной реакции с поглощением теплоты, т. е. усиливает эндотермическое направление процесса. Понижение температуры действует в противоположную сторону, т. е. усиливает экзотермическое направление.

При изменении температуры процесса равновесие смещается в направлении, для которого изменение энтропии имеет тот же знак, что и изменение температуры ΔT . Например, для рассмотренной выше реакции синтеза аммиака $\Delta S < 0$, следовательно, повышение температуры усилит реакцию диссоциации аммиака, а понижение температуры будет способствовать протеканию реакции синтеза слева направо. Учет знака теплового эффекта реакции ($\Delta H < 0$) приводит к тому же выводу: повышение температуры смещает равновесие в сторону исходных реагентов (усиливает эндотермическое направление реакции), понижение температуры действует в противоположном направлении.

Следует отметить, что с изменением температуры равновесие смещается тем сильнее, чем большим тепловым эффектом сопровождается та или иная химическая реакция.

Итак, применяя принцип Ле Шателье, можно, не выполняя термодинамические расчеты, предсказать направление химических реакций, т. е. качественно судить о состоянии их равновесия.

§ 2.3. Зависимость константы равновесия от температуры

Функциональная зависимость константы равновесия от температуры при постоянном давлении передается уравнением изобары Вант-Гоффа

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}, \quad (2.9)$$

где ΔH° – изменение энтальпии при стандартном состоянии.

Из уравнения (2.9) следует, что при положительных значениях ΔH° (эндотермические реакции) $d \ln K_p / dT > 0$ и $K_p(T)$ – возрастающая функция. Если $\Delta H^\circ < 0$ (экзотермические реакции), то $d \ln K_p / dT < 0$ и константа равновесия уменьшается с повышением температуры. В обоих случаях равновесные концентрации участников реакции меняются, т. е. анализ уравнения показывает, что оно в количественной форме отражает вывод, вытекающий из принципа смещения равновесия: повышение температуры всегда смещает равновесие в направлении эндотермической реакции.

Для процессов, протекающих при постоянном объеме, зависимость константы равновесия от температуры передается *уравнением изохоры Вант-Гоффа*

$$\left(\frac{d \ln K_c}{dT} \right)_v = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2},$$

где ΔU° – изменение внутренней энергии в стандартном состоянии.

Уравнения изобары и изохоры реакции определяют зависимость константы равновесия от температуры в дифференциальной форме. Для практических расчетов равновесия при различных температурах требуется провести интегрирование этих уравнений. Если ΔH° не зависит от температуры (это справедливо для узкого интервала температур), то из выражения (2.9) получаем

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

по которому, располагая данными о ΔH° и K_p для какой-либо одной температуры T_1 можно легко определить значение константы равновесия при другой температуре T_2 .

Интегрируя уравнение (2.9) при условии независимости теплового эффекта от температуры, можно вынести ΔH° из-под знака интеграла и получить следующее уравнение:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + B,$$

где B – постоянная интегрирования.

Так как согласно уравнению изотермы Вант-Гоффа

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R},$$

то $B = \Delta S^\circ/R$ (при условии независимости ΔH° и ΔS° от температуры).

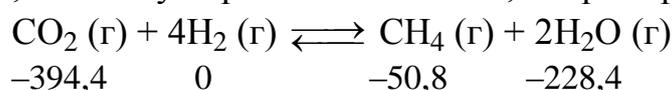
§ 2.4. Расчет равновесия по термодинамическим данным

Расчет константы равновесия и изменения энергии Гиббса позволяет определить равновесный состав реакционной смеси, а также и максимально возможное количество продуктов.

Определение констант равновесия химических реакций. В основе расчета констант равновесия для идеальных газов по термодинамическим данным лежат уравнения (2.5) и (2.6). Эти уравнения связы-

вают константу равновесия с изменением энергии Гиббса ΔG° , зависящей от изменения энтальпии ΔH° и энтропии ΔS° . При этом, поскольку важно не абсолютное значение термодинамических функций отдельных участников реакции, а лишь их изменение, необходимо иметь какую-то точку отсчета. В качестве таковой принято, что для простых веществ (С, O₂, Н₂ и т. п.) в стандартных условиях и стандартном состоянии (для газов – идеальный газ, для жидкостей – чистая жидкость, для твердого тела – наиболее стабильная при данных условиях модификация) $\Delta G_{298}^\circ = 0$ и $\Delta H_{298}^\circ = 0$. Тогда каждое сложное соединение можно охарактеризовать стандартной энергией Гиббса ΔG_{298}° энтальпией ΔH_{298}° и энтропией ΔS_{298}° его образования из простых веществ.

Значения термодинамических функций для большого числа простых веществ и соединений приводятся в справочной литературе. Пользуясь справочными данными, можно вычислить стандартные изменения энергии Гиббса, используя правило Гесса. Так, например, для реакции



значения ΔG_{298}° всех участников реакции известны и приведены под уравнением (в кДж/моль).

Тогда для реакции

$$\Delta G_{298}^\circ = -50,8 - 2 \cdot 228,4 + 394,4 = -113,2 \text{ кДж/моль.}$$

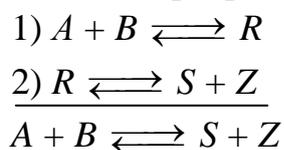
Отсюда легко рассчитать константу равновесия при 298 К:

$$\ln K_{p,298} = -\frac{\Delta G_{298}^\circ}{RT}$$

и, следовательно, значение константы равновесия при температуре процесса.

Определение констант равновесия сложных реакций осуществляют комбинированием простых реакций. При этом важно выделить и учесть каждую из составляющих простых реакций. Комбинирование необходимо проводить таким образом, чтобы через константы, известные и приводимые в таблицах, можно было выразить константы более сложных реакций или получить по известным константам неизвестные.

Так, для последовательных превращений



константа равновесия суммарной реакции равна произведению констант равновесия составляющих ее простых реакций:

$$K_p = \frac{P_{S,e}P_{Z,e}}{P_{A,e}P_{B,e}} = \frac{P_{S,e}P_{Z,e}}{P_{R,e}} \cdot \frac{P_{R,e}}{P_{A,e}P_{B,e}} = K_{p1}K_{p2}.$$

Соответственно, суммарное изменение энергии Гиббса равно сумме ее изменений для отдельных реакций:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln(K_{p1}K_{p2}) - \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0.$$

Определение состава реакционной смеси при химическом равновесии. Рассмотрим связь константы равновесия K_p и равновесной степени превращения $x_{a,e}$ для газовой реакции $A \rightleftharpoons 2R$.

После установления равновесия на 1 моль введенного вещества реакционная смесь будет содержать $(1 - x_{a,e})$ моль реагента A и $2x_{a,e}$ моль продукта R . Всего в равновесном состоянии будет находиться $1 - x_{a,e} + 2x_{a,e} = 1 + x_{a,e}$ моль. Если общее давление системы в момент равновесия равно p , можем записать равновесные парциальные давления компонентов согласно выражению (2.8):

$$p_{A,e} = \frac{1 - x_{A,e}}{1 + x_{A,e}} p; \quad p_{R,e} = \frac{2x_{A,e}}{1 + x_{A,e}} p.$$

Тогда связь между константой равновесия и равновесной степенью превращения выразится уравнением

$$K_p = \frac{p_{R,e}^2}{p_{A,e}} = \frac{4x_{A,e}^2 p^2 (1 + x_{A,e})}{(1 + x_{A,e})^2 (1 - x_{A,e}) p} = \frac{4x_{A,e}^2 p}{1 - x_{A,e}^2}.$$

Получили простое уравнение, из которого видно также влияние давления: при постоянной температуре снижение общего давления ведет к увеличению $x_{a,e}$. Перегруппировав это выражение, получаем

$$x_{A,e} = \left(\frac{K_p}{K_p + 4p} \right)^{0,5}. \quad (2.10)$$

Расчетная формула (2.10) позволяет найти значения $x_{a,e}$ для разных давлений при постоянной температуре и, следовательно, рассчитать равновесный состав смеси. На рис. 2.1 приведена зависимость равновесной степени превращения реагента $x_{a,e}$ при протекании реакции

$A \rightleftharpoons 2R$ от относительного давления $\bar{p} = p/p_0$, где p_0 – стандартное давление, равное 0,098 МПа.

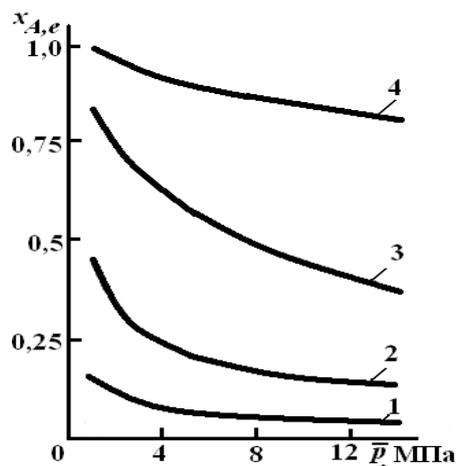
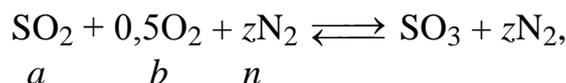


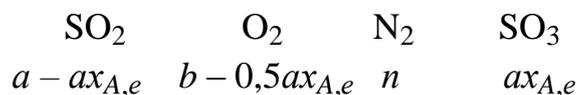
Рис. 2.1. Зависимость равновесной степени превращения обратимой реакции $A \rightleftharpoons 2R$ от давления для разных значений константы равновесия K_p : 1 – 0,1; 2 – 1,0; 3 – 10,0; 4 – 100,0

Пример 2.1. Рассмотрим расчет равновесия по известным значениям K_p для реакции окисления диоксида серы:



где a, b, n – количество (моль) компонентов исходной смеси $\text{SO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$, $(a + b + n) = 1$.

Количество каждого компонента (моль) при достижении равновесной степени превращения $x_{A,e}$ составит



Общее число молей равновесной смеси

$$\sum n_j = a - ax_{A,e} + b - 0,5ax_{A,e} + n + ax_{A,e} = 1 - 0,5ax_{A,e}.$$

Обозначив общее давление через p , выразим равновесные давления компонентов:

$$p_{\text{SO}_2,e} = \frac{a - ax_{A,e}}{1 - 0,5ax_{A,e}} p; \quad p_{\text{O}_2,e} = \frac{b - ax_{A,e}}{1 - 0,5ax_{A,e}} p; \quad p_{\text{SO}_3,e} = \frac{ax_{A,e}}{1 - 0,5ax_{A,e}} p.$$

Тогда

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3,e}}{p_{\text{SO}_2,e} p_{\text{O}_2,e}^{0,5}} = \frac{ax_{A,e}(1-0,5ax_{A,e})^{0,5}}{(a-ax_{A,e})(b-0,5ax_{A,e})^{0,5} p^{0,5}}$$

Отсюда

$$x_{A,e} = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{1-0,5ax_{A,e}}{p(b-0,5ax_{A,e})}}} \quad (2.11)$$

Найдем состав равновесной смеси, если в исходной смеси содержится 7 % SO₂, 11 % O₂, 82 % N₂.

При $T = 650$ К константа равновесия $K_p = 629$. Подставляя исходные данные в уравнение (2.11), получим

$$x_{A,e} = \frac{629}{629 + \sqrt{\frac{1-0,5 \cdot 0,07x_{A,e}}{1(0,11-0,5 \cdot 0,07x_{A,e})}}},$$

откуда находим $x_{A,e} = 0,994$ и, следовательно, в равновесной смеси содержится (моль): SO₃ – 0,069, SO₂ – 0,001, O₂ – 0,076, N₂ – 0,82.

В приведенном примере рассмотрена реакция, протекающая с уменьшением числа молей ($\Delta n < 0$). Полученная расчетная формула (2.11) наглядно иллюстрирует зависимость равновесной степени превращения от давления в системе – повышение общего давления ведет за собой увеличение $x_{A,e}$.

Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной работы

1. Сформулируйте основной круг задач, решаемых в химической технологии при выборе технологического режима на основании законов химической термодинамики.

2. Как определить направленность химической реакции? Как, сравнивая значения энергии Гиббса ΔG для различных реакций, определить, какая из них является спонтанной (самопроизвольной)?

3. Сформулируйте основные условия устойчивого равновесия.

4. Что характеризует химическое равновесие?

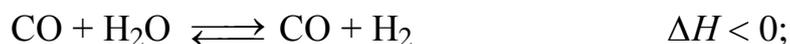
5. Вычислите величины K_c , K_N , K_n для равновесной реакции



если при температуре 580 °С найдена $K_p = 0,20$, общее давление $p = 0,005$ МПа.

6. Сформулируйте принцип Ле Шателье. Как он помогает предсказать влияние изменения температуры и давления на состояние равновесия химической реакции?

7. Используя принцип Ле Шателье, проанализируйте для приведенных реакций все возможные способы смещения равновесия вправо:



8. Выведите уравнение для расчета равновесной степени превращения реагента A по известной величине K_c (для реакции $2A \rightleftharpoons R$).

9. Выведите уравнение для расчета равновесной степени превращения реагента A по известным значениям K_p и давления p в системе для реакции $A + B \rightleftharpoons R$.

10. Выведите уравнение для расчета равновесного состава участников реакции синтеза аммиака по известным значениям K_p и давления p в системе.

11. Рассчитайте константу равновесия для реакции $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$, если известно, что для CO_2 $\Delta G_{298}^\circ = -394572$ и для CO $\Delta G_{298}^\circ = -137334$ Дж/моль.

12. Найдите константу равновесия при температурах 500 и 2000 К для реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$, если $\Delta G_{500}^\circ = 20,2$ кДж/моль и $\Delta G_{2000}^\circ = 25,3$ кДж/моль.

13. Почему можно исключить из выражения для константы равновесия концентрации компонентов, являющихся чистыми твердыми веществами или жидкостями?

Глава 3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАКОНОВ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ПРИ ВЫБОРЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА И МОДЕЛИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Химическая термодинамика позволяет решать вопрос о направлении протекания химических реакций и оценить предельно достижимые (равновесные) состояния реакционной системы. Однако она не может ответить на вопросы, имеющие чрезвычайно важное практическое значение в химической технологии: как быстро произойдет химическое превращение, за какой промежуток времени будет получено то или иное количество продукта реакции.

Решающее значение при выборе условий проведения химико-технологических процессов имеют вопросы скорости химических превращений, изучаемые химической кинетикой.

Для химической технологии важен конечный результат кинетических исследований – конкретный вид уравнения, позволяющего рассчитывать скорость химической реакции при различных условиях ее проведения. Кинетические уравнения, содержащие необходимую информацию об основных закономерностях химических превращений, являются первоосновой математической модели химического реактора. Без знания кинетических закономерностей невозможно правильно выбрать тип реактора и рассчитать его конструктивные размеры.

Вопросы изучения кинетики химических реакций, определения кинетических параметров подробно рассматриваются в руководствах по физической химии и химической кинетике. Здесь основное внимание будет обращено на практические приложения результатов кинетических исследований.

§ 3.1. Скорость гомогенных химических реакций

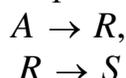
Скорость химической реакции w_{rJ} принято выражать количеством (моль) n_J одного из реагентов или продуктов, прореагировавшим (или образовавшимся) в единицу времени τ в единице реакционного пространства.

Для гомогенной химической реакции

$$w_{rJ} = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_J}{d\tau}, \quad (3.1)$$

где V – реакционный объем.

Скорость химической реакции может быть измерена по любому компоненту, участвующему в реакции. Она всегда положительна, поэтому знак перед производной $dn_J/d\tau$ должен определяться тем, является ли вещество J исходным реагентом (тогда $dn_J/d\tau$ отрицательна) или продуктом (тогда $dn_J/d\tau$ положительна). Иногда нельзя определенно сказать, является ли вещество J реагентом или продуктом. Например, при протекании последовательных реакций

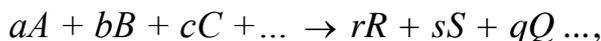


вещество R является продуктом по отношению к первой стадии и реагентом по отношению ко второй. В этом случае необходимо, чтобы знак перед производной находился в определенном соответствии со знаками в кинетическом уравнении (см. § 3.2).

В том случае, если реакция протекает при постоянном объеме, скорость определяют как изменение молярной концентрации c в единицу времени:

$$w_{rJ} = \pm \frac{d(n_J/V)}{d\tau} = \pm \frac{dc_J}{d\tau}. \quad (3.2)$$

Если химическая реакция описывается стехиометрическим уравнением



то изменения количеств реагентов и продуктов Δn_J , в результате ее протекания связаны между собой соотношениями (1.3). Скорости реакции, определенные по изменению количества различных реагентов в соответствии с уравнениями (3.1) или (3.2), количественно различаются между собой, если не равны стехиометрические коэффициенты у этих реагентов.

В то же время из уравнений (3.1) и (1.3) следует, что для скоростей реакции, рассчитанных по изменению количества разных реагентов или продуктов, будет выполняться условие

$$\frac{w_{rA}}{a} = \frac{w_{rB}}{b} = \frac{w_{rC}}{c} = \dots = \frac{w_{rJ}}{j}.$$

Такая ситуация создает некоторые неудобства в количественном определении скорости реакции, так как измеренная по изменению количеств различных реагентов скорость одной и той же реакции будет выражаться различными числовыми значениями. Для устранения этого неудобства далее будем определять скорость реакции по уравнению

$$w_{rJ} = \pm \frac{1}{j} \frac{1}{V} \frac{dn_J}{d\tau} = \pm \frac{1}{j} \frac{dc_J}{d\tau}, \quad (3.3)$$

где j – стехиометрический коэффициент у компонента J , по которому рассчитывают скорость реакции.

Тогда скорость «приводится к общему знаменателю» и независимо от того, по изменению количества какого конкретного реагента или продукта она определялась, численно будет одинакова, т. е.

$$w_{rA} = w_{rB} = \dots = w_{rJ} = w_r.$$

Экспериментально скорость химической реакции определяют, изучая изменение во времени количества (или концентрации) некоторого реагента или продукта.

Численно скорость реакции выражают в единицах концентрации, отнесенных к единице времени, например: кмоль·м⁻³·ч⁻¹; моль·л⁻¹·с⁻¹ и т. д.

§ 3.2. Зависимость скорости химических реакций от концентрации реагентов. Кинетические уравнения

Скорость химического превращения зависит от большого числа переменных. Результаты экспериментальных исследований различных реакций показали, что на скорость влияют не только факторы, определяющие состояние химического равновесия (температура, давление, состав реакционной системы), но и иные причины, такие, как наличие или отсутствие посторонних веществ, не претерпевающих изменений в результате реакции, условия физической транспортировки реагентов к реакционным центрам и др.

Факторы, оказывающие влияние на скорость химического превращения, обычно подразделяют на две группы:

– чисто кинетические (микрокинетические), определяющие скорость взаимодействия на молекулярном уровне;

– макрокинетические, определяющие влияние на скорость реакции условий транспорта реагентов к зоне реакции, наличия или отсутствия перемешивания, геометрических размеров реактора.

Рассмотрим сначала влияние микрокинетических факторов на скорость химических реакций.

Законы химической кинетики основаны на двух простых принципах (постулатах), впервые установленных при изучении реакций в растворах:

скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагентов;

суммарная скорость нескольких последовательных превращений, широко различающихся по скорости, определяется скоростью наиболее медленной стадии.

Функциональная зависимость скорости химической реакции от концентраций компонентов реакционной смеси

$$w_r = w_r(c_A, c_B, \dots, c_J)$$

называется *кинетическим уравнением реакции*.

В химической кинетике принято делить химические реакции на элементарные и неэлементарные (сложные).

Элементарными (одностадийными) называются реакции, осуществление которых связано с преодолением одного энергетического барьера при переходе из одного состояния реакционной системы в другое. Механизм такой реакции соответствует ее стехиометрическому уравнению.

Кинетическое уравнение необратимой элементарной реакции



в соответствии с первым постулатом, основанном на законе действующих масс, имеет вид

$$w_r = kc_A^a c_B^b. \quad (3.4)$$

Коэффициент пропорциональности k , входящий в кинетическое уравнение (3.4), называют *константой скорости* химической реакции. Целочисленные показатели степени a и b у концентраций реагентов A и B в кинетическом уравнении (3.4) для элементарной реакции называются *порядками реакции по реагентам* соответственно A и B . Их сумма $a + b = n$ называется *общим порядком реакции*. Для элементарных реакций частные порядки (порядки реакций по отдельным реагентам) равны соответствующим стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Наряду с понятием «порядок реакции» в химической кинетике используют понятие «молекулярность реакции». *Молекулярность* реакции равняется минимальному числу молекул, одновременно принимающих участие в одном элементарном акте реакции.

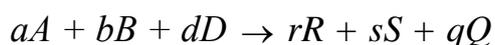
Для элементарных реакций порядок равен молекулярности и может иметь значения 1, 2, 3. Порядок (или молекулярность) элементарных реакций не превышает значения 3, так как вероятность одновременного столкновения более чем трех молекул чрезвычайно низка.

Однако большинство химических реакций не являются элементарными: они протекают через ряд промежуточных стадий. Стехиометрическое уравнение неэлементарной (сложной) реакции отражает лишь начальное и конечное состояния данной реакционной системы и не описывает механизм реакции.

Сложную реакцию иногда удобно рассматривать как *формально простую*, т. е. считать, что она протекает в одну, а не в несколько ста-

дий. Так можно поступить, если в условиях рассматриваемой задачи промежуточные продукты не обнаруживаются.

Для формально простой реакции



кинетическое уравнение по аналогии с простой (элементарной) реакцией можно записать в следующем виде:

$$w_{rA} = kc_A^\alpha c_B^\beta c_D^\delta,$$

где частные порядки реакции α , β и δ находят экспериментально. В общем случае $\alpha \neq a$, $\beta \neq b$, $\delta \neq d$, т. е. молекулярность и порядок реакции не совпадают. Полный порядок реакции $n = \alpha + \beta + \delta$ и частные порядки в таком уравнении могут быть целочисленными, но могут быть и дробными, так как закон действующих масс, предполагающий целочисленные показатели степеней у концентраций в кинетическом уравнении, строго применим только к элементарным реакциям.

Наряду с неэлементарными реакциями, которые можно рассматривать как формально простые, существует много сложных реакций, которые явно распадаются на стадии (продукты различных стадий образуются в значительных количествах).

Простейшими типами сложных реакций являются параллельные и последовательные реакции.

В параллельных реакциях взаимодействие одних и тех же реагентов может протекать по различным реакционным путям с образованием различных продуктов. В качестве примера можно указать на параллельные реакции окисления аммиака, продуктами которых могут быть или оксид азота NO, или оксид диазота N₂O, или азот N₂.

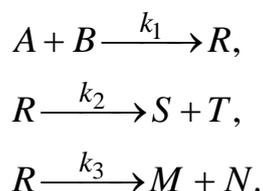
В последовательных реакциях продукт первой реакции является исходным реагентом для второй. Реакция может состоять как из двух, так и из большего числа стадий, следующих друг за другом. Примером таких реакций могут служить реакции расщепления углеводов с длинной углеродной цепочкой на все более мелкие молекулы.

В случае если известен механизм сложной реакции (элементарные стадии, через которые она протекает), **скорость реакции по одному из веществ – ее участников – равна алгебраической сумме скоростей тех элементарных стадий, в которых это вещество принимает участие.**

При определении знаков у членов этой суммы удобно пользоваться формальным правилом: производной концентрации данного компонента по времени dc_J/dt приписывают знак минус независимо от того, является ли компонент J исходным реагентом или продуктом реакции; скорости элементарных стадий, в которых компонент J расходуется (является

реагентом), записывают в общей сумме со знаком плюс, скорости стадий, в которых компонент J образуется (является продуктом), – со знаком минус.

Пример 3.1. Составим кинетическое уравнение по веществам R и A – участникам сложной реакции:



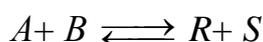
Эта реакция состоит из трех стадий. Вторая и третья стадии являются последовательными по отношению к первой и параллельны по отношению друг к другу. Скорость по компоненту R , участвующему во всех трех реакциях,

$$w_{rR} = -\frac{dc_R}{d\tau} = -k_1c_Ac_B + k_2c_R + k_3c_R.$$

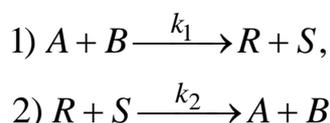
Скорость по исходному реагенту A , участвующему лишь в первой элементарной стадии,

$$w_{rA} = -\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1c_Ac_B.$$

Пример 3.2. Обратимую реакцию



с точки зрения химической кинетики можно рассматривать как сложную, состоящую из двух стадий:



Поэтому с помощью уравнений

$$\begin{aligned} w_{rA} = -\frac{dc_A}{d\tau} = w_{rB} = -\frac{dc_B}{d\tau} &= -k_1c_Ac_B - k_2c_Rc_S; \\ w_{rR} = -\frac{dc_R}{d\tau} = w_{rS} = -\frac{dc_S}{d\tau} &= -k_1c_Ac_B + k_2c_Rc_S \end{aligned}$$

можно записать скорость исчезновения или образования участников этой реакции.

§ 3.3. Способы изменения скорости простых и сложных реакций

Как указывалось, скорость химической реакции зависит от большого числа различных факторов. Из кинетических уравнений следует, прежде всего, что скорость простой реакции пропорциональна концентрациям веществ, являющихся реагентами в данной реакции. Следовательно, для простых реакций увеличение концентрации исходных веществ практически всегда приводит к увеличению скорости (за исключением реакций нулевого порядка, скорость которых не зависит от концентрации).

Если реакция, описываемая стехиометрическим уравнением (I), характеризуется различающимися частными порядками по компонентам A и B , наибольшее влияние на скорость реакции будет оказывать изменение концентрации реагента, имеющего больший частный порядок. Например, если кинетическое уравнение реакции, в которой участвуют два реагента, имеет вид $w_{rA} = kc_A^2c_B^{0,25}$, то увеличение концентрации реагента A в 2 раза вызовет рост скорости в 4 раза, а двукратное повышение концентрации реагента B приведет к возрастанию скорости лишь в 1,19 раза.

Для сложных реакций, в частности для параллельных, вопрос о выборе концентраций реагентов для управления процессом также не является однозначным. Рассмотрим для примера систему из двух параллельных реакций разного порядка (при постоянной температуре):



Говоря об увеличении скорости такой реакции, нужно сначала решить, какая реакция более важна, т. е. какая реакция приводит к образованию нужного целевого продукта. Нас интересует чаще всего не то, насколько быстро израсходуется реагент A , а насколько быстрее будет образовываться целевой продукт по сравнению с побочным.

Пусть в рассматриваемом примере целевым является продукт первой реакции R , а побочным – продукт S .

Для анализа соотношения скоростей целевого и побочных процессов пользуются мгновенной, или дифференциальной, селективностью, равной отношению скорости расходования реагента A на целевую реакцию к общей скорости расходования реагента и на целевую, и на побочные реакции.

Значение дифференциальной селективности в ходе процесса в общем случае не остается постоянным, так как оно определяется отноше-

нием скоростей реакций, а скорость реакции по мере ее протекания меняется. Таким образом, дифференциальная селективность характеризует эффективность целевой реакции в некоторый момент времени при некотором значении концентраций реагентов и продуктов и при заданной температуре. Лишь в том случае, когда параметры процесса во времени и пространстве не меняются (это возможно при проведении процесса в стационарном реакторе идеального смешения), ϕ' остается постоянной величиной.

При протекании химической реакции меняются концентрации реагентов и продуктов. Рассмотрим, как при изменении концентрации исходного реагента A для системы параллельных реакций (II) при постоянной температуре процесса меняется дифференциальная селективность ϕ' .

Пусть целевая реакция имеет по исходному реагенту A порядок n_1 , а побочная реакция – n_2 , тогда

$$\begin{aligned}w_{r(A \rightarrow R)} &= k_1 c_A^{n_1}; \\w_{rA} &= k_1 c_A^{n_1} + k_2 c_A^{n_2}; \\ \phi' &= \frac{k_1 c_A^{n_1}}{k_1 c_A^{n_1} + k_2 c_A^{n_2}}.\end{aligned}\tag{3.5}$$

Проанализируем зависимость ϕ' от концентрации реагента A . Для удобства преобразуем выражение (3.5):

$$\phi' = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_A^{n_2 - n_1}} = \frac{1}{1 + \lambda c_A^{\Delta n}}.\tag{3.6}$$

Здесь $\lambda = k_2 / k_1$ – величина, не зависящая от концентрации реагента A ; $n = n_2 - n_1$ – разность порядков побочной и целевой реакций по исходному реагенту A .

Очевидно, что ϕ' может быть как возрастающей, так и убывающей функцией от концентрации. Определим характер функции $\phi'(c_A)$ по знаку первой производной:

$$\frac{d\phi'}{dc_A} = -\frac{\Delta n \lambda c_A^{\Delta n - 1}}{(1 + \lambda c_A^{\Delta n})^2}.\tag{3.7}$$

Как видно из уравнения (3.7), знак первой производной зависит от знака $\Delta n \lambda = k_2 / k_1$ – всегда положительного, c_A в любой степени также положительная величина. Если $\Delta n < 0$, т. е. если $n_1 > n_2$ (порядок целевой реакции по исходному реагенту больше порядка побочной реакции), то $\phi'(c_A)$ – возрастающая функция; скорость целевой реакции

с ростом концентрации исходного реагента возрастает значительно быстрее скорости побочной реакции и доля скорости целевой реакции в суммарной скорости возрастает (рис. 3.1, кривая 2).

В этом случае желаемый результат – увеличение скорости образования целевого продукта R по сравнению со скоростью образования побочного продукта S (увеличение дифференциальной селективности φ') – достигается при использовании исходного реагента высокой концентрации.

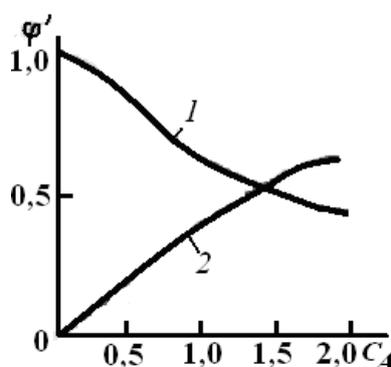


Рис. 3.1. Зависимость дифференциальной селективности от концентрации исходного реагента A для параллельных реакций при различных соотношениях порядков реакций n_1 и n_2 : 1 – $n_1 = 1$, $k_1 = 10 \text{ ч}^{-1}$, $n_2 = 2,5$, $k_2 = 15 \text{ м}^{4,5}/(\text{кмоль}^{1,5} \cdot \text{ч})$; 2 – $n_1 = 2,5$, $k_1 = 15^{4,5}/(\text{кмоль}^{1,5} \cdot \text{ч})$; $n_2 = 1$; $k_2 = 10 \text{ ч}^{-1}$

При $\Delta n > 0$ ($n_1 < n_2$) характер зависимости φ' от концентрации исходного реагента противоположный: $d\varphi'/dc_A < 0$, следовательно, $\varphi'(c_A)$ – убывающая функция (кривая 1), и более высокая дифференциальная селективность по целевому продукту достигается при низкой концентрации исходного реагента. Следовательно, не всегда выгодно стремиться увеличивать концентрацию реагента. Правда, при низких концентрациях реагента небольшим будет абсолютное значение скорости при прочих равных условиях. Тогда нужно искать другие пути увеличения скорости реакции при сохранении высокого значения дифференциальной селективности. При $\Delta n = 0$ дифференциальная селективность, как это видно из уравнения (3.7), остается постоянной величиной при любых значениях концентрации исходных реагентов, и изменить φ' можно, лишь изменив соотношение k_2/k_1 .

Проще всего можно повлиять на это соотношение, изменив температуру проведения реакции, так как температура является одним из технологических параметров, в наибольшей степени влияющим на скорость химической реакции. Рассмотрим влияние температуры на скорость химической реакции более подробно.

Экспериментально при изучении кинетики химических реакций было обнаружено, что при увеличении температуры на 10 градусов скорость реакции возрастает в 2–4 раза. Более строго эта зависимость выражается в виде уравнения Аррениуса

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right), \quad (3.8)$$

где k – константа скорости реакции; k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Энергия активации элементарной реакции E – это минимальный избыток энергии над средней внутренней энергией молекул, необходимый для того, чтобы произошло химическое взаимодействие (энергетический барьер, который должны преодолеть молекулы при переходе из одного состояния реакционной системы в другое).

Для обратимых реакций разность энергий активации прямой (E_1) и обратной (E_2) реакций равна тепловому эффекту реакции.

Предэкспоненциальный множитель k_0 учитывает число соударений, вероятность распада активированного комплекса реакции на исходные реагенты без образования продуктов реакции, пространственную ориентацию молекул реагентов, а также ряд других факторов, влияющих на скорость реакции и не зависящих от температуры. При более строгом рассмотрении следует учесть, что k_0 также зависит от температуры, но при температурах, когда $RT \ll E$, с достаточно хорошим приближением этой зависимостью можно пренебречь.

Часто уравнение Аррениуса представляют в виде линейной зависимости логарифма константы скорости от обратной температуры: $\ln k = f(1/T)$. В таком виде удобно провести его анализ.

Из анализа зависимости $\ln k = f(1/T)$, приведенной на рис. 3.2, можно сделать следующие выводы.

Во-первых, из неравномерности температурной шкалы следует, что химические реакции более чувствительны к изменениям температуры в области более низких температур. На прямой 1, соответствующей химической реакции с энергией активации 165 кДж/моль, выбраны два участка I и II, характеризующиеся одинаковым изменением температуры ($\Delta T = 100$ К), но в разных температурных интервалах: участок I – в области температур, близких к комнатной температуре, участок II – в области более высоких температур (~600 К). Для участка I при изменении температуры на 100 градусов константа скорости реакции k_1 увеличивается в $1,9 \cdot 10^7$ раз, для участка II при той же ΔT наблюдается увеличение константы скорости лишь в 820 раз, примерно на четыре порядка ниже, чем на участке I.

Второй важный вывод вытекает из сравнения температурных зависимостей скоростей реакций с различными значениями энергии активации. Чем выше энергия активации реакции, тем более чувствительна она к изменениям температуры.

При изменении температуры от 500 до 600 К скорость первой реакции ($E = 165$ кДж/моль) увеличивается в 820 раз (участок II), а скорость второй реакции ($E = 40$ кДж/моль) – лишь в 5,3 раза (участок III).

Последний вывод чрезвычайно важен при выборе условий проведения сложных (параллельных и последовательных) реакций.

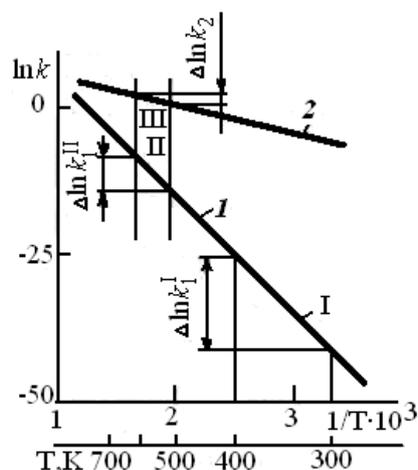


Рис. 3.2. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры для реакций с энергиями активации 165 кДж/моль (1) и 40 кДж/моль (2): участок I – изменение $\ln k$ при росте температуры с 300 до 400 К; участок II – то же, при росте температуры с 500 до 600 К; участок III – изменение $\ln k$ для реакции с низкой энергией активации при изменении температуры с 500 до 600 К

Рассмотрим, например, влияние температуры на дифференциальную селективность для параллельных реакций (II):

$$\phi' = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_A^{n_2 - n_1}}$$

Для того чтобы выделить только влияние температуры на селективность, примем, что целевая и побочная реакции имеют одинаковый порядок ($n_1 = n_2$). Преобразуем уравнение (3.6) с учетом уравнения (3.8):

$$\phi' = \frac{1}{1 + \frac{k_2 \exp[-E_2/(RT)]}{k_1 \exp[-E_1/(RT)]}} = \frac{1}{1 + \sigma \exp[\Delta E/(RT)]}$$

Пренебрегая слабым влиянием температуры на предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса, считаем, что $\sigma = k_{2,0}/k_{1,0}$ от температуры не зависит. Производная положительна, если $\Delta E = E_1 - E_2 > 0$, и отрицательна, если $\Delta E < 0$:

$$\frac{d\phi'}{dT} = \frac{\frac{\Delta E}{RT^2} \sigma \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)}{1 + \sigma \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)}.$$

Таким образом, если энергия активации целевой реакции превышает энергию активации побочной реакции, то с ростом температуры наблюдается возрастание дифференциальной селективности, т. е. относительно более быстрое увеличение скорости целевой реакции по сравнению с ростом скорости побочной реакции и суммарной скорости процесса. Наоборот, если $E_1 < E_2$, для увеличения дифференциальной селективности ϕ' нужно понижать, а не повышать температуру.

Из уравнения Аррениуса видно, что принципиально возможен еще один путь управления скоростью химической реакции – изменение величины E – энергии активации реакции. Высота энергетического барьера реакции тесно связана с ее механизмом. Если изменить путь реакции, направив ее к конечным продуктам через некоторые новые промежуточные комплексы, то можно изменить и значение энергии активации. Такой путь возможен при применении катализаторов.

Из приведенного выше рассмотрения влияния температуры на скорость реакции с различной энергией активации следует, что в случае применения катализатора для ускорения целевого процесса при проведении параллельных реакций, возможна такая ситуация, когда энергия активации побочной реакции окажется выше энергии активации целевой реакции. Тогда повышение температуры, часто применяемое для интенсификации химико-технологических процессов, приведет к снижению селективности по целевому продукту.

Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной работы

1. Чем различаются определения скорости гомогенной и гетерогенной химических реакций?
2. Как взаимосвязаны между собой реальные скорости образования или расходования отдельных участников реакции $aA + bB \rightarrow rR + sS$?
3. В чем заключается различие между микрокинетикой и макрокинетикой?

4. Что такое частный порядок реакции по компоненту J ? Как взаимосвязаны частные порядки по разным компонентам и общий порядок реакции?

5. Какие реакции называют простыми, формально простыми, сложными?

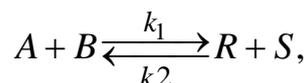
6. Как составляют кинетические уравнения простых реакций?

7. Как составляют кинетические уравнения сложных реакций:

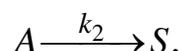
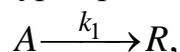
а) с известным механизмом реакции;

б) с неизвестным механизмом реакции?

8. Используя правило составления кинетических уравнений сложных реакций (см. § 3.2), запишите кинетические уравнения для расчета скорости по веществам A , B , R и M для сложной реакции

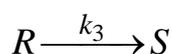
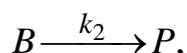
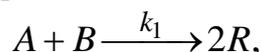


9. При постоянной температуре протекают две параллельные реакции:



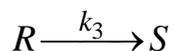
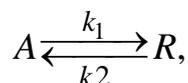
характеризующиеся значениями констант скорости $k_1 = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Перед началом реакции $c_{A,0} = 2 \text{ кмоль/м}^3$, $c_{R,0} = c_{S,0} = 0$. Определите значения скорости химической реакции по исходному реагенту A ($w > r_A$) и продукту S в момент времени, когда $c_R = 0,05 \text{ кмоль/м}^3$, $c_S = 0,5 \text{ кмоль/м}^3$.

