

Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина
В. С. Лобасенко

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ (теория химических процессов и расчет реакторов)

Учебное пособие

Второе издание, переработанное и дополненное

Допущено учебно-методическим объединением по образованию
в области химической технологии и биотехнологии
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению «Химическая технология»



Волгоград
2015

*Издается в рамках выполнения Программы стратегического развития
Волгоградского государственного технического университета (2010–2015)*

Рецензенты:

ректор МИТХТ им. М. В. Ломоносова, зав. кафедрой «Химия
и технология основного органического синтеза», профессор
А. К. Фролкова;

канд. хим. наук научный директор ВФ ИК СО РАН
А. М. Бескопильный;

руководитель технико-коммерческой службы ООО «Гипросинтез»
И. Н. Сизых

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Попов, Ю. В.

Химические реакторы. (Теория химических процессов и расчет реакторов) : учеб. пособие / Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, В. С. Лобасенко; – 2-е издание, переработанное и дополненное; ВолГТУ. – Волгоград, 2015. – 240 с.

ISBN 978–5–9948–2027–8

Книга является вторым, значительно переработанным изданием учебного пособия, вышедшего в 2013 году под названием «Химические реакторы». В ней изложены современные теории количественных исследований химических процессов (гомогенных, гетерогенно-каталитических и гетерофазных). Значительное внимание в книге уделено расчетам реакторов, в которых протекают реакционные процессы, и их оптимизации.

Учебное пособие предназначено, прежде всего, для студентов, обучающихся в бакалавриате по направлению «Химическая технология». Этот учебник также будет полезен магистрам, аспирантам, научным сотрудникам и преподавателям, решившим посвятить свою деятельность теории технологических процессов органического и нефтехимического синтеза и теоретическим основам расчета химических реакторов.

Ил. 94. Табл. 8. Библиогр.: 21 назв.

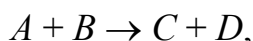
ISBN 978–5–9948–2027–8

© Волгоградский государственный
технический университет, 2014

© Волгоградский государственный
технический университет, 2015,
с изменениями

ВВЕДЕНИЕ

Любой промышленный химико-технологический процесс (ХТП) предназначен для экономически целесообразного и экологически безопасного производства целевых продуктов (см. рисунок). Обычно он представляет собой последовательность четырех основных стадий: подготовка сырья (1), собственно химическое превращение (2), например,

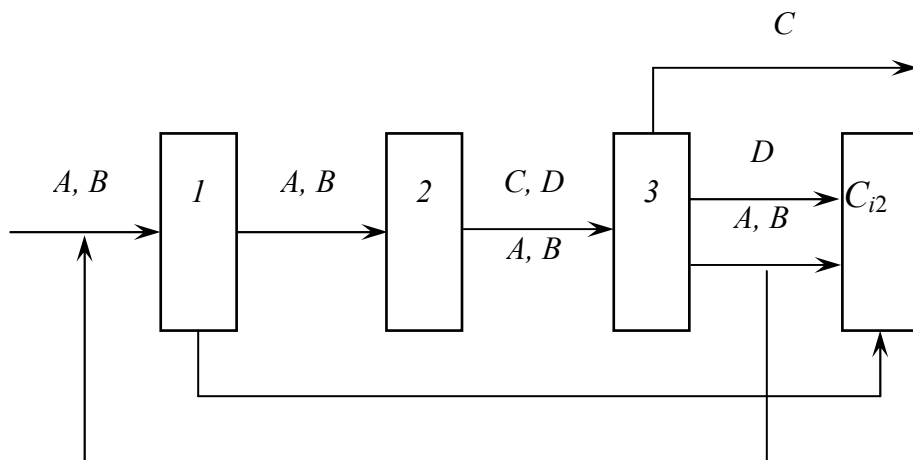


выделение целевых продуктов (3) и утилизация отходов (4).

На первой стадии в основе технологических операций лежат только физические процессы (ректификация, адсорбция, абсорбция, кристаллизация и т.д.), поэтому исходные вещества *A* и *B* химически неизменными переходят на вторую стадию, где происходит химическое превращение и образуются продукты реакции *C* и *D*. Однако реакция обычно не идет до конца и часть реагентов *A* и *B* выходит со второй стадии в неизменном виде. На третьей стадии происходит разделение реакционной массы: выделяется целевой продукт *C*, побочный продукт *D* и оставшиеся в неизменном виде реагенты *A* и *B*, которые могут быть возвращены в начало процесса. В основе технологических операций на стадии (3) лежат также физические процессы (кристаллизация, абсорбция, адсорбция, ректификация и т. д.).

Продукт *D* со стадии (3) и отходы со стадии (1) направляются на стадию (4), где происходит их утилизация. На стадии утилизации (4) используются не только физические процессы, но и химические и биохимические процессы.