10. Протекает сложная реакция



при температуре, когда константы скоростей отдельных элементарных реакций имеют следующие значения: $k_1 = 0,02 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, $k_2 = 0,0015 \text{ с}^{-1}$, $k_3 = 0,0028 \text{ с}^{-1}$. Начальный состав реакционной смеси: $c_{A,0} = 0,1 \text{ кмоль/м}^3$, $c_{B,0} = 0,3 \text{ кмоль/м}^3$, $c_{R,0} = c_{S,0} = c_{P,0} = 0$. В реакторе установились концентрации продуктов: $c_R = 0,028 \text{ кмоль/м}^3$, $c_P = 0,05 \text{ кмоль/м}^3$; степень превращения исходного реагента $x_A = 0,2$. Определите значения скоростей химической реакции по веществам R и P .

11. Протекает сложная реакция



при температуре, когда константы скоростей отдельных элементарных реакций имеют следующие значения: $k_1 = 0,0028 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,051 \text{ с}^{-1}$, $k_3 = 0,0032 \text{ с}^{-1}$. Начальная концентрация исходного реагента $c_{A,0} = 1,65 \text{ кмоль/м}^3$; фактическая степень превращения исходного реагента x_A составляет 30 % от равновесной степени превращения $x_{A,e}$; концентрация продукта $R_{CR} = 0,15 \text{ кмоль/м}^3$. Определите значение скорости реакции по продукту R (w_{rR}).

12. От каких микрокинетических факторов зависит скорость химической реакции?

13. В гомогенной химической реакции участвуют два реагента A и B . Реакция имеет первый порядок по реагенту A и второй порядок по реагенту B . Увеличение концентрации какого реагента даст больший эффект увеличения скорости реакции?

14. Выведите уравнение зависимости дифференциальной селективности от концентрации реагента A для параллельных реакций, имеющих разный порядок по реагенту A .

15. Вещества A и B участвуют в двух параллельных реакциях, причем частный порядок по реагенту A выше в целевой реакции, а частный порядок по реагенту B выше в побочной реакции. Какие можно сделать рекомендации по изменению концентраций реагентов для обеспечения высокой дифференциальной селективности? Как можно эти рекомендации выполнить при технологическом оформлении процесса?

16. Запишите уравнение Аррениуса в дифференциальной, интегральной и логарифмической формах. В чем суть уравнения Аррениуса?

17. Определите энергию активации реакции, если при изменении температуры с 450 до 500 °С ее скорость возрастет в 2,73 раза.

18. При температуре 748 К константа скорости реакции составляет $3,2 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$. Определите константу скорости этой реакции при температуре 793 К, если ее энергия активации $E = 87,9 \text{ кДж/моль}$.

19. При проведении кинетических экспериментов определены следующие значения константы скорости химической реакции ($\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$) при различных температурах (К):

T	298	323	348	373	398	$\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$.
K	0,51	0,82	1,35	1,92	2,62	К.

Определите энергию активации реакции.

20. Для реакции n -го порядка



экспериментально получена зависимость концентрации реагента (кмоль/м^3) от времени проведения реакции (мин) в периодическом реакторе при постоянной температуре:

τ , мин	0	1	2	3	4	5;
c_A , кмоль/м^3	2,00	0,96	0,63	0,47	0,39	0,31.

Определите порядок реакции и вычислите константу скорости.

21. Почему эффективность повышения температуры, как средства относительного увеличения скорости реакции, выше при низких температурах, чем при высоких температурах?

22. Проанализируйте зависимость дифференциальной селективности от температуры для двух параллельных реакций одинакового порядка.

23. Две параллельные реакции



характеризуются кинетическими уравнениями

$$w_{rA,\text{цел}} = k_1 c_A^{0,8} c_B^{1,54}; \quad w_{rA,\text{поб}} = k_2 c_A^{1,5} c_B^{0,25}$$

и энергиями активации $E_1 = 45$ кДж/моль, $E_2 = 65$ кДж/моль.

Проанализируйте зависимость дифференциальной селективности для такой системы реакций:

а) от концентрации реагента A ;

б) от концентрации реагента B ;

в) от температуры.

Какие можно дать рекомендации по выбору технологического режима для этого процесса на основе проведенного анализа?

24. Две параллельные реакции характеризуются одинаковым порядком и различными значениями энергии активации: энергия активации целевой реакции равна 84 кДж/моль, энергия активации побочной реакции – 45 кДж/моль. Как повлияет увеличение температуры на дифференциальную селективность? Во сколько раз изменится дифференциальная селективность ϕ' при увеличении температуры проведения реакции от 100 до 500 °С?

Глава 4

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

Центральным аппаратом в любой химико-технологической системе, включающей целый ряд машин и аппаратов, соединенных между собой различными связями, является химический реактор – аппарат, в котором протекает химический процесс. Выбор типа, конструкции и расчет химического реактора, создание системы управления его работой – одна из важных задач химической технологии.

Как и в случае других аппаратов, используемых в химической промышленности (теплообменных, массообменных и др.), для изучения, расчета и проектирования химических реакторов применяется метод моделирования.

§ 4.1. Моделирование химических реакторов и протекающих в них химических процессов

Моделирование – это метод изучения различных объектов, при котором исследования проводят на модели, а результаты количественно распространяют на оригинал. Модель может представлять собой уменьшенную по определенным законам (или иногда увеличенную) копию реального объекта. Но моделью может быть и определенная система представлений о реальном объекте, выражаемая как совокупность математических структур: уравнений, неравенств, таблиц, графиков. Такую модель обычно называют математическим описанием объекта, или его математической моделью.

Математическая модель – некоторое упрощенное изображение процесса в реакторе, которое сохраняет наиболее существенные свойства реального объекта и передает их в математической форме. В зависимости от поставленной задачи математическая модель учитывает разное число признаков объекта и поэтому может быть широкой или узкой.

Разработка моделей, в частности моделей реакторов и протекающих в них химических процессов, – задача непростая, так как требования к математической модели часто бывают противоречивыми.

Во-первых, модель должна быть проще реального объекта, наглядно и отчетливо передавать все качественные стороны интересующего нас явления. Только в этом случае можно сохранить «физический контроль» над моделью. Если модель будет сложнее объекта, то моделиро-

вание теряет смысл, так как в этом случае для изучения явления легче было бы исследовать сам объект, а не модель. Чем сложнее математическая модель, тем меньше вероятность получения аналитических решений на ее основе, следовательно, тем больше вероятность появления больших ошибок при расчетах на ее основе.

Однако излишнее упрощение модели рискованно из-за вероятности потерять какие-либо существенные стороны изучаемого явления. Исходя из этих соображений, формулируется второе требование: модель должна быть достаточно полной и подробной, точно передавать не только качественные, но и количественные закономерности явления. Если не выполнить этого требования, затруднительно будет использовать разработанную модель для расчета химических реакторов в широких диапазонах изменения условий их работы.

Противоречивость этих требований очевидна: без обстоятельного изучения свойств системы не всегда ясно, какие факторы наиболее существенны, а какими можно пренебречь. При упрощении модели можно не учесть важные элементы изучения явления и этим сделать модель непригодной для расчета реального аппарата, и в то же время полная модель может быть столь сложной в математическом отношении, что достаточно точный расчет на ее основе также станет невозможным. Следовательно, разработка математической модели реактора всегда связана с поиском компромисса между указанными требованиями.

Облегчить эту сложную задачу помогают некоторые общие принципы, в частности использование системного подхода к химическим реакторам и химическим процессам. Химический реактор рассматривают как сложную систему, т. е. множество элементов, находящихся в определенных отношениях друг с другом и образующих целостность, единство. В рамках системного подхода удобно использовать иерархический принцип. Его суть состоит в том, что сложная система рассматривается как совокупность подсистем, связанных между собой. Подсистемы, находящиеся на более высокой ступени иерархии, выполняют все функции подсистемы, принадлежащей более низкой ступени иерархии.

Реактор и реакционный узел, будучи сложными объектами, имеют многоступенчатую структуру, и их математические модели строятся последовательно на основе предварительного построения моделей их составных частей и введения соотношений, связывающих переход с одного уровня на другой. Исследование сложного процесса по частям дает возможность переходить к модели более высокого уровня, включая в нее как составную часть узкую модель более низкого уровня. Первоначально проведенный анализ моделей более низкого уровня существенно упрощает анализ процесса в целом, и в то же время в рамках ие-

рархического подхода легче учесть взаимосвязь между различными уровнями системы.

Конечно, разбиение на иерархические уровни может быть многовариантным. Рассмотрим один из возможных вариантов иерархической структуры химического процесса, протекающего в реакторе (в порядке возрастания ступеней иерархии).

В качестве нижнего уровня иерархии чаще всего рассматривают *молекулярный уровень* – межмолекулярное взаимодействие на расстояниях, примерно равных размерам молекул, определяемое закономерностями химической кинетики, стехиометрическими соотношениями, устанавливающими количественную взаимосвязь между расходом различных реагентов и образованием продуктов реакции, а также законы химического равновесия.

Следующим является *уровень малого объема* – некоторый элемент реакционного объема макроскопического размера, например сфера или цилиндр с поперечным сечением в несколько квадратных миллиметров или сантиметров. Таким элементом может быть одно зерно катализатора, пузырек газа, поднимающийся в барботажном слое, один элемент насадки в насадочной колонне и т. д. Закономерности предыдущего уровня должны быть теперь дополнены закономерностями тепло- и массопереноса.

Уровень рабочей зоны аппарата – статистическая совокупность изученных на предыдущем уровне элементов малого объема, например слой катализатора, насадочный слой, барботажный слой и т. д. На этом уровне необходимо учитывать эффекты, связанные с характером движения потока. В ряде случаев (например, при рассмотрении гомогенных реакций) на этот уровень можно перейти с первого, минуя уровень малого объема.

Уровень аппарата – конфигурация, взаимная связь и взаимное расположение рабочих зон аппарата, например, несколько слоев катализатора, разделенных теплообменниками, в многослойном каталитическом реакторе или несколько барботажных тарелок в колонном аппарате для проведения газожидкостных реакций.

Использование иерархического подхода существенно упрощает задачи анализа и синтеза математических моделей химических реакторов.

§ 4.2. Структура математической модели химического реактора

Математические модели высоких уровней иерархии включают в себя, как правило, несколько уравнений, как конечных, не содержа-

щих операторов дифференцирования, так и дифференциальных, обыкновенных и в частных производных. Поэтому в общем случае математическая модель реактора – это достаточно сложная система уравнений, и количественные расчеты на основании этой модели целесообразно проводить, используя электронные вычислительные машины. Правильно разработанная модель химического реактора или химико-технологического процесса позволяет разработать и систему управления реактором или процессом в целом с использованием ЭВМ.

В то же время при описании химического процесса на нижних уровнях иерархической структуры часто возможно применение сравнительно простых математических методов. При этом достаточно отчетливо может просматриваться физическая сущность изучаемых явлений.

Протекающий в реакторе химический процесс представляет собой единство химической реакции и процессов переноса (тепло-, массопереноса и переноса импульса). Уравнения, входящие в математическую модель, должны учесть все эти явления. Однако, если для описания каждого из них использовать свои уравнения, математическая модель получится многомерной, что даже на низких уровнях иерархии затруднит нахождение решений такой системы уравнений, т. е. по сути дела осложнит технологический расчет реактора.

Поэтому при разработке математической модели стоит задача понизить размерность модели – по возможности объединить сущность отдельных элементов химического процесса в одном–двух уравнениях. Для уверенности в правильности выбора уравнений целесообразно в качестве исходных посылок использовать какие-либо фундаментальные законы, например законы сохранения. Поэтому правильно было бы составлять математическую модель химического процесса и химического реактора, отталкиваясь от законов сохранения массы и энергии.

Математическим выражением законов сохранения являются балансовые уравнения, прежде всего уравнения материального и энергетического балансов. В уравнении материального баланса можно учесть все изменения, которые происходят с веществом во времени и пространстве в результате химической реакции и диффузионных явлений (массопереноса) или при движении элементов потока в реакторе (при переносе импульса). Аналогично уравнение энергетического (теплового) баланса может учесть все энергетические изменения в реакторе, имеющие место как в ходе химической реакции, так и в результате процессов переноса.

Таким образом, сочетание только лишь двух уравнений – материального и теплового балансов может обеспечить получение достаточно полной математической модели химического процесса.

Так как химический процесс в реакторе протекает во времени и в пространстве, то для составления балансовых уравнений нужно предварительно выбрать некоторый элементарный объем ΔV и элементарный промежуток времени Δt .

Будем считать, что элементарным является такой объем, выделенный внутри реактора, в пределах которого можно пренебречь неравномерностью распределения концентраций и температуры. Элементарный объем неподвижен относительно аппарата и не передвигается вместе с реакционным потоком. В общем случае элементарный объем ΔV бесконечно мал во всех измерениях, но в некоторых частных случаях (например, для аппарата идеального смешения) его можно считать равным всему объему реактора.

Элементарным промежутком времени Δt является такой, в течение которого можно пренебречь изменениями концентрации и температуры внутри элементарного объема ΔV . Элементарный промежуток времени бесконечно мал для нестационарных режимов работы реактора и может быть выбран любым для стационарных режимов, например равным 1 ч или 1 мин.

Рассмотрим общую структуру балансовых уравнений.

Уравнения материального баланса (одно или несколько) составляют по тому или иному компоненту – участнику реакции (реагенту или продукту), отражая в уравнении все изменения, происходящие с этим компонентом. Если реакция сложная, математическое описание, как правило, включает в себя несколько уравнений материального баланса по нескольким веществам, каждое из которых участвует, по меньшей мере, в одной из простых реакций, составляющих сложную.

Уравнение материального баланса по веществу J учитывает все виды поступления, и расходования этого компонента в пределах элементарного объема ΔV течение промежутка времени Δt :

$$n_{J, \text{вх}} - n_{J, \text{вых}} - n_{J, \text{хр}} = n_{J, \text{нак}},$$

где $n_{J, \text{вх}}$ – количество вещества J , внесенное в элементарный объем ΔV за время Δt с потоком участников реакции; $n_{J, \text{вых}}$ – количество вещества J , вынесенное из объема ΔV за время Δt с потоком участников реакции; $n_{J, \text{хр}}$ – количество вещества J , израсходованное на химическую реакцию (или образовавшееся в результате ее протекания) в объеме ΔV за время Δt ; $n_{J, \text{нак}}$ – накопление вещества J в объеме ΔV за время Δt (изменение количества вещества J , одновременно содержащегося в объеме ΔV).

Аналогично составляют и уравнение теплового баланса. Для элементарного промежутка времени Δt рассматривают все тепловые потоки, которые входят, выходят или образуются внутри элементарного

объема ΔV . Их алгебраическая сумма равна накоплению (изменению количества) теплоты в объеме ΔV за промежуток времени Δt :

$$Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}} \pm Q_{\text{хр}} \pm Q_{\text{то}} = Q_{\text{нак}},$$

где $Q_{\text{вх}}$ – теплосодержание веществ, входящих в объем ΔV за время Δt ; $Q_{\text{вых}}$ – теплосодержание веществ, выходящих из объема ΔV за время Δt ; $Q_{\text{хр}}$ – теплота, выделившаяся или поглотившаяся в результате протекания химической реакции в объеме ΔV за время Δt ; $Q_{\text{то}}$ – теплота, израсходованная на теплообмен объема ΔV с окружающей средой за время Δt ; $Q_{\text{нак}}$ – накопление теплоты за время Δt в объеме ΔV .

При моделировании химических реакторов с использованием системного (иерархического) подхода можно идти двумя путями. Первый путь – от простого к сложному. Сначала целесообразно рассмотреть заведомо более простые (идеализированные) случаи протекания химических процессов в химических реакторах, а затем постепенно, снимая упрощающие ограничения, перейти к более общей модели.

Второй путь – обратный, от сложного – к более простому. Сначала, не вводя никаких упрощающих допущений, разработать математическую модель, пусть даже и сложную с точки зрения ее решения. Затем для определенных групп химических реакторов и режимов их работы ввести упрощающие допущения, справедливые только для этой группы реакторов, и получить более простые уравнения или системы уравнений, которые могут быть использованы в пределах действия принятых допущений.

Второй путь, по всей видимости, является, более общим. Используя его, выведем уравнение материального баланса, пригодное для описания любого реактора и любого режима его работы.

§ 4.3. Уравнение материального баланса для элементарного объема проточного химического реактора

Прежде чем рассмотреть отдельные типы химических реакторов в соответствии с приведенной классификацией, составим уравнение материального баланса по произвольному участнику реакции – веществу J – для элементарного объема произвольного проточного химического реактора и элементарного промежутка времени.

Рассмотрим поток жидкости, протекающей через реактор. О ходе химического процесса в реакторе будем судить по изменению молярной концентрации вещества J в жидкости c_J . Так как, в общем случае, в реакторе имеет место то, или иное распределение концентрации c_J по объ-

ему, а в каждой произвольно выбранной точке еще и распределение концентрации во времени, то считается, что c_J является функцией четырех переменных: трех пространственных координат x, y, z и времени τ : $c_J = c_J(x, y, z, \tau)$.

В соответствии с рассмотренными в § 4.2 требованиями к размеру элементарного объема и значению элементарного промежутка времени выберем в качестве элементарного промежутка времени бесконечно малый интервал $d\tau$ ($d\tau \rightarrow 0$), а в качестве элементарного промежутка пространства – параллелепипед с бесконечно малыми сторонами dx, dy и dz и объемом $dV = dx dy dz$ (рис. 4.1).

В уравнении материального баланса по веществу J должны быть отражены, как указано выше, все изменения, которые произойдут за время $d\tau$ с веществом J при прохождении потоком элементарного объема. Эти изменения могут быть связаны с тремя причинами: конвективным переносом, диффузионным переносом и химической реакцией.

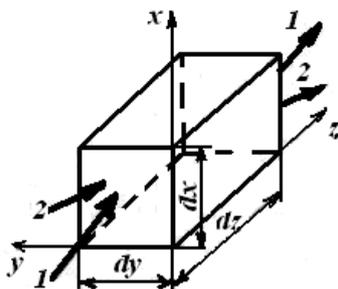


Рис. 4.1. Элементарный объем химического реактора:
1, 1' – конвективный и 2, 2' – диффузионный потоки соответственно
на входе в элементарный объем и на выходе из него

Конвективный перенос, или перенос импульса, вызван движением потока со скоростью u в результате какого-либо внешнего воздействия (например, из-за перепада давления, созданного насосом или компрессором). При макроскопическом движении жидкости каждый данный ее участок передвигается как целое с неизменным составом, и в результате происходит чисто механическое перемешивание: хотя состав каждого передвигающегося участка жидкости может оставаться неизменным (если нет химической реакции) в каждой неподвижной точке пространства (неподвижном элементарном объеме), концентрация жидкости будет со временем меняться. Охарактеризовать конвективный перенос можно изменением импульса единицы объема жидкости s, u .

Диффузионный перенос вызван наличием неравномерного распределения вещества J в пространстве. Вследствие выравнивания концентрации молекулярным переносом веществ реакционной смеси из одного участка жидкости в другой также происходит изменение состава внутри

элементарного объема. Охарактеризовать диффузионный перенос можно в соответствии с законами Фика изменением диффузионного потока вещества J , равного $D \text{ grad } c_J$ (D – коэффициент диффузии).

Протекание химической реакции в элементарном объеме – неотъемлемая часть любого химического процесса. Расход или образование вещества J в ходе химической реакции пропорционален скорости реакции w_{rJ} .

Алгебраическая сумма всех этих трех изменений должна быть равна накоплению (положительному или отрицательному) вещества J в элементарном объеме, т. е. изменению количества вещества J , находящегося внутри элементарного объема, за тот промежуток времени, для которого составляется материальный баланс.

Запишем теперь отдельные составляющие уравнения материального баланса.

Количество вещества, попадающее за время dt в элементарный объем с конвективным потоком, можно рассматривать как сумму составляющих потока, которые войдут через отдельные грани параллелепипеда. В направлении оси z через грань $dx dy$ за время dt войдет $c_J u_z dx dy dt$ моль вещества J .

Аналогично через грань $dy dz$ войдет $c_J u_x dy dz dt$ моль вещества J , а через грань $dx dz$ $c_J u_y dx dz dt$ моль J .

Суммарно с конвективным потоком в элементарный объем будет внесено

$$c_J(u_z dx dy + u_x dy dz + u_y dx dz) dt. \quad (4.1)$$

При прохождении элементарного объема произойдет изменение импульса единицы объема (так как в общем случае и c_J и скорость u имеют неравномерное распределение в пространстве). В результате количество вещества J , которое будет вынесено за тот же промежуток времени dt через противоположные грани параллелепипеда, составит:

- в направлении оси z

$$\left(u_z c_J + \frac{\partial(u_z c_J)}{\partial z} dz \right) dx dy dt = \left(u_z c_J + u_z \frac{\partial c_J}{\partial z} dz + c_J \frac{\partial u_z}{\partial z} dz \right) dx dy dt;$$

- в направлении оси y

$$\left(u_y c_J + u_y \frac{\partial c_J}{\partial y} dy + c_J \frac{\partial u_y}{\partial y} dy \right) dx dz dt;$$

- в направлении оси x

$$\left(u_x c_J + u_x \frac{\partial c_J}{\partial x} dx + c_J \frac{\partial u_x}{\partial x} dx \right) dy dz dt.$$

Суммарно по всем осям:

$$c_s(u_z dx dy + u_x dy dz + u_y dx dz) d\tau + [u \operatorname{grad} c_j + c_j \operatorname{div} u] dx dy dz d\tau, \quad (4.2)$$

где $u_z \frac{\partial c_J}{\partial z} + u_x \frac{\partial c_J}{\partial x} + u_y \frac{\partial c_J}{\partial y} = u \operatorname{grad} c_J, a \frac{\partial u_z}{\partial z} + \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} = \operatorname{div} u.$

После вычитания выражения (4.2) из (4.1) получим (с учетом того, что для несжимаемой жидкости $\operatorname{div} u = 0$) изменение количества вещества в элементарном объеме в результате конвективного переноса за время $d\tau$:

$$\Delta n_{J, \text{конв}} = -u \operatorname{grad} c_J dV d\tau. \quad (4.3)$$

Аналогично получим член уравнения материального баланса, описывающий изменение количества вещества J в результате диффузионного переноса. Диффузионный поток на входе в параллелепипед через грань $dx dy$ (в направлении оси z) в соответствии с первым законом Фика равен

$$-D \frac{\partial c_J}{\partial z} dx dy.$$

При прохождении потока через элементарный объем произойдет изменение градиента концентрации dc_J/dz на величину $(d^2 c_J / dz^2) dz$, следовательно, диффузионный поток на выходе из параллелепипеда через противоположную грань составит

$$-D \left(\frac{\partial c_J}{\partial z} + \frac{d^2 c_J}{dz^2} dz \right) dx dy.$$

Изменение количества вещества J в результате диффузионного переноса через все грани параллелепипеда за время $d\tau$

$$\Delta n_{J, \text{диф}} = D \left(\frac{\partial^2 c_J}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 c_J}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_J}{\partial y^2} \right) dx dy dz d\tau = D \nabla^2 c_J dV d\tau. \quad (4.4)$$

Расход вещества на химическую реакцию (или его образование в ходе химической реакции) внутри элементарного объема dV за элементарный промежуток времени $d\tau$ пропорционален скорости реакции w_{rJ} (она определяется концентрацией вещества J , установившейся внутри элементарного объема), объему dV и времени $d\tau$:

$$\Delta n_{J, \text{xp}} = w_{rJ} dV d\tau. \quad (4.5)$$

Следует отметить, что в соответствии с формальным правилом о знаках при составлении кинетических уравнений (см. §3.2) $\Delta n_{J, \text{xp}}$ положительно, если вещество J – реагент, и отрицательно, если J – продукт.

Поэтому для сохранения физического смысла в уравнение материального баланса член $\Delta n_{J, \text{хр}}$ должен всегда входить со знаком «минус».

Накопление вещества J за время $d\tau$ внутри элементарного объема может произойти в результате приращения концентрации c_J при изменении времени на величину $d\tau$. Это изменение концентрации равно $(\partial c_J / \partial \tau) d\tau$. Соответственно накопление вещества в элементарном объеме dV

$$\Delta n_{J, \text{нак}} = \frac{\partial c_J}{\partial \tau} d\tau dV. \quad (4.6)$$

Таким образом, уравнение материального баланса по веществу J в соответствии с выражениями (4.3)–(4.6) можно записать как:

$$-u \operatorname{grad} c_J dV d\tau + D \nabla^2 c_J dV d\tau - w_{rJ} dV d\tau = \frac{\partial c_J}{\partial \tau} d\tau dV$$

или, сократив все его члены на $dV d\tau$,

$$-u \operatorname{grad} c_J + D \nabla^2 c_J - w_{rJ} = \frac{\partial c_J}{\partial \tau}. \quad (4.7)$$

Уравнение (4.7) достаточно полно описывает химический процесс, протекающий в любом химическом реакторе (при его выводе не было принято никаких допущений об его применимости только к какому-то одному определенному типу химических реакторов). В нем отражен перенос импульса (первый член уравнения), диффузионный перенос (второй член) и протекание химической реакции (третий член).

Уравнение (4.7) вместе с уравнением теплового баланса, учитывающим явления теплопереноса в элементарном объеме реактора, составят полную математическую модель реактора. Таким образом, будет решен вопрос и о небольшом числе уравнений, составляющих математическую модель, и об ее полноте.

Однако уравнение (4.7) слишком сложно для решения (дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных). Следовательно, реальный путь создания математических моделей, пригодных для решения практических инженерных задач по расчету и проектированию химических реакторов, заключается в упрощении математической модели, которое можно провести для различных частных случаев.

В соответствии с такой концепцией рассмотрим математические модели различных типов реакторов:

- реакторов для гомогенных процессов, работающих в изотермическом режиме;
- в неизотермическом режиме;
- реакторы для гетерогенных процессов.

§ 4.4. Классификация химических реакторов и режимов их работы

Химические реакторы для проведения различных процессов отличаются друг от друга по конструктивным особенностям, размеру, внешнему виду. Однако, несмотря на существующие различия, можно выделить общие признаки классификации реакторов, облегчающие систематизацию сведений о них, составление математического описания и выбор метода расчета.

Наиболее употребимы следующие признаки классификации химических реакторов и режимов их работы:

- 1) режим движения реакционной среды (гидродинамическая обстановка в реакторе);
- 2) условия теплообмена в реакторе;
- 3) способ организации теплообмена;
- 4) фазовый состав реакционной смеси;
- 5) способ организации процесса;
- 6) характер изменения параметров процесса во времени;
- 7) конструктивные характеристики.

Классификация реакторов по гидродинамической обстановке.

В зависимости от гидродинамической обстановки можно разделить все реакторы на реакторы смешения и вытеснения.

Реакторы смешения – это емкостные аппараты с перемешиванием механической мешалкой или циркуляционным насосом. *Реакторы вытеснения* – трубчатые аппараты, имеющие вид удлиненного канала. В трубчатых реакторах перемешивание имеет локальный характер и вызывается неравномерностью распределения скорости потока и ее флуктуациями, а также завихрениями.

В теории химических реакторов обычно сначала рассматривают два идеальных аппарата: реактор идеального, или полного, смешения и реактор идеального, или полного, вытеснения.

Для идеального смешения характерно абсолютно полное выравнивание всех характеризующих реакцию параметров по объему реактора.

Идеальное вытеснение предполагает, что любое количество реагентов и продуктов через реактор перемещается по длине реактора (в пространстве); в соответствии с особенностями реакции и сопровождающих ее физических явлений устанавливается определенное распределение концентраций участников реакции, температуры и других параметров.

Реальные реакторы в большей или меньшей степени приближаются к модели идеального вытеснения или идеального смешения. Внесение определенных поправок на неидеальность позволяет использовать мо-

дели идеальных аппаратов в качестве исходных для описания реальных реакторов.

Классификация по условиям теплообмена. Протекающие в реакторах химические реакции сопровождаются тепловыми эффектами (это тепловые эффекты химических реакций и сопровождающих их физических явлений, таких, например, как процессы растворения, кристаллизации, испарения и т. п.). Вследствие выделения или поглощения теплоты изменяется температура и возникает разность температур между реактором и окружающей средой, а в определенных случаях температурный градиент внутри реактора. Разность температур ΔT является движущей силой теплообмена.

При отсутствии теплообмена с окружающей средой химический реактор является *адиабатическим*. В нем вся теплота, выделяющаяся или поглощающаяся в результате химических процессов, расходуется на «внутренний» теплообмен – на нагрев или охлаждение реакционной смеси.

Реактор называется *изотермическим*, если вследствие теплообмена с окружающей средой в нем обеспечивается постоянство температуры. В этом случае в любой точке реактора в результате теплообмена полностью компенсируется выделение или поглощение теплоты.

В реакторах с *промежуточным тепловым режимом* тепловой эффект химической реакции частично компенсируется теплообменом с окружающей средой, а частично вызывает изменение температуры реакционной смеси.

Классификация по способу организации теплообмена. В зависимости от способа организации теплообмена реакторы подразделяют на реакторы с внешним, внутренним и комбинированным теплообменом.

Особо следует выделить *автотермические* реакторы, в которых необходимая температура процесса поддерживается без использования внешних источников энергии. Обычно стремятся к тому, чтобы химические реакторы, особенно применяемые в крупнотоннажных производствах, были автотермическими.

Классификация по фазовому составу реакционной смеси. Реакторы для проведения гомогенных процессов подразделяют на аппараты для газофазных и жидкофазных реакций. Аппараты для проведения гетерогенных процессов, в свою очередь, подразделяют на газожидкостные реакторы, реакторы для процессов в системах газ – твердое вещество, жидкость – твердое вещество и др. Особо следует выделить реакторы для проведения гетерогенно-каталитических процессов.

Классификация по способу организации процесса. По способу организации процесса (способу подвода реагентов и отвода продуктов)

реакторы подразделяют на: периодические, непрерывно действующие и полунепрерывные (полупериодические).

В реакторе *периодического действия* все отдельные стадии протекают последовательно, в разное время. Все реагенты вводят в аппарат до начала реакции, а смесь продуктов отводят по окончании процесса. Продолжительность реакции можно измерить непосредственно, так как время реакции и время пребывания реагентов в реакционном объеме одинаковы. Параметры технологического процесса в периодически действующем реакторе изменяются во времени.

Между отдельными реакционными циклами в периодическом реакторе необходимо выполнить вспомогательные операции – загрузку реагентов и выгрузку продуктов. Поскольку во время этих вспомогательных операций не может быть получено дополнительное количество продукта, их наличие обуславливает снижение производительности периодического реактора.

В реакторе *непрерывного действия* (проточном) все отдельные стадии процесса химического превращения вещества (подача реагирующих веществ, химическая реакция, вывод готового продукта) осуществляются параллельно, одновременно и, следовательно, непроизводительные затраты времени на операции загрузки и выгрузки отсутствуют. Поэтому на современных крупнотоннажных химических предприятиях, где требуется высокая производительность реакционного оборудования, большинство химических реакций осуществляют в непрерывно действующих реакторах.

Время пребывания отдельных частиц потока в непрерывно действующем реакторе, в общем случае, – случайная величина. Так как от времени, в течение которого происходит реакция, зависит глубина химического превращения, то она будет разной для частиц с различным временем пребывания в реакторе. Средняя глубина превращения определяется видом функции распределения времени пребывания отдельных частиц, зависящим, в свою очередь, от характера перемешивания, структуры потоков в аппарате.

В реакторе *полунепрерывного (полупериодического) действия* один из реагентов поступает в него непрерывно, а другой – периодически. Возможны варианты, когда реагенты поступают в реактор периодически, а продукты реакции выводятся непрерывно или наоборот.

Классификация по характеру изменения параметров процесса во времени. В зависимости от характера изменения параметров процесса во времени одни и те же реакторы могут работать в стационарном и нестационарном режимах.

Рассмотрим некоторую произвольную точку, находящуюся внутри химического реактора. Режим работы реактора называют *стационарным*, если протекание химической реакции в произвольно выбранной точке характеризуется одинаковыми значениями концентраций реагентов или продуктов, температуры, скорости и других параметров процесса в любой момент времени. В стационарном режиме параметры потока на выходе из реактора не зависят от времени. Обычно это постоянство выходных параметров обеспечивается постоянством во времени параметров на входе в реактор.

Если в произвольно выбранной точке происходят изменения параметров химического процесса во времени по тому или иному закону, режим работы реактора называют *нестационарным*. Нестационарный режим является наиболее общим. Стационарный режим возможен для непрерывно действующих проточных реакторов. Но даже эти реакторы работают в нестационарном режиме в моменты их пуска и остановки. Нестационарными являются все периодические процессы.

Нестационарные реакторы характеризуются положительным или отрицательным накоплением вещества или энергии в реакторе. Например, для периодического реактора характерно положительное накопление продуктов реакции и отрицательное накопление (убыль) исходных реагентов. При протекании в таком реакторе экзотермической реакции в отсутствие теплообмена с окружающей средой будет иметь место накопление теплоты, которое приведет к росту температуры.

Стационарные проточные реакторы проще для моделирования (описываются более простыми уравнениями); протекающие в них процессы легче автоматизировать.

Нестационарность процесса в реакторе, естественно, вносит определенные осложнения и в описание реактора, и в управление его работой, однако во многих случаях нестационарные режимы технологических процессов, протекающих в химических реакторах, легче приблизить к оптимальным режимам.

Классификация по конструктивным характеристикам. Химические реакторы отличаются друг от друга и по ряду конструктивных характеристик, оказывающих влияние на расчет и изготовление аппаратов. По этому принципу классификации можно выделить такие типы реакторов:

- емкостные реакторы (автоклавы; реакторы-камеры; вертикальные и горизонтальные цилиндрические конверторы и т. п.);
- колонные реакторы (реакторы-колонны насадочного и тарельчатого типа);

- каталитические реакторы с неподвижным, движущимся и псевдоожигенным слоем катализатора; полочные реакторы);
- реакторы-теплообменники;
- реакторы типа реакционной печи (шахтные, полочные, камерные, вращающиеся печи) и т. д.

Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной работы

1. В чем заключается метод моделирования?
2. Сформулируйте основные требования, предъявляемые к математической модели химического реактора.
3. В чем заключается иерархический принцип моделирования химических процессов и реакторов?
4. Какие признаки могут быть положены в основу классификации химических реакторов?
5. Каковы различия в условиях перемешивания в проточных реакторах смешения и вытеснения?
6. Какой режим работы химического реактора называется стационарным? Возможен ли стационарный режим в периодическом реакторе? В полунепрерывном реакторе?
7. Каким условиям должен удовлетворять элементарный объем, для которого составляются балансовые уравнения?
8. Каким должен быть элементарный промежуток времени при составлении балансовых уравнений для реакторов, работающих в стационарном режиме? В нестационарном режиме?
9. Почему именно балансовые уравнения (уравнения материального и энергетического балансов) составляют основу математической модели химического реактора?
10. Какими математическими операторами описывается перенос импульса и массоперенос?
11. Почему при стационарном режиме работы химического реактора в нем не происходит накопления вещества и теплоты?

Глава 5

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ С ИДЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ ПОТОКА В ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Рассмотрение химических реакторов как сложных объектов в рамках иерархического подхода целесообразно провести на основе предварительного построения моделей частных подсистем, находящихся на нижних уровнях иерархии, и постепенного перехода к более высоким уровням.

Рассмотрим сначала химические реакторы, работающие в изотермическом режиме. Так как в таких реакторах внутри их объема отсутствует движущая сила теплообмена ($\Delta T = 0$), то из математической модели реактора первоначально можно исключить уравнение теплового баланса. В таком случае математическая модель сводится к уравнению материального баланса, учитывающему химическую реакцию, массообмен и перенос импульса.

Для дальнейшего упрощения математической модели можно выделить в самостоятельную группу реакторы с идеальной структурой потока – идеального смешения и идеального вытеснения. Допущения об идеальной структуре потока позволяют исключить ряд операторов из общего уравнения материального баланса (4.7) и тем самым существенно упростить расчеты на основе этого уравнения.

§ 5.1. Реактор идеального смешения

Для модели идеального смешения принимается ряд допущений. Допускается, что в результате интенсивного перемешивания устанавливаются абсолютно одинаковые условия в любой точке реактора: концентрации реагентов и продуктов, степени превращения реагентов, температура, скорость химической реакции и т. д. Например, в некоторый момент времени τ_j во всех точках ректора (рис. 5.1) выполняются следующие условия:

$$c_J(x_1 y_1 z_1 \tau_i) = c_J(x_2 y_2 z_2 \tau_i) = \dots = c_J(x_N y_N z_N \tau_i);$$
$$\left(\frac{\partial c_J}{\partial x}\right)_{x_j y_j z_j \tau_i} = 0; \quad \left(\frac{\partial c_J}{\partial y}\right)_{x_j y_j z_j \tau_i} = 0; \quad \left(\frac{\partial c_J}{\partial z}\right)_{x_j y_j z_j \tau_i} = 0,$$

где x, y, z – пространственные координаты.

В проточном реакторе идеального смешения концентрации элементов реакции в выходном потоке в рассматриваемый момент времени τ_i строго равны концентрациям тех же веществ в реакторе.

Чтобы перечисленные допущения могли быть выполнены, необходимо принять еще одно допущение: переход от одной концентрации к другой в реакторе идеального смешения не должен иметь протяженности во времени. Изменение концентрации исходного реагента от начальной $c_{J,0}$ во входном потоке в данный момент времени τ_i до концентрации в реакторе c_J в этот же момент времени должно происходить мгновенно (скачкообразно).

Приблизиться к режиму идеального смешения можно, обеспечив интенсивное перемешивание реакционной смеси механическими мешалками разного типа или циркуляционными насосами, создающими высокую кратность циркуляции. Смешение, близкое к идеальному смешению, легче выполнить в емкостных аппаратах с приблизительно равным диаметром и высотой.

Так как в реакторе идеального смешения концентрации элементов реакции равномерно распределены по объему, то уравнение материального баланса (4.7), выведенное для элементарного объема, можно распространить на полный объем реактора.

Рассмотрим два частных случая: периодический реактор идеального смешения и проточный реактор идеального смешения, работающий в стационарном режиме.

Периодический реактор идеального смешения. В периодический реактор все реагенты вводят до начала реакции, а все продукты выводят из него только по окончании процесса. В ходе реакционного цикла никаких веществ в реактор не вводят и из него не выводят, так что общая масса реакционной смеси в реакторе остается постоянной, изменяется лишь ее состав. При составлении математического описания принимают, что реакционная смесь однородна по объему аппарата и ее состав зависит только от времени пребывания в периодическом реакторе.

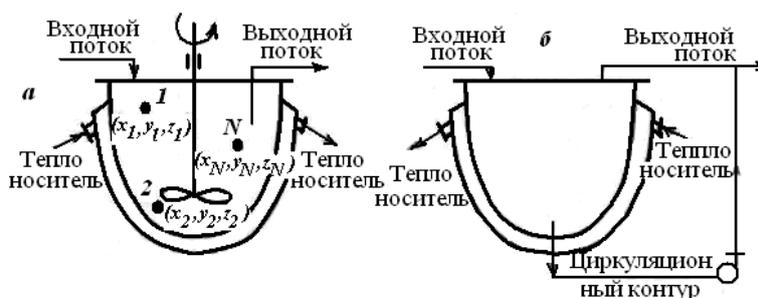


Рис. 5.1. Схемы реакторов идеального смешения с механическим перемешивающим устройством (а) и циркуляционным контуром (б)

Из общего уравнения материального баланса (4.7) в случае периодического реактора идеального смешения можно исключить два первых оператора, описывающих явления конвективного и диффузионного переноса вещества в аппарате. При отсутствии перемещения потока через реактор в произвольный момент времени между началом и окончанием процесса средняя линейная скорость элемента потока равна нулю, следовательно, и конвективный перенос в непроточном реакторе отсутствует. Заключение об отсутствии диффузионного переноса вытекает из допущений модели идеального смешения, так как диффузия возможна лишь при наличии градиента концентраций, а при равномерном распределении концентраций по объему он равен нулю. (Этот вывод справедлив не только для периодического, но и для проточного реактора идеального смешения.)