Совокупность этих четырех стадий реализуется в виде единой сложной химико-технологической системы (ХТС), в которой наиболее важной и, в основном, определяющей эффективность ХТП является химическая стадия (2). Именно эта стадия является объектом исследования курса «Химические реакторы». Стадии (1) и (3) изучаются в курсе «Процессы и аппараты химических производств», а стадия (4) – в курсе «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов».



Функциональная схема химического производства

1 – подготовка сырья; *2* – химическое превращение; *3* – выделение целевого продукта;
4 – утилизация

Однако следует отметить, что расчет и проектирование химических процессов и реакторов на стадии (2), как правило, не поддается шаблону. Поэтому при решении этих задач обязательно необходимо использовать закономерности и данные различных областей знания.

В связи с этим в настоящем учебном пособии основное внимание уделяется обоснованному количественному расчету термодинамических функций и исследованию кинетики простых и сложных химических процессов, протекающих в различных фазовых и кинетических условиях. Значительное внимание при этом уделено теории технологического расчета химических реакторов с использованием данных по термодинамике и кинетике химических процессов, протекающих в этих реакторах и оптимизации режимов их работы.

Данное пособие, прежде всего, базируется на таких предыдущих курсах, как «Общая и неорганическая химия», «Физическая химия» и «Общая химическая технология». Для описания химических процессов и технологического расчета химических реакторов, инженерная химия в тоже время все более эффективно использует математический аппарат в совокупности со все возрастающими возможностями для этих целей вычислительной техники.

Курс «Химические реакторы» можно считать основой для последующего изучения специальных (профессиональных) дисциплин в магистратуре по программам направления химическая технология. Эта дисциплина является одной из первых общетехнических дисциплин при подготовке бакалавров.

В учебном пособии приводятся примеры и задачи расчетного характера, практически в каждой главе даны вопросы и упражнения для самостоятельного повторения пройденного материала.

Авторы надеются, что учебное пособие будет полезно преподавателям, студентам, магистрам, аспирантам и инженерным работникам данной или смежных отраслей промышленности и заранее выражают признательность тем, кто принимал участие в редактировании и печатании этого пособия. В то же время авторы выражают признательность за последующие отзывы и критические замечания, которые могут быть ценными при дальнейшей переработке этого учебного пособия.

Прежде чем перейти к общим закономерностям протекания химических процессов (термодинамике и прикладной кинетике химических процессов) необходимо вспомнить некоторые основные понятия и определения, характеризующие типы химических реакций, свойства компонентов реакционной смеси и безразмерные характеристики химических процессов, определяющие эффективность их протекания в реакторах.

§ 1. Классификация химических реакций

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

В химической технологии химические реакции обычно классифицируют по следующим основным признакам.

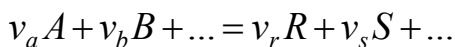
Гомо- и гетерофазные процессы. Гомофазными называются процессы, все компоненты которых находятся в пределах одной фазы: газовой (газофазные процессы) или жидкой (жидкофазные процессы). Гетерофазные процессы – это процессы, компоненты которых находятся в двух или более фазах (системы «газ – жидкость», «газ – твердое тело», две несмешивающиеся жидкости).

Гомо- и гетерогенные процессы. Гомо- и гетерогенные процессы различают по зоне протекания самой химической реакции: гомогенные процессы осуществляются в объеме какой-либо фазы, гетерогенные – на поверхности раздела фаз.

Понятия фазового состояния компонентов реакции и зоны ее протекания совсем неоднозначны. Так, существуют гомофазные гетерогенные процессы (например, газофазная реакция на твердом катализаторе), гетерофазные гомогенные реакции (например, сульфирование бензола, когда реагенты находятся в двух несмешивающихся фазах, а их взаимодействие идет в объеме одной из фаз).

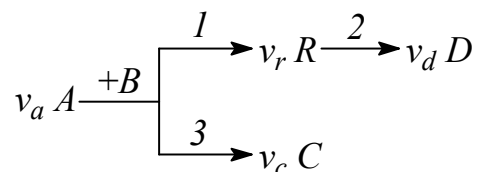
Простые и сложные реакции. Простыми называются реакции, в которых не образуются измеримые или существенные для материального ба-

ланса количества других веществ, кроме тех, что фигурируют в стехиометрическом уравнении:



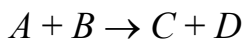
Простые реакции могут быть необратимыми и обратимыми.

Сложные реакции состоят из двух или более макростадий, они дают ряд макропродуктов и представляют собой совокупность простых реакций:

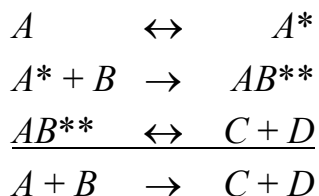


Причем реакции 1 и 2 называются последовательными, а реакции 1 и 3 – параллельными. Соединения A и B являются исходными веществами (реактентами), а остальные – продуктами, из которых R – промежуточный продукт, а C и D – конечные (целевые), если они не превращаются дальше в другие.