Следовательно, уравнение материального баланса для периодического реактора идеального смешения примет вид

$$-w_{rJ} = \frac{dc_J}{d\tau}. \quad (5.1)$$

В уравнении (5.1) частная производная заменена на полную, так как в соответствии с допущениями идеального смешения концентрация c внутри реактора является функцией только одной переменной – времени.

Уравнение материального баланса периодического реактора идеального смешения (5.1) совпадает с уравнением (3.2), дающим определение скорости химического превращения. Из одинакового вида уравнений косвенно можно сделать вывод, что гидродинамическая обстановка в периодическом реакторе идеального смешения не накладывает ограничений на химическую кинетику.

Для проведения расчетов по уравнению (5.1) в его левую часть вместо $w_{rJ}(c_J)$ вводят конкретное кинетическое уравнение. Тогда можно рассчитать, например, время реакционного цикла, необходимое для достижения заданной глубины превращения (заданной конечной концентрации $c_{J,f}$):

$$\tau = - \int_{c_{J,0}}^{c_{J,f}} \frac{dc_J}{w_{rJ}(c_J)}. \quad (5.2)$$

Если вещество J – исходный реагент, то концентрацию c_s можно выразить через его степень превращения:

$$c_J = c_{J,0}(1 - x_J).$$

Тогда

$$dc_J = -c_{J,0}dx_J$$

и уравнение (5.2) примет вид

$$\tau = c_{J,0} \int_0^{x_{J,f}} \frac{dx_J}{w_{rJ}(x_J)}. \quad (5.3)$$

Уравнения (5.2) и (5.3) позволяют также рассчитать зависимость концентрации реагента c_J или его степени превращения x_J от времени пребывания в реакторе (продолжительности реакционного цикла). В разные моменты времени условия в периодическом реакторе различные (концентрация реагентов, продуктов, скорость реакции и т. д.), однако в каждый данный момент времени из-за допущения об идеальности эти параметры строго одинаковы в объеме реактора (рис. 5.2).

Время, рассчитанное по уравнению (5.2) или (5.3), является «чистым» временем, необходимым для проведения химического превращения. Однако для осуществления процесса в периодическом реакторе кроме этого «реакционного» времени нужно затратить вспомогательное время на загрузку реагентов, выведение реактора на нужный технологический режим, разгрузку и очистку. Полное время одного цикла работы периодического реактора суммируется из основного $\tau_{\text{хр}}$ и вспомогательного $\tau_{\text{всп}}$.

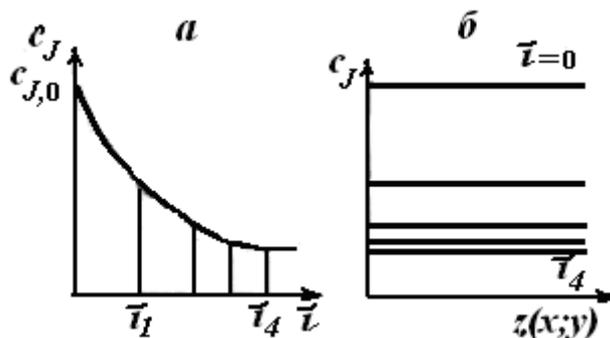


Рис. 5.2. Изменение концентрации исходного реагента в периодическом реакторе идеального смешения во времени (а) и по объему аппарата (б)

Наличие $\tau_{\text{всп}}$ как составной части времени цикла приводит к снижению производительности химического реактора (количество продукта, получаемого в единицу времени) и является одним из существенных недостатков периодических процессов вообще. Другие их недостатки – большие затраты ручного труда, сложность решения задач автоматизации (так как условия в реакторе во времени постоянно меняются).

Однако периодические реакторы обычно можно приспособить к широкому диапазону условий реакций, что удобно при необходимости

производить на одной установке различные химические продукты, например, в промышленности химических реактивов.

Периодические реакторы с интенсивным перемешиванием, приближающимся к идеальному смешению, применяют в производствах реактивов, органических красителей, лекарственных препаратов – там, где для достижения достаточной глубины превращения требуется сравнительно длительное время, а объемы производства невелики.

Периодические реакторы смешения часто применяют в микробиологической промышленности для культивирования аэробных микроорганизмов. Процесс культивирования для большинства микроорганизмов длится 48–72 ч, т. е. достаточно длителен. Интенсивное перемешивание в ферментаторе позволяет обеспечить равномерное распределение температуры, что особенно важно в таких процессах, так как даже небольшие локальные разогревы могут привести к гибели микроорганизмов. Изолированность реакционной системы в периодическом реакторе позволяет устранить опасность отравления микроорганизмов случайными примесями, которые могут попасть в аппарат при непрерывной подаче реагентов.

Окончательное решение о целесообразности применения периодического или непрерывного процесса можно вынести лишь на основании экономической оценки (сравнения расходов на эксплуатацию, амортизацию, электроэнергию, пар, сырье и т. д.). Как правило, при проведении такого сравнения оказывается, что периодические процессы выгодны при относительно невысокой производственной мощности в тех случаях, когда получают дорогостоящие продукты.

Проточный реактор идеального смешения в стационарном режиме. Если необходимо обеспечить получение большого количества продукта одинакового качества, химический процесс предпочитают проводить в непрерывно действующих реакторах с установившимся режимом. Распространенным видом таких проточных аппаратов являются реакторы смешения. Проточный реактор смешения может работать как в нестационарном режиме (пуск, выход на режим, остановка), так и в стационарном, установившемся режиме.

Рассмотрим уравнение материального баланса для стационарного проточного реактора идеального смешения без циркуляции. Получим его, опять упрощая общее уравнение материального баланса (4.7). Для любого реактора идеального смешения, и в частности для проточного, из уравнения можно исключить оператор, описывающий диффузионный перенос. При стационарном режиме работы реактора из уравнения исключается производная dc_j/dt , не равная нулю только при наличии накопления вещества в реакторе.

Таким образом, в уравнении остаются только два члена, описывающие конвективный перенос вещества J и расход или образование этого вещества в ходе химической реакции.

Оператор конвективного переноса (переноса импульса), записанный в уравнении (4.7) в дифференциальной форме, можно представить для проточного реактора идеального смешения в конечно-разностной форме. В соответствии с допущениями модели идеального смешения в проточном реакторе происходит дискретное конечное (а не бесконечно малое) изменение концентрации Δc_J сразу же на входе в реактор. Заменяем поэтому градиент концентрации на отношение конечного изменения концентрации Δc_J к изменению координаты Δz при прохождении реакционного потока через реактор со средней линейной скоростью \bar{u} . Среднюю линейную скорость потока можно заменить через отношение объемного расхода v через реактор к площади поперечного сечения F . Тогда, с учетом того, что произведение $F\Delta z$ равно объему реактора V , член уравнения, описывающий конвективный перенос, примет вид

$$-u \operatorname{grad} c_J \approx -\bar{u} \frac{\Delta c_J}{\Delta z} = -\frac{v}{F} \frac{\Delta c_J}{\Delta z} = -\frac{v}{V} \Delta c_J. \quad (5.4)$$

В выражении (5.4) Δc_J равно разности концентраций на выходе из реактора c_{Jf} и на входе в реактор $c_{J,0}$. Окончательно уравнение материального баланса проточного стационарного реактора идеального смешения можно представить так:

$$\frac{v}{V} (c_{J,0} - c_{J,f}) - w_{rJ} = 0$$

или

$$\frac{V}{v} = \bar{\tau} = \frac{c_{J,0} - c_{J,f}}{w_{rJ}}. \quad (5.5)$$

Это же уравнение можно получить и другим путем. Как указывалось, в качестве элементарного объема для реактора идеального смешения можно принять полный объем реактора V . При стационарном режиме работы реактора не происходит изменения постоянных по объему концентраций элементов реакции и во времени, следовательно, в качестве элементарного промежутка времени можно принять любой конечный временной интервал, например единицу времени (1 с, 1 мин или 1 ч).

Количество вещества J , которое за единицу времени войдет в реактор с конвективным потоком, будет равно $v_0 c_{J,0}$, где v_0 – объемный расход реакционного потока на входе в аппарат. За это же время выйдет из реактора с конвективным потоком количество вещества $J = v_f c_{J,f}$, а рас-

ход вещества J (или его образование) в ходе химической реакции составит $w_{rJ} V$. При этом скорость w_{rJ} определяется концентрацией $c_{J,f}$.

Стационарность процесса в проточном реакторе можно обеспечить, если объемные расходы на входе v_0 и выходе v_f равны между собой ($v_0 = v_f = v$).

Тогда

$$v(c_{J,0} - c_{J,f}) - w_{rJ}V = 0. \quad (5.6)$$

Очевидно, что уравнение (5.6) тождественно уравнению (5.5).

Величина $\bar{\tau} = V/v$ в уравнении (5.5) измеряется в единицах времени и характеризует среднее время, в течение которого обновляется содержимое проточного реактора. Эту величину называют средним временем пребывания реагентов в проточном реакторе.

Действительное время пребывания частиц в проточном реакторе смешения является случайной величиной в отличие от времени пребывания реагентов в периодическом реакторе. Пусть, например, в реактор введено N одинаковых частиц. В периодическом реакторе все они будут находиться равное время от загрузки до выгрузки. В проточном реакторе идеального смешения эти частицы мгновенно и равномерно распределяются по всему объему аппарата, и так как из аппарата непрерывно выходит поток продуктов, то в момент ввода частиц в реактор какое-то их количество может сразу же оказаться в выходном потоке. Некоторые частицы, равномерно распределяясь в новых порциях реакционной смеси, вошедшей в аппарат, могут находиться в нем бесконечно долго. Отсюда можно сделать вывод, что действительное время пребывания частиц в проточном реакторе – это случайная величина, которая может изменяться от 0 до ∞ . Непрерывную случайную величину можно задать с помощью вероятностных характеристик, в частности функций распределения случайной величины. Использование в качестве характеристики времени пребывания частиц в проточном реакторе величины $\bar{\tau}$ является удобным способом усреднения действительного времени пребывания, так как эта величина связана с конструктивными характеристиками реактора: его объемом и объемным расходом реакционной смеси.

Для решения практических задач удобно концентрацию реагента $c_{J,f}$ выразить через его степень превращения $x_{J,f}$:

$$\bar{\tau} = \frac{V}{v} = \frac{c_{J,0} x_{J,f}}{w_{rJ}}. \quad (5.7)$$

Уравнения материального баланса (5.5)–(5.7) для проточного реактора идеального смешения в стационарном режиме имеют ряд отличий от соответствующих уравнений для периодического реактора (5.2) и (5.3).

Следует отметить, что балансовые уравнения стационарного реактора идеального смешения записываются сразу в виде конечного алгебраического уравнения в отличие от дифференциальной формы исходных уравнений для периодического реактора.

В уравнение для периодического реактора скорость $w_{r,j}$ следует подставлять в виде функциональной зависимости от концентрации $w_{r,j}(c_j)$ или степени превращения $w_{r,j}(x_j)$ и лишь после интегрирования уравнения возможна подстановка числовых значений. Этот факт, как и дифференциальная форма уравнений материального баланса, отражает зависимость параметров процесса в периодическом реакторе от времени. В стационарном режиме в любой точке реактора идеального смешения в любой момент времени концентрация постоянна. Следовательно, скорость реакции характеризуется каким-то одним конкретным числовым значением, определяемым этой концентрацией. Это число может быть сразу поставлено в уравнение материального баланса.

Пример 5.1. Рассчитать среднее время пребывания реагентов в проточном реакторе идеального смешения, необходимое для достижения степени превращения исходного реагента $x_{A,f} = 0,8$.

В реакторе протекает реакция второго порядка $2A \rightarrow R + S$, скорость которой описывается при постоянной температуре кинетическим уравнением $w_{rA} = 2,5_A^2$. Начальная концентрация реагента A на входе в реактор $c_{A,0} = 4$ кмоль/м³.

Решение. Для определения $\bar{\tau}$ можно использовать уравнение (5.7); концентрацию реагента в реакторе, необходимую для расчета скорости протекающей в нем реакции, выразим через степень превращения

$$\bar{\tau} = \frac{c_{A,0}x_{A,f}}{w_{rA}} = \frac{c_{A,0}x_{A,f}}{kc_{A,f}^2} = \frac{c_{A,0}x_{A,f}}{kc_{A,0}^2(1-x_{A,f})^2} = \frac{0,8}{2,5 \cdot 4(1-0,8)^2} = 2 \text{ ч.}$$

Таким образом, для достижения степени превращения $x_A = 0,8$ необходимо, чтобы соотношение между объемом реактора и объемным расходом через него $\bar{\tau} = V/v = 2$ ч.

Уравнения материального баланса для проточного реактора могут быть использованы не только для определения среднего времени пребывания $\bar{\tau}$ и затем размеров реакционного пространства ($V = v\bar{\tau}$) при заданной глубине химического превращения, но и для решения обратной задачи: при заданных объеме реактора и производительности по исходному реагенту (пропорциональной объемному расходу v) определить концентрацию реагентов на выходе из реактора.

Решение этой задачи не вызывает никаких затруднений, если скорость реакции описывается сравнительно простыми кинетическими уравнениями (уравнениями первого и второго порядка). Например, для реакции первого порядка $A \rightarrow R$ из уравнения материального баланса (5.5)

$$\frac{-}{\tau} = \frac{c_{A,0} x_{A,f}}{k c_{A,f}}$$

получим

$$c_{A,f} = c_{A,0} \frac{1}{1 + k\tau}.$$

Зачастую скорость сложных реакций с невыясненным до конца механизмом выражают в виде кинетических уравнений дробного порядка. В этом случае аналитическое решение оказывается невозможным и приходится прибегать к численным методам расчета. В качестве примера рассмотрим весьма наглядный графический метод определения концентрации реагентов на выходе из стационарного проточного реактора идеального смешения.

Запишем уравнение материального баланса (5.5) в следующем виде:

$$w_{rA} = \frac{c_{A,0}}{\tau} = \frac{1}{\tau} c_{A,f}. \quad (5.8)$$

Уравнение (5.8) представляет собой равенство двух разных функций от концентрации. В левой части уравнения записана функция $w_{rA}(c_A)$, представляющая собой кинетическое уравнение реакции. В соответствии с законом действующих масс скорость химических реакций пропорциональна концентрациям реагентов, следовательно, $w_{rA}(c_A)$ — это возрастающая функция, которую легко представить графически (рис. 5.3, линия 1). Она пересекает ось абсцисс в точке, соответствующей равновесной концентрации $c_{A,e}$ для обратимых реакций, или исходит из начала координат в случае необратимых реакций.

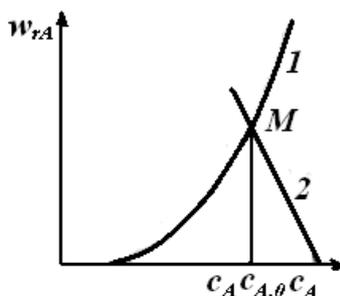


Рис. 5.3. Зависимость скорости реакции от концентрации реагента на выходе из проточного реактора идеального смешения, используемая для определения конечной концентрации

В правой части уравнения (5.8) записана соответствующая уравнению материального баланса стационарного реактора идеального смешения линейная функциональная зависимость скорости реакции от концентрации исходного реагента, имеющая отрицательный угловой коэффициент ($-1/\bar{\tau}$). График этой зависимости – прямая линия, пересекающая ось абсцисс (ось концентраций) в точке $c_A = c_{A,0}$ (линия 2).

Уравнению (5.8) удовлетворяют такие значения концентраций c_A , при которых значения функций, стоящих в левой и правой частях этого уравнения, равны. Иначе – такие концентрации, при которых графики этих функций пересекаются. Как видно, линии 1 и 2 пересекаются в единственной точке M . Абсцисса этой точки и есть искомая концентрация реагента на выходе из реактора идеального смешения.

§ 5.2. Реактор идеального вытеснения

Реактор идеального вытеснения представляет собой длинный канал, через который реакционная смесь движется в поршневом режиме (рис. 5.4). Каждый элемент потока, условно выделенный двумя плоскостями, перпендикулярными оси канала, движется через него как твердый поршень, вытесняя предыдущие элементы потока и не перемешиваясь ни с предыдущими, ни со следующими за ним элементами.

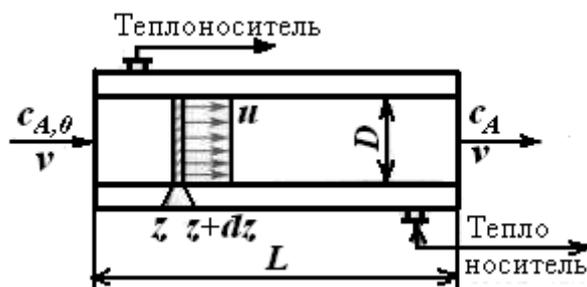


Рис. 5.4. Схема реактора идеального вытеснения

Естественно, что при проведении химической реакции, например реакции, в которой участвуют два или более реагентов, перемешивание участников реакции является необходимым условием ее осуществления, иначе невозможным будет контакт между разноименными молекулами, в результате которого и происходит элементарный акт реакции. Если в реакторе идеального смешения перемешивание носит глобальный характер и благодаря ему параметры процесса полностью выравниваются по объему аппарата, в реакторе идеального вытеснения перемешивание является локальным: оно происходит в каждом элементе потока,

а между соседними по оси реактора элементами, как уже указывалось, перемешивания нет.

Идеальное вытеснение возможно при выполнении следующих допущений: 1) движущийся поток имеет плоский профиль линейных скоростей; 2) отсутствует обусловленное любыми причинами перемешивание в направлении оси потока; 3) в каждом отдельно взятом сечении, перпендикулярном оси потока, параметры процесса (концентрации, температуры и т. д.) полностью выравнены.

Следует отметить, что строго эти допущения в реальных реакторах не выполняются. Из гидравлики известно, что даже в очень гладких каналах при движении потока, характеризующегося высокими числами Рейнольдса Re , у стенок канала существует так называемый пограничный вязкий подслой, в котором градиент линейной скорости очень велик. Сравнивая профили скоростей при различных потоках (рис. 5.5), видно, что максимально приблизиться к идеальному вытеснению можно лишь в развитом турбулентном режиме.

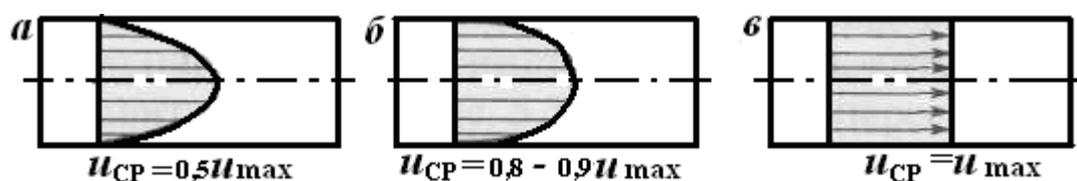


Рис. 5.5. Профили линейных скоростей потока при ламинарном (а), развитом турбулентном (б) и идеальном поршневом (в) режимах течения жидкости

Однако турбулентный поток характеризуется наличием нерегулярных пульсаций, носящих хаотичный характер, в результате чего некоторые частицы потока могут опережать основной поток или отставать от него, т. е. произойдет частичное перемешивание в осевом направлении. Конечно, абсолютные значения таких перемещений будут невелики по сравнению с основным осевым перемещением потока, и при больших линейных скоростях ими можно пренебречь. В то же время турбулентные пульсации в радиальном направлении будут способствовать локальному перемешиванию реагентов и выполнению третьего допущения.

В реальном реакторе можно приблизиться к режиму идеального вытеснения, если реакционный поток – турбулентный и при этом длина канала существенно превышает его поперечный размер (например, для цилиндрических труб $L/D > 20$).

В соответствии с принятыми допущениями общее уравнение материального баланса (4.7) для элементарного объема проточного реактора можно упростить. Прежде всего, в качестве элементарного объема

в этом случае можно рассматривать объем, вырезанный двумя параллельными плоскостями, находящимися друг от друга на бесконечно малом расстоянии dz и перпендикулярными оси канала z (см. рис. 5.4).

В этом элементарном объеме в соответствии с третьим допущением $\frac{\partial c_J}{\partial x} = 0$ и $\frac{\partial c_J}{\partial y} = 0$. Следовательно, конвективный перенос происходит только в направлении оси z . В соответствии со вторым и третьим допущениями диффузионный перенос в реакторе идеального вытеснения отсутствует (как и в реакторе смешения). Следовательно, уравнение (4.7) для реактора идеального вытеснения в нестационарном режиме работы примет вид

$$-u_z \frac{\partial c_J}{\partial z} - w_{rJ} = \frac{\partial c_J}{\partial \tau}. \quad (5.9)$$

Из уравнения (5.9) видно, что в нестационарном реакторе идеального вытеснения концентрация реагента реакции c_J является функцией двух переменных: координаты z и времени τ . При стационарном режиме уравнение будет еще более простым (в этом случае концентрация является только функцией координаты z):

$$-u_z \frac{\partial c_J}{\partial z} - w_{rJ} = 0. \quad (5.10)$$

В реакторе с постоянной площадью поперечного сечения канала линейная скорость потока u_z будет величиной постоянной, равной отношению объемного расхода v к площади сечения $F(u_z = v/F)$. Тогда, с учетом того, что $Fz/v = V/v = \bar{\tau}$, уравнение (5.10) можно записать в таком виде:

$$-\frac{\partial c_J}{\partial \bar{\tau}} - w_{rJ} = 0. \quad (5.11)$$

Следует еще раз обратить внимание на то, что величина $\bar{\tau}$ (среднее время пребывания реагентов в проточном реакторе, характеризующее для реактора вытеснения продолжительность прохождения потоком расстояния от входа в реактор до некоторой точки z на оси реактора) по физическому смыслу отличается от величины τ в правой части уравнения (5.9) – времени, в течение которого в некоторой фиксированной точке внутри реактора происходит изменение параметров процесса. Условно можно рассматривать $\bar{\tau}$ как некоторую «внутреннюю» характеристику реактора, непосредственно связанную с его размерами, а τ – как «внешнюю» характеристику, никак не зависящую от конструктивных особенностей реактора.

Говоря о среднем времени пребывания $\bar{\tau}$ для реактора идеального вытеснения, следует помнить, что в силу первого допущения о плоском профиле линейных скоростей действительное время пребывания всех частиц потока в аппарате будет одинаковым и как раз равным $\bar{\tau}$. Однако, для единообразия в дальнейшем для всех проточных реакторов, и в том числе для реактора идеального вытеснения, будем использовать $\bar{\tau}$ как удобную характеристику, пропорциональную объему реактора.

Уравнение (5.11) для стационарного режима реактора идеального вытеснения можно проинтегрировать относительно $\bar{\tau}$:

$$\bar{\tau} = - \int_{c_{J,0}}^{c_{J,f}} \frac{dc_J}{w_{rJ}(c_J)} \quad (5.12)$$

или, если J – исходный реагент,

$$\bar{\tau} = c_{J,0} \int_0^{x_{J,f}} \frac{dx_J}{w_{rJ}(x_J)}. \quad (5.13)$$

Уравнения (5.12), (5.13) по виду напоминают уравнения (5.2), (5.3) для периодического реактора идеального смешения.

Если считать, что элементарный объем dV , для которого составлялся материальный баланс, может двигаться вместе с потоком, в поршневом режиме он может рассматриваться как своеобразный периодический микрореактор идеального смешения, время проведения реакции в котором равно среднему времени пребывания реагентов в реакторе идеального вытеснения.

Уравнения (5.12) и (5.13) могут быть использованы для расчета размеров изотермического реактора идеального вытеснения и глубины протекающего в нем процесса.

Пример 5.2. Определить среднее время пребывания реагентов в проточном реакторе идеального вытеснения для условий примера 5.1 (реакция второго порядка $2A \rightarrow R + S$, кинетическое уравнение $w_{rA} = 2,5c_A^2$, $c_{A0} = 4$ кмоль/м³, $x_{A,f} = 0,8$).

Решение. Используем для расчета уравнение (5.13):

$$\bar{\tau} = \frac{V}{v} c_{A,0} \int_0^{x_{A,f}} \frac{dx_A}{kc_{A,0}^2(1-x_A)^2} = \frac{1}{kc_{A,0}} \frac{x_{A,f}}{1-x_{A,f}} = \frac{1}{2,5 \cdot 4} \frac{0,8}{1-0,8} = 0,4 \text{ ч.}$$

Таким образом, для достижения аналогичных результатов значения $\bar{\tau} = V/v$ для реактора идеального вытеснения (0,4 ч) существенно меньше, чем значение $\bar{\tau}$ для проточного реактора идеального смешения.

Пример 5.3. Уравнения материального баланса (5.18) и (5.19) могут быть использованы не только для определения среднего времени пребывания $\bar{\tau}$ и размеров реакционного пространства при заданной глубине химического превращения (проектный расчет). Но и для решения обратной задачи (поверочного расчета) при заданных размерах аппарата для определения реакционного состава на выходе из него.

Приведем примеры аналитического решения математической модели (5.18) и (5.19) для некоторых частных случаев.

Простая элементарная реакция $A \xrightarrow{k} R$. Скорость такой реакции $w_{rA} = kc_A c_B$. Подставляем это кинетическое уравнение в уравнение материального баланса

$$\bar{\tau} = - \int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{kc_A}$$

и интегрируем
$$\bar{\tau} = -\frac{1}{k}(\ln c_A - \ln c_{A,0}) = -\frac{1}{k} \ln \frac{c_A}{c_{A,0}} = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{A,0}}{c_A}.$$

Тогда
$$c_A = c_{A,0} e^{-k\bar{\tau}}$$

и
$$x_A = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}} = 1 - e^{-k\bar{\tau}}.$$

Обратимая реакция $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$. При условии, что $c_{R,0} = 0$,

$$w_{rA} = k_1 c_A - k_2 c_R = (k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A,0}.$$

Подставим это значение w_{rA} в формулу (5.12):

$$\bar{\tau} = - \int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{(k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A,0}}.$$

Интеграл может быть записан в таком виде:

$$\bar{\tau} = \frac{1}{k_1 + k_2} \int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{d[(k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A,0}]}{(k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A,0}} = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln [(k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A,0}] \Big|_{c_{A,0}}^{c_A};$$

$$\bar{\tau} = -\frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{(k_1 + k_2) c_A - k_2 c_{A,0}}{k_1 c_{A,0}}.$$

Из последнего выражения

$$k_1 + k_2 \bar{\tau} = \ln \frac{(k_1 + k_2)c_A - k_2 c_{A,0}}{k_1 c_{A,0}}$$

или

$$e^{-(k_1 + k_2)\bar{\tau}} = \ln \frac{(k_1 + k_2)c_A - k_2 c_{A,0}}{k_1 c_{A,0}},$$

откуда

$$c_A = \frac{c_{A,0}}{k_1 + k_2} [k_1 e^{-(k_1 + k_2)\bar{\tau}} k_2];$$

$$x_A = 1 - \frac{c_A}{c_{A,0}} \frac{1}{k_1 + k_2} [k_1 e^{-(k_1 + k_2)\bar{\tau}} k_2] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)\bar{\tau}}].$$

Параллельная реакция $A \xrightarrow{k_1} R$
 $A \xrightarrow{k_2} S$. Для этой реакции скорость по

компоненту A $w_{rA} = (k_1 + k_2)c_A$ и выражения для c_A и x_A будут:

$$c_A = c_{A,0} e^{-(k_1 + k_2)\bar{\tau}};$$

$$x_A = 1 - e^{-(k_1 + k_2)\bar{\tau}}.$$

Выражение скорости по компоненту R

$$w_{rR} = \frac{dc_R}{d\tau} = -kc_A = -kc_{A,0} e^{-(k_1 + k_2)\bar{\tau}};$$

$$dc_R = -kc_{A,0} e^{-(k_1 + k_2)\bar{\tau}} d\bar{\tau}.$$

Интегрируя левую часть равенства в пределах от $c_{R,0}$ до c_R и правую – от нуля до $\bar{\tau}$ (при этом $c_{R,0} = 0$), получим

$$c_R = \frac{k_1}{k_1 + k_2} c_{A,0} [1 - e^{-(k_1 + k_2)\bar{\tau}}].$$

Аналогично находим $c_S = \frac{k_2}{k_1 + k_2} c_{A,0} [1 - e^{-(k_1 + k_2)\bar{\tau}}]$.

§ 5.3. Сравнение эффективности проточных реакторов идеального смешения и идеального вытеснения

Как видно из примеров 5.1 и 5.2, при одинаковых условиях проведения одной и той же реакции для достижения равной глубины превращения среднее время пребывания реагентов в проточном реакторе идеального смешения больше, чем в реакторе идеального вытеснения. Этот факт легко может быть объяснен характером распределения concentra-

ции реагентов по объему указанных реакторов. Если в проточном реакторе идеального смешения концентрации во всех точках равны конечной концентрации (рис. 5.6, линия 1), то в реакторе идеального вытеснения в двух соседних точках на оси реактора концентрации реагентов уже отличаются (линия 2). Например, в соответствии с уравнением (5.12) в случае реакции первого порядка ($w_{rA} = kc_A$) формула распределения концентрации реагента A по длине реактора идеального вытеснения имеет вид

$$c_A = c_{A,0} \exp\left(-k \frac{z}{u_z}\right).$$

Скорость реакции, согласно закону действующих масс, пропорциональна концентрации реагентов. Следовательно, в реакторе идеального вытеснения она всегда выше, чем в проточном реакторе идеального смешения. А при большей скорости протекания реакции для достижения той же глубины превращения требуется меньшее время пребывания реагентов в реакторе.

Более наглядно эти положения можно проиллюстрировать, сравнивая среднее время пребывания реагентов в проточных реакторах как площади геометрических фигур.

Сравним эффективность работы идеальных проточных реакторов для случая проведения в них простых реакций, не осложненных побочными взаимодействиями. Зададимся одинаковой степенью превращения исходного реагента, и будем считать более эффективным тот реактор, в котором для достижения заданных результатов требуется меньшее среднее время пребывания $\bar{\tau} = V/v$.

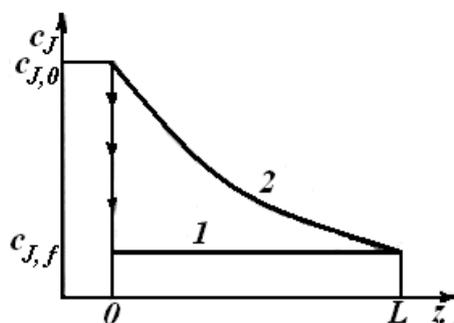


Рис. 5.6. Распределение вдоль оси реактора концентрации исходного реагента в проточных реакторах идеального смешения (1) и идеального вытеснения (2)

Для проточного реактора идеального смешения при заданной глубине превращения (концентрации исходного реагента A в выходном потоке $c_{A,f}$ или соответствующей степени превращения $x_{A,f}$) среднее время

пребывания τ в соответствии с уравнениями (5.5) и (5.7) можно определить как произведение двух постоянных величин:

$$\bar{\tau}_c = (c_{A,0} - c_{A,f}) \frac{1}{w_{rA}(c_{A,f})}$$

или

$$\bar{\tau}_c = x_{A,f} \frac{c_{A,0}}{w_{rA}(x_{A,f})},$$

т. е. геометрически представить в виде прямоугольника с соответствующими сторонами.

Для стационарного реактора идеального вытеснения

$$\bar{\tau}_B = - \int_{c_{A,0}}^{c_{A,f}} \frac{1}{w_{r,A}(c_A)} dc_A$$

или

$$\bar{\tau}_B = c_{A,0} \int_{c_{A,0}}^{c_{A,f}} \frac{1}{w_{r,A}(c_A)} dx_A,$$

т. е. величина $\bar{\tau}_B$ как определенный интеграл выражается геометрически площадью криволинейной трапеции, ограниченной прямыми $c_A = c_{A,f}$, $c_A = c_{A,0}$, графиком функции $l/w_{rA} = f(c_A)$ и осью абсцисс (см. рис. 5.7, а). Или в соответствии с уравнением (5.7), площадью криволинейной трапеции, ограниченной прямыми $x_A = 0$, $x_A = x_{A,f}$ графиком функции $l/w_{rA} = f(x_A)$ и осью абсцисс (см. рис. 5.7, б).

Из рис. 5.7 видно, что площади криволинейных трапеций, соответствующие $\bar{\tau}_B$, меньше площадей прямоугольников, соответствующих $\bar{\tau}_c$, причем разница тем больше, чем больше достигаемая в реакторе степень превращения исходного реагента. Следовательно, при равном объемном расходе для достижения одинаковых результатов реактор идеального вытеснения должен иметь меньший объем, чем проточный реактор идеального смешения. Интенсивность реактора идеального вытеснения ($1 = \Pi / Y = v c_{A,0} x_A / V$) будет выше. Объяснить это можно более высокой скоростью реакции в реакторе вытеснения вследствие более высокой концентрации реагентов, одинаковых результатов. Реактор идеального вытеснения должен иметь меньший объем, чем проточный реактор идеального смешения. Интенсивность реактора идеального вытеснения ($1 = \Pi / Y = u c_{A,0} x_A / V$) будет выше. Объяснить это можно более высокой скоростью реакции в реакторе вытеснения вследствие более высокой концентрации реагентов.

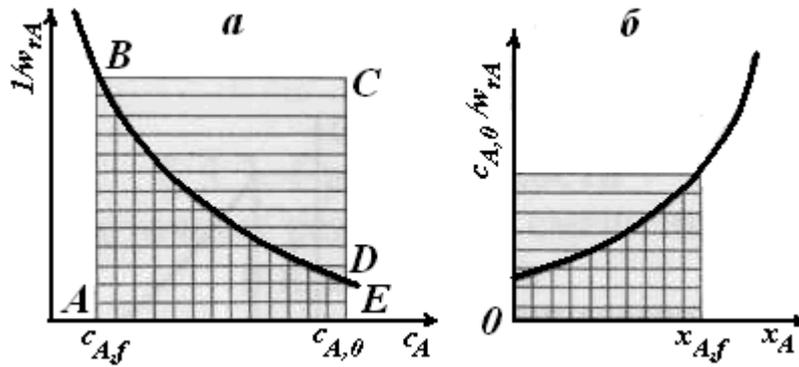


Рис. 5.7. Графическое сравнение проточных реакторов идеального смешения и идеального вытеснения как площадей геометрических фигур.

Однако не всегда стремятся к поддержанию более высоких концентраций исходных реагентов. Так, в § 3.3 было показано, что при проведении параллельных реакций разного порядка, в том случае, если порядок целевой реакции меньше порядка побочной реакции ($n_1 < n_2$), при низких концентрациях исходных реагентов обеспечиваются более высокие значения дифференциальной селективности (см., например, рис. 3.1).

Сравним проточные реакторы идеального вытеснения и идеального смешения при проведении параллельных реакций разного порядка



по выходу целевого продукта R . Будем считать, что в обоих типах реакторов достигается одинаковая степень превращения исходного реагента A (т. е. заранее примем, что $\bar{\tau}_B < \bar{\tau}_C$).

Выход целевого продукта R для параллельных реакций (I)

$$\Phi_R = \frac{c_R}{c_{R,\max}} = \frac{c_R}{(r/a)c_{A,0}} \quad (5.14)$$

[см. уравнение (1.11)].

Достигаемая на выходе из реактора концентрация целевого продукта c_R будет определяться, с одной стороны, выбранным типом реактора, а с другой – кинетическими особенностями реакции (I), которые могут быть учтены через дифференциальную селективность ϕ' , равную отношению скорости расходования реагента A на целевую реакцию к общей скорости его расходования. Для удобства дальнейшего рассмотрения представим систему стехиометрических уравнений (I) в эквивалентном виде:



(это нужно сделать, если стехиометрические коэффициенты a_1 и a_2 не равны). Скорость расходования A на целевую реакцию можно выразить через скорость образования целевого продукта, которая в соответствии с определением скорости [см. уравнение (3.3)] равна

$$\frac{1}{r/a} \frac{dc_R}{d\tau}.$$

Тогда
$$\phi' = \frac{1/(r/a_1)dc_R/d\tau}{-dc_A/d\tau} = \frac{1}{r/a} \frac{dc_R}{dc_A}.$$
 (5.15)

Проинтегрировав дифференциальное уравнение (5.15), получим зависимость концентрации c_R от дифференциальной селективности ϕ' :

$$c_R = -\frac{r}{a_1} \int_{c_{A,0}}^{c_{A,f}} \phi' dc_A.$$

Подставляя выражение для c_R в уравнение (5.14), получим

$$\Phi_R = -\frac{1}{c_{A,0}} \int_{c_{A,0}}^{c_{A,f}} \phi' dc_A. \tag{5.16}$$

Дифференциальная селективность ϕ' , стоящая под знаком интеграла, является в общем случае убывающей или возрастающей функцией концентрации исходного реагента A , и в том случае, если концентрация c_A не постоянна, для определения Φ_R нужно провести интегрирование этой функции. В частности, такую операцию необходимо сделать при расчете выхода продукта R в реакторе идеального вытеснения. Если c_A постоянна по объему реактора и во времени (в стационарном реакторе идеального смешения), то и дифференциальная селективность ϕ' будет характеризоваться постоянным числовым значением, следовательно, уравнение (5.16) для реактора идеального смешения можно упростить:

$$\Phi_{R,c} = \frac{c_{A,0} - c_{A,f}}{c_{A,0}} \phi'(c_{A,f}). \tag{5.17}$$

Выход целевого продукта Φ_R , определенный по уравнениям (5.16) для реактора идеального вытеснения и (5.17) для реактора идеального смешения, можно представить графически в виде площадей криволи-

нейной трапеции ($\Phi_{R,B}$) и прямоугольника ($\Phi_{R,C}$). Соотношение между этими площадями зависит от характера функции $\varphi'(c_A)$.

Если порядок целевой реакции превышает порядок побочной параллельной реакции ($n_1 > n_2$), выход целевого продукта Φ_R выше в реакторе идеального вытеснения (рис. 5.8, а). При этом, как указано выше, и среднее время пребывания для достижения заданной степени превращения реагентов меньше, чем в реакторе идеального смешения.

Если порядок целевой реакции меньше порядка побочной реакции ($n_1 < n_2$), более высокое значение выхода целевого продукта достигается в реакторе идеального смешения (рис. 5.8, б). Однако в рассматриваемом случае, т. е. при одинаковой степени превращения исходного реагента, среднее время пребывания $\bar{\tau}_{cp}$ в реакторе идеального смешения больше, чем в реакторе идеального вытеснения.

Если целевая и побочная реакции имеют одинаковый порядок ($n_1 = n_2$), выход целевого продукта при равной степени превращения исходного реагента не зависит от типа выбранного реактора (рис. 5.8, в).