Элементарные и неэлементарные реакции. Простые реакции могут быть элементарными и неэлементарными. Элементарные реакции протекают при непосредственном взаимодействии исходных веществ, то есть при этом вообще отсутствуют (или их пока не удалось обнаружить) какие-либо микростадии, через которые идет такая реакция



Неэлементарные реакции имеют ряд химических микростадий, в которых участвуют промежуточные комплексы или частицы, не фигурирующие в стехиометрическом уравнении



Каждая из промежуточных стадий, составляющих неэлементарную реакцию, является элементарной. При этом совокупность элементарных реакций, способов образования, природы и дальнейшего взаимодействия промежуточных комплексов и частиц составляет механизм реакции. Здесь следует отметить, что практическое значение механизма реакции определяется возможностью предсказания поиска путей оптимального осуществ-

ления химического процесса, выбора способов его ускорения на основе кинетики химических процессов.

§ 2. Основные характеристики веществ, принимающих участие в химических процессах

Концентрация. В химической технологии при описании периодических процессов в основном используют аналитическую концентрацию, которая определяется числом молей, растворенного вещества в определенном объеме раствора или растворителя:

$$C_i = \frac{n_i}{V}, \text{ моль/л.} \quad (1)$$

В уравнении (1) n_i – это число молей растворенного вещества; V – объем раствора или растворителя.

Здесь важно отметить, что концентрация, выраженная уравнением (1), не обязательно будет равна его действующей концентрации, так как реагенты в промежуточных стадиях могут находиться в реакционной среде в различных формах (комплексы, соли), и только сложение концентраций этих форм дает его суммарную концентрацию, которую определяют при анализе и по которой, в частности, судят о кинетике химического процесса. Следовательно, аналитическая концентрация растворенного вещества (реагента) например, A будет равна

$$C_A = \sum [A_i], \quad (2)$$

где C_A – аналитическая концентрация вещества A ; $[A_i]$ – действующая концентрация, относящаяся к форме реагента.

Для непрерывных процессов, протекающих в жидкой или газовой фазе по аналогии с уравнением (1), имеем

$$C_i = \frac{Y_N}{Y_V}, \text{ моль/л.} \quad (3)$$

В этом уравнении Y_N – мольный поток ключевого вещества; Y_V – объемный поток реакционной массы в реакторе.

В качестве концентрации очень часто используется понятие мольной доли, которая определяется отношением числа молей (n_i) растворенного вещества к общему числу молей всех входящих в состав *раствора* веществ ($\sum n_i$). К примеру, в растворе, состоящем из двух компонентов A и B мольные доли N_A и N_B соответственно будут равны:

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \text{ доли (\%)},$$

$$N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \text{ доли (\%)}. \quad (4)$$

Концентрация, как известно, выражается также количеством вещества (обычно числом граммов) растворенного в определенном весовом количестве или объеме раствора или растворителя (в 100 г, 1000 г, 100 мл, 1000 мл).

Давление и объем. При расчетах термодинамических и кинетических констант в случае идеальных гомофазных процессов и систем «газ – жидкость» кроме концентраций (C_i) пользуются также парциальными давлениями (p_i).

Напомним, что общее давление газовой смеси (P) будет равно сумме парциальных давлений (p_i), составляющих эту смесь (Дальтон, 1801 г). Например, реакционная смесь состоит из веществ A , B и C , тогда

$$P = p_A + p_B + p_C. \quad (5)$$

В соответствии с этим же законом парциальное давление i -го вещества в газовой фазе будет равно:

$$p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot P = N_i \cdot P. \quad (6)$$

Например: для двух газов A и B , составляющих реакционную смесь в каждый момент парциальные давления p_A и p_B будут равны

$$p_A = N_A \cdot P;$$

$$p_B = N_B \cdot P. \quad (7)$$

Здесь следует также отметить, что в идеальных условиях взаимосвязь между (P_i) и (C_i) описывается уравнением Клайперона–Менделеева:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T, \quad (8)$$

где P и T – давление и температура (в К) газа; R – универсальная газовая постоянная; V – объем газа; n – число молей газа.

Очень часто при описании химических процессов используется закон, согласно которому *при постоянной температуре и давлении* объем реакционного газа (V_i) есть линейная функция степени превращения

$$V_i = V_0 \cdot (1 + \varepsilon \cdot x_i), \quad (9)$$

где V_0 – объем газа в начале процесса; V_i – объем газа в конце процесса; x_i – степень превращения (определение которой будет дано в следующем разделе).