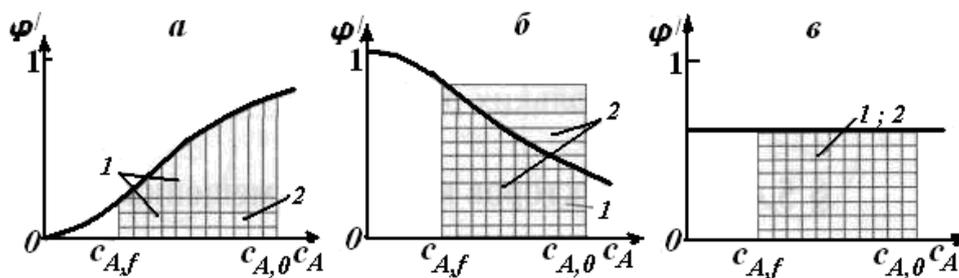


Рис. 5.8. Графическое сравнение выхода целевого продукта в проточных реакторах идеального вытеснения (1) и идеального смешения (2) при проведении параллельных реакций разного порядка

Проведенное сравнение показывает, что в ряде случаев для достижения высокого выхода целевого продукта эффективнее реактор идеального вытеснения, а иногда реактор идеального смешения. При этом следует отметить, что даже при достижении более высокого выхода целевого продукта при равной степени превращения реактор идеального смешения имеет больший объем, чем реактор идеального вытеснения.

При сравнении не учитывался ряд факторов, ограничивающих применение аппаратов, работающих в режиме, близком к идеальному вытеснению. К ним следует отнести, например, большое гидравлическое сопротивление трубчатых реакторов, трудность чистки таких аппаратов и т. д. Конструктивно проточные аппараты с интенсивным перемешиванием проще, но обладают тем характерным недостатком, что в них устанавливается низкая концентрация исходного реагента (равная

конечной) и, следовательно, низкой будет скорость химической реакции. Для использования преимуществ реакторов смешения и в то же время поддержания в реакционной системе более высоких концентраций реагентов можно создать каскад реакторов идеального смешения последовательным включением нескольких реакторов.

§ 5.4. Каскад реакторов идеального смешения

Каскад представляет собой несколько последовательно соединенных проточных реакторов (секций) идеального смешения (рис. 5.9). Реакционная смесь проходит через все секции. Можно рассматривать в качестве примера такой модели не только систему последовательно расположенных отдельных аппаратов, но и проточный реактор, тем или иным образом разделенный внутри на секции, в каждой из которых осуществляется перемешивание реакционной смеси (рис. 5.10). Например, близка к такому типу аппарата тарельчатая барботажная колонна.

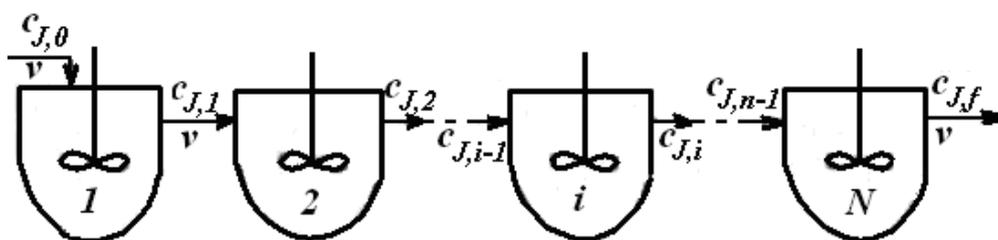


Рис. 5.9. Схема каскада реакторов идеального смешения

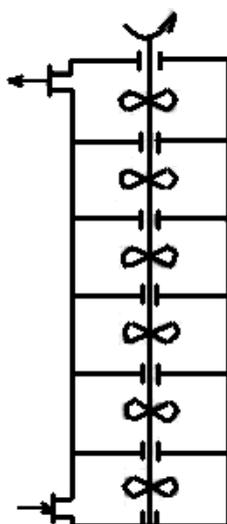


Рис. 5.10. Схема секционного аппарата с перемешиванием

Для каскада реакторов идеального смешения должны выполняться следующие допущения об идеальности:

- в каждой секции каскада выполняются условия реактора идеального смешения, т. е. мгновенное изменение параметров процесса, равенство параметров во всех точках секции и в потоке, выходящем из нее;
- отсутствие обратного влияния: каждый последующий реактор не влияет на предыдущий.

На рис. 5.11 сравнивается характер изменения концентрации исходного реагента при прохождении реакционной смеси через различные реакторы.

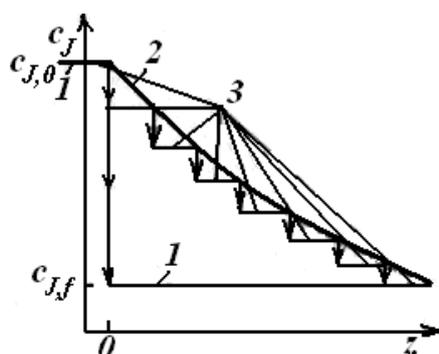


Рис. 5.11. Изменение концентрации реагента при прохождении реакционной смеси через последовательные секции единичного реактора идеального смешения (1), реактора идеального вытеснения (2) и каскада реакторов идеального смешения (3)

Математическая модель каскада реакторов идеального смешения, работающего в изотермическом режиме, представляет собой систему уравнений материального баланса по какому-либо участнику реакции, включающую, по меньшей мере, N уравнений по числу секций каскада.

Уравнения материального баланса для любой секции каскада одноподобны. Материальный баланс по компоненту J для i -й секции в стационарном режиме работы каскада имеет вид

$$vc_{J,i-1} - vc_{J,i} - w_{rJ}(c_{J,i})V_i = 0 \quad (5.18)$$

[см. уравнение (5.6)] или

$$\bar{\tau}_i = \frac{V_i}{v} = \frac{c_{J,i-1} - c_{J,i}}{w_{rJ}(c_{J,i})},$$

где $\bar{\tau}_i$ – среднее время пребывания реакционной смеси в i -й секции; V – реакционный объем i -й секции; $C_{J,j-1}$ – концентрация участника реакции J на входе в i -ю секцию, равная концентрации на выходе из $(i-1)$ -й секции; $c_{J,i}$ – концентрация компонента J на выходе из i -й секций.

Расчет каскада реакторов идеального смешения обычно сводится к определению числа секций заданного объема, необходимых для достижения определенной глубины превращения, или к определению состава реакционной смеси на выходе из i -й секции каскада.

Допущения об отсутствии обратного влияния в каскаде реакторов идеального смешения существенно упрощают расчет. Он сводится к последовательному решению уравнений материального баланса для каждой секции относительно концентрации реагента (или продукта) на выходе. Выходной параметр для первой секции (концентрация $c_{J,i}$), полученный из первого уравнения, является входным параметром для второй секции, выходной параметр второй секции – входным для третьей и т. д.

Различают аналитический метод и численные методы расчета каскада. Применение аналитического метода возможно в том случае, если уравнения материального баланса могут быть аналитически решены относительно концентрации c_J . Это можно сделать, например, если протекающие реакции описываются кинетическими уравнениями первого или второго порядка. Рассмотрим определение концентрации реагента A на выходе из каскада реакторов, включающего в себя N секций равного объема ($V_1 = V_2 = \dots = V_{i\dots} = V_N$) при проведении реакции первого порядка, скорость которой описывается уравнением $w_{rA} = kc_A$. Из уравнения материального баланса для первой секции

$$\bar{\tau}_1 = V_1 / v = (c_{A,0} - c_{A,1}) / (kc_{A,1})$$

определяем

$$c_{A,1} = c_{A,0} / (1 + k\bar{\tau}_1).$$

Полученное значение $c_{A,1}$ подставляем в качестве входной концентрации в уравнение материального баланса для второй секции:

$$\bar{\tau}_2 = \frac{V_2}{v} = \frac{c_{A,1} - c_{A,2}}{kc_{A,2}} = \frac{[c_{A,0} / (1 + k\bar{\tau}_1)] - c_{A,2}}{kc_{A,2}},$$

из него определяем

$$c_{A,2} = c_{A,0} / [(1 + k\bar{\tau}_1)(1 + k\bar{\tau}_2)].$$

При равенстве объемов секций $\bar{\tau}_1 = \bar{\tau}_2 = \dots = \bar{\tau}_i = \dots = \bar{\tau}$

$$c_{A,2} = c_{A,0} / (1 + k\bar{\tau})^2.$$

Продолжая аналогичные расчеты, для N -й (последней) секции каскада, получим

$$c_A = c_{A,0} / (1 + k\bar{\tau})^N. \quad (5.19)$$

Если учесть, что $c_A / c_{A,0} = 1 - x_A$, уравнение (5.19) можно записать в виде

$$1 - x_A = 1/(1 + k\bar{\tau})^N,$$

и тогда можно рассчитать число секций заданного объема, необходимых для достижения степени превращения x_A :

$$N = \frac{\lg(1/1 - x_A)}{\lg(1 + k\bar{\tau})} = \frac{-\lg(1 - x_A)}{\lg(1 + k\bar{\tau})}.$$

Если полученное при расчете по уравнению (5.20) N является дробным числом, его округляют в большую сторону для того, чтобы было выполнено условие $c_{A,N} < c_{A,f}$.

Уравнение (5.20) справедливо, естественно, только для реакции первого порядка.

Для реакций, описываемых кинетическими уравнениями, не позволяющими аналитически решить уравнение (5.18) относительно c (например, реакции дробного порядка), при расчете каскада приходится прибегать к численным методам. Так как уравнения материального баланса для всех реакций однотипны, можно составить алгоритм решения этих уравнений для i -й секции и последовательно применить его N раз.

Наглядным является графический способ расчета каскада реакторов, использующий описанный выше графический метод определения концентрации реагентов на выходе из реактора идеального смешения. Принцип расчета остается прежним. Сначала, графически решая уравнение для первой секции

$$w_{rA}(c_{A,1}) = \frac{c_{A,0}}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_1} c_{A,1},$$

находят концентрацию $c_{A,1}$ (рис. 5.12), построив кинетическую кривую $w_{rA}(c_A)$ и прямую с тангенсом угла наклона $(-1/\bar{\tau}_i)$, пересекающую ось абсцисс в точке $c_{A,0}$. Определив $c_{A,1}$, решают уравнение для второй секции:

$$w_{rA}(c_{A,2}) = \frac{c_{A,1}}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_2} c_{A,2}.$$

Для расчета концентрации на выходе из N -го реактора графическое решение повторяют N раз.

Если требуется рассчитать число секций N , необходимое для достижения заданной степени превращения x_A , графическое построение продолжают до тех пор, пока абсцисса точки пересечения прямой

$$y = \frac{c_{A,i-1}}{\tau_i} - \frac{1}{\tau_i} c_{A,i}$$

и кривой $w_{r,R}(c_A)$ не будет удовлетворять условию $c_{A,1} \leq c_{A,0}(1 - x_A)$.

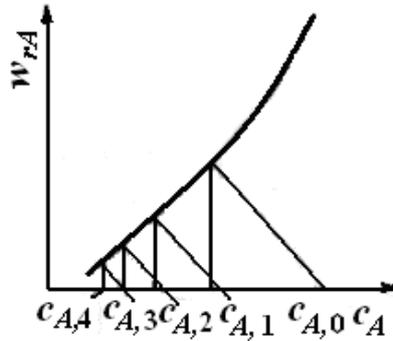


Рис. 5.12. Зависимости скорости реакции от концентрации для расчета каскада реакторов идеального смешения, состоящего из секций одинакового объема

Пример 5.4. Реакцию, описанную в примерах 5.1 и 5.2 (реакция второго порядка $2A \rightarrow R + S$, кинетическое уравнение $w_{rA} = 2,5c_A^2$, конечная степень превращения $x_{A,f} = 0,8$, $c_{A,0} = 4$ кмоль·м⁻³), проводят в каскаде реакторов идеального смешения. Все секции каскада имеют одинаковый объем, подобранный таким образом, что среднее время пребывания в каждой из них $\bar{\tau}_i$ равно 1/10 среднего времени пребывания в единичном реакторе идеального смешения, рассчитанного в примере 5.1 ($\bar{\tau}_i = 0,2$ ч). Определить, сколько таких секций потребуется для достижения заданной степени превращения.

Решение. Для решения используем графический метод. Для этого построим графики функции $w_{rA} = 2,5c_A^2$ (парабола) и

$$y = \frac{c_{A,0}}{\tau_i} - \frac{1}{\tau_i} c_A = \frac{4}{0,2} - \frac{1}{0,2} c_A$$

(прямая с тангенсом угла наклона $\text{tg}\alpha = -(1/\tau) = -5,0$).

Точка пересечения этих линий M_1 (см. рис. 5.13), позволяет определить концентрацию на выходе из первой секции каскада. Проводя параллельные прямые

$$y = \frac{c_{A,i-1}}{\tau_i} - \frac{1}{\tau_i} c_i$$

до тех пор, пока не будет выполнено условие $c_{A,i} < 0,8$ кмоль·м⁻³ (так как $c_{A,f} = c_{A,0}(1 - x_{A,f}) = 4(1 - 0,8) = 0,8$ кмоль·м⁻³), получаем, что для достижения указанной степени превращения необходимо четыре секции. Оказывается, что на выходе из четвертой секции степень превращения даже выше, чем задана по условию, но в трех секциях степень превращения не достигается.

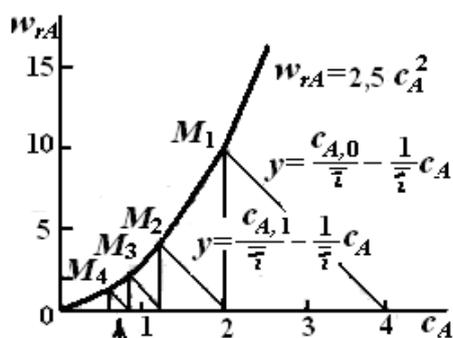


Рис. 5.13. Зависимости скорости реакции от концентрации для расчета числа секций каскада реакторов идеального смешения

Таким образом, суммарное среднее время пребывания реагентов в каскаде реакторов идеального смешения для условий примера 5.3 составляет $\tau_{\Sigma\text{каск}} = 4 \bar{\tau}_i = 0,8$ ч, т. е. оно больше, чем в случае реактора идеального вытеснения ($\tau_B = 0,4$ ч; см. пример 5.2), и меньше, чем в единичном реакторе идеального смешения ($\bar{\tau}_B = 2$ ч; см. пример 5.1).

Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной работы

1. Сформулируйте допущения модели идеального смешения.
2. Каковы основные причины отклонения от идеальности в реальных реакторах смешения?
3. Почему при составлении балансовых уравнений для реактора идеального смешения в качестве элементарного объема может быть принят полный объем реактора?
4. Составьте уравнение материального баланса для периодического реактора идеального смешения.
5. Проанализируйте основные недостатки и достоинства реактора периодического действия. В каких производствах чаще встречаются такие реакторы?
6. Составьте уравнение материального баланса для стационарного проточного реактора идеального смешения.
7. В чем заключается различие между действительным и средним временем пребывания реагентов в проточном реакторе? Для какого типа проточных реакторов действительное и среднее время пребывания совпадают?
8. Определите объем проточного реактора идеального смешения, необходимый для достижения степени превращения исходного реагента $x_A = 0,85$ при проведении реакции $2A \xrightarrow{k} R + S$, если $c_{A,0} = 2,5$ кмоль/м³,

$k = 18,2 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$, реагенты подают в реактор с объемным расходом $v = 1,2 \text{ м}^3/\text{ч}$.

9. Определите степени превращения реагентов A и B на выходе из проточного реактора идеального смешения объемом $0,5 \text{ м}^3$ при проведении реакции $A + B \longrightarrow R + S$, если $c_{A,0} = 1,2 \text{ кмоль}/\text{м}^3$, $c_{B,0} = 1,6 \text{ кмоль}/\text{м}^3$, объемный расход $v = 5 \text{ м}^3/\text{ч}$, константа скорости $k = 12 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$.

10. В проточном реакторе идеального смешения проводят реакцию $2A \longrightarrow R + S$, протекающую в газовой фазе при температуре 800 К и давлении $6 \cdot 10^5 \text{ Па}$. В реактор подают смесь, объемная доля реагента A в которой составляет 70% , а объемная доля инертного компонента – 30% . Определите среднее время пребывания $\bar{\tau}$, необходимое для достижения степени превращения $x_A = 0,8$, если константа скорости $k = 414,7 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$.

11. В проточном реакторе идеального смешения проводят обратимую реакцию $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$. Определите объем реактора, необходимый для достижения степени превращения, составляющей 75% равновесной, если объемный расход $v = 0,01 \text{ м}^3/\text{ч}$, $k_1 = 0,18 \text{ ч}^{-1}$, $k_2 = 0,24 \text{ ч}^{-1}$.

12. В проточном реакторе идеального смешения при температуре 330 К проводят реакцию второго порядка $A + B \longrightarrow R + S$. В реактор подают реагенты с объемным расходом $v = 2 \text{ м}^3/\text{ч}$ и начальными концентрациями $c_{A,0} = c_{B,0} = 1 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Константа скорости реакции задана в виде выражения

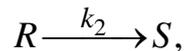
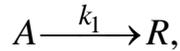
$$k = 7 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{43000}{RT}\right).$$

Определите объем реактора, необходимый для достижения степени превращения $x_A = 0,8$.

13. В каких случаях появляется необходимость численного (например, графического) решения уравнения материального баланса проточного реактора идеального смешения для определения концентрации реагента на выходе из реактора? В чем суть такого решения?

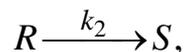
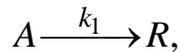
14. Определите концентрацию реагента A на выходе из проточного реактора идеального смешения объемом $1,2 \text{ м}^3$, если для проведения реакции $A \longrightarrow R + S$, кинетика которой описывается уравнением $w_{rA} = 3c_A^{1,5}$, подают реагент A с начальной концентрацией $c_{A,0} = 1,5 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ и объемным расходом $v = 3 \text{ м}^3/\text{ч}$.

15. Определите максимально возможную концентрацию промежуточного продукта R при проведении в изотермическом реакторе идеального смешения последовательных реакций



если $k_1 = 0,14 \text{ ч}^{-1}$, $k_2 = 0,2 \text{ ч}^{-1}$, $c_{A,0} = 0,7 \text{ кмоль/м}^3$.

16. Определите максимально возможную производительность по промежуточному продукту R при проведении в изотермическом реакторе идеального смешения последовательных реакций



если $k_1 = 0,4 \text{ ч}^{-1}$, $k_2 = 0,15 \text{ ч}^{-1}$, объемный расход $v = 0,5 \text{ м}^3/\text{ч}$, $c_{A,0} = 0,7 \text{ кмоль/м}^3$. Какой объем реактора для этого потребуется? Какая селективность будет достигнута?

17. Сформулируйте допущения модели идеального вытеснения. При каких условиях можно приблизиться в реальном реакторе к идеальному вытеснению?

18. Почему при ламинарном течении реакционного потока в проточном реакторе режим идеального вытеснения не может быть достигнут?

19. Составьте уравнение материального баланса реактора идеального вытеснения в дифференциальной форме. Какие явления переноса (импульса, теплоты, массы) отражены в этом уравнении?

20. Определите объем реактора идеального вытеснения для проведения реакции $2A \xrightarrow{k} R + S$, если $k = 5 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$, $c_{A,0} = 2 \text{ кмоль/м}^3$, объемный расход $v = 12 \text{ м}^3/\text{ч}$, необходимая степень превращения $x_A = 0,75$.

21. Определите объем реактора идеального вытеснения для проведения обратимой реакции $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$ с целью достижения степени превращения, составляющей 70 % равновесной, если $k_1 = 0,18 \text{ ч}^{-1}$, $k_2 = 0,24 \text{ ч}^{-1}$, объемный расход $v = 1 \text{ м}^3/\text{ч}$.

22. В реакторе идеального вытеснения проводят реакцию $A + B \longrightarrow R + S$. Определите производительность по продукту R , если $c_{A,0} - c_{B,0} = 2 \text{ кмоль/м}^3$, объем реактора $V = 1,4 \text{ м}^3$ объемный расход $u = 28 \text{ м}^3/\text{ч}$, константа скорости $k = 18 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$.

23. Определите степень превращения на выходе из реактора идеального вытеснения объемом 1 м^3 при проведении реакции, $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$ если объемный расход $v = 2 \text{ м}^3/\text{ч}$, константа скорости прямой реакции $k_1 = 4,6 \text{ ч}^{-1}$, константа равновесия $K_c = 4$.

24. В реакторе идеального вытеснения проводят реакцию $A + 2B \longrightarrow R + 2S$, кинетика, которой описывается уравнением $w_{rA} = kc_A^{0,25}c_B^{0,75}$. Определите объем реактора для достижения степени превращения реагента $x_A = 0,6$, если $k_1 = 1,0 \text{ ч}^{-1}$, $c_{B,0} = 0,8 \text{ кмоль/м}^3$, $c_{A,0} = 0,6 \text{ кмоль/м}^3$, объемный расход $v = 0,01 \text{ м}^3/\text{ч}$.

25. Назовите основную причину, по которой для достижения той же степени превращения при одинаковых условиях проведения реакции в проточном реакторе идеального смешения требуется существенно большее время пребывания реакционной смеси, чем в реакторе идеального вытеснения или в периодическом реакторе идеального смешения?

26. Проанализируйте достоинства и недостатки проточного реактора, режим которого близок к идеальному смешению, по сравнению с реактором, режим в котором близок к идеальному вытеснению.

27. В проточном реакторе идеального смешения при проведении реакции первого порядка $A \rightarrow R$ достигнута степень превращения реагента A $x_A = 0,8$ при температуре, когда константа скорости $k = 0,2 \text{ ч}^{-1}$.

Во сколько раз меньший объем реактора идеального вытеснения потребуется для проведения этой же реакции при прочих равных условиях (объемный расход и температура)?

28. В реакторе идеального вытеснения при проведении реакции $2A \rightarrow R + S$ получена степень превращения $x_A = 0,75$ при условии, что $c_{A,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$, среднее время пребывания в реакторе $\bar{\tau} = 0,5 \text{ ч}$. Определите, какая степень превращения будет достигнута в реакторе идеального смешения при тех же значениях $c_{A,0}$ и $\bar{\tau}$.

29. Реакция $A + B \rightarrow R$ описывается кинетическим уравнением второго порядка. При ее проведении в реакторе идеального вытеснения объемом V достигается степень превращения $x_A = 0,9$, если $c_{B,0} : c_{A,0} = 2$. Каким должно быть отношение начальных концентраций исходных реагентов, чтобы в реакторе идеального смешения равного объема V при равном объемном расходе реакционной смеси достигалась та же степень превращения?

30. Сформулируйте основные допущения модели каскада реакторов идеального смешения.

31. Докажите, что модель каскада реакторов идеального смешения является промежуточной между моделями идеального вытеснения и идеального смешения.

32. Определите степень превращения реагента A при проведении реакции $A + B \xrightarrow{k} R + S$ в двух последовательно соединенных реакто-

рах идеального смешения равного объема $V_1 = V_2 = 0,5 \text{ м}^3$, если $c_{A,0} = c_{B,0} = 2,2 \text{ кмоль/м}^3$, объемный расход $v = 3 \text{ м}^3/\text{ч}$, $k = 2,5 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{ч})$.

33. Определите производительность по продукту R при проведении обратимой реакции $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$ в каскаде из двух реакторов идеального смешения равного объема $V_1 = V_2 = 0,3 \text{ м}^3$, если $c_{A,0} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$, объемный расход $v = 1 \text{ м}^3/\text{ч}$, $k_1 = 0,32 \text{ ч}^{-1}$, $k_2 = 0,18 \text{ ч}^{-1}$.

34. В каскаде из двух реакторов идеального смешения проводят реакцию первого порядка $A \xrightarrow{k} R$. Какой объем ($V_1 = V_2$) должны иметь секции каскада для достижения степени превращения $x_A = 0,75$, если $k = 2 \text{ ч}^{-1}$, объемный расход $v = 2,5 \text{ м}^3/\text{ч}$?

35. В каскаде реакторов идеального смешения равного объема ($V_i = 1 \text{ м}^3$) проводят реакцию первого порядка $A \xrightarrow{k} R$. Определите число секций каскада для достижения степени превращения $x_A = 0,9$, если объемный расход $v = 1 \text{ м}^3/\text{ч}$, $k = 0,32 \text{ ч}^{-1}$.

36. Определите число секций каскада реакторов идеального смешения равного объема, необходимых для достижения степени превращения $x_A = 0,65$, при проведении реакции $2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R + 2S$, если $c_{A,0} = 20 \text{ кмоль/м}^3$, $k_1 = 1 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{ч})$, $k_2 = 0,8 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{ч})$, среднее время пребывания в каждой секции $\bar{\tau} = 0,05 \text{ ч}$.

37. Определите число секций каскада реакторов идеального смешения равного объема $V = 0,5 \text{ м}^3$, необходимых для достижения степени превращения $x_A = 0,65$ при проведении реакции $A + 2B \rightarrow R + 2S$, кинетика которой описывается уравнением $w_{rA} = kc_A^{0,5}c_B^{1,5}$, если $k = 2,5 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{ч})$, $c_{A,0} = 1 \text{ кмоль/м}^3$, $c_{B,0} = 2 \text{ кмоль/м}^3$, объемный расход $v = 10 \text{ м}^3/\text{ч}$.

38. В каскаде реакторов идеального смешения проводят реакцию $A + 2B \xrightarrow{k} R + 2S$ до достижения 80 %-ной степени превращения реагента A . Определите число секций и суммарный объем каскада реакторов для следующих условий осуществления процесса: $c_{A,0} = 1 \text{ кмоль/м}^3$, $c_{B,0} = 1 \text{ кмоль/м}^3$, $k = 0,2 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{ч})$, объем каждой секции $V_i = 1 \text{ м}^3$, объемный расход $v = 0,2 \text{ м}^3/\text{ч}$. Определите также объем единичного реактора идеального смешения и объем реактора идеального вытеснения для тех же условий проведения процесса.

Глава 6

ТЕПЛОПЕРЕНОС В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

Характер распределения температуры в химическом реакторе чрезвычайно важен при анализе протекающих в нем процессов, так как температура – один из основных параметров технологического режима. От температуры, во-первых, зависят состояние химического равновесия и предельно достижимая степень превращения реагентов (равновесная), во-вторых, – скорость химических реакций. Кроме того, от температуры зависит селективность при проведении сложных реакций. Изменение температуры может привести к переходу гетерогенного процесса из кинетической области в диффузионную или наоборот. Нарушение равномерного распределения температуры в реакторе может привести к локальным разогревам, нежелательным побочным явлениям и т. д.

Изменение температуры в реакторе в целом или изменение распределения температуры по объему реактора происходит вследствие протекающих в нем процессов, сопровождающихся выделением или поглощением теплоты, а также вследствие теплообмена реактора с окружающей средой.

Существенное влияние на характер распределения температуры оказывает гидродинамическая обстановка в аппарате. Например, в реакторе идеального смешения, в силу допущений об идеальности, все параметры процесса, в том числе и температура, в данный момент времени одинаковы в любой точке реактора. Напротив, в реакторе вытеснения температура может быть различной в разных точках аппарата. Интенсивность перемешивания влияет и на интенсивность теплообмена в аппарате.

Все тепловые явления учитываются при составлении теплового баланса химического реактора.

§ 6.1. Уравнение теплового баланса. Тепловые режимы химических реакторов

В уравнении теплового баланса учитываются все тепловые потоки, входящие в реактор и выходящие из него. Такими потоками являются: $Q_{\text{вх}}$ – физическая теплота реакционной смеси, входящей в элементарный объем, для которого составляется баланс (входной поток); $Q_{\text{вых}}$ – физическая теплота реакционной смеси, покидающей элементарный объем (выходной поток); $Q_{\text{хр}}$ – теплота химической реакции (знак теп-

лового эффекта зависит от того, происходит ли выделение или поглощение теплоты в результате химической реакции); $Q_{\text{то}}$ – теплота, расходуемая на теплообмен с окружающей средой (в зависимости от соотношения температур в реакторе и окружающей среде или в теплообменном устройстве этот поток может быть также направлен и в объем и из него); $Q_{\text{фп}}$ – теплота фазовых превращений.

Для стационарного режима работы реактора алгебраическая сумма всех тепловых потоков равна нулю:

$$Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}} \pm Q_{\text{хр}} \pm Q_{\text{то}} \pm Q_{\text{ап}} = 0. \quad (6.1)$$

В нестационарном режиме происходит положительное или отрицательное накопление теплоты в элементарном объеме:

$$Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}} \pm Q_{\text{хр}} \pm Q_{\text{то}} \pm Q_{\text{ап}} = Q_{\text{нак}}. \quad (6.2)$$

Уравнения (6.1) и (6.2) являются общими уравнениями теплового баланса химического реактора. Конкретный вид уравнения теплового баланса зависит от вида теплового режима и гидродинамической обстановки в реакторе. Различают несколько видов тепловых режимов химических реакторов. Рассмотрим различные тепловые режимы реакторов, в которых не происходит фазовых превращений.

В *изотермическом* режиме температура реакционной смеси, входящей в реактор, равна температуре в реакторе и температуре смеси, покидающей реактор. Это возможно, если выделение или поглощение теплоты в результате химической реакции полностью компенсируется теплообменом с окружающей средой. Для стационарного изотермического режима при постоянстве физических свойств системы можно записать:

$$Q_{\text{вх}} = Q_{\text{вых}}, \\ |Q_{\text{хр}}| = |Q_{\text{то}}|.$$

Адиабатический режим характеризуется полным отсутствием теплообмена с окружающей средой. В этом случае вся теплота химической реакции полностью расходуется на нагрев или охлаждение реакционной смеси. Для стационарного адиабатического режима

$$|Q_{\text{вх}}| - |Q_{\text{вых}}| = |Q_{\text{хр}}|.$$

Промежуточный режим характеризуется тем, что частично теплота химической реакции расходуется на изменение теплосодержания (нагрев или охлаждение) реакционной смеси, частично – на теплообмен с окружающей средой. Этот режим наиболее часто встречается в реальных химических реакторах. Промежуточный тепловой режим описывается полным уравнением теплового баланса (6.1).

В главе 5 были рассмотрены математические модели изотермических реакторов. Для расчетов на основе этих моделей, как правило, дос-

таточно лишь уравнения материального баланса. При расчете неизотермического реактора необходимо совместно решить систему уравнений материального и теплового балансов, из которых первое учитывает изменение количества вещества, а второе – изменение количества теплоты при протекании химического процесса.

Ниже рассматриваются особенности составления математических моделей и расчетов на их основе для неизотермических реакторов с различной гидродинамической обстановкой.

§ 6.2. Проточный реактор идеального смешения в неизотермическом режиме

При составлении балансовых уравнений в качестве элементарного объема для реактора идеального смешения принимают полный реакционный объем V . Тепловые потоки за элементарный промежуток времени $d\tau$ для объема V :

$$dQ_{\text{ВХ}} = v_0 c_{p,0} \rho_0 T_0 d\tau; \quad (6.3)$$

$$dQ_{\text{ВЫХ}} = v c_{p,0} \rho T d\tau; \quad (6.4)$$

$$dQ_{\text{ХР}} = \Delta H V w_{rJ} d\tau; \quad (6.5)$$

$$dQ_{\text{ТО}} = K_T F_{\text{ТО}} \Delta T_{\text{ТО}} d\tau, \quad (6.6)$$

где c_p – средняя теплоемкость реакционной смеси; ρ – средняя плотность реакционной смеси; ΔH – тепловой эффект реакции, отнесенный к 1 моль реагента; K_T – коэффициент теплопередачи; $F_{\text{ТО}}$ – поверхность теплообмена с окружающей средой; $\Delta T_{\text{ТО}}$ – движущая сила теплообмена (средняя разность температур в реакторе и внешней среде, с которой происходит теплообмен); величины, относящиеся к входному потоку, отмечены индексом «0», величины без индекса относятся к реакционной смеси, находящейся в реакторе в данный момент или выходящей из него.

Накопление теплоты в реакторе за время $d\tau$ равно изменению теплосодержания реакционной смеси:

$$dQ_{\text{НАК}} = d(V\rho c_p T). \quad (6.7)$$

С учетом уравнений (6.2)–(6.7) уравнение теплового баланса для нестационарного режима будет иметь вид

$$v_0 c_{p,0} \rho_0 T_0 d\tau - v c_{p,0} \rho T d\tau - \Delta H w_{rA} V d\tau \pm K_T F_{\text{ТО}} \Delta T_{\text{ТО}} d\tau = d(V\rho c_p T)$$

или

$$v_0 c_{p,0} \rho_0 T_0 - v c_{p,0} \rho T - \Delta H w_{rA} V \pm K_T F_{\text{ТО}} \Delta T_{\text{ТО}} = V \frac{d(\rho c_p T)}{d\tau}. \quad (6.8)$$

В стационарном режиме правая часть уравнения (6.8) равна нулю. Если также принять, что $v_0 = v$ и пренебречь изменением средней теплоемкости и плотности реакционной смеси при изменении состава и температуры, для стационарного режима

$$vc_p\rho(T - T_0) - \Delta Hw_{rA}V \pm K_T F_{T_0} \Delta T_{T_0} = 0. \quad (6.9)$$

Математическая модель неизотермического реактора идеального смешения кроме уравнения теплового баланса (6.9) включает в себя уравнение материального баланса

$$v(c_{A,0} - c_A) - w_{rA}V = 0. \quad (6.10)$$

Уравнения (6.9) и (6.10) взаимосвязаны: в оба входит в качестве составной части функция $w_{rA}(c_A, T)$. Скорость химической реакции w_{rA} зависит и от концентрации реагентов (степени превращения), и от температуры. Чем выше температура, тем выше скорость реакции и, следовательно, тем большая степень превращения должна достигаться при том же среднем времени пребывания $\bar{\tau}$. Но рост степени превращения автоматически должен приводить к понижению скорости реакции. В проточном реакторе заданного объема устанавливаются степень превращения и температура, которые одновременно должны удовлетворять и уравнению (6.9), и уравнению (6.10).

При совместном решении уравнений (6.9) и (6.10) при заданных $\bar{\tau} = V/v$ и начальной температуре T_0 можно определить значения x_A и T , удовлетворяющие этим уравнениям. Ниже рассмотрен анализ возможных решений уравнений материального и теплового балансов сначала для адиабатического реактора идеального смешения, затем для реактора идеального смешения с внешним теплообменом. На основании этого анализа можно сделать вывод о том, какие условия проведения процесса нужно выбрать для достижения высокой степени превращения реагентов.

Совместное решение уравнений материального и теплового балансов для стационарного адиабатического реактора идеального смешения. Математическая модель проточного адиабатического реактора идеального смешения представляет собой систему уравнений материального и теплового балансов:

$$\begin{aligned} v(c_{A,0} - c_A) - w_{rA}V &= 0; \\ vc_p\rho(T_0 - T) - \Delta Hw_{rA}V &= 0. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Определим, используя эту систему уравнений, степень превращения x_A и температуру T , достигаемые в реакторе. Различные частные решения зависят от конкретного вида кинетического уравнения $w_{rA} = w_{rA}(c_A, T)$ реакции, протекающей в аппарате. Рассмотрим решения

для реакций с наиболее простой кинетикой: необратимой реакции первого порядка $A \rightarrow R$ и обратимой реакции первого порядка $A \rightleftharpoons R$, так как в этих случаях все математические выкладки проще.

Предварительно преобразуем систему уравнений (6.11). В уравнении материального баланса заменим изменение концентраций $(c_{A,0} - c_A)$ равным ему соотношением $c_{A,0} x_A$. Упростим уравнение теплового баланса, исключив из него скорость реакции w_{rA} .

Для этого воспользуемся уравнением материального баланса, в соответствии с которым $w_{rA} V = v(c_{A,0} - c_A) = v c_{A,0} x_A$. Тогда уравнение теплового баланса примет вид $v c_p \rho (T_0 - T) - \Delta H v c_{A,0} x_A = 0$. После сделанных преобразований систему уравнений (6.11) запишем так:

$$v c_{A,0} x_A - w_{rA} V = 0; \quad (6.12)$$

$$c_p \rho (T_0 - T) - \Delta H v c_{A,0} x_A = 0. \quad (6.13)$$

Необратимая реакция первого порядка. Кинетическое уравнение необратимой реакции первого порядка имеет вид

$$w_{rA} = k c_A = k c_{A,0} (1 - x_A) = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) c_{A,0} (1 - x_A).$$

Подставим его в уравнение (6.12)

$$v c_{A,0} x_A - k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) c_{A,0} (1 - x_A) V = 0. \quad (6.14)$$

Для определения степени превращения x_A и температуры T в реакторе уравнение материального баланса (6.14) нужно решить совместно с уравнением теплового баланса (6.13). Аналитическое решение этой системы уравнений затруднено из-за того, что температура T входит в уравнения и в виде линейного члена, и в составе комплекса, являющегося показателем экспоненциальной функции. Такие уравнения являются трансцендентными, и для их решения применяют численные методы.

Решим систему уравнений (6.13) и (6.14) графическим методом. Для этого запишем оба уравнения в виде зависимостей x_A T , построим графики этих зависимостей и найдем точки их пересечения, удовлетворяющие одновременно обоим уравнениям, т. е. являющиеся решениями системы.

В уравнении теплового баланса (8.14) зависимость между x_A и T является линейной.

Эта прямая линия пересекает ось температур в точке $T = T_0$ и имеет угловой коэффициент

$$x_A = \frac{c_p \rho}{c_{A,0} \rho H} (T_0 - T). \quad (6.15)$$

Знак углового коэффициента зависит от знака теплового эффекта, он отрицателен для эндотермических реакций, у которых $\Delta H > 0$ (рис. 6.1, а), и положителен для экзотермических реакций (рис. 6.1, б). Крутизну угла наклона можно изменить, меняя начальную концентрацию $c_{A,0}$.

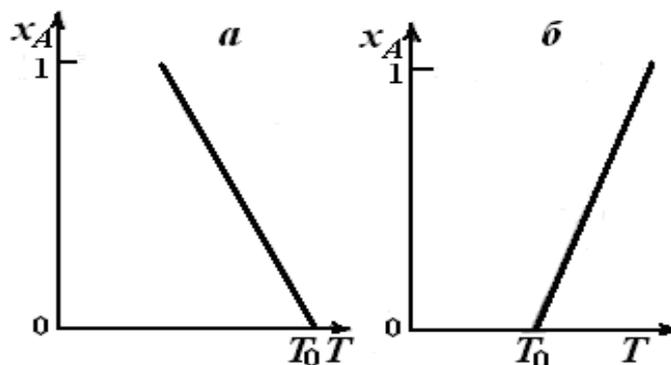


Рис. 6.1. Уравнение теплового баланса реактора идеального смешения в координатах $x_A - T$ для эндотермической (а) и экзотермической (б) реакций

Если принять $x_A = 1$ (т. е. реакция прошла до конца), из уравнения (6.15) получим

$$T_0 - T_{x=1} = \Delta T_{\text{Ад}} = \frac{c_p \rho}{c_{A,0} \Delta H}.$$

Величина $\Delta T_{\text{Ад}}$ – максимальное изменение температуры реакционной смеси, возможное в адиабатических условиях, или *адиабатическое изменение температуры* (для экзотермических реакций, например, адиабатический разогрев). Уравнение (6.15) с учетом $\Delta T_{\text{Ад}}$ можно записать так:

$$x_A = \frac{T_0}{\Delta T_{\text{Ад}}} - \frac{1}{\Delta T_{\text{Ад}}} T. \quad (6.16)$$

Вид зависимости $x_A(T)$, соответствующей уравнению материального баланса (6.12), зависит от типа кинетического уравнения реакции. Для необратимой реакции первого порядка (эндотермической, и экзотермической) уравнение материального баланса (6.12) можно представить в следующем виде (с учетом того, что $V/v = \bar{\tau}$):

$$x_A = \frac{1}{\frac{1}{k\tau} + 1} = \frac{1}{\frac{1}{k\tau} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) + 1}. \quad (6.17)$$

Уравнение (6.17) описывает монотонно возрастающую функцию $x_A(T)$. При низких температурах, когда кинетическая энергия молекул существен-

но ниже энергии активации (об этом можно судить, сравнивая энергии E и RT), $x_A \rightarrow 0$. При высоких температурах, когда величины E и RT имеют одинаковый порядок, числовое значение $\exp[E/(RT)]$ невелико. Так как предэкспоненциальный множитель $k_0 = 10^8 + 10^{13}$, то в этом случае $x_A \rightarrow 1$.

Таким образом, график функции (6.17) – кривая без экстремумов (рис. 6.2, кривая 1), при низких температурах асимптотически приближающаяся к нулю, при высоких – к единице, а при «средних» температурах имеющая одну точку перегиба (ее координаты можно получить, приравняв нулю производную d^2x_A/dT^2).

Положение среднего участка кривой относительно оси температур можно изменить, увеличив или уменьшив среднее время пребывания в реакторе $\bar{\tau}$ ($\bar{\tau} = V/v$). Из уравнения (6.17) следует, что увеличение $\bar{\tau}$ при тех же температурах приведет к росту x_A (рис. 6.2, кривая 2).

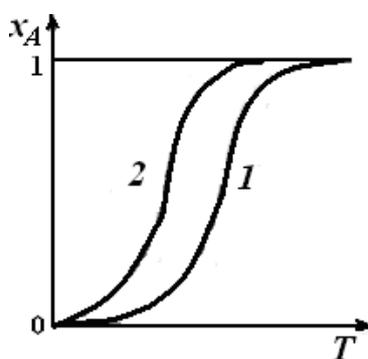


Рис. 6.2. Уравнение материального баланса реактора идеального смешения в координатах $x_A - T$ для необратимой реакции первого порядка при среднем времени пребывания $\bar{\tau}_1$ (1) и $\bar{\tau}_2$ (2)

Решение системы уравнений материального и теплового балансов имеет несколько различающийся вид для эндо- и экзотермических необратимых реакций. В случае проведения в адиабатическом реакторе идеального смешения необратимой эндотермической реакции графики функций (6.16) и (6.17) имеют лишь одну точку пересечения (см. рис. 6.3).

Координаты этой точки (x_A', T') и являются решением системы уравнений: если в адиабатический реактор идеального смешения заданного объема V подает исходный реагент A , имеющий концентрацию $c_{A,0}$ с объемным расходом v и при начальной температуре T_0 , необратимая эндотермическая реакция будет протекать в аппарате при температуре T и при этом будет достигаться степень превращения x_A' .

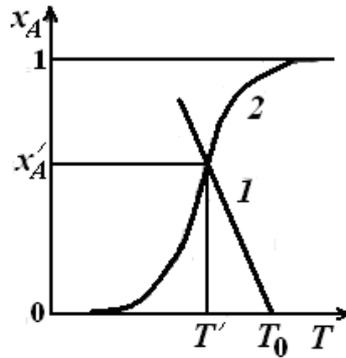


Рис. 6.3. Уравнения теплового (1) и материального (2) балансов для адиабатического реактора идеального смешения при проведении в нем необратимой эндотермической реакции (совместное решение)

Если в адиабатическом реакторе проводят необратимую экзотермическую реакцию, система уравнений материального и теплового балансов может иметь как одно, так и несколько решений, отвечающих стационарному режиму.

Из рис. 6.4 видно, что графики функций (6.16) и (6.17) имеют только одну точку пересечения, если начальная температура T_0 реакционного потока будет сравнительно низкой (например, T_{10}) или сравнительно высокой (например, T_{20}). При этом оказывается, что при подаче реагентов в реактор с низкой начальной температурой T_{10} процесс будет протекать при температуре, мало отличающейся от T_{10} , а достигаемая степень превращения (ордината точки A на рис. 6.4) также будет очень низка. Более выгодным является режим работы реактора, соответствующий начальной температуре T_{30} . В этом случае также имеется лишь одна точка пересечения графиков (точка E), т. е. одно решение системы уравнений, но оно соответствует высокой степени превращения, почти равной единице.

Если же реагенты подавать в реактор с начальной температурой T_{20} , то линии, соответствующие уравнениям материального и теплового балансов, пересекаются трижды, т. е. координаты точек B , C , D являются возможными решениями системы уравнений, составляющей математическую модель адиабатического реактора идеального смешения.

В таких случаях говорят о множественности стационарных состояний реактора. При этом возникает дополнительная проблема устойчивости рассматриваемых стационарных состояний.

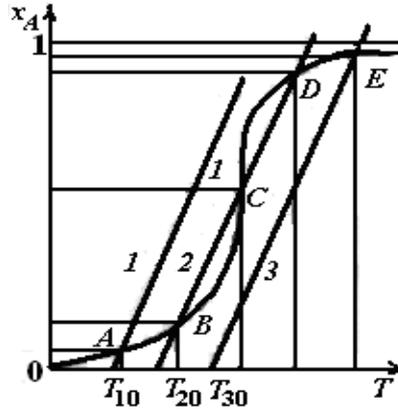


Рис. 6.4. Уравнения теплового (1, 2, 3) и материального (4) балансов для адиабатического реактора идеального смешения при проведении в нем необратимой экзотермической реакции (совместное решение)

Обратимая реакция первого порядка. Для обратимой реакции первого порядка $A \rightleftharpoons R$ кинетическое уравнение имеет вид

$$w_{rA} = k_1 c_A - k_2 c_R. \quad (6.18)$$

Выразив в уравнении (6.18) концентрации c_A и c_R через $c_{A,0}$ и x_A получим

$$w_{rA} = k_1 c_{A,0} (1 - x_A) - k_2 c_{A,0} x_A = k_1 c_{A,0} \left(1 - \frac{k_1 - k_2}{k_1} x_A\right).$$

В условиях равновесия для обратимой реакции первого порядка имеет место равенство скоростей прямой и обратной реакции $k_1 c_{A,0} (1 - x_{A,e}) = k_2 c_{A,0} x_{A,e}$, откуда следует, что

$$x_{A,e} = \frac{k_1}{k_1 - k_2}. \quad (6.19)$$

С учетом выражения (6.19) кинетическое уравнение обратимой реакции первого порядка примет вид

$$w_{rA} = k_1 c_{A,0} \left(1 - \frac{x_A}{x_{A,e}}\right). \quad (6.20)$$

После подстановки выражения (6.20) в формулу (6.12) уравнение материального баланса можно представить в виде зависимости x_A от T :

$$x_A = \frac{1}{1/(k_1 \tau) + 1/x_{A,e}}. \quad (6.21)$$

Уравнение (6.21), как и следовало ожидать, при $x_{A,e} = 1$ (т. е. для необратимой реакции первого порядка) переходит в уравнение (6.17).

Для графического решения системы уравнений материального и теплового балансов в случае обратимой реакции нужно построить график функции (6.21). График уравнения теплового баланса (6.15), не содержащего никаких кинетических параметров реакции, от вида кинетического уравнения не зависит.

В уравнении (6.21) от температуры зависят константа скорости прямой реакции k_1 , и равновесная степень превращения $x_{A,e}$.

Для обратимой эндотермической реакции ($\Delta H > 0$) с ростом температуры увеличивается и константа равновесия, и равновесная степень превращения. Величина x_A , рассчитанная по уравнению (6.21), при любых температурах будет меньше, чем $k_1 \bar{\tau}$, и меньше, чем $x_{A,e}$, т. е. график функции $x_A(T)$ должен находиться на координатной плоскости (рис. 6.5, а) ниже графиков функций $k_1(T) \bar{\tau}$ и $x_{A,e}(T)$.

Система уравнений материального и теплового балансов для обратимой экзотермической реакции имеет такой же вид, как и для обратимой эндотермической реакции, т. е. это уравнения (6.21) и (6.15). Однако график функции $x_A(T)$, определяемый уравнением (6.21), будет другим. Связано это с тем, что равновесная степень превращения $x_{A,e}$ для экзотермических реакций с ростом температуры падает. Поэтому, построив график функции $x_A(T)$, пользуясь при этом теми же приемами, что и для обратимой экзотермической реакции, получим кривую с максимумом (рис. 6.5, б). Абсолютное значение максимума и его положение относительно кривой определяются, с одной стороны, средним временем пребывания реагентов в реакторе $\bar{\tau}$, а с другой – состоянием химического равновесия.

Уравнение теплового баланса – прямая 1 с положительным тангенсом угла наклона. Эта прямая может пересекаться с кривой 2, отвечающей уравнению материального баланса, в одной или в нескольких точках (одно или несколько стационарных состояний).

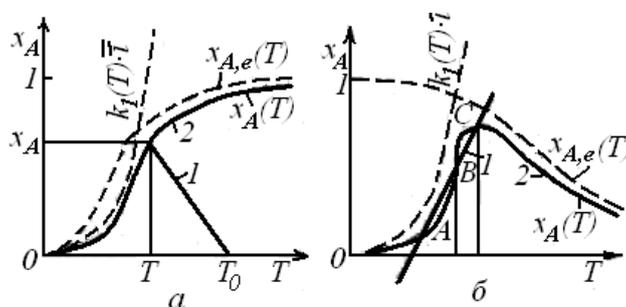


Рис. 6.5. Уравнения теплового (1) и материального (2) балансов для адиабатического реактора идеального смешения при проведении в нем обратимых эндотермической (а) и экзотермической (б) реакций (совместное решение)

Способы увеличения степени превращения реагентов при проведении реакций в адиабатическом реакторе идеального смешения. В зависимости от начальных условий (температуры на входе T_0 , начальной концентрации $c_{A,0}$), соотношения объема аппарата и объемного расхода ($\bar{\tau} = V/v$), а также типа химической реакции в проточном реакторе идеального смешения устанавливается некоторое стационарное состояние, характеризующееся неизменяющимися во времени значениями температуры реакционной смеси и степени превращения на выходе из аппарата. Эти значения T и x_A могут быть определены на основании совместного решения уравнений материального и теплового балансов, как это было показано выше.

В промышленных условиях очень важно наиболее полно использовать исходное сырье, т. е. достичь высоких значений степени превращения. Анализ получающихся решений позволяет найти условия проведения процесса, при которых достигается оптимальная степень превращения реагентов в адиабатическом реакторе идеального смешения.

Графическое решение системы уравнений материального и теплового балансов сводится к определению точки пересечения графиков функций $x_A(T)$, отвечающих и тому, и другому уравнениям. Более высокая степень превращения исходного сырья в адиабатическом реакторе соответствует на рис. 6.3–6.5 смещению точки пересечения в область больших значений x_A . Добиться этого можно, изменяя взаимное положение кривой, отвечающей уравнению материального баланса, и прямой, соответствующей уравнению теплового баланса. Укажем возможные способы влияния на положение этих линий.

Для эндотермических реакций (необратимых и обратимых) повышения степени превращения можно добиться, прежде всего, увеличением начальной температуры T_0 , что приведет к параллельному смещению вправо прямой 1 (см. рис. 6.3 и 6.5, а).

Для необратимых экзотермических реакций увеличение температуры на входе в реактор также приведет к росту степени превращения (см. рис. 6.4, прямая 2). Одновременно это позволит избежать тройного пересечения линий 2 и 4, отвечающего случаю множественности стационарных состояний. Однако увеличение начальной температуры должно быть оправдано экономическими соображениями, так как рост степени превращения будет сопровождаться при этом и увеличением затрат на нагрев исходной реакционной смеси.

Для обратимых экзотермических реакций, проводимых в адиабатическом реакторе идеального смешения, целесообразно добиться таких условий, чтобы решение системы уравнений материального и теплового

балансов соответствовало точке максимума линии 2, отвечающего уравнению материального баланса (см. рис. 6.5, б). Смещение прямой 1 вправо при возрастании начальной температуры может привести не к увеличению, а к уменьшению степени превращения. Выбор оптимальных условий проведения обратимых экзотермических реакций представляет наибольшую сложность.

Другой способ изменения положения прямой, отвечающей уравнению теплового баланса, состоит в изменении угла ее наклона. Угловым коэффициентом прямой, описываемой уравнением (6.15), можно увеличить или уменьшить, изменив начальную концентрацию $c_{A,0}$:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{c_p \rho}{c_{A,0} \Delta H}.$$

В эндотермических реакциях для повышения x_A при сохранении прежней начальной температуры нужно увеличить крутизну прямой, что можно сделать уменьшением $c_{A,0}$ (это не всегда целесообразно, так как придется работать с низко концентрированными реагентами). При проведении экзотермических реакций увеличение $c_{A,0}$ приведет к росту $\Delta T_{\text{ад}}$, и прямая станет более полой.

Повышение степени превращения x_A может быть достигнуто также при увеличении среднего времени пребывания $\bar{\tau} = V/v$. Во всех рассмотренных случаях на графиках (см. рис. 6.3–6.5) произойдет смещение влево линии, отвечающей уравнению материального баланса. При проведении обратимых реакций положение этой линии ограничено условиями равновесия [зависимость $x_{A,e}(T)$]. Поэтому добиться увеличения x_A можно изменением условий, влияющих на равновесие.

В каждом конкретном случае проводится анализ всех возможных способов увеличения степени превращения с проведением технико-экономического сравнения.

Стационарный неадиабатический реактор идеального смешения. Для расчетов реактора идеального смешения, работающего в промежуточном тепловом режиме, пользуются полным уравнением теплового баланса (6.9)

$$v c_p \rho (T_1 - T) - \Delta H w_{rA} V \pm K_T F_{\text{To}} \Delta T_{\text{To}} = 0.$$

Движущей силой теплообмена ΔT_{To} между реакционной смесью, находящейся в реакторе, и теплоносителем (внешней средой) является средняя разность температур реакционной смеси и теплоносителя. Температура реакционной смеси T одинакова в любой точке аппарата идеального смешения. Если считать, что средняя температура теплоносителя T_T , то $\Delta T_{\text{To}} = |T_T - T|$.

Рассмотрим проведение экзотермической реакции в реакторе идеального смешения с отводом теплоты. Тогда $T > T_T$ и уравнение (6.9) с учетом уравнения материального баланса можно записать так:

$$vc_p\rho(T_0 - T) - \Delta Hc_{A,0}x_A v \pm K_T F_{T_0}(T - T_T) = 0. \quad (6.22)$$

Преобразуем уравнение (6.22) к виду $x_A = x_A(T)$, чтобы сделать возможным графическое решение системы уравнений материального и теплового балансов (рис. 6.6):

$$x_A = \frac{vc_p\rho T_0 + K_T F T_T}{\Delta Hc_{A,0}v} - \frac{vc_p\rho + K_T F}{\Delta Hc_{A,0}v} T. \quad (6.23)$$

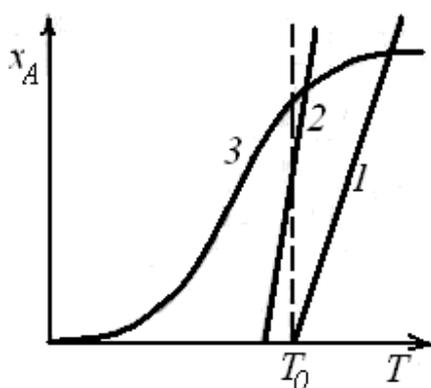


Рис. 6.6. Уравнения материального и теплового балансов для неадиабатического реактора идеального смешения при проведении необратимой экзотермической реакции (совместное решение): линии уравнения теплового баланса: 1 — для адиабатического реактора; 2 — для реактора с отводом теплоты; штриховая — для изотермического реактора; 3 — линия уравнения материального баланса

Уравнение (6.23) — уравнение прямой, как и уравнение теплового баланса (6.15) адиабатического реактора идеального смешения, но с большим свободным членом и большим угловым коэффициентом. Поэтому прямая, описываемая им, смещена относительно линии уравнения теплового баланса адиабатического реактора и имеет большую крутизну (линия 2).

Аналогичные рассуждения подходят для проведения эндотермических реакций в реакторах с подводом теплоты.

Предельным случаем неадиабатического реактора является изотермический аппарат, в котором вся теплота реакции компенсируется теплообменом с внешней средой. Уравнение теплового баланса для изотермического реактора изобразится прямой линией, параллельной оси ординат ($T = T_0$) — штриховая линия.

§ 6.3. Тепловая устойчивость химических реакторов

При анализе совместного решения уравнений материального и теплового балансов адиабатического реактора идеального смешения для экзотермических реакций было отмечено, что возможны случаи, когда система имеет не одно, а несколько решений. Например, при пересечении прямой 2 и кривой 4 на рис. 8.4 (необратимая экзотермическая реакция первого порядка) система уравнений материального и теплового балансов имеет три решения, соответствующие точкам *B*, *C* и *D*. Решаемая графически система уравнений была составлена в предположении о стационарном режиме работы реактора, т. е. о неизменности во времени параметров процесса (в частности, температуры и степени превращения). Таким образом, наличие нескольких решений означает возможность множественности стационарных состояний.

На практике, конечно, из трех возможных решений будет реализовано одно. Желательно, чтобы работа реактора характеризовалась высокой степенью превращения исходного реагента, т. е. соответствовала точке *D*. Возможно ли это? Как при наличии нескольких стационарных состояний практически обеспечить наиболее выгодное состояние? Ответить на эти вопросы помогает анализ устойчивости стационарных состояний.

Устойчивость системы в стационарном состоянии определяется ее реакцией на возмущающее воздействие.

Стационарное состояние системы называется устойчивым, если небольшие кратковременные возмущающие воздействия не могут вывести систему за пределы небольшой области, окружающей исследуемый стационарный режим.

Если систему, находящуюся в устойчивом состоянии, отклонить от него, а затем предоставить ее самой себе, она самопроизвольно вернется в начальное состояние. Отклонение системы, находящейся в неустойчивом состоянии, вызовет после снятия возмущения ее самопроизвольный переход в другое, устойчивое состояние.

Для анализа устойчивости трех стационарных состояний *B*, *C* и *D* адиабатического реактора идеального смешения (см. рис. 6.4) используем сначала физические представления о природе процесса в реакторе. С этой целью преобразуем уравнения (6.15) и (6.17), умножив их на тепловой эффект реакции ΔH .

Уравнение теплового баланса (6.15) примет вид

$$x_A \Delta H = g_- = \frac{c_{pD}}{c_{A,0}} T_0 - \frac{c_{pD}}{c_{A,0}} T. \quad (6.24)$$

Произведение теплоемкости на плотность реакционной смеси и ее температуру, отнесенное к начальной концентрации, представляет собой физическую теплоту реакционной смеси, приходящуюся на 1 моль (кмоль) исходного вещества, вошедшего в реактор. Для экзотермической реакции $T_0 < T$, а получаемая в уравнении (6.24) величина g_- показывает, насколько больше физической теплоты будет вынесено из реактора покидающей его реакционной смесью, чем было внесено в реактор входным потоком. Так как g_- отнесено к 1 моль (кмоль) реагента A , эту величину можно назвать удельным отводом теплоты из реактора.

Уравнение (6.17) показывает, каков прирост степени превращения реагента при протекании химического процесса в реакторе. Если эту величину умножить на тепловой эффект экзотермической реакции ΔH (кДж/кмоль) исходного реагента A , вступившего в реакцию, получают удельное выделение теплоты g_+ в реакторе, приходящееся на 1 кмоль реагента A , вошедшего в реактор.

Так как величина ΔH принята постоянной, то умножение на нее уравнений (6.15) и (6.17) изменит лишь масштаб на графике, используемом для численного решения системы уравнений материального и теплового балансов. Точки пересечения линий на рис. 6.5, *a* приобретают теперь новый физический смысл: они отвечают условиям равенства удельного теплоотвода и удельного тепловыделения, обеспечивающего стационарное состояние. При нарушении этого равенства, вызванном, например, кратковременным возмущением во входном потоке, будут преобладать либо g_+ , либо g_- и, следовательно, будет происходить самопроизвольное повышение или понижение температуры в аппарате.

Рассмотрим более подробно разные стационарные состояния при наличии решений системы уравнений материального и теплового балансов.

На рис. 6.7 в координатах $g - T$ показана верхняя точка пересечения D , перенесенная с рис. 6.4. Пусть вследствие некоторого возмущения состояние теплового равновесия нарушится; например, в системе установится более высокая температура T_D^+ . В этом положении удельный теплоотвод g_- превышает удельный теплоотвод g_+ и после снятия возмущения произойдет самопроизвольное снижение температуры до T_D , т. е. система вернется в прежнее состояние равновесия. Если при нарушении равновесия температура в реакторе понизится до T_D , то после снятия возмущения произойдет самопроизвольный разогрев до температуры T_D вследствие того, что $g_+ > g_-$. Таким образом, точка D соответствует устойчивому стационарному состоянию адиабатического реактора идеального смешения.

Анализ состояния теплового равновесия в точке B (рис. 6.7, б) также позволяет сделать вывод, что это решение системы уравнений отвечает устойчивому стационарному состоянию.

Иным будет положение теплового равновесия средней точки пересечения C (рис. 6.7, в). Отклонение от состояния равновесия вправо по оси температур приведет к дальнейшему самопроизвольному разогреву, влево – к самопроизвольному понижению температуры. Следовательно, равновесие системы в точке C является неустойчивым.

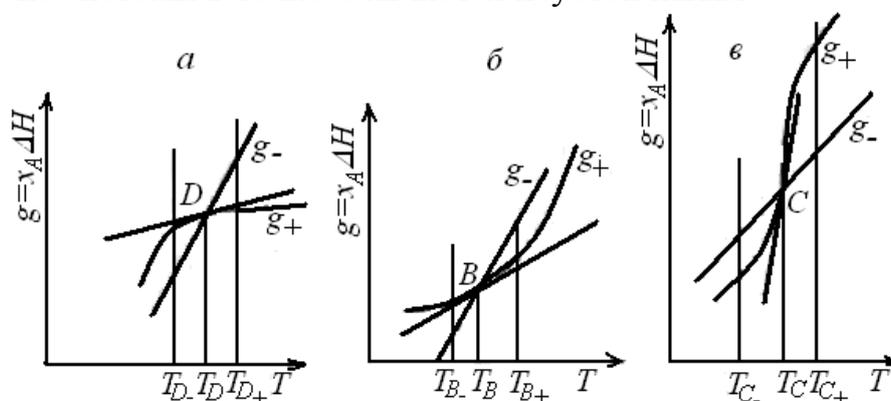


Рис. 6.7. Устойчивые (а, б) и неустойчивые (в) стационарные состояния адиабатического реактора идеального смешения при проведении экзотермической реакции

Следует отметить, что для устойчивых стационарных состояний производная dg_+/dT (тангенс угла наклона касательной к кривой $g_+(T)$ в точках пересечения) меньше, чем тангенс угла наклона линии $g_-(T)$:

$$\frac{dg_+}{dT} < \frac{c_p \rho}{c_{A,0}},$$

а для неустойчивых состояний

$$\frac{dg_+}{dT} > \frac{c_p \rho}{c_{A,0}}.$$

Эти неравенства могут быть использованы при анализе устойчивости работы реактора.

Проверка системы на устойчивость стационарного состояния связана с введением нестационарности (кратковременным нарушением состояния теплового равновесия, следовательно, непостоянством параметров во времени). Уравнение материального и теплового балансов проточного нестационарного реактора идеального смешения можно представить в таком виде:

$$\frac{dc_A}{dT} = f_1(c_A, T); \quad \frac{dT}{d\tau} = f_2(c_A, T). \quad (6.25)$$

Такие системы дифференциальных уравнений поддаются графическому анализу, при котором зависимые переменные c_A и T считаются координатами так называемой фазовой плоскости. Используя уравнения типа (6.25), можно для фиксированных значений различных параметров определить каждую точку состояния системы на плоскости (c_A, T).

Поскольку система сменяет во времени ряд состояний от начального до конечного, изображение их на плоскости (c_A, T) дает траекторию. Эти траектории (фазовые траектории) напоминают по своему виду траектории движения шара по различным плоскостям (см. рис. 6.8–6.10). Например, на рис. 6.8 точки A и C соответствуют устойчивому стационарному состоянию (сходимость в узел и спиралевидная сходимость в фокус), точка B – неустойчивому стационарному состоянию (расходящиеся траектории движения шара по поверхности седла).

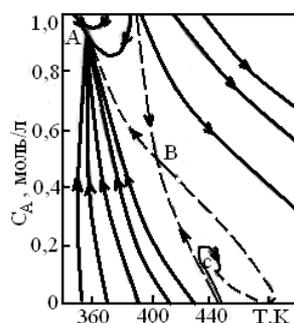


Рис. 6.8. Фазовая плоскость с множественными стационарными состояниями для проточного реактора с перемешиванием

Следует отметить, что стационарное состояние реактора может быть очень чувствительным к небольшим возмущениям входных параметров. Проанализируем, например, рис. 6.4 (случай тройного пересечения при совместном решении уравнений материального и теплового балансов для проводимой в реакторе экзотермической реакции). Небольшое изменение температуры реакционного потока на входе (смещение вправо прямой 1 или 2) может вызвать скачкообразное увеличение температуры в реакторе. Такую высокую чувствительность режима процесса к незначительным изменениям его параметров называют *параметрической чувствительностью*.

При выборе условий проведения экзотермической реакции обычно стремятся обеспечить единственное устойчивое стационарное состояние с высокой степенью превращения. Для этого можно увеличить или уменьшить температуру T_0 (что вызовет сдвиг вправо прямой, отвечающей уравнению теплового баланса), или среднее время пребывания

в реакторе $\bar{\tau}$ (при этом сдвигается влево кривая, отвечающая уравнению материального баланса). Такие решения иногда невыгодны экономически. В данных случаях для того, чтобы реактор самопроизвольно достиг верхней точки D (см. рис. 6.4), в момент пуска в реакторе нужно иметь температуру, отвечающую точке неустойчивого состояния C или чуть выше.

§ 6.4. Оптимальный температурный режим и способы его осуществления в промышленных реакторах

В предыдущих параграфах были рассмотрены варианты тепловых режимов химических реакторов и способы учета теплопереноса в реакторе при разработке математической модели.

Температурный (тепловой) режим проведения химического процесса, обеспечивающий экономически целесообразную максимальную производительность единицы объема реактора (интенсивность) по целевому продукту, называют *оптимальным*.

Подход к разработке оптимального температурного режима может быть различным в зависимости от типа химической реакции. Очевидно, что максимальная интенсивность реактора будет достигнута при проведении процесса с максимально возможной скоростью. Рассмотрим поэтому, как влияет тип кинетического уравнения на выбор температурного режима.

Простые необратимые реакции. Уравнение скорости необратимых экзо- и эндотермических реакций можно записать в виде

$$w_{rA} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(x_A). \quad (6.26)$$

Например, для реакции первого порядка

$$w_{rA} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) c_{A,0}(1 - x_A). \quad (6.27)$$

Скорость химической реакции является функцией нескольких переменных: температуры и степеней превращения реагентов (или их концентраций). С ростом температуры константа скорости реакции в соответствии с уравнением Аррениуса монотонно возрастает. Из уравнений (6.26) и (6.27) видно, что принципиальных ограничений повышения температуры с целью увеличения скорости необратимых реакций нет. С ростом степени превращения реагентов скорость реакции падает. Для компенсации этого уменьшения целесообразно увеличивать температуру.

Эндотермическая реакция сопровождается поглощением теплоты. Следовательно, такие реакции невыгодно проводить в адиабатических условиях, так как по мере протекания реакции ее скорость будет падать как из-за увеличения степени превращения, так и из-за уменьшения температуры. Более разумно проводить эндотермические процессы в реакторах с подводом теплоты (изотермических или в реакторах с промежуточным тепловым режимом), поддерживая температуру, максимально допустимую по конструкционным соображениям. Необходимо при этом дополнительно провести оптимизацию температурного режима, сопоставив экономические показатели: увеличение прибыли вследствие роста производительности реактора и возрастания расходов на поддержание высокой температуры.

Для необратимых экзотермических реакций рост степени превращения сопровождается выделением теплоты, и, следовательно, в адиабатическом режиме это приведет к возрастанию температуры реакционной смеси. Уменьшение скорости реакции вследствие увеличения степени превращения будет частично компенсироваться ростом константы скорости реакции с возрастанием температуры. Проводя такую реакцию в проточном адиабатическом реакторе, можно обеспечить высокую скорость химической реакции и высокую производительность реактора в автотермическом режиме без использования посторонних источников теплоты. При этом теплота реакционной смеси, выходящей из реактора, служит для нагрева исходных реагентов на входе в реактор.

Обратимые химические реакции. Проанализируем условия обеспечения оптимального температурного режима обратимых реакций на примере обратимой реакции первого порядка $A \rightleftharpoons R$. Скорость такой реакции

$$w_{rA} = k_1 c_A - k_2 c_R = k_{10} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) c_A - k_{20} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) c_R \quad (6.28)$$

или [см. уравнение (6.20)]

$$w_{rA} = k_1 c_{A,0} \left(1 - \frac{x_A}{x_{A,e}}\right). \quad (6.29)$$

С одной стороны, как и скорость необратимой реакции [см. выражение (6.27)], она зависит от константы скорости k_1 и глубины химического превращения x_A , а с другой – определяется степенью приближения реакционной системы к состоянию химического равновесия и значением предельно достижимой степени превращения в равновесных условиях $x_{A,e}$. Характер изменения скорости с ростом температуры будет разным для эндо- и экзотермических реакций.

Повышение температуры проведения обратимой эндотермической реакции приводит одновременно к росту k_1 и увеличению равновесной степени превращения $x_{A,e}$. Следовательно, при фиксированной степени превращения x_A скорость обратимой эндотермической реакции с ростом температуры монотонно увеличивается. Поэтому подход к разработке оптимального температурного режима этих реакций будет таким же, как и для необратимых эндотермических процессов.

Иначе обстоит дело с обратимыми экзотермическими реакциями. Так как скорость реакции – функция нескольких переменных (по меньшей мере, двух – T и x_A), то для анализа этой функции удобно использовать ее сечение при постоянстве всех переменных, кроме одной.

Такой подход облегчает и задачу графического представления функции. Функция n переменных $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ графически изображается некоторой поверхностью в $(n + 1)$ -мерном пространстве. Сечения функции можно представить в виде семейства графиков на плоскости в координатах $f(x_1, x_2, \dots, x_n) \div x_i$ при постоянстве переменных $x_1, x_2, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n$.

В частности, рассмотрим два вида сечений функций $w_{rA}(x_A, T)$: при постоянных значениях x_A и при постоянных значениях T .

Выберем некоторое значение степени превращения $0 < x_{A,1} < 1$. Для этой степени превращения концентрация исходного реагента при протекании реакции $A \rightleftharpoons R$ составит $c_{A,1} = c_{A,0}(1 - x_{A,1})$, а концентрация продукта реакции $c_{R,1} = c_{A,0}x_{A,1}$. С ростом температуры увеличивается константа скорости прямой реакции [растет множитель $k_1c_{A,0}$ в уравнении (6.29)], но одновременно уменьшается равновесная степень превращения $x_{A,e}$ и при фиксированном значении $x_{A,1}$ система находится ближе к состоянию равновесия [уменьшится второй множитель в уравнении (6.29)]. Таким образом, налицо два противоположных влияния. При низких температурах, когда темп изменения отношения $x_{A,1}/x_{A,e}$ меньше темпа роста константы скорости k_1 с увеличением температуры, преобладает влияние первого (возрастающего) множителя. При некоторой температуре $T_{1,e}$ выбранная степень превращения $x_{A,1}$ становится равновесной ($x_{A,e}$ при температуре $T_{1,e}$), тогда скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции и суммарная скорость реакции будет формально равна нулю. При приближении к этой температуре (слева) преобладает влияние второго множителя, характеризующего степень приближения системы к равновесию. Очевидно, что существует какая-то оптимальная температура $T_{1,m}$, при которой скорость реакции при заданной степени превращения является максимальной. Найдем эту температуру, пользуясь методами математического анализа (определение экстремума функции). Для этого продифференци-

руем функцию (6.28) по температуре, считая концентрации c_A и c_R постоянными, и приравняем производную нулю:

$$\left(\frac{\partial w_{rA}}{\partial T}\right)_{c_A, c_R} = c_A k_{10} \frac{E_1}{RT^2} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) - c_R k_{20} \frac{E_2}{RT^2} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right).$$

Отсюда при $T = T_m$

$$\frac{E_2 - E_1}{RT_m} = \ln \frac{k_{20} c_R E_2}{k_{10} c_A E_1}.$$

Или

$$T_m = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \frac{k_{20} c_R E_2}{k_{10} c_A E_1}} = \ln \frac{E_2 - E_1}{\frac{k_{20} E_2 x_A}{k_{10} E_1 (1 - x_A)}}. \quad (6.30)$$

Уравнение (6.30) позволяет определить оптимальную температуру для любой степени превращения кроме $x_A = 0$ и $x_A = 1$, когда функция $w_{rA}(T, x_A)$ не имеет максимума.

Теперь можем построить сечение функции $w_{rA}(T, x_A)x_A = x_{A-1}$ (рис. 6.9, кривая 1). Для другой степени превращения $x_{A,2} > x_{A,1}$ функция $w_{rA}(T, x_A)x_A = x_{A,2}$ также имеет максимум. Точка $T_{2,e}$ пересечения графика с осью абсцисс находится левее $T_{1,e}$, так как у обратимых экзотермических реакций большая равновесная степень превращения достигается при меньшей температуре (при меньшей температуре наступает равенство $x_{A,2}$ и $x_{A,e}$).

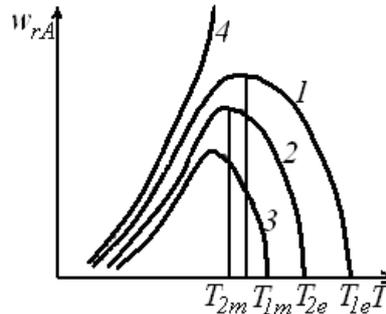


Рис. 6.9. Сечения функции $w_{rA} = w_{rA}(x_A, T)$ при постоянных температурах: 1, 2, 3 – зависимости $w_{rA}(T)$ для степеней превращения $x_{A,1}$, $x_{A,2}$, $x_{A,3}$ ($x_{A,1} < x_{A,2} < x_{A,3}$); 4 – зависимость $w_{rA}(T)$ для $x_A = 0$

Из уравнения (6.30) следует, что с ростом степени превращения оптимальная температура T_{2m} также уменьшается, потому что функция $y = x_A(1 - x_A)$ в знаменателе уравнения является возрастающей. Таким образом, кривая $w_{rA}(T)x_A = x_{A,2}$ (кривая 2) будет находиться ниже кривой $w_{rA}(T)x_A = x_{A,1}$ (кривая 1) и ее максимум будет сдвинут влево.

Соединив точки максимумов (рис. 6.10) на различных сечениях $w_{rA}(T)$, получим линию оптимальных температур.

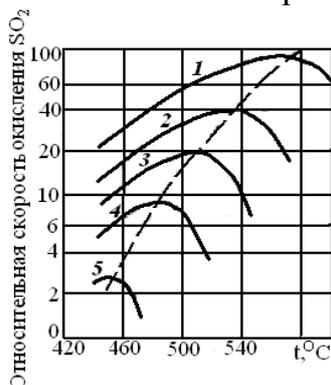


Рис. 6.10. Зависимость скорости окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе от температуры при различных степенях превращения SO_2 :
 1 – $x_{\text{SO}_2} = 0,7$; 2 – $x_{\text{SO}_2} = 0,8$; 3 – $x_{\text{SO}_2} = 0,85$; 4 – $x_{\text{SO}_2} = 0,9$; 5 – $x_{\text{SO}_2} = 0,95$;
 штриховая линия – линия оптимальных температур

Проведение процесса по линии оптимальных температур предполагает, что по мере увеличения степени превращения температуру в реакторе нужно уменьшать, чтобы скорость реакции всегда оставалась максимально возможной.

Чтобы убедиться в том, что скорость реакции действительно не может быть выше, чем при проведении процесса по линии оптимальных температур, рассмотрим сечения функции $w_{rA}(T, x_A)$ при фиксированных температурах, т. е. зависимость скорости реакции от степени превращения.

Если $T - T_1 = \text{const}$, величины k_1 и $x_{A,e}$, зависящие от температуры и входящие в уравнение (6.29), также являются постоянными. Тогда уравнение (6.29) описывает прямую, пересекающую ось абсцисс в точке $x_A = x_{A,e}$ и ось ординат в точке $w_{rA} = k_1(T_1) c_{A,0}$ (рис. 6.11, линия 1). Для другой температуры $T_2 > T_1$, точка пересечения прямой с осью абсцисс сдвинется влево, а точка пересечения с осью ординат – вверх.

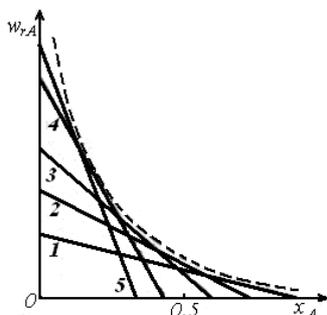


Рис. 6.11. Сечения функции $w_{rA} = w_{rA}(x_A, T)$ при постоянных температурах: 1–5 – зависимости $w_{rA}(x_A)$ для температур T_1, T_2, T_3, T_4, T_5 ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$); штриховая линия – линия оптимальных температур

На рис. 6.11 нанесено семейство таких сечений, отвечающее условию $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < \dots < T_n$. Линия оптимальных температур будет получена в этом случае как огибающая этого семейства прямых. Из рис. 6.11 видно, что ни при каких температурах скорость реакции не может быть выше скоростей, определяемых линией оптимальных температур.

При решении практических задач линию оптимальных температур часто строят в координатах $x_A - T$. Тогда это линия, абсциссы точек которой – температуры, обеспечивающие максимальную скорость реакции для степеней превращения, являющихся ординатами этих точек. Для построения такой кривой можно воспользоваться уравнением типа (6.30). На рис. 6.12 приведена линия оптимальных температур для процесса окисления диоксида серы на ванадиевом (V_2O_5) катализаторе при составе исходной газовой смеси (в объемных долях, %) 7 % SO_2 и 11 % O_2 . Линии 2 отвечают условию, когда скорость реакции составляет 80 % максимальной.

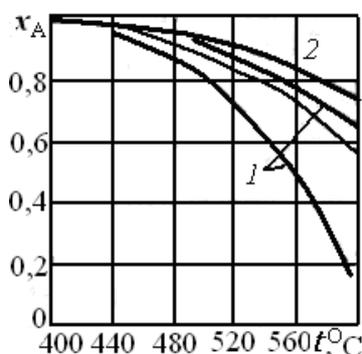


Рис. 6.12. Зависимость степени превращения диоксида серы на ванадиевом катализаторе от температуры: 1 – линии, отвечающие условию $w_{rA} = 0,8w_{rAopt}$; 2 – равновесная кривая; штриховая линия – линия оптимальных температур $w_{rA} = w_{rAopt}$

Способы осуществления оптимального температурного режима

Решение практической задачи проведения процесса в промышленном реакторе в соответствии с оптимальным температурным режимом зависит от многих факторов и прежде всего от теплового эффекта и кинетики реакции.