В уравнении (9) ε имеет свое определенное значение, т. е.

$$\varepsilon = \frac{V_{x=1}}{V_{x=0}} - 1. \quad (10)$$

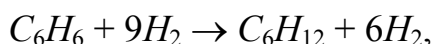
По сути, ε – это есть коэффициент относительного мольного изменения объема реакционной массы (здесь $V_{x=1}$ и $V_{x=0}$ – мольные объемы реакционной массы при степени превращения, равной 1 и 0). Например, для газофазной реакции в отсутствии разбавителей $A \rightarrow B + Z$, имеем

$$\varepsilon = \frac{2}{1} - 1 = 1;$$

при эквимольном соотношении для реакции $A + C \rightarrow D$

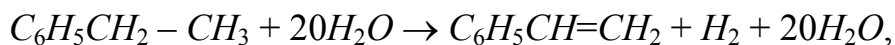
$$\varepsilon = \frac{1}{2} - 1 = -0,5.$$

При избытке одного из реагентов или при наличии разбавителей учитывается их объем, например:



$$\varepsilon = \frac{7}{10} - 1 = -0,3$$

или для реакции



$$\varepsilon = \frac{22}{21} - 1 = 0,048.$$

В случае жидкофазных процессов коэффициент относительного изменения объема реакционной массы можно найти по аналогии с уравнением (10), т. е.

$$\varepsilon = \frac{\rho_{x=0}}{\rho_{x=1}} - 1;$$

здесь $\rho_{x=0}$ и $\rho_{x=1}$ – плотность реагирующих веществ при $x = 0$ и $x = 1$ соответственно.

В соответствии с законом Гей-Люсака (1802 г), при постоянном давлении объем данной массы газа есть линейная функция температуры

$$V_i = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t), \quad (11)$$

а при постоянном объеме $P = f(t)$

$$P_i = P_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t). \quad (12)$$

В этих уравнениях α – коэффициент теплового расширения ($\alpha = \frac{1}{273,2} \approx 3,66 \cdot 10^{-3}$); V_0 и P_0 – объем и парциальное давление газа при температуре 0 °С, а V_i и P_i – эти же параметры при t °С.

Все ранее приведенные уравнения относятся к идеальным реакционным системам. Для описания неидеальных систем обычно используют несколько иные уравнения. В частности, вместо парциального давления для газов и концентрации для растворов используют летучести (f) и активности (a).

Летучесть f – это некоторая функция давления, подстановка которой в уравнения термодинамики, описывающие идеальные системы, позволяет применять таковые для описания неидеальных систем. Летучесть пропорциональна парциальному давлению вещества (p_i)

$$f_i = \gamma_i \cdot p_i, \quad (13)$$

где γ – коэффициент летучести.

В то же время активность вещества выражается уравнением

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}. \quad (14)$$

В этом уравнении f_i и f_i^0 соответственно летучесть в данном и стандартном состоянии. Это утверждение относится как к газофазным, так и жидкофазным процессам.

Плотность и вязкость. Плотность индивидуальных веществ (твердых тел и жидкостей) можно найти по уравнению

$$\rho_i = \frac{M_i}{V_i}, \quad (15)$$

где M_i и V_i – вес и объем данного вещества; ρ_i – плотность, которая обычно выражается в г/см³, кг/м³, г/мл, кг/л.

Необходимо также помнить, что плотность смеси ($\rho_{см}$), состоящей из нескольких индивидуальных веществ, можно рассчитать по уравнению

$$\rho_{см} = \sum \rho_i \cdot N_i, \quad (16)$$

где ρ_i и N_i – соответственно плотность и мольная доля индивидуального вещества.

В химической технологии различают динамическую вязкость μ (коэффициент вязкости) и кинематическую вязкость (ν). Коэффициент динамической вязкости, как правило, выражается в Н·с/м² или в пуазах (пз, Р). Кинематическая вязкость (ν) – это есть отношение коэффициента вязкости вещества к его плотности

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}, \quad (17)$$

и выражается в м²/с или в стоксах¹.

В то же время в химической технологии для характеристики жидких веществ используют понятие относительной вязкости (η), которая равна отношению коэффициента вязкости вещества к коэффициенту вязкости стандартной жидкости (обычно воды) при той же температуре или при 0 °С².

Теплоемкость. Под теплоемкостью понимают то количество тепла, которое нужно подвести, чтобы повысить температуру единицы количества вещества на один градус. Теплоемкость всех веществ, как известно, зависит от температуры, поэтому различают истинную и среднюю теплоемкости.

Истинной теплоемкостью (C) при температуре (T) называют теплоемкость *данного вещества* при данной температуре

$$C = \frac{dQ}{dT}, \text{ кал/град.·моль}. \quad (18)$$

Средняя теплоемкость (\bar{C}) есть величина постоянная в интервале температур ($T_1 - T_2$), она равна

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}, \text{ кал/град.·моль}. \quad (19)$$

Чтобы теплоемкость рассматриваемого вещества имела определенное значение, необходимо точно указать к какому процессу она относится: к изохорному C_V или изобарному C_p .