Для эндотермических (обратимых и необратимых) реакций целесообразно химический процесс проводить в реакторах с подводом теплоты, причем желательно обеспечить достаточно равномерное распределение температуры по объему реактора. Распространенным типом аппаратов для проведения эндотермических реакций являются трубчатые

реакторы, похожие по конструкции на кожухотрубные теплообменники. В этих аппаратах трубное пространство представляет собой собственно реактор, в котором реагенты движутся в режиме вытеснения, а по межтрубному пространству проходит теплоноситель, например топочные газы. Трубчатый реактор для проведения каталитических реакций, обогреваемый топочными газами (рис. 6.13), применяют, в частности, для паровой конверсии природного газа.

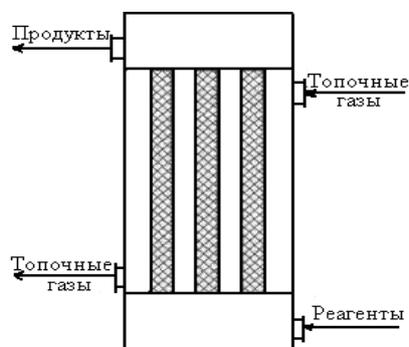


Рис. 6.13. Трубчатый реактор для проведения эндотермической реакции

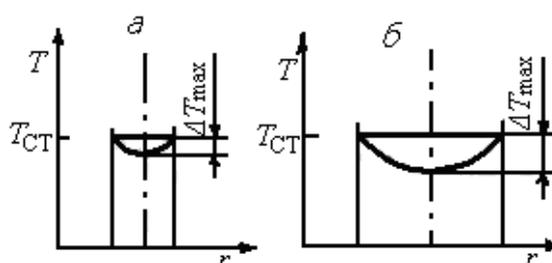


Рис. 6.14. Температурные профили в каналах малого (а) и большого (б) диаметров при проведении эндотермической реакции

Аналогичную конструкцию имеет ретортная печь для синтеза бутана из этилового спирта, в которой катализатор вместо труб располагают в ретортах – узких каналах с прямоугольным сечением. В таких реакторах ширина поперечного сечения каналов, по которым движется реакционная смесь, должна быть невелика, чтобы получить достаточно равномерное распределение температуры по сечению. Так как в реальных реакторах гидродинамический режим отклоняется от режима идеального вытеснения, при котором в любом поперечном сечении условия выровнены, то температура в центре канала отличается от температуры у стенки. Из рис. 6.14 видно, что в трубах большого диаметра темпера-

тура на оси трубы существенно ниже температуры у стенки. Следовательно, и скорость реакции в той части реакционного потока, которая движется близко к оси трубы, ниже средней скорости в аппарате. При проведении каталитических процессов можно наносить катализатор только на внутреннюю поверхность труб, что обеспечит примерно одинаковую температуру по всему реактору.

Гомогенные эндотермические реакции можно также осуществлять в реакторах с интенсивным перемешиванием и теплообменной поверхностью, так как и в этом случае будет обеспечено равномерное распределение температуры по реактору.

Экзотермические реакции проводят, как правило, либо в адиабатических условиях, либо в аппаратах с отводом теплоты.

При осуществлении необратимых экзотермических реакций рост температуры приводит однозначно лишь к увеличению скорости процесса. Для снижения энергетических затрат такие реакции выгодно проводить в автотермическом режиме, когда требуемая температура обеспечивается исключительно выделяющейся теплотой химической реакции без подвода энергии извне. Существуют две предельные температуры (нижняя и верхняя), между которыми целесообразно проводить процесс.

Нижней предельной является температура, при которой скорость экзотермической реакции (следовательно, и скорость выделения теплоты) достаточна для обеспечения автотермического режима. Ниже этой теплоты скорость тепловыделения меньше скорости отвода теплоты с реакционным потоком, выходящим из реактора, и температура в проточном адиабатическом аппарате будет падать.

Верхнее предельное значение температуры связано с побочными процессами (побочными химическими реакциями или побочными физическими явлениями), а также с жаропрочностью конструкционных материалов. Например, при проведении гетерогенных процессов обжига зернистого твердого материала повышение температуры выше некоторого предельного значения приводит к спеканию твердых частиц, а, следовательно, к увеличению времени их полного превращения и уменьшению производительности реактора (см. гл. 7). Часто рост температуры ограничен прочностью конструкционных материалов и нецелесообразностью применения дорогостоящих жаропрочных материалов.

При проведении экзотермических процессов микробиологического синтеза повышение температуры ограничено жизнестойкостью микроорганизмов. Поэтому такие процессы целесообразно осуществлять в реакторах с отводом теплоты, а во избежание локальных перегревов лучше использовать реакторы, гидродинамический режим в которых при-

ближается к идеальному смешению. Интенсивное перемешивание в таких процессах не только обеспечивает равномерное распределение температуры, но и интенсифицирует стадии массопередачи кислорода из газовой фазы в жидкую фазу.

Обратимые экзотермические реакции нужно проводить в соответствии с линией оптимальных температур, т. е. понижая температуру в аппарате по мере роста степени превращения реагентов. Такой режим неосуществим ни в адиабатических, ни в изотермических реакторах. При адиабатическом режиме рост степени превращения сопровождается выделением теплоты и разогревом, а не охлаждением реакционной смеси; при изотермическом режиме температура остается постоянной и не меняется с ростом степени превращения.

Осуществить процесс строго по линии оптимальных температур чрезвычайно сложно. Это можно было бы сделать в реакторе с теплообменной поверхностью, работающем в режиме вытеснения, при условии, что количество теплоты, отводимое через стенку реактора, будет разным на различных участках аппарата. Реагенты перед началом реакции следовало бы нагреть до высокой температуры, а сразу же после их поступления в аппарат предусмотреть отвод теплоты. Если реактор разбить по длине на несколько участков, то, чтобы обеспечить движение по линии оптимальных температур, на каждом из них количество отводимой теплоты должно быть немного больше количества теплоты, выделяющейся в ходе реакции. Следует иметь в виду, что по мере увеличения степени превращения падает скорость реакции и, следовательно, уменьшается скорость тепловыделения. Поэтому на участках реактора, где реакция завершается, нужно отводить меньше теплоты, чем на начальных участках.

Некоторым приближением к линии оптимальных температур является проведение процесса в реакторе вытеснения, находящемся внутри теплообменной трубки, по которой проходит холодный реагент (см. рис. 6.15). Такая конструкция может быть применена, например, в колоннах синтеза аммиака.

Рабочая линия процесса, характеризующая изменение температуры с ростом степени превращения (кривая 3) на участке *BCFD*, близка к линии оптимальных температур (штриховая линия). Однако указанные выше требования по условиям теплообмена в таком реакторе соблюдаются слабо. Действительно, на участке *BC* скорость тепловыделения максимальна, и нужно отводить много теплоты. В то же время скорость теплоотвода здесь мала, так как невелика движущая сила теплопередачи (ΔT). На участке *FD* теплоты выделяется сравнительно немного, но по наружной трубке идет холодный газ, ΔT велика и скорость теплоотвода выше необходимой. В какой-то степени этот недостаток

можно устранить в аналогичных реакторах с двойными теплообменными трубками (см. рис. 6.16).

Вообще же на практике обычно считают, что степень приближения к линии оптимальных температур удовлетворительная, если для реактора выполняется условие

$$w_r \geq 0,8 w_{\text{opt}}. \quad (6.31)$$

На графике $x_A(T)$ две линии, соответствующие условию $w_{rA} = 0,8 w_{rA\text{opt}}$, проходят выше и ниже линии оптимальных температур, образуя область оптимальных температур, удовлетворяющую условию (6.31). При построении области оптимальных температур следует иметь в виду, что верхняя ограничивающая линия находится ниже равновесной кривой $x_{A,e}(T)$. При выборе конструкции реактора и режима его работы стремятся к тому, чтобы большая часть рабочей линии процесса находилась внутри области оптимальных температур. Такому условию отвечают, в частности, рабочие линии на рис. 6.15, в и 6.16, б.

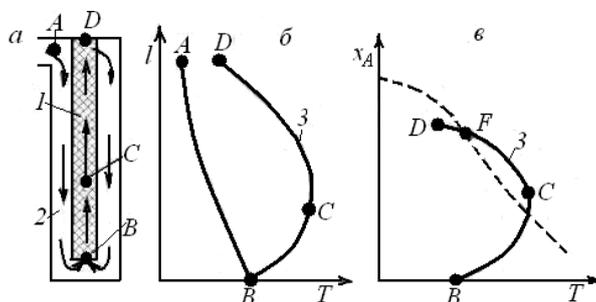


Рис. 6.15. Реактор с теплообменной трубкой (а), температурный профиль по длине реактора (б) и зависимость степени превращения от температуры (в): 1 – реактор; 2 – теплообменная трубка; 3 – кривая изменения температуры по длине реактора (рабочая линия); штриховая линия – линия оптимальных температур

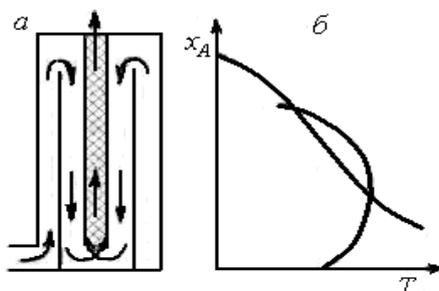


Рис. 6.16. Реактор с двойными теплообменными трубками (а) и профиль температур в нем (б)

Сравнительно простым способом приближения к оптимальному режиму является проведение процесса в многосекционном реакторе вытеснения, в котором каждая секция работает в адиабатическом режиме, и между секциями имеется промежуточное охлаждение (рис. 6.17, а). На рис. 6.17, б показано, как будет проходить рабочая линия процесса в таком реакторе.

В секции I реактора (рис. 6.17, а) процесс протекает адиабатически, причем изменения температуры и степени превращения связаны между собой уравнением (6.23).

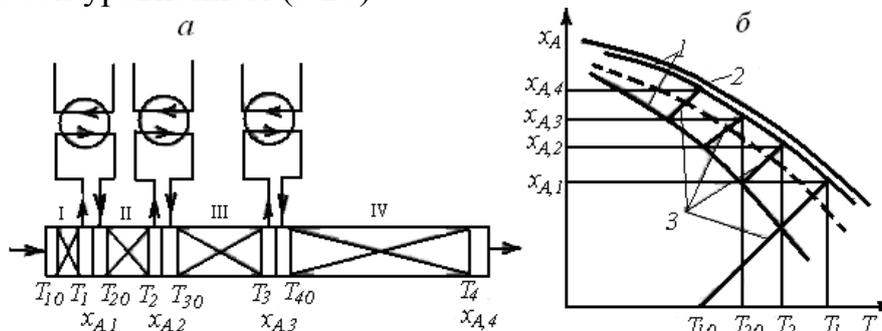


Рис. 6.17. Многосекционный реактор вытеснения с промежуточным отводом теплоты (а) и зависимости $x_A(T)$, характеризующие процесс в нем (б):

- 1 – линии, отвечающие условию $w_{rA} = 0,8w_{rAopt}$; 2 – равновесная кривая;
- 3 – рабочая линия процесса; штриховая линия – линия оптимальных температур ($w_{rA} = w_{rAopt}$)

Объем секции должен быть таким, чтобы на выходе из нее достигалась степень превращения $x_{A,1}$, соответствующая пересечению адиабаты с верхней границей области оптимальных температур. Необходимое значение объема (или среднего времени пребывания) можно найти из решения системы уравнений материального и теплового балансов такого реактора.

На выходе из секции I реакционную смесь необходимо охладить от температуры T_1 до температуры T_{20} , соответствующей нижней границе оптимальной области при $x_A = x_{A,1}$. Затем реакционная смесь попадает в адиабатическую секцию II, второй теплообменник, секцию III и т. д. Так как скорость реакции по мере увеличения степени превращения уменьшается, объем каждой последующей секции возрастает.

Охлаждение реагентов между секциями адиабатического реактора можно вести не только косвенным теплообменом, но и введением свежей холодной реакционной смеси (см. рис. 6.18, а). В общем случае добавление к уже частично прореагировавшей смеси свежих реагентов изменяет их концентрацию и может привести к смещению равновесия. Положение линии оптимальных температур зависит и от положения равновесной кри-

вой, следовательно, изменение равновесного состава несколько сместит и положение линии оптимальных температур (рис. 6.18, б).

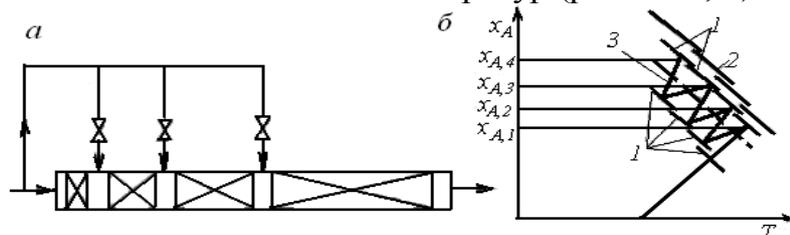


Рис. 6.18. Многосекционный реактор вытеснения с байпасными линиями ввода холодного газа между секциями (а) и зависимости $x_A(T)$, характеризующие процесс в нем (б) (обозначения те же, что и на рис. 6.17)

Возможным вариантом осуществления процесса по оптимальному температурному режиму является и применение каскада реакторов смешения, в каждом из которых поддерживается своя температура благодаря введению теплообменных поверхностей (рис. 6.19, а). Задавшись температурой T_1 , а следовательно, и степенью превращения в первой секции $x_{A,1}$, соответствующей верхней границе области оптимальных температур, можно рассчитать необходимый объем первой секции, рассматривая ее как реактор, работающий при постоянной температуре. Аналогично могут быть рассчитаны вторая и третья секции. Уравнение теплового баланса для таких реакторов позволит определить необходимую поверхность теплообмена и расход хладагента для поддержания в секциях температур, заданных рабочей линией процесса (рис. 6.19, б).

Для каждого из рассмотренных вариантов возможна дальнейшая оптимизация процесса – расчет оптимальных объемов секций, начальных температур, объемных расходов в байпасных линиях и т. д. При такой оптимизации стремятся получить наиболее целесообразные экономические показатели процесса. Более подробно вопросы оптимизации, ее методы рассмотрены в специальной литературе.

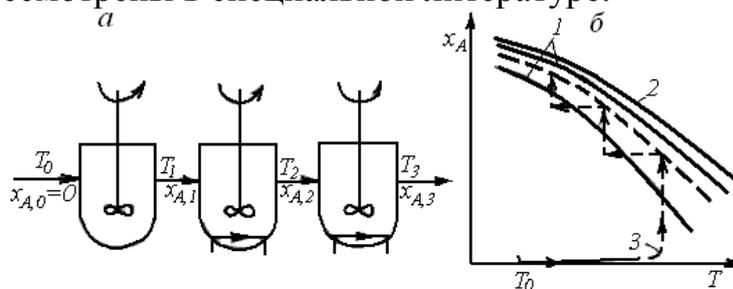


Рис. 6.19. Схема каскада реакторов идеального смешения с отводом теплоты в секциях каскада (а) и зависимости $x_A(T)$, характеризующие процесс в нем (б) (обозначения те же, что и на рис. 6.17)

Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной работы

1. В чем состоят принципиальные различия в условиях теплообмена для изотермического и адиабатического режимов работы реактора?

2. Составьте систему уравнений материального и теплового балансов для изотермического реактора идеального смешения.

3. Почему нельзя найти аналитическое решение системы уравнений материального и теплового балансов адиабатического реактора идеального смешения, работающего в стационарном режиме, относительно температуры в реакторе и достигаемой в нем степени превращения?

4. Используя графическое решение системы уравнений материального и теплового балансов адиабатического реактора идеального смешения, проанализируйте возможности увеличения достигаемой в реакторе степени превращения в случае проведения в нем:

- а) необратимой реакции;
- б) обратимой эндотермической реакции;
- в) обратимой экзотермической реакции.

5. Найдите графическое решение системы уравнений материального и теплового балансов реактора идеального смешения промежуточного типа при проведении в нем обратимой эндотермической реакции.

6. Составьте алгоритм и схему расчета на ЭВМ изменения во времени температуры в периодическом реакторе идеального смешения с рубашкой обогрева, при проведении в нем необратимой эндотермической реакции первого порядка.

7. Составьте алгоритм и схему расчета на ЭВМ распределения степени превращения по длине реактора идеального вытеснения с промежуточным тепловым режимом, при проведении в нем необратимой экзотермической реакции первого порядка.

8. Какая величина выбирается в качестве критерия оптимизации при разработке оптимального температурного режима? Обоснуйте сделанный выбор.

9. Постройте линию оптимальных температур для проведения реакции $A \rightarrow R$, характеризующейся следующими кинетическими параметрами:

$$k_1 = 7 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{40000}{RT}\right) \text{с}^{-1}, \quad k_2 = 1,2 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{52000}{RT}\right) \text{с}^{-1}.$$

10. Как можно построить рабочую линию проведения обратимой экзотермической реакции в последовательно соединенных адиабатических реакторах вытеснения с промежуточным теплоотводом?

Глава 7

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Большинство химических реакций, используемых в химико-технологических процессах, протекает с участием веществ, находящихся в разных фазах. В зависимости от того, в каких фазах находятся участники реакции, различают двух- и трехфазные системы. Несмотря на специфические различия между ними, все они объединены одним общим признаком: прежде чем произойдет химическая реакция, реагенты из ядра потока одной фазы должны перейти к поверхности раздела фаз или в объем другой фазы.

§ 7.1. Общие особенности

Для гомогенных реакций, в частности для реакций в жидкой фазе, диффузионные процессы переноса вещества из одной точки реакционного пространства в другую, особенно при больших размерах реактора, также играют определенную роль, но обычно они протекают с достаточно большой скоростью и не влияют существенно на скорость химического взаимодействия. Для гетерогенных процессов учет скорости переноса вещества от фазы к фазе значительно более важен из-за затрудненности этой стадии. Зачастую скорость гетерогенного процесса определяется не скоростью химической реакции, а именно скоростью процессов переноса.

Гетерогенные процессы протекают, как правило, на поверхности раздела фаз. При этом гетерогенными могут быть и такие процессы, в которых все исходные реагенты и продукты реакции находятся в одной фазе. Так, например, синтез аммиака из газообразного азота и водорода протекает на поверхности железа (твердого катализатора, в основе которого металлическое железо), поэтому этот процесс является также гетерогенным.

Характерной чертой любого гетерогенного процесса является его многостадийность – обязательное наличие наряду с одной или несколькими чисто химическими стадиями (т. е. одной или несколькими химическими реакциями) стадий, которые можно было бы назвать физическими (в том смысле, что при их протекании не происходит химических превращений). Последние связаны с переносом вещества от одной фазы к другой, причем концентрация вещества в разных фазах (или же в ядре фазы и на поверхности раздела) различна. Разность концентраций является движущей силой этих процессов переноса (диффузионных).

При протекании гетерогенных процессов собственно химическая стадия может представлять собой как гетерогенную, так и гомогенную химическую реакцию. Например, гетерогенным будет взаимодействие кислорода с сульфидами металлов при обжиге различных сульфидных руд. Однако реакция окисления молекулярным кислородом жидких углеводородов протекает как гомогенная, хотя реагенты и находятся в разных фазах, так как в химическую реакцию вступает не газообразный, а растворенный кислород. Гетерогенной в этом случае будет не химическая реакция, а предшествующая ей диффузионная стадия растворения кислорода.

Итак, гетерогенные процессы многостадийны. В общем случае скорости отдельных стадий, составляющих гетерогенный процесс, могут существенно различаться и по-разному зависеть от изменения параметров технологического режима. Например, температура неодинаково влияет на скорости химической реакции и переноса веществ вследствие диффузии.

Если сложный процесс состоит из параллельных стадий, его скорость равна сумме скоростей этих стадий:

$$w_{\Sigma} = \sum w_i.$$

Взаимосвязь между скоростями отдельных стадий и общей скоростью процесса, состоящего из нескольких последовательных стадий, различна для нестационарного и стационарного режимов протекания этого процесса.

Скорости последовательных стадий в нестационарном режиме различаются между собой, а скорость процесса в целом равна скорости самой медленной стадии.

В стационарном режиме скорости отдельных последовательных стадий «подстраиваются» под скорость самой затрудненной стадии; они равны между собой и равны общей скорости процесса:

$$w_1 = w_2 = \dots = w_i = w_{\Sigma}. \quad (7.1)$$

В различных моделях гетерогенные процессы рассматриваются как состоящие из последовательных или последовательных и параллельных стадий.

Под скоростью гетерогенного химического процесса будем понимать в соответствии с определением (см. гл. 3) количество одного из реагентов или продуктов реакции, которое прореагирует или образуется в единицу времени на единице поверхности раздела фаз. Скорость гетерогенного процесса по компоненту J определяется уравнением

$$w_J = \pm \frac{1}{j} \frac{1}{S} \frac{dn_J}{d\tau}, \quad (7.2)$$

где j – стехиометрический коэффициент реагента (или продукта) J ; S – реакционная поверхность.

Чтобы можно было сравнивать скорости отдельных стадий гетерогенного процесса и всего процесса в целом, все они должны быть выражены одинаково. Следовательно, скорость химической стадии $w_{r,J}$ будем определять в соответствии с выражением (7.2) и скорость диффузионных стадий w_{dJ} также будем определять как количество вещества J , перенесенное в единицу времени через единицу поверхности раздела фаз.

Иногда скорость гетерогенной химической реакции определяют количеством вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате реакции в единицу времени (т. е. как $dn_J/d\tau$). Это определение совпадает с понятием производительности (см. гл. 1). Производительность реактора тем выше, чем больше размер реакционного пространства; в данном случае она пропорциональна поверхности раздела фаз.

Для описания скорости гетерогенного процесса будем использовать лишь уравнение (7.2) (иногда такую скорость называют удельной). В соответствии с ним скорость не зависит от размеров общей поверхности раздела фаз.

Так как конечный результат любого химико-технологического процесса – это образование продукта в результате химического превращения, то скорость гетерогенного процесса в любом случае не может быть выше скорости химической реакции. Действительно, как бы быстро ни переносилось вещество от одной фазы к другой, сам по себе этот перенос еще не приводит к образованию продукта.

Однако скорость гетерогенного процесса не может быть больше и скорости диффузионного переноса вещества, так как он предшествует химической реакции.

При анализе гетерогенных процессов выделяют две крайние, принципиально различающиеся ситуации. В первом случае может оказаться, что *скорость химической реакции велика и превышает скорость диффузионных стадий*. Тогда для увеличения производительности и интенсификации процесса нужно стремиться к устранению тормозящего влияния диффузионных стадий. Этот случай соответствует диффузионной области протекания гетерогенного процесса.

Другая ситуация характеризуется тем, что *скорость химической реакции при данном режиме осуществления процесса мала по сравнению со скоростью диффузионных стадий*. Интенсификация гетерогенного процесса в целом может быть достигнута при таком изменении

технологического режима, которое приведет к интенсификации химической стадии. Такие гетерогенные процессы принято называть процессами, протекающими в кинетической области.

§ 7.2. Диффузионные стадии

В результате протекания гетерогенной химической реакции в разных точках реакционного пространства устанавливаются различные концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции. Например, при взаимодействии газообразного реагента A с твердым реагентом B концентрация вещества A у поверхности реагента B будет в общем случае меньше, чем в ядре газового потока, обтекающего твердую частицу.

Градиент концентраций реагента A является причиной возникновения диффузии – самопроизвольного процесса переноса вещества в результате беспорядочного движения молекул до установления равновесного распределения концентраций. Хаотическое тепловое движение частиц вещества вызывает упорядоченный направленный перенос его в области, где возникают градиенты концентрации или где распределение концентраций отличается от равновесного.

При рассмотрении гетерогенных процессов важно знать, какова скорость диффузионных стадий, предшествующих химической реакции, не будут ли диффузионные процессы тормозить химическое взаимодействие.

Скорость диффузии зависит от плотности и вязкости среды, температуры, природы диффундирующих частиц, воздействия внешних сил и т. д. Закономерности диффузионных процессов описываются законами Фика.

Согласно первому закону Фика количество вещества A , перенесенного вследствие диффузии в единицу времени через поверхность S , перпендикулярную направлению переноса, пропорционально градиенту концентрации этого вещества в данный момент времени τ :

$$-\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = D \left(\frac{dc_A}{dz} \right)_{\tau}. \quad (7.3)$$

Коэффициент пропорциональности D называется *коэффициентом молекулярной диффузии*; его единицы измерения (длина)²·(время)⁻¹, например см²·с⁻¹.

В общем случае концентрация меняется как в пространстве, так и во времени. Изменение концентрации вещества A во времени в результате молекулярной диффузии описывается вторым законом Фика

$$D \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} = \frac{\partial c_A}{\partial \tau}$$

или для диффузии в трехмерном пространстве

$$\frac{\partial c_A}{\partial \tau} = D \nabla^2 c_A = D \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right).$$

Заменим в уравнении (7.3) градиент концентрации на отношение конечных приращений:

$$w_d = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = D \frac{\partial c_A}{\partial z} \approx \frac{\Delta c_A}{\Delta z},$$

где Δc_A – изменение концентрации на расстоянии $\Delta z = \delta$ – толщины слоя, через который проходит диффузионный поток. Тогда

$$w_d \approx \beta \Delta c_A,$$

где β – коэффициент пропорциональности (коэффициент массоотдачи),

$$\beta = \frac{D}{\Delta z} = \frac{D}{\delta}. \quad (7.4)$$

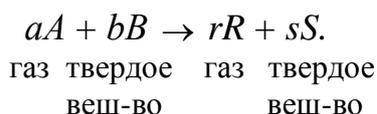
При протекании гетерогенного процесса у поверхности раздела фаз происходят расходование исходных реагентов и образование продуктов реакции. Для стационарного протекания процесса необходимо непрерывное пополнение убыли реагентов у реакционной поверхности и удаление от нее образующихся продуктов. Перенос осуществляется вследствие диффузии при наличии перепада концентраций. Чем быстрее идет реакция, тем выше должна быть и скорость диффузии, иначе химическая реакция будет тормозиться диффузионными процессами.

Можно считать, что перепад концентраций возникает в диффузионном подслое, находящемся у поверхности раздела фаз. Внутри этого диффузионного подслоя перенос вещества осуществляется исключительно вследствие молекулярной диффузии. Чем меньше толщина подслоя δ , тем больше в соответствии с уравнением (7.4) коэффициент массоотдачи.

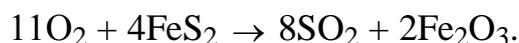
Коэффициент молекулярной диффузии D (коэффициент пропорциональности в уравнениях скорости диффузии) является функцией молекулярных свойств того вещества, которое диффундирует, и того вещества, в котором происходит диффузия первого. Он слабо возрастает с ростом температуры ($\sim T - T^{3/2}$) и уменьшается с ростом давления. Чаще всего коэффициент D определяют по опытным данным, а также по эмпирическим или полуэмпирическим зависимостям.

§ 7.3. Гетерогенные некаталитические процессы в системе «газ – твердое вещество»

Гетерогенные процессы в системе «газ – твердое вещество» – распространенный вид промышленных химико-технологических процессов. Это процессы обжига различных руд, получения цементного клинкера, поглощения сероводорода оксидом цинка и др. Даже внутри этой группы можно различить определенные разновидности гетерогенных процессов. Наиболее общим случаем является гетерогенная реакция, в которой и среди реагентов, и среди продуктов есть и газообразные, и твердые вещества:

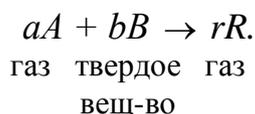


К такому типу реакций относится, например, процесс обжига железного (серного) колчедана:

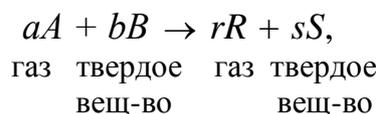


Возможны также реакции, в которых отсутствует или газообразный реагент, или твердый продукт и т. п.

Например:



Кинетические модели гетерогенных процессов в системе «газ – твердое вещество». Существует ряд кинетических моделей, несколько упрощающих природу гетерогенных процессов, но позволяющих описать их с помощью сравнительно простых уравнений. Наиболее распространенными среди них являются модель с фронтальным перемещением зоны реакции (модель с непрореагировавшим ядром) и квазигомогенная модель. Рассмотрим, в чем отличие этих моделей на примере гетерогенной реакции



при протекании, которой внешние размеры твердой частицы не меняются.

Квазигомогенная модель предполагает, что гетерогенный процесс протекает одновременно в любой точке объема твердой частицы. Это возможно, если газообразный реагент может достаточно свободно проникнуть внутрь твердой фазы, т. е. если частица твердого вещества пронизана большим числом пор, а химическая реакция, протекающая на поверхности этих пор, достаточно медленная.

На рис. 7.1 показано, как изменяется по объему твердой фазы в разные моменты времени от начала реакции концентрация твердого реагента B , если гетерогенный процесс протекает в соответствии с квазигомогенной моделью.

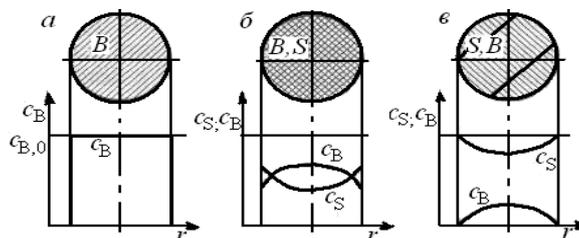


Рис. 7.1. Схематическое изображение твердой частицы в ходе гетерогенного процесса, описываемого квазигомогенной моделью:
 a – до реакции; $б$ – в промежуточный момент реакции;
 $в$ – почти полностью превращенная частица

Более распространенной является модель с фронтальным перемещением зоны реакции. Согласно этой модели химическая реакция сначала протекает на внешней поверхности частицы, и до тех пор, пока внешний слой твердого реагента полностью не превратится в соответствующие твердые или газообразные продукты реакции, более глубинные слои в реакцию не вступают. Постепенно зона химической реакции продвигается внутрь, оставляя за собой твердый продукт реакции и инертную часть исходного твердого реагента (золу). В произвольный момент времени твердая частица представляет собой внутреннее ядро, окруженное внешней оболочкой. Ядро состоит из непрореагировавшего реагента (поэтому эту модель называют иногда моделью с непрореагировавшим ядром). Окружающая его оболочка состоит из твердого продукта и инертных веществ. Развитие гетерогенного процесса по этой модели показано на рис. 7.2.

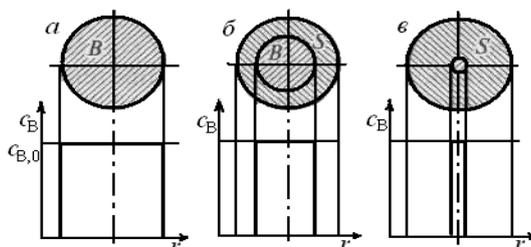


Рис. 7.2. Профиль изменения концентрации твердого реагента B по мере протекания гетерогенного процесса, описываемого моделью с фронтальным перемещением зоны реакции: a – до реакции; $б$ – в промежуточный момент реакции; $в$ – почти полностью превращенная частица

Рассмотрим более детально особенности гетерогенного процесса, описываемого моделью с фронтальным перемещением зоны реакции. Объектом рассмотрения будет одиночная твердая частица с неизменяющимися во времени внешними размерами, обтекаемая потоком газообразного реагента A . Об отдельных этапах процесса будем судить по концентрации реагента A в разных точках пространства (рис. 7.3).

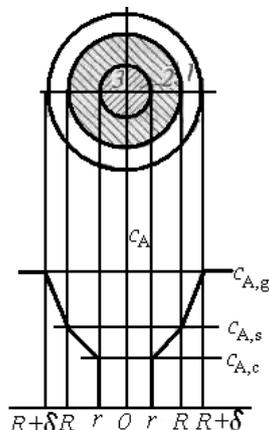


Рис. 7.3. Профиль изменения концентрации газообразного реагента при взаимодействии с твердой частицей (модель с фронтальным перемещением зоны реакции): 1 – пограничная газовая пленка с концентрацией реагента A ниже, чем в газовом потоке; 2 – слой твердых продуктов реакции (слой золы); 3 – ядро непрореагировавшего реагента B

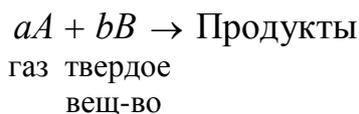
Гетерогенный процесс, описываемый моделью с фронтальным перемещением зоны реакции, можно разделить на пять основных стадий:

1. Внешняя диффузия – подвод реагента A к поверхности твердой частицы через слой газа, обедненный этим компонентом.
2. Внутренняя диффузия – проникновение газообразного реагента через поры твердого продукта реакции к ядру твердого реагента.
3. Химическая реакция на поверхности непрореагировавшего ядра.
4. Внутренняя диффузия газообразных продуктов через слой твердых продуктов.
5. Внешняя диффузия газообразных продуктов в ядро газового потока.

Стадии 4 и 5 в ряде случаев из рассмотрения можно исключить, в частности, тогда, когда протекающая химическая реакция является необратимой.

Основные стадии процесса, описываемого моделью с фронтальным перемещением зоны реакции. Рассмотрим стадии внешней и внутренней диффузии, поверхностной химической реакции.

Внешняя диффузия. В результате протекания химической реакции



концентрация газообразного реагента A у поверхности твердой частицы ниже, чем в ядре газового потока. Нельзя точно установить пространственное расположение границы, на которой начинается снижение концентрации газообразного реагента, так как при постоянном обтекании частицы газообразным потоком могут происходить колебания этой границы. Однако условно можно принять, что граница проходит на некотором расстоянии δ от поверхности твердой частицы. Тогда можно условно зафиксировать поверхностную газовую пленку толщиной δ , характеризующуюся тем, что за ее пределами концентрация газообразного реагента постоянна и равна $c_{A,g}$ (индекс «g» – gas), а внутри пленки c_A уменьшается от $c_{A,g}$ до концентрации на поверхности твердой частицы $c_{A,s}$ (индекс «s» – от англ. surface – поверхность).

Вещество A переносится из ядра газового потока к поверхности частицы через пограничную газовую пленку как вследствие молекулярной диффузии, механизм которой рассмотрен выше, так и вследствие движения с газовой средой в направлении, совпадающем с направлением потока, т. е. вследствие конвективного переноса. Суммарный перенос вещества вследствие молекулярной диффузии и конвективного переноса называется *конвективной диффузией*.

Процесс конвективной диффузии может быть описан дифференциальным уравнением

$$-u_x \frac{\partial c_A}{\partial x} - u_y \frac{\partial c_A}{\partial y} - u_z \frac{\partial c_A}{\partial z} + D \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial c_A}{\partial \tau}$$

или в более краткой записи:

$$-u \cdot \text{grad } c_A + D \nabla^2 c_A = \frac{\partial c_A}{\partial \tau},$$

где u_x, u_y, u_z – линейные скорости потока в направлении осей соответственно x, y, z .

Так как в этом уравнении переменными величинами являются и концентрация газообразного реагента, и линейная скорость потока, то решать его нужно совместно с дифференциальными уравнениями гидродинамики. В результате получается система дифференциальных уравнений, не имеющая аналитического решения.

Обычно для определения скорости конвективной диффузии пользуются уравнением

$$w_k = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = \beta(c_{A,g} - c_{A,s}), \quad (7.5)$$

где w_k – скорость конвективной диффузии, т. е. количество газообразного реагента A , перенесенное вследствие конвективной диффузии через единицу поверхности в единицу времени; β – коэффициент массоотдачи, зависящий от гидродинамики потока.

Принимают, что у поверхности твердой частицы существует неподвижный диффузионный подслой толщиной δ_1 , внутри которого перенос вещества осуществляется исключительно вследствие молекулярной диффузии. Скорость внешней диффузии (конвективной) через реальную газовую пленку толщиной δ можно приравнять тогда скорости молекулярной диффузии через диффузионный подслой толщиной δ_1 . В соответствии с уравнением (7.4)

$$\beta = D/\delta_1,$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии.

Повысить скорость внешней диффузии можно, увеличивая движущую силу, которая равна разности концентраций $c_{A,g}$ и $c_{A,s}$, либо коэффициент массоотдачи.

Для увеличения β нужно: если это, возможно, повысить коэффициент молекулярной диффузии D ; уменьшить толщину газовой пленки δ_1 .

Как было показано выше, коэффициент молекулярной диффузии определяется в основном молекулярной природой веществ, участвующих в процессе диффузии, а также слабо зависит от температуры и давления.

Так, например, коэффициент молекулярной диффузии реагентов в газовую пленку при росте температуры с 700 до 800 К увеличивается лишь в $(800/700)^{1,5} = 1,22$ раза. Таким образом, рост температуры проведения процесса не может служить надежным способом интенсификации диффузии.

Значительно больший эффект может быть достигнут при уменьшении толщины пленки δ_1 . Хотя в рамках принятой модели нельзя точно сказать, чему численно равна δ_1 , можно с уверенностью утверждать, что все способы уменьшения толщины пленки приведут к увеличению коэффициента массоотдачи. Такими способами являются: увеличение линейной скорости газового потока, обтекающего твердую частицу, приводящее к срыванию пленки; проведение процесса при интенсивном пе-

ремешивании частиц твердой фазы, например применение аппаратов с псевдооживленным слоем твердой фазы.

Внутренняя диффузия. Если в результате гетерогенного взаимодействия газообразного и твердого реагентов наряду с газообразными образуются и твердые продукты реакции, стадией, предшествующей собственно химической реакции и следующей за внешней диффузией, будет стадия внутренней диффузии – проникновения газообразного реагента через слой твердых продуктов реакции к поверхности ядра, на которой осуществляется химическое взаимодействие.

Скорость внутренней диффузии

$$w_d = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = D_{\text{эф}} \frac{dc_A}{dr},$$

где $D_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент диффузии, учитывающий пористость твердого вещества, извилистость пор и т. д.

Так как слой твердых продуктов реакции представляет собой определенное сопротивление переносу реагента A из пограничной газовой пленки к поверхности ядра, то концентрация этого реагента по мере движения к поверхности ядра будет уменьшаться от $c_{A,s}$ на внешней поверхности твердой частицы до $c_{A,c}$ (индекс «с» от англ. core – ядро) на поверхности ядра (см. рис. 7.3).

Если толщина слоя золы невелика, можно условно считать, что

$$\frac{dc_A}{dr} = \frac{\Delta c_A}{\Delta r} = \frac{c_{A,s} - c_{A,c}}{R - r},$$

где R – внешний радиус твердой частицы – постоянная величина в рамках рассматриваемого случая частицы с не изменяющимися внешними размерами; r – радиус ядра, уменьшающийся по мере протекания процесса.

Тогда скорость внутренней диффузии можно представить в виде уравнения

$$w_d = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = \frac{D_{\text{эф}}}{\Delta r} (c_{A,s} - c_{A,c}) = \beta' (c_{A,s} - c_{A,c}), \quad (7.6)$$

т. е. по своей структуре уравнение скорости внутренней диффузии аналогично уравнению скорости внешней диффузии: произведение разности концентраций на коэффициент массоотдачи $\beta' = \frac{D_{\text{эф}}}{\Delta r}$. Повысить

скорость внутренидиффузионной стадии возможно в основном увеличением коэффициента массоотдачи β' . Существенно повысить коэффициент диффузии, как это было показано, достаточно сложно. Следовательно, нужно идти по пути уменьшения толщины слоя твердых про-

дуктов реакции, равной $R - r$. Максимальная толщина этого слоя равна R (при $r = 0$) – внешнему радиусу твердой частицы. Уменьшение размеров твердой частицы (измельчение) автоматически приводит и к уменьшению толщины слоя твердых продуктов, т. е. к увеличению коэффициента массоотдачи β' . Таким образом, измельчение твердых частиц – основной путь интенсификации внутренней диффузии.