¹ 1 стокс (ст, St)=10⁻⁴ м²·с⁻¹=100 сантистоксам (сст, cSt)

² коэффициент вязкости воды при 0°С=1,79 сантипуаза, при 20°С 1,002 сантипуаза

При *изохорном процессе* среднюю теплоемкость (\bar{C}_V) можно найти по уравнению

$$\bar{C}_V = \frac{\Delta U}{T_2 - T_1}, \quad (20)$$

а истинную теплоемкость (C_V) – используя выражение

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V. \quad (21)$$

Для определения средней (\bar{C}_p) и истинной (C_p) теплоемкости в случае *изобарных процессов* необходимо воспользоваться уравнениями (22) и (23)

$$\bar{C}_p = \frac{\Delta H}{T_2 - T_1} \quad (22)$$

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p. \quad (23)$$

§ 3. Критерии эффективности химико-технологического процесса и безразмерные характеристики материального баланса

Для оценки эффективности функционирования ХТП применяют ряд критериев. В качестве таких критериев прежде всего используют степень превращения (конверсию) реагента (x), выход продукта (f), селективность (ϕ или Φ), производительность (Π) и интенсивность (J)

Производительность – это количество выработанного продукта или переработанного исходного вещества (Y) в единицу времени (τ):

$$\Pi = \frac{Y}{\tau}, \text{ кг/ч или моль/ч.} \quad (24)$$

Максимально возможная для данного реактора производительность (проектная) называется мощностью.

Интенсивность – это производительность, отнесенная к какой-либо величине, характеризующей размеры реактора – к его объему (V) или сечению (S), например:

$$J = \frac{\Pi}{V} = \frac{Y}{\tau \cdot V}, \text{ кг/(ч} \cdot \text{м}^3) \text{ или моль/(ч} \cdot \text{л)}. \quad (25)$$

Интенсивность, как критерий эффективности, используется для сравнения работы реакторов различного устройства, в которых протекают одни и те же химические процессы.

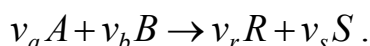
Степень превращения – это доля реагента, пошедшего на простую или сложную химическую реакцию:

$$x_i = \frac{Y_{i0} - Y_i}{Y_{i0}}, \text{ доля } (\%), \quad (26)$$

где Y_{i0} – количество i -го реагента в начале процесса; Y_i – количество i -го реагента в конце процесса.

Однако чаще всего в химическом процессе участвуют не один, а несколько реагентов. При этом степень превращения (x) может быть рассчитана по каждому реагенту.

Допустим, что в реакторе протекает химическая реакция



В соответствии с ее стехиометрией изменения количеств веществ – участников реакции – будут связаны между собой следующим соотношением:

$$\frac{\Delta Y_A}{-\nu_a} = \frac{\Delta Y_B}{-\nu_b} = \frac{\Delta Y_R}{\nu_r} = \frac{\Delta Y_S}{\nu_s}. \quad (27)$$

Степень превращения реагентов A и B , участвующих в реакции, в этом случае может быть рассчитана по формулам:

$$x_A = \frac{Y_{A0} - Y_A}{Y_{A0}} = \frac{\Delta Y_A}{Y_{A0}}, \text{ доля } (\%), \quad (28)$$

$$x_B = \frac{Y_{B0} - Y_B}{Y_{B0}} = \frac{\Delta Y_B}{Y_{B0}}, \text{ доля } (\%). \quad (29)$$

Тогда из уравнений (27)–(29) следует, что

$$x_B = \frac{Y_{A0}/Y_{B0}}{\nu_a/\nu_b} \cdot x_A, \text{ доля } (\%). \quad (30)$$

Для обратимых реакций, как известно, предельным состоянием является состояние химического равновесия. Этому состоянию соответствует предельно достижимая равновесная степень превращения (x^*):

$$x_i^* = \frac{Y_{i0} - Y_i^*}{Y_{i0}}, \text{ доля (\%)}, \quad (31)$$

где Y_i^* – количество i -го реагента в конце процесса для обратимой реакции.

Когда реакция протекает без изменения объема, степень превращения реагента может быть выражена через концентрацию этого реагента:

$$x_i = \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}}, \text{ доля (\%)}, \quad (32)$$

где C_{i0} – концентрация i -го реагента в исходной реакционной смеси; C_i – концентрация i -го реагента в конце процесса.

Если объем реакционной массы (V) изменяется во времени протекания химической реакции и это изменение можно считать линейным:

$$V = V_0 \cdot (1 + \varepsilon \cdot x_i), \quad (33)$$

тогда текущая концентрация i -го реагента в реакционной массе будет равна

$$C_i = \frac{Y_i}{V} = \frac{Y_i}{V_0 \cdot (1 + \varepsilon \cdot x_i)} = \frac{Y_{i0} \cdot (1 - x_i)}{V_0 \cdot (1 + \varepsilon \cdot x_i)} = C_{i0} \cdot \frac{1 - x_i}{1 + \varepsilon \cdot x_i}, \quad (34)$$

а истинная степень превращения (x_i) этого реагента может быть найдена по уравнению:

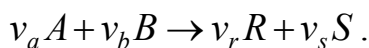
$$x_i = \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0} + \varepsilon \cdot C_i}, \text{ доля (\%)}. \quad (35)$$

Выход продукта – это отношение фактически полученного количества продукта к максимально возможному его количеству, которое могло бы быть получено в соответствии со стехиометрией химической реакции:

$$f = \frac{Y_{\Phi}}{Y_{\max}}, \text{ доля (\%)}. \quad (36)$$

Следует отметить, что величина Y_{\max} зависит от типа осуществляемой в реакторе химической реакции.

Рассмотрим вначале необратимую химическую реакцию:



Будем считать, что реагент A берут либо в количестве, соответствующем стехиометрическому соотношению реагентов A и B , либо в недостатке по отношению к B , то есть:

$$\frac{Y_{A0}}{Y_{B0}} \leq \frac{v_a}{v_b}. \quad (37)$$

Тогда максимально возможное количество вещества R будет получено, если весь реагент A (Y_{A0}) вступит в реакцию, то есть

$$Y_{R\max} = Y_{A0} \cdot \frac{v_r}{v_a}. \quad (38)$$

С учетом этого выход продукта R может быть рассчитан по уравнению

$$f_R = \frac{Y_{R\Phi}}{Y_{A0} \cdot \frac{v_r}{v_a}}. \quad (39)$$

Но в тоже время фактический выход продукта R при известной степени превращения (x_A) можно найти следующим образом:

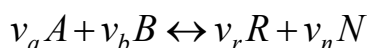
$$Y_{R\Phi} = Y_{A0} \cdot \frac{v_r}{v_a} \cdot x_A. \quad (40)$$

Тогда с учетом уравнений (38) и (40) выражение (39) примет следующий вид:

$$f_R = \frac{Y_{A0} \cdot \frac{v_r}{v_a} \cdot x_A}{Y_{A0} \cdot \frac{v_r}{v_a}} = x_A. \quad (41)$$

Следовательно, для простых необратимых реакций выход продукта равен степени превращения.

В случае обратимой химической реакции



максимально возможное количество продукта – это такое количество, которое теоретически можно получить в момент равновесия, то есть

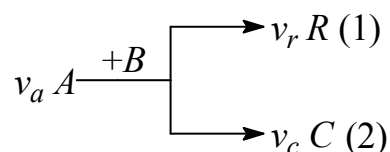
$$Y_{R\max} = Y_{R\max}^*.$$

С учетом уравнения (36) и обратимости реакции, получаем:

$$f_R^* = \frac{Y_{R\Phi}}{Y_{R\max}^*} = \frac{Y_{A0} \cdot \frac{v_r}{v_a} \cdot x_A}{Y_{A0} \cdot \frac{v_r}{v_a} \cdot x_A^*} = \frac{x_A}{x_A^*}, \text{ доля (\%)}. \quad (42)$$

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

Рассмотрим теперь параллельные реакции. Для параллельно протекающих реакций, в которых наряду с целевым продуктом R получаются побочные, например C :



Максимально возможное количество продукта R ($Y_{R\max}$) будет получено в том случае, если весь исходный реагент A при условии

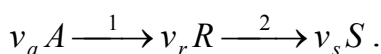
$$\frac{Y_{A0}}{Y_{B0}} \leq \frac{v_a}{v_b}$$

будет реагировать только по первой (целевой) реакции. Тогда:

$$f_R = \frac{Y_{R\Phi}}{Y_{R\max}} = \frac{Y_{R\Phi}}{Y_{A0} \cdot \frac{v_r}{v_a}}, \text{ доля (\%)}. \quad (43)$$

Следует отметить, что выразить $Y_{R\Phi}$ через степень превращения и начальное количество A (Y_{A0}) в случае сложной реакции нельзя, так как расходование вещества A происходит не только в целевом, но и в побочном направлении.

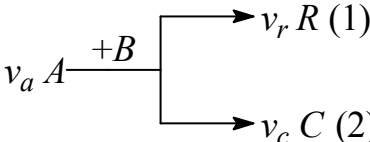
Так же будет выглядеть и выражение для выхода целевого продукта R в случае последовательной реакции, например, типа



При протекании обратимых параллельных 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:

$$f_R^* = \frac{Y_{R\Phi}}{Y_{R\max}^*} = \frac{Y_{R\Phi}}{Y_{A0} \cdot \frac{v_r}{v_a} \cdot x_R^*}, \text{ доля (\%)}. \quad (44)$$

Селективность. Различают интегральную и дифференциальную селективность. Возьмем для примера реакцию:



Дифференциальную селективность (φ), в этом случае, можно определить, как отношение скорости образования вещества R по реакции (1) к скорости расходования вещества A по реакциям (1) и (2):

$$\varphi_R = \frac{\frac{1}{v_R} \cdot g_R}{-\frac{1}{v_A} \cdot g_A}, \text{ ДОЛЯ (\%)}, \quad (45)$$

где \mathcal{G}_R , \mathcal{G}_A – соответственно скорость образования вещества R и скорость расходования вещества A на образование R и C .