Поверхностная химическая реакция. Главной стадией гетерогенного химического процесса является поверхностная реакция, в результате которой и происходят все те изменения, которые составляют природу гетерогенного процесса.

Если химическая реакция необратима (а это распространенный класс химических реакций, например реакции горения твердых тел), концентрация газообразного реагента на поверхности ядра уменьшится от концентрации $c_{A,c}$, достигнутой после стадии внутренней диффузии, до нуля, т. е. до его полного расходования.

Скорость поверхностной реакции может быть описана законами химической кинетики

$$w_r = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = k_s c_{A,c}^n, \quad (7.7)$$

где k_s – константа скорости поверхностной химической реакции; n – порядок реакции.

При проведении количественных расчетов следует иметь в виду, что так как скорость поверхностной реакции измеряется количеством вещества, расходуемого в единицу времени на единице реакционной поверхности, например кмоль/(м²·ч), то это отразится на единицах измерения константы скорости k_s

$$[k_s] = [w_r] / [c_{A,c}].$$

Например, для реакции первого порядка

$$[k_s] = [\text{кмоль}(\text{м}^2 \cdot \text{ч})] / (\text{кмоль}/\text{м}^3) = \text{м}/\text{ч}$$

в отличие от единиц константы скорости реакции, протекающей в объеме ($[k] = \text{ч}^{-1}$).

Скорость химической стадии может быть, как и в случае предыдущих стадий, увеличена либо вследствие возрастания концентрации газообразного реагента $c_{A,c}$ (для этого нужно, очевидно, увеличивать концентрацию $c_{A,g}$ в потоке, обтекающем частицу), либо же главным образом вследствие роста константы скорости химической реакции k_s . Так как в соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости химической реакции с ростом температуры увеличивается по экспоненци-

альной зависимости, то основной путь интенсификации гетерогенного процесса, протекающего в кинетической области, – повышение температуры.

Константа скорости гетерогенного процесса. Лимитирующая стадия. Уравнения (7.5), (7.6) и (7.7) позволяют рассчитать скорости отдельных стадий гетерогенного процесса. Однако эти стадии протекают не изолированно, а во взаимодействии друг с другом. Поэтому для расчета скорости гетерогенного процесса нужно иметь уравнение, которое учитывает особенности всех стадий.

Было бы удобно выразить скорость гетерогенного процесса, по аналогии с законом действующих масс, как произведение некоторой константы скорости K на концентрацию газообразного реагента в газовом потоке $c_{A,g}$:

$$wa = kc_{A,g}.$$

Это оказывается вполне выполнимым для стационарных условий проведения гетерогенного процесса, включающего в себя реакцию первого порядка. При этом используется условие (7.1) о равенстве скоростей последовательных стадий в стационарном режиме.

Выпишем уравнения скоростей отдельных стадий:

$$w_{kA} = \beta(c_{A,g} - c_{A,s}), \quad (7.8)$$

$$w_{dA} = D \frac{dc_A}{dr} \approx \frac{D}{\Delta r} (c_{A,s} - c_{A,c}) = \beta' (c_{A,s} - c_{A,c}), \quad (7.9)$$

$$w_{rA} = k_s c_{A,c}. \quad (7.10)$$

Представим уравнения (7.8)–(7.10) таким образом, чтобы в их правых частях остались только концентрации реагентов, а затем почленно сложим их с учетом того, что в стационарных условиях $w_{rA} = w_{dA} = w_{kA} = w_A$:

$$w_{kA} \frac{1}{\beta} = c_{A,g} - c_{A,s},$$

$$w_{dA} \frac{1}{\beta'} = c_{A,s} - c_{A,c},$$

$$w_{rA} \frac{1}{k_s} = c_{A,c}$$

$$w_A \left(\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta'} + \frac{1}{k_s} \right) = c_{A,g}$$

Получаем

$$w_A = \frac{1}{\left(\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta'} + \frac{1}{k_s}\right)} c_{A,g} = Kc_{A,g}. \quad (7.11)$$

Таким образом, скорость гетерогенного процесса представлена в виде произведения константы скорости гетерогенного процесса K на концентрацию реагента A в газовой фазе $c_{A,g}$.

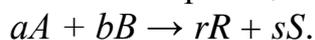
Проанализируем структуру константы скорости гетерогенного процесса K . В знаменателе дроби стоит сумма величин, обратных коэффициентам интенсивности отдельных стадий. По аналогии с коэффициентом теплопередачи в теории теплопереноса эту сумму можно рассматривать как сумму сопротивлений на отдельных стадиях гетерогенного процесса.

Возможны ситуации, когда сопротивление одной из стадий существенно превышает сопротивление двух других стадий, т. е. одна стадия затруднена по сравнению с другими. Тогда константа скорости гетерогенного процесса с достаточно хорошим приближением будет равна коэффициенту интенсивности данной стадии.

Например, если $1/\beta \gg 1/\beta'$ и $1/\beta \gg 1/k_s$, то $K \approx \beta$, а $w_A = Kc_{A,g} = \beta c_{A,g}$, (7.12) т. е. скорость процесса определяется скоростью конвективной диффузии газообразного реагента A через пограничную газовую пленку. Уравнение (7.12) может быть получено из уравнения скорости конвективной диффузии (7.8) при $c_{A,s} = 0$. Действительно, если сопротивление со стороны внешней диффузии существенно превышает сопротивление со стороны внутренней диффузии, а поверхностная химическая реакция протекает с высокой скоростью, то практически наблюдаемая концентрация $c_{A,s}$ реагента A на поверхности твердой частицы будет равна нулю, так как все молекулы реагента A , преодолев значительное внешне-диффузионное сопротивление и далее уже не встречая сопротивления, пройдут через слой твердых продуктов и практически мгновенно вступят в реакцию. Таким образом, на этой стадии происходит максимальное изменение концентрации газообразного реагента.

Если такая затрудненная стадия существует, ее называют *лимитирующей*. Лимитирующая стадия определяет скорость гетерогенного процесса в целом, поэтому ее называют также скоростью определяющей стадией.

Расчетные зависимости времени протекания гетерогенной реакции от степени превращения твердого реагента. Рассмотрим взаимодействие одиночной твердой частицы реагента B с обтекающим ее потоком газообразного реагента A по реакции



газ твердое газ твердое
вещ-во вещь-во

Примем, что твердая частица имеет сферическую форму и во время протекания гетерогенного процесса внешние размеры частицы не меняются. Пусть радиус частицы равен R , радиус ядра – r .

Для установления зависимости между x_B и τ необходимо знать, какова скорость процесса и какими факторами она определяется. Если гетерогенный процесс лимитируется одной из последовательных стадий, то скорость всего процесса равна скорости этой стадии. Тогда вывод зависимости $x_B(\tau)$ существенно упрощается.

Рассмотрим случаи лимитирования процесса со стороны внешней диффузии, внутренней диффузии и химической реакции.

Процесс лимитируется внешней диффузией. Основное сопротивление сосредоточено на стадии проникновения газообразного реагента A через пограничную газовую пленку, обедненную этим реагентом. Скорость гетерогенного процесса, равная в этом случае скорости конвективной диффузии, определяется уравнением

$$w_A = w_{kA} = - \frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = \beta(c_{A,g} - c_{A,s}). \quad (7.13)$$

На рис. 7.4, *a* приведен профиль изменения концентрации газообразного реагента, отвечающий протеканию процесса во внешнедиффузионной области. Так как при этом стадии, следующие за диффузией реагента A через пограничную газовую пленку, не оказывают сопротивления дальнейшему проникновению A через слой твердых продуктов реакции и взаимодействию с ядром реагента B , то можно принять, что концентрация $c_{A,s}$ реагента A на поверхности твердой частицы равна нулю.

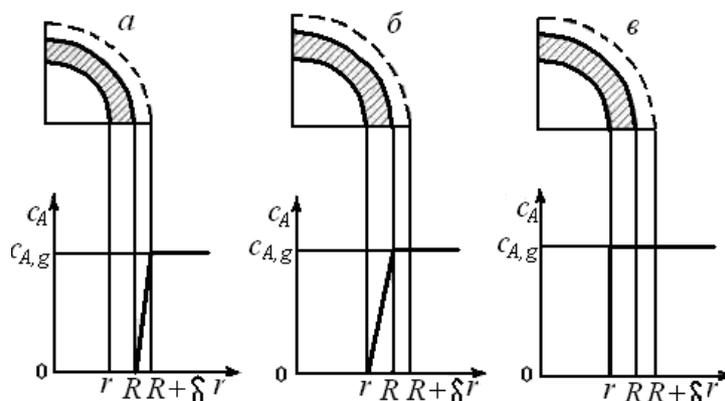


Рис. 7.4. Профиль изменения концентрации газообразного реагента при лимитировании гетерогенного процесса внешней (*a*), внутренней (*b*) диффузиями и химической реакцией (*в*)

С учетом этого уравнение (7.13) упрощается:

$$w_A = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = \beta c_{A,g}.$$

Скорость гетерогенной реакции можно выразить через изменение во времени количеств газообразного реагента A и твердого реагента B :

$$w_A = w_B = -\frac{1}{bS} \frac{dn_B}{d\tau} = \beta c_{A,g}. \quad (7.14)$$

Количество реагента B в твердой частице можно представить как произведение объема ядра V_B на молярно-объемную плотность ρ_B (это, по сути, молярная концентрация реагента B в кмоль/м³); $n_B = V_B \rho_B$. Так как твердая частица имеет сферическую форму, то $V_B = (4/3)\pi r^3$. Тогда

$$dn_B = d(V_B \rho_B) = d[(4/3)\pi r^3 \rho_B] = 4\pi \rho_B r^2 dr. \quad (7.15)$$

Поверхность S , к которой отнесена скорость внешней диффузии, — это внешняя поверхность твердой частицы с радиусом R :

$$S = 4\pi R^2. \quad (7.16)$$

Подставляя dn_B из уравнения (7.15) и S из уравнения (7.16) в уравнение (7.14), получим

$$-\frac{1}{b} \frac{1}{4\pi R^2} 4\pi \rho_B r^2 \frac{dr}{d\tau} = \beta c_{A,g}. \quad (7.17)$$

Решим дифференциальное уравнение (7.17) при начальном условии $r = R$, если $\tau = 0$:

$$\int_0^\tau d\tau = \frac{-\beta_B}{b\beta c_{A,g} R^2} \int_R^r r^2 dr;$$

$$\tau = \frac{\rho_B}{b\beta c_{A,g} R^2} \left(\frac{R^3}{3} - \frac{r^3}{3} \right) = \frac{\rho_B R^3}{3b\beta c_{A,g} R^2} \left(1 - \frac{r^3}{R^3} \right).$$

Отношение r^3/R^3 можно заменить на отношение объема ядра к объему всей твердой частицы ($V_B/V_0 = r^3/R^3$) и, умножив числитель и знаменатель на ρ_B , получим

$$\frac{r^3}{R^3} = \frac{V_B}{V_0} = \frac{V_B \rho_B}{V_0 \rho_B} = \frac{n_B}{n_{B,0}} = 1 - x_B, \quad (7.18)$$

где V_0 — полный объем твердой частицы неизменяющихся размеров.

С учетом формулы (7.18)

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3b\beta c_{A,g}} [1 - (1 - x_B)] = \frac{\rho_B R}{3b\beta c_{A,g}} x_B. \quad (7.19)$$

При $x_B = 1$ (весь реагент B прореагировал) уравнение (7.19) позволит определить время полного превращения твердой частицы τ_n , если гетерогенный процесс лимитируется внешней диффузией:

$$\tau_n = \frac{\rho_B R}{3b\beta c_{A,g}}. \quad (7.20)$$

Следовательно, для внешнедиффузионной области протекания гетерогенного процесса зависимость между τ и x_B имеет линейный характер:

$$\tau = \tau_n x_B. \quad (7.21)$$

При проведении гетерогенной реакции в промышленном реакторе можно условно рассматривать каждую твердую частицу как самостоятельный микрореактор. Для увеличения производительности реактора нужно стремиться к уменьшению времени полного превращения твердой частицы τ_n . При протекании гетерогенного процесса во внешнедиффузионной области это возможно при уменьшении радиуса частицы и повышении концентрации газообразного реагента $c_{A,g}$, а также увеличении коэффициента массоотдачи. Последнее возможно, как это указывалось выше, при возрастании линейной скорости газа и турбулизации потока.

Процесс лимитируется внутренней диффузией. Если гетерогенный процесс лимитируется внутренней диффузией, то на этой стадии сосредоточено основное сопротивление и, как следствие, концентрация газообразного реагента меняется от $c_{A,g}$ до нуля на пространстве от внешней оболочки частицы до ядра (см. рис. 7.4, б).

Скорость гетерогенного процесса в этом случае может быть приравнена к скорости диффузии через пористый слой твердых продуктов:

$$w_A = -\frac{1}{bS} \frac{dn_A}{d\tau} = -\frac{1}{bS} \frac{dn_B}{d\tau} = D \frac{dc_A}{dr}. \quad (7.22)$$

Поверхность S , к которой отнесена скорость гетерогенного процесса при лимитировании его внутренней диффузией, – это поверхность ядра с радиусом r при сферической форме частицы:

$$S = 4\pi r^2. \quad (7.23)$$

Исходя из физических соображений, можно несколько упростить математический аппарат решения уравнения (7.22), приняв допущение

о квазистационарности условий диффузии вещества A по отношению к перемещению границы ядра реагента B к центру частицы.

Одновременно с диффузией реагента A от периферии частицы к поверхности непрореагировавшего ядра происходит и перемещение границы ядра к центру частицы.

Примем на первом этапе интегрирования, что скорость изменения размеров ядра (она определяется производной $dn_B/d\tau = \rho_B dV_B/d\tau$) постоянна (квазистационарна) по отношению к скорости диффузии газа, определяемой градиентом концентрации dc_A/dr . Тогда уравнение (7.22) с учетом уравнения (7.23) можно записать так:

$$-\frac{dn_B}{d\tau} \int_R^r \frac{dr}{r^2} 4\pi D b \int_{c_{A,s}=c_{A,g}}^{c_{A,c}=0} dc_A.$$

Откуда

$$\frac{dn_B}{d\tau} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) = -4\pi D b c_{A,g}. \quad (7.24)$$

На втором этапе интегрирования будем считать, что размеры ядра меняются. Так как в соответствии с уравнением (7.15) $dn_B = 4\pi r^2 \rho_B dr$, то уравнение (7.24) примет вид

$$-4\pi r^2 \rho_B \frac{dr}{d\tau} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D b c_{A,g}. \quad (7.25)$$

Проинтегрируем уравнение (7.25) по времени от $\tau = 0$ (когда размер ядра равен размеру частицы, т. е. $r = R$) до текущего времени τ , при котором непрореагировавшее ядро имеет радиус r :

$$\begin{aligned} \int_0^\tau dt &= -\frac{\rho_B}{bDc_{A,g}} \left[\int_R^r r dr - \frac{1}{R} \int_R^r r^2 dr \right] = \\ &= -\frac{\rho_B}{bDc_{A,g}} \left[\left(\frac{r^2}{2} - \frac{R^2}{2} \right) - \frac{1}{R} \left(\frac{r^3}{2} - \frac{R^3}{2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (7.26)$$

Если дроби в квадратных скобках уравнения (7.26) привести к общему знаменателю и вынести за скобки R^3 , получим

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bDc_{A,g}} \left(1 - 3 \frac{r^2}{R^2} + 2 \frac{r^3}{R^3} \right).$$

С учетом соотношения (7.18)

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bDc_{A,g}} \left[1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B) \right]. \quad (7.27)$$

При $x_B = 1$ уравнение (7.27) позволит рассчитать время полного превращения твердой частицы τ_n при протекании гетерогенного процесса во внутренидиффузионной области:

$$\tau_n = \frac{\rho_B R^2}{6bDc_{A,g}}. \quad (7.28)$$

Итак, для внутренидиффузионной области некаталитического гетерогенного процесса

$$\tau = \tau_n [1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)]. \quad (7.29)$$

Уравнение (7.28) можно записать и в таком виде:

$$\tau_n = \frac{\rho_B R^2}{3b\beta' c_{A,g}}, \quad (7.30)$$

где β' – коэффициент массоотдачи на стадии внутренней диффузии;

$$\beta' = \frac{D}{\Delta r} \approx \frac{D}{R/2} \quad (7.31)$$

(принято, что средняя толщина слоя продуктов реакции равна половине внешнего радиуса частицы).

В таком виде уравнение (7.30) для определения времени полного превращения твердой частицы при протекании гетерогенного процесса во внутренидиффузионной области аналогично уравнению (7.20), выведенному для внешнедиффузионной области.

Основной путь интенсификации гетерогенного процесса, протекающего во внутренидиффузионной области, – увеличение коэффициента массоотдачи β' . Этот коэффициент тем выше, чем больше коэффициент диффузии D и чем меньше толщина слоя продуктов реакции Δr . Коэффициент диффузии D слабо зависит от температуры и определяется характером пористой структуры (пористостью и коэффициентом извилистости пор). Легче повлиять на величину Δr . Из уравнения (7.31) видно, что толщину слоя можно принять равной половине первоначального радиуса твердой частицы. Чем меньше размер частиц, тем меньше Δr и тем больше коэффициент β' . Следовательно, чтобы уменьшить сопротивление внутренней диффузии, нужно измельчить твердый материал.

Процесс лимитируется химической реакцией. Если стадии внешней и внутренней диффузии не оказывают сопротивления процессу (отсутствует диффузионное торможение), то на химическую реакцию не накладывается никаких дополнительных ограничений и скорость всего гетерогенного процесса зависит только от чисто кинетических факторов. С уче-

том того, что при лимитировании химической реакцией $c_{A,c} = c_{A,s} = c_{A,g}$ (см. рис. 7.4, в),

$$w_A = -\frac{1}{bS} \frac{dn_B}{d\tau} = k_s c_{A,c}^n = k_s c_{A,g}^n.$$

В частности, для поверхностной химической реакции первого порядка

$$w_A = -\frac{1}{b4\pi r^2} \frac{dn_B}{d\tau} = k_s c_{A,g}. \quad (7.32)$$

Заменив, как и в предыдущих случаях, в уравнении (7.32) скорость расходования реагента $dn_B/d\tau$ на скорость продвижения границы ядра $dr/d\tau$, получаем

$$-\frac{1}{b4\pi r^2} \rho_B 4\pi r^2 \frac{dr}{d\tau} = k_s c_{A,g}.$$

Откуда

$$\tau = \frac{\rho_B}{bk_s c_{A,g}} \int_R^r dr = \frac{\rho_B}{bk_s c_{A,g}} (R - r) = \frac{\rho_B}{bk_s c_{A,g}} \left(1 - \frac{r}{R}\right). \quad (7.33)$$

С учетом зависимости (7.18) уравнение (7.33) примет вид

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{A,g}} [1 - (1 - x_B)^{1/3}]. \quad (7.34)$$

При $x_B = 1$ из уравнения (7.34) получим время полного превращения τ_n твердой частицы, имеющей радиус R , при протекании гетерогенного процесса в кинетической области:

$$\tau_n = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{A,g}}.$$

Итак, для кинетической области гетерогенного взаимодействия

$$\tau = \tau_n [1 - (1 - x_B)^{1/3}]. \quad (7.35)$$

Величина τ_n в значительной степени определяет производительность и интенсивность реактора для проведения гетерогенного процесса и зависит от значений R и $c_{A,g}$, входящих также и в уравнения (7.20) и (7.30) расчета времени полного превращения твердых частиц при протекании процесса в диффузионных областях. Зависит она также и от константы скорости поверхностной химической реакции k_s . Увеличение k_s приведет к резкому росту интенсивности процесса, протекающего в кинетической области. Так как k_s зависит в основном от температуры, то наиболее целесообразным способом управления гетерогенным про-

цессом, лимитируемым химической реакцией, является именно изменение температуры.

Способы определения лимитирующей стадии. Расчет реакторов для проведения гетерогенных процессов в системе «газ – твердое вещество» удобно вести, если известна лимитирующая стадия процесса, так как в этом случае зависимость между временем пребывания частицы в реакторе и степенью превращения твердого реагента выражается однозначными уравнениями (7.21), (7.29) или (7.35). Ясны и способы управления таким процессом. Поэтому важно определить лимитирующую стадию гетерогенного процесса.

Если известны коэффициенты массоотдачи β и β' и константа скорости k_s , то, сравнивая их числовые значения, можно определить, есть ли в данных условиях проведения гетерогенного процесса лимитирующая стадия, и если она есть, то какая именно. Лимитирующая стадия, как указывалось, обладает максимальным сопротивлением. Например, если лимитирует внешняя диффузия,

$$1/\beta \gg 1/\beta' \text{ и } 1/\beta \gg 1/k_s$$

или

$$\beta \ll \beta' \text{ и } \beta \ll k_s.$$

Если же коэффициенты интенсивности разных стадий – величины одного порядка, то лимитирующей стадии нет, и тогда говорят, что гетерогенный процесс протекает в переходной области.

Однако чаще всего точные значения коэффициентов β , β' и k_s неизвестны, расчетные формулы, позволяющие их определить, отсутствуют или справедливы лишь для узкого интервала изменения параметров процесса. В связи с этим наиболее пригодны экспериментальные методы определения лимитирующей стадии. Эти методы можно условно разбить на две группы.

Методы, основанные на изучении влияния параметров гетерогенного процесса на его скорость. Лимитирующую стадию можно экспериментально определить, изучая зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры T , линейной скорости газового потока u и степени измельчения $1/R$.

Если гетерогенный процесс в некотором диапазоне изменения параметров его проведения (T , u , размеры частиц) лимитируется химической реакцией, то скорость его определяется в основном константой скорости поверхностного химического взаимодействия. Константа скорости k экспоненциально увеличивается с ростом температуры, в то время как коэффициенты массоотдачи на диффузионных стадиях β и β' зависят от температуры лишь очень слабо ($\sim T^{1/2}$).

Следовательно, если при постоянстве линейной скорости потока u и размера частиц R с увеличением температуры наблюдается резкий рост скорости процесса, то он протекает в кинетической области.

Кинетическая область характерна для сравнительно низких температур проведения процесса. Если рассмотреть зависимость от температуры скорости гетерогенного процесса в широком (несколько сотен градусов) интервале температур (рис. 7.5), можно выделить три характерных участка:

1) участок сильной зависимости от температуры, характер которой приближается к экспоненциальной. Очевидно, что в этом температурном интервале процесс лимитируется химической реакцией (кинетическая область);

2) участок очень слабой зависимости от температуры. Процесс лимитируется либо внешней, либо внутренней диффузией (диффузионная область);

3) переходный участок между кинетической и диффузионной областями, характеризующийся соизмеримым сопротивлением со стороны всех стадий (переходная область).

Если при изучении влияния температуры на скорость гетерогенного процесса окажется, что интересующий нас температурный интервал совпадает с диффузионной областью, нужно решить, какая диффузионная стадия (внешняя или внутренняя диффузия) является лимитирующей.

Скорость конвективной диффузии (внешней) очень сильно зависит от гидродинамической обстановки. Следовательно, увеличение линейной скорости газового потока относительно твердых частиц при неизменных R и T приведет к резкому возрастанию скорости процесса, если он лимитируется внешней диффузией. На рис. 7.5 показана зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры при различных значениях линейной скорости u .

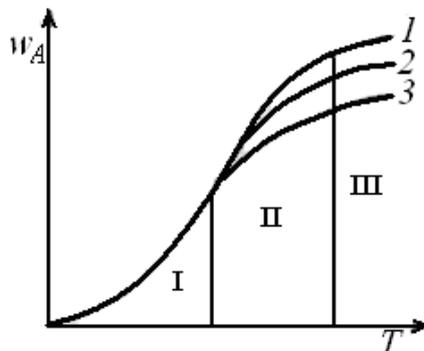


Рис. 7.5. Зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры при постоянном размере твердых частиц R и различных постоянных значениях линейной скорости газа u : 1 – u_1 ; 2 – u_2 ; 3 – u_3 ($u_1 > u_2 > u_3$); I – кинетическая область; II – переходная область; III – диффузионная область

Скорость внутренней диффузии должна резко увеличиться в случае измельчения твердой фазы (так как $\beta' = D/(R/2)$). Если изучение влияния температуры и линейной скорости потока не позволило определить лимитирующую стадию, а измельчение твердого материала вызвало существенный рост скорости гетерогенного процесса, то это значит, что он лимитируется диффузией в поры твердого вещества (протекает во внутреннедиффузионной области).

Методы, основанные на сравнении экспериментальных и теоретических зависимостей $x_B(\tau)$. Эта группа методов основана на сравнении экспериментально полученной кинетической зависимости степени превращения твердого реагента от времени пребывания в реакторе $x_B(\Delta\tau)$ и теоретических зависимостей $x_B(\Delta\tau)$ для разных областей протекания гетерогенного процесса.

Теоретические зависимости $x_B(\tau)$ имеют вид: для внешнедиффузионной области в соответствии с уравнением (7.21)

$$x_B = \tau/\tau_n; \quad (7.36)$$

для кинетической области в соответствии с уравнением (7.35)

$$x_B = 1 - \left(1 - \frac{\tau}{\tau_n}\right)^3, \quad (7.37)$$

а для внутреннедиффузионной области в соответствии с уравнением (7.29) зависимость $x_B(\tau)$ определяется функцией, заданной в неявном виде:

$$1 - \frac{\tau}{\tau_n} = 3(1 - x_B)^{2/3} - 2(1 - x_B). \quad (7.38)$$

Штриховая, сплошная и штрихпунктирные линии (рис. 7.6) отвечают уравнениям (7.36)–(7.38) соответственно. К сожалению, разница в положениях сплошной и штрихпунктирной линий, соответствующих внутреннедиффузионной и кинетической областям, мала и сопоставима с ошибками эксперимента.

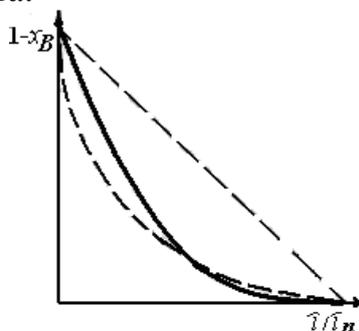


Рис. 7.6. Зависимость доли превращенного твердого реагента от времени пребывания твердой частицы в реакторе при лимитировании процесса внешней диффузией (штриховая линия), поверхностной химической реакцией (сплошная); внутренней диффузией (штрихпунктирная)

Еще один метод обработки экспериментальных зависимостей $x_B(\tau)$ и сопоставления их с теоретическими уравнениями (7.21), (7.29) и (7.35) состоит в том, что на основе опытных данных о величинах x_B в разные моменты времени τ рассчитывают время полного превращения твердой частицы по уравнениям:

$$\tau_n = \tau / x_B(\tau)$$

(в предположении, что лимитирует внешняя диффузия);

$$\tau_n = \frac{\tau}{1 - 3[1 - x_B(\tau)]^{2/3} + 2[1 - x_B(\tau)]}$$

(в предположении, что лимитирует внутренняя диффузия);

$$\tau_n = \frac{\tau}{1 - [1 - x_B(\tau)]^{1/3}}$$

(в предположении, что лимитирует химическая реакция).

По своему физическому смыслу для данных условий осуществления гетерогенного процесса τ_n – константа, не зависящая от действительного времени пребывания частиц в реакторе.

Поэтому, если лимитирующая стадия существует, то обработка экспериментальных данных по одному из вышеприведенных уравнений должна показать, что τ_n остается постоянным при любых τ .

§ 7.4. Гетерогенные процессы в системе «газ – жидкость»

Газожидкостные реакции – гетерогенные процессы, включающие в себя химическое взаимодействие между реагентами, один из которых находится в газовой фазе, а другой – в жидкой. Жидкость может представлять собой раствор вещества, химически взаимодействующего с газообразным реагентом; в ряде случаев происходит взаимодействие растворяющегося газа с самим растворителем.

Газожидкостные реакции широко используют в химической технологии. Примеры их применения как самостоятельных процессов получения необходимых продуктов: абсорбция аммиака растворами азотной кислоты при производстве аммиачной селитры или растворами серной кислоты при производстве сульфата аммония (производство удобрений); хлорирование жидких ароматических углеводородов (органический синтез). Примеры их применения в качестве вспомогательных процессов очистки газовых смесей: абсорбция диоксида углерода CO_2 водными растворами моноэтаноламина или карбоната калия для очистки синтеза газа в производстве аммиака; абсорбция диоксида серы SO_2

растворами сульфита и гидросульфита аммония при санитарной очистке газов.

Газожидкостные реакции принято рассматривать как процессы абсорбции, сопровождающиеся химическим взаимодействием. Такой подход позволяет применить к этой группе химических процессов закономерности массопередачи. При этом считают, что протекание химической реакции на границе раздела газовой и жидкой фаз или в глубине жидкой фазы приводит к ускорению процесса абсорбции.

Возможность таким образом ускорить процесс массопередачи широко используется в практике. Добавляя к растворителю реагенты, вступающие в быстрые химические реакции с компонентами, извлекаемыми из газовой фазы, удается существенно интенсифицировать процесс абсорбции. Например, диоксид углерода CO_2 можно извлечь из газовой смеси абсорбцией водой под давлением. Применение вместо воды растворов этаноламинов или карбонатов, вступающих в химическое взаимодействие с CO_2 , позволяет во много раз повысить интенсивность абсорбции.

Массопередача между газом и жидкостью. Растворимость газа в жидкости во многих случаях, когда концентрация растворенного газа невелика, а температура и давление далеки от критических, подчиняется закону Генри, согласно которому равновесное парциальное давление растворенного газа $\rho_{A,e}$ над раствором прямо пропорционально его концентрации в жидкой фазе $c_{A,L}$:

$$\rho_{A,e} = H_A c_{A,L}, \quad (7.39)$$

где коэффициент пропорциональности H_A называется константой Генри, или константой фазового равновесия.

Скорость массоотдачи от газа к жидкости пропорциональна движущей силе – разности парциальных давлений компонента A в ядре газового потока ρ_A и на границе раздела фаз $\rho_{A,b}$ (см. рис. 7.7):

$$w_A = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = \beta_g (\rho_A - \rho_{A,L}), \quad (7.40)$$

где β_g – коэффициент массоотдачи со стороны газовой фазы.

В свою очередь скорость массоотдачи от жидкости к газу

$$w_A = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = \beta_L (\rho_{A,b} - \rho_{A,L}), \quad (7.41)$$

где β_L – коэффициент массоотдачи со стороны жидкой фазы; $c_{A,b}$ – концентрация растворенного реагента A на границе раздела фаз; $c_{A,L}$ – концентрация растворенного компонента A в основной массе жидкой фазы.



Рис. 7.7. Распределение парциального давления и концентрации растворимого газообразного вещества A в фазах при массопередаче

Обычно при расчете процессов массопередачи принимают, что на границе раздела фаз достигается равновесие. Это предположение равносильно допущению о том, что сопротивлением переносу через границу раздела фаз можно пренебречь, а все сопротивление массопередачи сосредоточено, с одной стороны, в слое газа, примыкающем к поверхности раздела фаз, с другой – в граничащем с ним слое жидкости.

При равновесии в соответствии с законом распределения [см. формулу (7.39)]

$$c_{A,b} = -\frac{1}{H_A} \rho_{A,b}. \quad (7.42)$$

Для вывода уравнения скорости массопередачи, учитывающего сопротивление со стороны жидкой и газовой фаз, запишем уравнения (7.40) и (7.41) в следующем виде:

$$\frac{w_A}{\beta_g} = \rho_A - \rho_{A,b}; \quad (7.43)$$

$$\frac{w_A}{\beta_L / H_A} = \rho_{A,b} - H_A c_{A,L}. \quad (7.44)$$

В уравнении (7.44) концентрация растворенного реагента на границе раздела фаз $c_{A,b}$ выражена через парциальное давление этого вещества на границе раздела фаз в соответствии с уравнением (7.42).

В условиях равновесия скорости массоотдачи от газовой фазы к жидкой или от жидкой фазы к газовой равны между собой и равны скорости массопередачи w_A в целом.

Почленно складывая уравнения (7.43) и (7.44), получим уравнение, не содержащее неизвестного значения парциального давления $\rho_{A,b}$ на границе раздела фаз:

$$w_A \left(\frac{1}{\beta_g} + \frac{H_A}{\beta_L} \right) = \rho_A - H_A c_{A,L}$$

или

$$w_A = \left(\frac{1}{1/\beta_g + H_A/\beta_L} \right) = (\rho_A - H_A c_{A,L}). \quad (7.45)$$

Уравнение (7.45) для расчета скорости массопередачи содержит лишь экспериментально определяемые величины ρ_A (парциальное давление растворяемого компонента в газовой фазе) и $c_{A,L}$ (концентрация этого компонента в основной массе жидкости), а также коэффициент массопередачи

$$K_m = \frac{1}{1/\beta_g + H_A/\beta_L}. \quad (7.46)$$

В уравнение (7.46) для определения коэффициента массопередачи K_m входят коэффициенты массоотдачи β_g и β_L , которые, как правило, могут быть определены с помощью критериальных уравнений, описывающих абсорбционные процессы в различных аппаратах. Константа фазового равновесия H_A определяется по равновесным данным о растворимости газов.

При протекании процессов массопередачи сопротивление может быть равномерно распределено в жидкой или газовой фазе. Возможны также случаи, когда преобладает сопротивление в жидкой фазе или, наоборот, в газовой.

Например, если сопротивление сосредоточено в основном в газовой фазе, т. е. $1/\beta_g \gg H_A/\beta_L$, уравнение (7.45) примет более простой вид:

$$w_A = \beta_g (\rho_A - H_A c_{A,L}).$$

Если же вещество A , растворившись, вступает в быструю химическую реакцию с компонентами, находящимися в жидкой фазе, его концентрация в основной массе жидкости будет пренебрежимо мала и тогда

$$w_A = \beta_g \rho_A.$$

Наличие или отсутствие лимитирования процесса массоотдачей в одной из фаз в значительной степени зависит от числового значения константы Генри H_A . При малых значениях H_A , что отвечает высокой растворимости газа в жидкости [см. уравнение (7.39)],

$$K_m \approx \beta_g,$$

т. е., как и в описанном выше случае, процесс абсорбции лимитируется массоотдачей в газовой фазе.

При больших значениях H_A

$$K_m \approx \beta_L / H_A,$$

т. е. сопротивление массопередаче сосредоточено в жидкой фазе.

Кинетические модели газожидкостных реакций. В промышленных условиях взаимодействие газообразных и жидких реагентов происходит, как правило, в проточных реакторах, где на процесс абсорбции значительное влияние оказывает интенсивность перемешивания. Перемешивание газожидкостной системы ведет к увеличению и обновлению поверхности контакта фаз и тем самым способствует росту производительности реактора.

Перемешивание может осуществляться разными методами. Одним из вариантов перемешивания является применение барботажа газа через жидкость (например, в тарельчатых колоннах), когда его пузырьки служат своеобразными перемешивающими агентами. Жидкость может перемешиваться и механическими мешалками, в том числе и при одновременном использовании пузырьков газа. Перемешиванию жидкости способствует турбулентный характер движения потока при ее стекании по вертикальной или наклонной стенке. Возможно, также распределение жидкости в виде капель или струи в газовом потоке.

Во всех этих случаях для абсолютно строгого описания процесса абсорбции необходимо совместно решить уравнения диффузионного и конвективного переноса, химической кинетики и т. д. Часто затруднительно не только решить, но и правильно составить такую систему уравнений. Поэтому на практике используют упрощенные модели, которые, однако, достаточно хорошо подтверждаются экспериментальными данными. Наиболее распространены пленочная модель и модели обновления поверхности.

Пленочная модель основывается на предположении о том, что у поверхности жидкости, граничащей с газом, имеется неподвижная пленка (диффузионный слой) толщиной δ . В пределах этой пленки газообразный реагент переносится исключительно вследствие молекулярной диффузии при полном отсутствии конвективного переноса. Принимается, что состав основной массы жидкости за пределами пленки однороден вследствие перемешивания, а изменение концентрации растворимого реагента от величины $c_{A,g}$ (постоянная концентрация в газовой фазе) до $c_{A,L}$ (концентрация в основной массе жидкости) происходит внутри пленки (см. рис. 7.8, а, б). При отсутствии химической реакции между растворимым компонентом A и растворителем профиль концентрации компонента A будет линейным (линия 1). Массоотдача от газа к жидкости через пограничную пленку описывается законом Фика для молекулярной диффузии:

$$w_A = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = D \frac{dc_A}{dz}.$$



Рис. 7.8. Схема пленочной модели (а) и профиль изменения концентрации растворяемого компонента A (б):
 1, 2 – соответственно при отсутствии и наличии химической реакции

В стационарном режиме поток через поверхность будет постоянным, следовательно, при постоянстве коэффициента молекулярной диффузии

$$\frac{dc_A}{dz} = \text{const} = \frac{dc_{A,g} - c_{A,L}}{\delta}. \quad (7.47)$$

Тогда

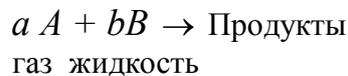
$$w_A = \frac{D}{\delta}(c_{A,g} - c_{A,L}) = \beta_L(c_{A,g} - c_{A,L}),$$

где β_L – коэффициент массоотдачи в диффузионной пленке.

Коэффициент массоотдачи

$$\beta_L = D/\delta. \quad (7.48)$$

При химической реакции между растворяемым реагентом A и веществом B , находящимся в жидкой фазе,



уменьшение концентрации реагента A в пограничной пленке происходит не только вследствие диффузионных процессов, но и в связи с расходом его на реакцию. Профиль концентрации в пограничном слое вследствие этого искривляется (кривая 2). Это приводит к увеличению градиента концентрации реагента у границы раздела фаз (растет числовое значение тангенса угла наклона касательной к кривой $c_A(z)$ в точке M , равно $\text{grad } c_A$). В результате произойдет увеличение скорости переноса вещества из газовой фазы в жидкую $w_A = D \text{ grad } c_A$, что, как указывалось, и является характерной чертой газожидкостных реакций.

Формально в рамках пленочной модели можно ввести и коэффициент ускорения абсорбции под влиянием химической реакции. Криволинейный профиль концентрации реагента A внутри пограничной пленки

при наличии реакции можно условно изобразить ломаной линией (рис. 7.9). В соответствии с этим приближением изменение концентрации реагента происходит в пленке, имеющей толщину δ' . «Уменьшение» толщины пленки приведет к росту коэффициента массоотдачи

$$\beta'_L = \frac{D}{\delta'} = \varepsilon \frac{D}{\delta} = \varepsilon \beta_L, \quad (7.49)$$

где β'_L – коэффициент массоотдачи при наличии химической реакции; ε – коэффициент ускорения абсорбции при наличии химической реакции, показывающий, во сколько раз увеличится скорость абсорбции при наличии химической реакции в жидкой фазе ($\varepsilon = \beta'_L / \beta_L$).



Рис. 7.9. Аппроксимация нелинейного концентрационного профиля при наличии химической реакции: 1 – реальный (нелинейный); 2 – приближенный

С учетом уравнения (7.49) выражение (7.46) примет вид

$$K_m = \frac{1}{1/\beta_g + H_A / (\varepsilon \beta_L)}.$$

Если модель *двухпленочная*, считают, что пограничный диффузионный слой, примыкающий к границе раздела фаз, имеется со стороны не только жидкой фазы, но также и газовой фазы.