Интегральная селективность (Φ) – это отношение количества вещества A израсходованного на целевую реакцию (1), к общему количеству реагента A , пошедшего на реакции (1) и (2) (т. е. доля реагента A претерпевшего превращение в целевой продукт R):

$$\Phi_R = \frac{Y_{A1}}{Y_{A0} - Y_A} = \frac{Y_{A1}}{Y_{A0} \cdot x_A}, \text{ доля (\%)}, \quad (46)$$

Однако Y_{A1} можно найти, исходя из стехиометрии реакции (1)

$$Y_{A1} = Y_R \cdot \frac{v_a}{v_r}. \quad (47)$$

Тогда, с учетом уравнения (47) выражение (46) принимает вид

$$\Phi_R = \frac{Y_R \cdot \frac{v_a}{v_r}}{Y_{A0} \cdot x_A}, \text{ ДОЛЯ (\%)}. \quad (48)$$

Между выходом целевого продукта (f_R), степенью превращения (x_A) и интегральной селективностью (Φ_R) существует простая взаимосвязь:

$$f_R = \Phi_R \cdot x_A \quad (49)$$

ИЛИ

$$f_R = \Phi_R \cdot \frac{x_A}{x_A^*}. \quad (50)$$

Причем уравнение (49) справедливо для необратимых параллельных (последовательных) реакций, а уравнение (50) – для обратимых реакций этого же типа.

В тоже время связь между Φ_R и φ_R выражается уравнением

$$\Phi_R = \frac{1}{X_A} \int_0^{x_A} \varphi_R \cdot dx_A, \quad (51)$$

где x_A и X_A – текущее и конечное значения степени превращения ключевого реагента.

Следует отметить, что селективность химического процесса учитывает только химическое превращение реагента A в целевой R и побочный S продукты. В отличие от этого f_R обычно учитывает потери веществ не только на основной стадии, но и на разных стадиях выделения целевых (побочных) веществ.

Вопросы для самостоятельного повторения материала

1. Какие вы знаете критерии эффективности химико-технологических процессов? Дайте их определения.

2. В каких единицах измерения может выражаться концентрация веществ участников реакции? Приведите примеры.

3. Каким образом будет рассчитываться фактический выход целевого продукта (R) для реакции $A + B \rightarrow R + N$, если $C_{A0} \gg C_{B0}$?

4. Для последовательной реакции $A \rightarrow 2R$; $R \rightarrow S$, целевым продуктом которой является вещество R , определите f_R и Φ_R при условии $C_A = 1$ моль/л, $C_R = 2$ моль/л и $C_S = 2$ моль/л.

5. Каким образом связаны между собой f и Φ , а так же Φ и φ для параллельной реакции: $A \rightarrow R$, $A \rightarrow S$?

6. В случае реакции $A \rightarrow R$, когда $C_{A0} = 0,2$ моль·л⁻¹ и $C_A = 0,1$ моль·л⁻¹, найдите степень превращения (x_A) и выход продукта (f_R).

7. Дайте определение плотности твердых и жидких веществ. Каким уравнением определяется плотность смеси состоящей из нескольких веществ?

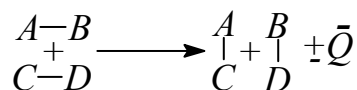
8. Что такое парциальное давление вещества-участника реакции? Каким образом парциальное давление зависит от температуры и степени превращения?

9. Каким образом можно рассчитать степень превращения, если реакция протекает во времени с изменением мольного объема?

При разработке промышленных химических процессов энергетические расчеты позволяют рассчитать теплоту химической реакции (ΔH_r^0), изменение энтропии химической реакции (ΔS_r^0) и энергию Гиббса (ΔG_r^0) и с использованием этих данных сделать заключение о принципиальной возможности осуществления химического превращения в целевом направлении; определить термодинамическую константу равновесия (K) и рассчитать равновесную степень превращения (x^*) или равновесный выход (f^*). Все эти данные в промышленных условиях необходимы для составления материальных и тепловых балансов химических процессов, протекающих в реакторах.

§ 1. Энергетика химических процессов

Любая химическая реакция, как известно, в общем случае сводится к разрушению определенного числа старых химических связей между атомами в молекуле и образованию новых связей:



При этом, если энергия, выделяющаяся при образовании новых связей, больше энергии, затрачиваемой на разрушение связей в исходных молекулах, реакция происходит с выделением теплоты (экзотермический процесс). В том же случае, когда энергия, выделяемая при образовании новых связей, меньше энергии разрыва старых связей, реакция сопровождается поглощением тепла (эндотермический процесс).