Пленочная модель газожидкостных реакций лишь приближенно описывает гетерогенный процесс в системе «газ – жидкость». В действительности, конечно, изменение концентрации растворяемого реагента происходит не только внутри очень тонкой пленки, имеющей к тому же везде одинаковую толщину, но и в основной массе потока. Однако, как показала практика, количественные расчеты на основе пленочной модели, как правило, мало отличаются от результатов, полученных с использованием более сложных моделей. Поэтому применение пленочной модели, опирающейся на сравнительно простой математический аппарат, часто является оправданным.

Модели обновления поверхности (или модели проникания) основываются на предположении о том, что через некоторые промежутки времени происходит замещение элементов жидкости у поверхности раздела фаз жидкостью из глубинных слоев, состав которой такой же, как и средний состав основной массы. Пока элемент жидкости находится у поверхности и соприкасается с газом, абсорбция газа жидкостью происходит при таких условиях, как если бы этот элемент был неподвижен и имел бесконечную глубину. Скорость абсорбции является в такой модели функцией предполагаемого «времени пребывания» элемента жидкости у поверхности раздела фаз. В начальный период, когда $\tau = 0$, скорость велика, а по мере увеличения времени пребывания уменьшается.

Таким образом, абсорбцию газа жидкостью в соответствии с моделями обновления поверхности рассматривают как нестационарный процесс, когда условия абсорбции непостоянны во времени.

В первоначальном варианте модели обновления поверхности принимали, что каждый элемент жидкости у поверхности соприкасается с газом перед заменой другим элементом жидкости основного состава в течение одного и того же промежутка времени τ . За это время элемент жидкости абсорбирует единицей своей поверхности одно и то же количество Q газа, соответствующее сделанным предположениям о неподвижности жидкости. Средняя скорость абсорбции составит Q/τ .

В действительности время пребывания отдельных элементов жидкости у поверхности раздела фаз неодинаково. В разных вариантах моделей обновления поверхности принимают различные виды распределения времени пребывания отдельных элементов жидкости.

Модели обновления поверхности для случая абсорбции газов перемешивающимися жидкостями представляются более реалистичными. Однако математический аппарат, используемый в них, существенно сложнее, чем у пленочной модели. В то же время количественные прогнозы, сделанные на основе пленочной модели, как правило, мало отличаются от расчетов, выполненных на основе моделей обновления поверхности.

Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной работы

1. В чем заключается главная кинетическая особенность гетерогенных химических процессов?
2. Какие кинетические модели обычно используют для описания гетерогенных процессов в системах «газ – твердое», «газ – жидкость»?

3. Какой смысл вкладывается в понятия «кинетическая область гетерогенного процесса» и «диффузионная область»?

4. Как увеличить коэффициент массоотдачи на стадии внешней диффузии?

5. Выведите уравнение для расчета константы скорости гетерогенного процесса в системе «газ – твердое», включающего химическую реакцию первого порядка.

6. Изобразите профиль изменения концентрации газообразного реагента, при протекании гетерогенного процесса, описываемого моделью с фронтальным перемещением зоны реакции в случаях:

а) когда гетерогенный процесс лимитируется внешней диффузией;
б) когда гетерогенный процесс лимитируется внутренней диффузией;

в) когда гетерогенный процесс лимитируется химической реакцией;
г) когда гетерогенный процесс не имеет лимитирующей стадии (протекает в переходной области).

7. Сформулируйте основные свойства лимитирующей стадии.

8. Как определить лимитирующую стадию гетерогенного процесса, экспериментально изучая влияние температуры на скорость образования продуктов в ходе этого процесса?

9. Как определить лимитирующую стадию гетерогенного процесса в системе «газ – твердое», используя теоретические зависимости между временем пребывания в реакторе и степенью превращения твердой фазы для различных областей протекания гетерогенного процесса?

10. В чем заключаются различия в расчете реакторов для проведения гетерогенных процессов в системе «газ – твердое» в случаях, когда твердая фаза состоит из частиц одного размера и когда она характеризуется каким-то распределением частиц по размерам?

11. Какая величина называется коэффициентом ускорения абсорбции? Почему можно говорить об ускорении абсорбции, если в жидкой фазе протекает химическая реакция?

12. Сравните достоинства и недостатки пленочной модели и моделей обновления поверхности, используемых при описании газожидкостных реакций.

Глава 8

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Явления ускорения химических превращений в результате присутствия веществ, не принимающих видимого участия в реакции, были открыты уже на ранних этапах становления химической науки. Особый интерес к катализу проявился в период интенсивного развития промышленной химии, так как возможность ускорять химические реакции в нужном направлении без расхода энергии и, по существу, без расхода самого вещества катализатора придали катализу большую практическую значимость. С использованием катализа решаются задачи, стоящие перед технологией связанного азота, более 80 % нефти перерабатывается с использованием каталитических процессов, невозможно без катализаторов осуществление большинства процессов органического синтеза. В последние годы катализаторы стали применять для решения энергетических и экологических задач, таких, как создание топливных элементов, очистка выхлопных газов автомобилей и промышленных производств и т. д.

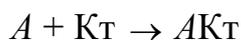
§ 8.1. Общие представления о катализе

Катализаторы – это вещества, которые, многократно вступая в промежуточное взаимодействие с участниками реакции, изменяют ее механизм и увеличивают скорость реакции. Они восстанавливают свой химический состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.

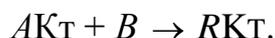
Влияние катализатора на механизм химической реакции можно пояснить на условном примере. Пусть протекает одностадийная реакция с энергией активации E_0



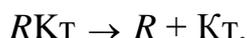
Ход реакции на энергетической диаграмме (см. рис. 8.1) изображен кривой 2. В присутствии катализатора механизм реакции изменяется, она протекает через несколько последовательных стадий (кривая 1). Например, первой стадией может быть образование промежуточного активированного комплекса (АК_т):



(здесь К_т – катализатор). Затем активированный комплекс реагирует со вторым реагентом с образованием комплекса катализатора и продукта:



Последней стадией является разложение комплекса RK_T с образованием продукта R и высвобождением катализатора для нового каталитического цикла:



Каждая из этих последовательных стадий характеризуется своими значениями энергии активации E_1 , E_2 , E_3 (кривая 2), но, как правило, высота каждого из этих потенциальных барьеров ниже энергии активации E_0 . Таким образом, в присутствии катализатора реакция протекает по энергетически более выгодному пути, что позволяет проводить процесс с большей скоростью.



Рис. 8.1. Энергетические диаграммы каталитической и некаталитической реакций. Энергетический уровень: I – исходных реагентов; II – продуктов реакции; 1 – путь каталитической реакции; 2 – путь реакции без катализатора

Исходное (I) и конечное (II) энергетические состояния реакционной системы в присутствии катализатора и без него остаются одинаковыми. Следовательно, **катализатор не может изменить состояние химического равновесия, которое не зависит от пути реакции.**

Роль катализатора состоит в изменении скорости достижения состояния равновесия. Катализатор может увеличивать скорость только тех процессов, которые разрешены термодинамически, но не может инициировать реакции, протекание которых невозможно при данных условиях в соответствии с законами химической термодинамики.

Некоторые химические реакции без катализаторов практически неосуществимы, например, из-за слишком большой энергии активации. Казалось бы, что для преодоления высокого энергетического барьера можно повысить кинетическую энергию молекул, т. е. увеличить температуру. Но для многих обратимых экзотермических реакций повышение температуры приводит к смещению равновесия в обратную сторону и делает реакцию неразрешенной термодинамически. В таких случаях применение катализатора не только оправдано, но и необходимо. Катализатор снижает энергию активации реакции и позволяет тем самым проводить ее при существенно более низких температурах.

В качестве примера рассмотрим реакцию синтеза аммиака, характеризующуюся очень большим значением энергии активации (примерно 280 кДж/моль). Для преодоления такого высокого энергетического барьера реагенты необходимо было бы нагреть до температур выше 1000 °С, при которых равновесная степень превращения даже при очень высоких значениях давления ничтожно мала.

В присутствии катализатора на основе железа энергия активации синтеза аммиака снижается примерно до 160 кДж/моль, что позволяет проводить реально процесс с достаточно высокой скоростью при температурах 400–500 °С и высоких давлениях, достигая 20–35%-ной степени превращения исходного сырья.

Чрезвычайно важна роль катализаторов в осуществлении сложных реакций, так как катализаторы обладают способностью избирательно влиять на скорость только какой-то одной нужной реакции. Так, например, сейчас трудно представить процесс крекинга нефтепродуктов (система сложных последовательных и параллельных реакций) без селективно действующих цеолитных катализаторов, позволяющих направить процесс в сторону получения высококачественного бензина.

Каталитические процессы подразделяют на две большие группы: *гомогенные* и *гетерогенные*. Наибольшее распространение в промышленности получили *гетерогенно-каталитические* процессы. В свою очередь, при протекании подавляющего большинства гетерогенно-каталитических процессов границей раздела фаз служит поверхность твердого катализатора, находящегося в газообразной или жидкой реакционной среде. Существенным преимуществом таких процессов является простота разделения продуктов реакции и частиц катализатора для повторного использования катализатора.

В конце XX в. активно развивались новые направления катализа, которые в какой-то степени сближают гомогенный и гетерогенный катализ. Большие перспективы открывает иммобилизация гомогенных комплексных катализаторов в полимерных гелях, т. е. закрепление их на макромолекулах химическим или иным связыванием. Новые возможности проведения технологических процессов в сравнительно мягких условиях (невысокие значения температуры, давления) могут появиться с использованием катализа на иммобилизованных ферментах. Хотя это направление еще не получило широкого развития вследствие высокой стоимости ферментов, развитие современной биотехнологии и инженерной генетики обеспечивает все большую доступность ферментов.

В данной главе будут рассмотрены особенности кинетики гетерогенно-каталитических процессов применительно к системе «твердый катализатор – газообразная (жидкая) реакционная среда».

§ 8.2. Технологические характеристики твердых катализаторов

Подбор катализаторов для проведения промышленных процессов – задача чрезвычайно сложная. Катализаторы очень специфичны по отношению к различным химическим реакциям. Существующие теории катализа объясняют эту специфичность рядом энергетических и геометрических факторов, в результате влияния которых данный катализатор воздействует на скорость только одной реакции или очень узкой группы реакций. Не всегда еще возможен строгий научный выбор конкретного катализатора для данного химико-технологического процесса, хотя теория каталитических процессов в последние десятилетия получила значительное развитие и характеризуется многими новыми достижениями.

Твердые катализаторы – это, как правило, высокопористые вещества с развитой внутренней поверхностью, характеризующиеся определенной пористой и кристаллической структурой, активностью, селективностью и рядом других технологических характеристик.

Рассмотрим некоторые характеристики твердых катализаторов.

Активность. При сравнении разных катализаторов обычно выбирают более активный, если он удовлетворяет основным технологическим требованиям.

Активность катализатора – мера ускоряющего воздействия по отношению к данной реакции.

В связи с большим разнообразием каталитических процессов не существует единого количественного критерия активности. Это связано с тем, что применение различных катализаторов даже для одной и той же химической реакции может по-разному изменить ее механизм. Как правило, применение катализатора приводит к изменению и порядка реакции, и энергии активации, и предэкспоненциального множителя.

Количественным критерием активности катализатора для данной реакции может служить, например, константа скорости, измеренная для разных катализаторов в сопоставимых условиях (стандартных). Такой подход применим, если для всех сравниваемых катализаторов данной группы остается одинаковым порядок реакции.

Иногда сравнивают катализаторы по скорости реакции или степени превращения реагентов в стандартных условиях, по количеству реагентов, вступающих во взаимодействие в единицу времени на единице поверхности катализатора (производительности, или напряженности, катализатора) и т. п.

В технологических расчетах часто каталитическую активность определяют скоростью реакции в стандартных для этой реакции условиях, отнесенной к единице объема или массы катализатора.

Если каталитическая реакция имеет такой же порядок, что и некаталитическая, т. е. их константы скорости $k^{\text{Кт}}$ и k имеют одинаковые единицы измерения, активность катализатора A можно определить, как отношение констант

$$A = \frac{k^{\text{Кт}}}{k} = \frac{k_0^{\text{Кт}} \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right)}{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}, \quad (8.1)$$

где E' и E – энергии активации каталитической и некаталитической реакции.

Из уравнения (8.1) следует, что активность тем выше, чем больше снижается активация в присутствии катализатора. Однако следует иметь в виду, что в присутствии катализатора меняется не только энергия активации, но и предэкспоненциальный множитель. Рост активности вследствие снижения энергии активации сдерживается уменьшением $k_0^{\text{Кт}}$ по сравнению с k_0 (имеет место так называемый *компенсационный эффект*).

Температура зажигания. Наряду с активностью важной технологической характеристикой является температура зажигания катализатора $T_{\text{зж}}$.

Температура зажигания – это минимальная температура, при которой технологический процесс начинает идти с достаточной для практических целей скоростью.

Понятие «зажигание» означает, что при возрастании температуры выше предельной, равной $T_{\text{зж}}$, происходит резкое, скачкообразное увеличение скорости реакции. «Зажигание» может иметь место и в некаталитических реакциях.

Рассмотрим, например, графическое решение системы уравнений материального и теплового балансов проточного реактора при проведении в нем экзотермической реакции (см. рис. 8.2). Если начальная температура реакционной смеси равна T_1 , в реакторе не может быть установлена высокая температура и, следовательно, высокая скорость реакции, при которой глубина превращения за заданное время пребывания будет достаточно высокой. Предположим теперь, что линия 2, описывающая уравнение теплового баланса, будет касательной в точке A к линии 1 уравнения материального баланса. Тогда совсем небольшое изменение начальной температуры на входе в реактор от $T_1 - \Delta T$ до $T_1 + \Delta T$ приведет к скачкообразному изменению достигаемой в реакторе степени превращения от $x_{A,1}$ до $x_{A,2}$. Это означает, что при тех же значениях объема реактора и объемного расхода реагентов через него про-

изошло резкое возрастание скорости реакции (и одновременно скорости тепловыделения).

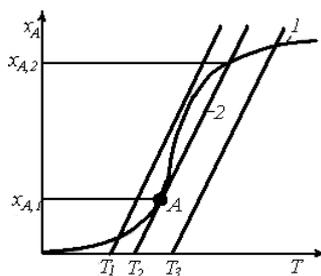


Рис. 8.2. Уравнения материального и теплового балансов проточного реактора (совместное решение)

Следовательно, температура T_2 и является температурой зажигания. Числовое значение T_2 на рис. 8.2 (и соответственно положение точки A) определяется в первую очередь кинетическими особенностями реакции, влияющими на положение линии 1 уравнения материального баланса. Так как каждый катализатор характеризуется своими кинетическими параметрами, то и температура зажигания будет различной для разных катализаторов.

С технологической точки зрения лучше использовать катализаторы с низкой температурой зажигания, что позволяет снизить энергетические затраты на предварительный нагрев реакционной смеси.

Для экзотермических реакций понятие «температура зажигания» может быть конкретизировано количественно. Чем меньше температура проведения процесса, тем ниже скорость реакции и тем меньше выделяется теплоты. При некоторой минимальной температуре (температура зажигания) скорость выделения теплоты становится равной скорости отвода теплоты (расходу теплоты на нагрев исходной реакционной смеси и выносу теплоты с продуктами реакции). Таким образом, температура зажигания для экзотермических реакций – это минимальная температура, при которой процесс можно проводить в автотермическом режиме, без подвода теплоты извне.

Особенно важно иметь невысокую температуру зажигания катализатора при проведении обратимых экзотермических реакций, тогда невысокие температуры проведения процесса позволяют сместить равновесие реакции в сторону ее продуктов.

Селективность. Сложные каталитические реакции могут протекать по нескольким термодинамически возможным направлениям с образованием большого числа различных продуктов. Преобладающее течение реакции зависит от используемого катализатора, причем не всегда ускоряется процесс, термодинамически самый выгодный из нескольких возможных.

Селективностью, или избирательностью, катализатора называют его способность избирательно ускорять целевую реакцию при наличии нескольких побочных.

Количественно селективность катализатора можно оценить как селективность процесса (см. § 1.2) – интегральную или дифференциальную.

Если одновременно протекает несколько параллельных реакций, можно подобрать разные селективные катализаторы для каждой из этих реакций. Например, в присутствии оксида алюминия или оксида тория этанол разлагается преимущественно на этилен и воду:



В присутствии серебра, меди и других металлов практически имеет место только реакция дегидрирования спирта с образованием уксусного альдегида:



В присутствии смешанного катализатора ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$) с достаточно высокой селективностью идут реакции дегидратации и дегидрирования с образованием бутадиена:



Селективность зависит не только от выбранного катализатора, но и от условий проведения процесса, области протекания гетерогенно-каталитического процесса (кинетической, внешне- или внутренидиффузионной) и т. д.

Пористая и кристаллическая структура катализатора. Важным свойством катализатора является пористая структура, которая характеризуется размерами и формой пор, пористостью (отношением свободного объема пор к общему объему), удельной поверхностью катализатора (т. е. приходящейся на единицу массы или объема).

При выборе твердого вещества, которое должно служить активным катализатором для гетерогенных газовых реакций, важную роль играет доступность поверхности катализатора для реагирующих газов. Чем больше для каждого данного катализатора поверхность, доступная для реагирующего газа, тем выше скорость расходования реагентов в единицу времени при использовании того же количества катализатора.

Промышленные катализаторы всегда имеют развитую внутреннюю поверхность, иначе внешняя поверхность, весьма небольшая, быстро подвергалась бы отравлению, и катализатор вскоре утрачивал бы активность. Чем выше пористость катализатора и чем меньше диаметр пор, тем больше внутренняя поверхность. Современные катализаторы характеризуются большими значениями удельной поверхности (до 10–100 м²/г).

Однако распределение пор по размерам может оказаться таким, что часть поверхности катализатора окажется совершенно недоступной для реагирующих молекул большого размера и, кроме того, скорость превращения реагентов в конечные продукты может уменьшаться вследствие затруднения диффузии реагентов внутри пор.

Для получения катализаторов с развитой пористой структурой используют специальные методы их приготовления. Стараются применять в качестве катализаторов природные или искусственные высокопористые адсорбенты (алюмосиликаты, цеолиты, силикагель, активированный уголь и т. д.). Эти вещества употребляют также как носители, на поверхность которых наносят активные компоненты.

Наряду с пористой структурой большое значение имеет кристаллическая структура катализаторов. Различные кристаллические модификации одного и того же вещества могут обладать сильно отличающейся каталитической активностью. Например, переход $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ на несколько порядков снижает активность этого вещества как катализатора дегидрирования.

Промотирование и отравление катализаторов. Часто введение очень небольшого количества (долей процента) какой-либо посторонней добавки к основному катализатору приводит либо к резкому повышению его активности, либо, наоборот, к снижению активности на несколько порядков. В первом случае говорят о промотировании, во втором – об отравлении катализатора.

Механизм промотирования твердых катализаторов может быть различным. Добавки могут вступать с основным катализатором в химическое взаимодействие, образуя на поверхности продукты, обладающие более высокой каталитической активностью. Они могут изменить условия взаимодействия с реагентами в местах контакта основного компонента и промотора, а также увеличить дисперсность или стабилизировать пористую и кристаллическую структуру катализатора и т. п.

Например, каталитическая активность V_2O_5 по отношению к реакции окисления диоксида серы повышается в сотни раз при добавлении небольших количеств сульфатов щелочных металлов; введение 2–3 % Al_2O_3 в катализатор синтеза аммиака позволяет создать стабильную геометрическую структуру, не меняющуюся под воздействием реакционной среды в течение длительного времени.

Практическому использованию каталитических процессов часто препятствует снижение активности катализатора при воздействии на него веществ, называемых *каталитическими ядами*. Например, если в газе, поступающем для окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе, со-

держание SiF_4 составляет 4–5 мг/м³, происходит резкое снижение каталитической активности.

Это объясняется теорией активных центров, согласно которой каталитическую активность проявляет не вся поверхность катализатора, а лишь некоторые ее участки, обладающие определенным энергетическим и геометрическим соответствием реагирующим молекулам, – *активные центры*. Каталитические яды блокируют активные центры, образуя с ними поверхностные химические соединения.

Отравление бывает обратимым и необратимым. При *обратимом отравлении* активность катализатора постепенно восстанавливается, если в реакционной смеси больше не содержится каталитического яда. При *необратимом отравлении* действием свежей реакционной смеси активность восстановить не удастся. Одно и то же вещество может вызвать и обратимое и необратимое отравления, в зависимости от продолжительности его действия, концентрации в реакционной смеси, температуры процесса.

Например, для железного катализатора синтеза аммиака каталитическими ядами являются кислород и кислородосодержащие соединения (CO , CO_2 , H_2O). При содержании $1 \cdot 10^{-2}$ % CO в газовой смеси, поступающей на катализатор, работающий при давлении 30 МПа и температуре 450 °С, через 6 сут. активность катализатора уменьшается на 25 %. Его активность можно полностью восстановить за 1 сут. работы с чистым газом. При содержании $5 \cdot 10^{-2}$ % CO в исходном газе через 3 сут. активность катализатора падает на 67 %, а через 4 сут. работы на чистом газе полностью восстанавливается. При температуре 500 °С и содержании $5 \cdot 10^{-3}$ % O_2 концентрация в газе на выходе падает на 4 % и применение чистого газа уже не восстанавливает прежнюю активность катализатора.

Для удлинения срока службы катализатора в промышленных условиях в технологических схемах предусматривают тщательную очистку реагирующих веществ от примесей, являющихся каталитическими ядами (например, в производстве серной кислоты – от соединений мышьяка и фтора, в производстве аммиака – от CO , CO_2 , сернистых соединений и т. д.).

В ряде случаев катализатор отравляется побочными продуктами реакции. Так, в реакциях органических соединений (крекинга, дегидрирования, изомеризации) отравление катализаторов часто происходит в результате образования высокоуглеродистой полимерной пленки (так называемого кокса), покрывающей поверхность катализатора. Для ее удаления цикл катализа сменяют циклом регенерации – катализатор продувают при высокой температуре воздухом для перевода кокса в CO_2 .

§ 8.3. Основные стадии и кинетические особенности гетерогенно-каталитических процессов

Гетерогенно-каталитическая реакция на поверхности твердого катализатора – это сложный многостадийный процесс. Наблюдаемая общая скорость каталитической реакции зависит от относительных скоростей нескольких различных по своей физической и химической природе стадий.

Рассмотрим основные стадии процесса взаимодействия газообразного реагента с зерном пористого катализатора (рис. 8.3).

1-я стадия. Как и в гетерогенном некаталитическом процессе, сначала происходит диффузия газообразного реагента из основного потока к внешней поверхности зерна катализатора через газовую пленку, в которой концентрация реагента ниже, а концентрация продукта выше, чем в основном потоке. Эту стадию можно назвать стадией внешней диффузии.

2-я стадия. Основная часть молекул газообразного реагента диффундирует внутри пор катализатора (стадия внутренней диффузии). Скорость диффузии молекул через пористую среду во много раз меньше скорости их поступательного движения. Это объясняется тем, что во время прохождения через катализатор молекулы сталкиваются со стенками пор и с другими молекулами, что приводит к совершенно беспорядочному их движению.

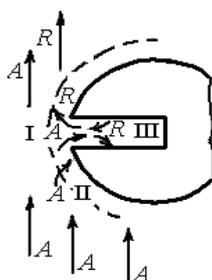


Рис. 8.3. Схема участка зерна катализатора:

I – поток газа, обтекающий зерно катализатора; II – пограничная газовая пленка; III – поры внутри катализатора; A – исходный реагент; R – продукт реакции

В зависимости от соотношения длины свободного пробега молекул и диаметра пор, а также от перепада давления вдоль поры различают объемное (свободное) течение газов, течение Кнудсена и вынужденное течение. Все эти виды диффузии можно описать уравнениями молекулярной диффузии (законы Фика).

3-я стадия. Молекулы реагента адсорбируются на поверхности катализатора. *Адсорбция* представляет собой явление, связанное с уменьшением количества газа при соприкосновении газа (адсорбата) с твер-

дым телом (адсорбентом), и заключается в некотором уплотнении газа на поверхности твердого тела. Различают физическую адсорбцию и хемосорбцию в зависимости от природы сил, вызывающих это концентрирование молекул адсорбата у поверхности твердого тела. Если эти силы имеют такую же природу, как и молекулярное взаимодействие в газах, жидкостях и твердых телах, говорят о физической адсорбции. При хемосорбции проявляются силы взаимодействия химической природы – молекулы адсорбата теряют свою индивидуальность, образуя поверхностные соединения с адсорбентом.

При протекании каталитических процессов основная роль принадлежит хемосорбции, или активированной адсорбции, результатом которой является образование активированного комплекса адсорбции – неустойчивого промежуточного соединения между реагентом и катализатором. Стадия активированной адсорбции определяет специфичность действия катализаторов в отношении различных реакций. Если химическая связь реагента с адсорбентом слишком сильная, разрушение образовавшегося комплекса, ведущее к образованию продуктов, затрудняется. Если же связь адсорбента и адсорбата слишком слабая, близкая по своей природе к физической адсорбции, в молекуле адсорбата не происходит разрыхления связей, приводящих к снижению энергии активации каталитического процесса по сравнению с некаталитическим процессом.

4-я стадия. Вслед за адсорбцией происходит собственно поверхностная химическая реакция, которая заключается либо в перегруппировке активированного комплекса адсорбции, либо во взаимодействии одного адсорбированного реагента с молекулами другого. Механизм этой реакции может быть различным; от него зависит и вид кинетического уравнения. В результате поверхностной реакции образуется адсорбированный продукт.

5-я стадия. Следующим этапом процесса является десорбция продукта с поверхности катализатора. На этом этапе также проявляются специфические свойства катализатора: энергия связи адсорбированного продукта и адсорбента должна быть такой, чтобы десорбция в объеме не вызывала затруднений.

Стадии 3, 4, 5 являются центральными в ходе каталитического процесса. Суммарно их можно рассматривать как поверхностную химическую реакцию. Эти стадии могут протекать одновременно с предыдущими – диффузионными – стадиями, причем как на внешней поверхности зерна катализатора, так и на внутренней поверхности пор.

6-я стадия. Десорбированные газообразные продукты диффундируют из пор к внешней поверхности катализатора (обратная внутренняя диффузия).

7-я стадия. Газообразные продукты диффундируют от поверхности катализатора в газовый поток через пограничную пленку, окружающую зерно катализатора.

Таким образом, гетерогенно-каталитический процесс – это сложная система последовательных и параллельных стадий, имеющих разную природу. Как и в случае некаталитического гетерогенного процесса, одна из стадий может оказывать наиболее сильное тормозящее воздействие на весь процесс, тогда скорости остальных стадий «подстраиваются» под скорость этой наиболее затрудненной стадии, которая может быть названа лимитирующей.

Влияние массопередачи через газовую фазу. Исходные реагенты до адсорбции и продукты реакции после десорбции должны транспортироваться из газового потока к поверхности катализатора или от нее в газовый поток. Если реакция происходит в проточной системе, скорость газа обычно достаточно велика, чтобы массопередача происходила по механизму турбулентной диффузии. При этом общая скорость процесса не зависит или зависит слабо от скорости внешней диффузии. При нетурбулентном течении газа скорость массопередачи может быть относительно низкой, возможно внешнедиффузионное торможение каталитической реакции, нежелательное при проведении процесса в промышленном реакторе.

Каталитический процесс протекает во внешнедиффузионной области при большом диаметре зерен катализатора, малой линейной скорости газа относительно катализатора и очень высоких температурах.

При этом концентрация реагентов $c_{A,s}$ и продуктов $c_{R,s}$ у внешней поверхности катализатора резко отличается от концентраций в газовом потоке $c_{A,g}$ и $c_{R,g}$:

$$\begin{aligned} c_{A,s} &\ll c_{A,g}; \\ c_{R,s} &\gg c_{R,g}. \end{aligned} \quad (8.2)$$

Перепады концентраций $\Delta c_A = c_{A,g} - c_{A,s}$ и $\Delta c_R = c_{R,s} - c_{R,g}$ возникают в пограничном диффузионном слое, толщина которого δ зависит от ряда факторов, например в ламинарном потоке, $\delta = a\text{Re}^{-0,5}$, где a – линейный размер; Re – число Рейнольдса.

Скорость процесса, протекающего во внешнедиффузионной области, может быть выражена скоростью диффузионного (конвективного) переноса к внешней поверхности с учетом неравенства (8.2)

$$w_{rA} = w_{kA} = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} \approx \beta_A c_{A,g}, \quad (8.3)$$

где S – внешняя поверхность катализатора; β_A – коэффициент массоотдачи, зависящий от коэффициента диффузии компонента A и толщины пограничного диффузионного слоя.

При диффузии разных газообразных веществ уравнение (8.3) относится к наиболее медленно диффундирующему компоненту. Как видно из уравнения (8.3), независимо от механизма каталитической реакции и истинных кинетических закономерностей скорость процесса, протекающего во внешнедиффузионной области, формально описывается уравнением первого порядка (прямо пропорциональна концентрации газообразного реагента).

Энергия активации гетерогенно-каталитического процесса в этой области формально определяется температурной зависимостью коэффициентов диффузии. Так как зависимость эта слабая, энергия активации оказывается очень небольшой и даже иногда равной нулю. Поэтому при повышении температуры скорость реакции возрастает быстрее, чем скорость диффузии, и, как следствие, в области высоких температур скорость диффузии начинает лимитировать процесс.

Реализация каталитического процесса во внешнедиффузионной области может сопровождаться некоторыми нежелательными явлениями. Вследствие подобия явлений массо- и теплопередачи при затрудненной диффузии коэффициенты теплопередачи от поверхности катализатора в газовый объем невелики. Для экзотермических реакций это может привести к сильному разогреву катализатора, нежелательному для обратимых процессов, так как это приводит к смещению равновесия в обратную сторону. При протекании последовательных реакций торможение транспорта промежуточного продукта способствует более длительному пребыванию его у поверхности и благоприятствует побочным превращениям, что приводит к снижению селективности.

Скорость процесса при переходе во внешнедиффузионную область очень существенно снижается по сравнению с протеканием реакции в кинетической области; например, скорость окисления аммиака может уменьшиться на 99 %, окисление диоксида серы на 2,5–47 % по сравнению со скоростью в кинетической области.

Переходу процесса из внешнедиффузионной области в кинетическую область способствуют снижение температуры процесса, увеличение линейной скорости газа или интенсивности перемешивания, снижение давления, уменьшение размеров гранул катализатора.

Влияние массопередачи в порах. Каталитическая реакция протекает в основном на поверхности пор катализатора, так как внутренняя поверхность катализатора на несколько порядков больше внешней. Условия транспорта реагентов в поры катализатора поэтому могут оказать существенное влияние на протекание химической реакции.

Если диффузия в порах катализатора протекает быстро по сравнению с химической реакцией, очевидно, вся доступная поверхность ката-

лизатора принимает участие в реакции, так как реагенты достигают внутренней поверхности пор, прежде чем прореагируют. В таком случае, хотя между наружной и внутренней частями зерна катализатора перепад концентраций и невелик, наблюдается установившийся диффузионный поток, перемещающий реагирующие молекулы внутрь частиц и выводящий из них образовавшиеся молекулы. Для медленных химических реакций полезной оказывается вся внутренняя поверхность катализатора.

Такие медленные реакции можно противопоставить быстрой реакции на очень активном катализаторе, при которой реагирующие вещества превращаются в конечные продукты еще до того, как проникают в глубь пор. Около внешней поверхности зерна возникает резкий градиент концентраций, и молекулы реагентов быстро диффундируют наружу. В результате реакция почти целиком протекает на внешней поверхности катализатора, а внутренняя часть пористой структуры не используется.

Таким образом, в зависимости от соотношения интенсивности двух параллельных протекающих процессов – диффузии в поры и химической реакции – внутренняя поверхность катализатора используется с большей или меньшей степенью эффективности.

Стадия адсорбции. Определяющую роль в ходе гетерогенно-каталитического процесса играет стадия адсорбции реагентов на поверхности катализатора. Характер адсорбции в значительной степени влияет на вид кинетических уравнений, необходимых для расчета каталитических реакторов. Рассмотрим поэтому некоторые особенности стадии адсорбции.

При физической адсорбции, как правило, очень быстро устанавливается равновесие между адсорбированными частицами, находящимися в газовой фазе, т. е. равенство скоростей адсорбции и обратного ей процесса десорбции. Считают, что физическая адсорбция вызывается теми же неспецифическими силами межмолекулярного взаимодействия, что и конденсация паров.

Теплота физической адсорбции невелика; она близка к теплоте конденсации и составляет обычно 10–40 кДж/моль. Как правило, физическая адсорбция играет существенную роль при понижении температуры газа ниже критической, т. е. когда газ находится в виде пара.

Хемосорбция может протекать при температуре и выше, и ниже критической температуры адсорбента. От физической адсорбции ее отличает, прежде всего, значительно большая специфичность, т. е. зависимость от химической природы адсорбента и адсорбата. Значения теплоты хемосорбции близки к значениям теплоты химических реакций.

Хемосорбированные вещества удалить с поверхности адсорбента значительно труднее, чем при физической адсорбции, причем десорбция может сопровождаться химическими реакциями. Например, при термической десорбции кислорода с угля (кислород хемосорбируется на угле очень прочно) вместо кислорода выделяется смесь CO и CO₂.

Хемосорбция нередко протекает сравнительно медленно, со скоростью, определяемой наличием активационного барьера (отсюда название «активированная адсорбция»). Процесс хемосорбции может состоять из двух стадий: сначала происходит быстрая физическая адсорбция газа, а затем он вступает в медленную химическую реакцию с поверхностью твердого тела.

При низких температурах скорость хемосорбции так мала, что практически наблюдается только физическая адсорбция. Наоборот, при высоких температурах физическая адсорбция почти незаметна и происходит лишь хемосорбция.

Скорость гетерогенно-каталитических реакций пропорциональна поверхностным концентрациям адсорбированных молекул. Так как на практике часто можно считать, что на поверхности катализатора имеет место адсорбционно-десорбционное равновесие, о поверхностных концентрациях реагентов можно судить по равновесному распределению молекул адсорбата между поверхностью твердого тела и газовой фазой. Это распределение зависит от давления, температуры, природы адсорбента и адсорбата, от площади адсорбента. Принято оценивать равновесное распределение по изотермам адсорбции, показывающим, как количество адсорбированного вещества зависит от равновесного парциального давления данного газа при постоянной температуре.

Существует несколько видов изотерм адсорбции. Рассмотрим вывод изотермы адсорбции Ленгмюра. В основе этого вывода лежит несколько допущений, учет которых приводит к более сложным уравнениям. Допущения эти таковы:

- адсорбированные частицы связаны с определенными локализованными центрами на поверхности адсорбента;
- каждый центр может присоединять только одну адсорбирующуюся частицу;
- энергия адсорбированных частиц на всех центрах поверхности одинакова и не зависит от присутствия или отсутствия других адсорбирующихся частиц на соседних центрах.

Влияние характера адсорбции на кинетику гетерогенного катализа. Для расчета каталитического реактора необходимо иметь конкретный вид кинетического уравнения, т. е. зависимость скорости процесса от концентрации участников, температуры и т. д. По аналогии с гомо-

генными системами скорость каталитической реакции зависит от поверхностных концентраций адсорбированных частиц. На практике известны не поверхностные, а объемные концентрации компонентов в газовой фазе или их парциальные давления. Поэтому обычно кинетические уравнения гетерогенно-каталитических реакций представляют в виде зависимости скорости от концентрации реагентов в газовой фазе (парциальных давлений).

Вывод кинетических уравнений достаточно сложен. Строгий учет всех химических и физических явлений не всегда возможен и поэтому при разработке теории часто прибегают к значительным упрощениям. Наиболее распространенной является *кинетическая модель Ленгмюра – Хиншельвуда*. В рамках этой модели предполагается, что поверхностные концентрации реагирующих веществ являются равновесными по отношению к их объемным концентрациям, а молекулы в адсорбированном слое довольно подвижны и, прежде чем десорбироваться, подвергаются многочисленным столкновениям.

При этих допущениях адсорбционное равновесие описывается изотермой Ленгмюра, а скорость реакции определяется законом действующих поверхностей (аналогом закона действующих масс для химических процессов, протекающих на поверхности твердого тела).

Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной работы

1. Какие вещества называются катализаторами?
2. В чем заключается природа действия катализаторов?
3. Может ли катализатор сместить равновесие химической реакции?
4. Перечислите основные технологические характеристики твердых катализаторов и дайте их определения.
5. Какая кинетическая модель гетерогенных процессов подходит для описания каталитической реакции на твердом пористом катализаторе?
6. Какие отрицательные последствия может вызвать протекание каталитической реакции на твердом катализаторе во внешне диффузионной области?
7. Что такое коэффициент эффективности использования поверхности катализатора?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. – М.: Химия, 1970.
2. Бесков В. С., Сафронов В. С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. – М.: Химия, 1999.
3. Биомасса как источник энергии / под ред. С. Соуфера, О. Заборски. – М.: Мир, 1985.
4. Биотехнология / под ред. А. А. Баева. – М.: Наука, 1984.
5. Васильев Б. Т., Отвагина М. И. Технология серной кислоты. – М.: Химия, 1985.
6. Данквертс П. В. Газожидкостные реакции. – М.: Химия, 1972.
7. Закгейм А. Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. – М.: Химия, 1982.
8. Караваев М. М., Мастеров А. П. Производство метанола. – М.: Химия, 1973.
9. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975.
10. Катализ в промышленности: в 2 т. / Б. Лич, Ю. Сандерс, Э. Шлюссмахер и др.; под ред. Б. Лича. – М.: Мир, 1986. – Т. 1–2.
11. Кафаров В. В., Макаров В. В. Гибкие автоматизированные производственные системы в химической промышленности. – М.: Химия, 1990.
12. Кузнецов И. Г., Троицкая Т. М. Защита воздушного бассейна от загрязнений вредными веществами химических предприятий. – М.: Химия, 1979.
13. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1975.
14. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. – М.: Химия, 1969.
15. Лейтес И. Д., Сосна М. Х., Семенов В. П. Теория и практика химической энерготехнологии. – М.: Химия, 1988.
16. Общая химическая технология: в 2 ч. / под ред. И. П. Мухленова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – Ч. 1–2.
17. Позин М. Е. Технология минеральных удобрений. – 5-е изд. перераб. – Л.: Химия, 1983.
18. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / под ред. В. М. Олевского. – М.: Химия, 1985.
19. Процессы и аппараты химической технологии: в 5 т. Т. 1: Основы теории процессов химической технологии / под ред. А. М. Кутепова. – М.: Логос, 2000.
20. Синтез аммиака/Л. Д. Кузнецов, Л. М. Дмитренко, П. Д. Рабина и др. – М.: Химия, 1982.
21. Смирнов М. Н., Волжинский А. И. Химические реакторы в примерах и задачах. – Л.: Химия, 1986.
22. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений / Е. Я. Мельников, В. П. Сагганова, А. М. Наумова и др. – М.: Химия, 1983.
23. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987.
24. Химия нефти и газа/ под ред. В. А. Проскурякова и А. Е. Драбкина. – Л.: Химия, 1981.
25. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984.
26. Кутепов А. М., Бондарева Т. И., Беренгартен М. Г. Общая химическая технология: учебник для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003.
27. Бесков В. С. Общая химическая технология. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005.

—