Это связано с тем, что при химических превращениях изменяется внутренняя энергия реагирующих молекул. Изменение внутренней энергии dU в процессе химического превращения происходит, согласно первому закону термодинамики, за счет поглощения или выделения теплоты ΔQ и совершения работы A :

$$dU = \Delta Q - A. \quad (1.1)$$

Следует отметить, что изменение внутренней энергии в результате химической реакции не зависит от пути, по которому протекает эта реакция (примером являются неэлементарные реакции), а зависит лишь от начального и конечного состояния. В тоже время, теплота реакции Q в общем случае не является изменением функции состояния и, следовательно, зависит от пути процесса. Однако в двух простейших случаях химической реакции, когда $P = const$ или $V = const$, независимость от пути распространяется и на теплоту реакции Q .

Если реакция протекает при $V = const$ и не совершается других видов работы, т. е. $A = 0$, то, согласно выражению (1.1), при $T = const$

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U, \quad (1.2)$$

то есть теплота химической реакции Q_V при $V = const$ равна изменению внутренней энергии *в результате протекания этого процесса*.

Если реакция протекает при $P = const$ и совершается только работа объемного расширения (или сжатия), связанная с изменением объема реакционной массы, то аналитическое выражение первого закона термодинамики (1.1) запишется как

$$\Delta Q = dU + P \cdot dV. \quad (1.3)$$

В этом уравнении $A = P \cdot dV$ представляет собой работу расширения (сжатия) реакционной массы.

Интегрируя уравнение (1.3) при $P = const$, получим

$$Q_p = U_2 - U_1 + P \cdot (V_2 - V_1)$$

или

$$Q_p = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1). \quad (1.4)$$

Так как P и V – параметры состояния, а U – функция состояния, то сумма $(U + P \cdot V)$ является также функцией состояния, и ее изменение не зависит от пути процесса химической реакции, а зависит лишь от начального и конечного состояния участников реакции. Эта функция представляет собой энтальпию и ее можно обозначить через H . Тогда

$$U + P \cdot V = H, \quad (1.5)$$

и из уравнения (1.4) следует, что

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (1.6)$$

то есть, если реакция протекает при $P = const$, то при $T = const$ теплота ее равна изменению энтальпии в результате данного химического превращения.

Это утверждение является первым прямым следствием первого закона термодинамики, которое известно под названием закона Гесса.

Замечание. Здесь следует так же отметить, что, если прирост внутренней энергии $\Delta U = Q_V$ или энтальпии $\Delta H = Q_p$ положителен, то реакция протекает с поглощением тепла, если отрицателен, то выделяется тепло.

В научно-технической литературе очень часто используются термохимические теплоты. Они обозначаются \bar{Q}_V и \bar{Q}_p , и от термодинамических теплот, описываемых выше (ими мы будем пользоваться в дальнейшем), отличаются знаком, например:

$$Q = \Delta H = -\bar{Q}. \quad (1.7)$$

Между теплотами химических реакций, протекающих при $P = const$, ΔH и $V = const$, ΔU существует простая взаимосвязь

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad (1.8)$$

или

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T. \quad (1.9)$$

Таким образом, теплота химической реакции ΔH при $P = const$ отличается от теплоты реакции ΔU при $V = const$ на величину работы, совершаемой за счет изменения числа молей участников реакции.

1.1. Тепловой эффект химических реакций

Теплота химической реакции является одной из важнейших количественных характеристик химического процесса, величина и знак которой в значительной мере определяют конструктивное оформление химического оборудования.

Расчет теплот химических реакций (тепловых эффектов), протекающих в изобарно-изотермических условиях, которые наиболее широко представлены в химической технологии проводят, опираясь на закон Гесса. Из закона Гесса и его следствий, в частности, вытекает, что:

1. Теплота химической реакции равна сумме теплот образования конечных продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ:

$$\Delta H_{r298}^0 = \sum (\nu \cdot \Delta H_{298}^{0обр})_{кон} - \sum (\nu \cdot \Delta H_{298}^{0обр})_{исх} . \quad (1.10)$$

2. Теплота химической реакции равна сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания конечных продуктов:

$$\Delta H_{r298}^0 = \sum (\nu \cdot \Delta H_{298}^{0сгор})_{исх} - \sum (\nu \cdot \Delta H_{298}^{0сгор})_{кон} . \quad (1.11)$$

В уравнениях (1.10) и (1.11) $\Delta H_{298}^{0сгор}$ – теплота сгорания химического вещества до CO_2 и H_2O ; $\Delta H_{298}^{0обр}$ – теплота образования химического вещества из элементов, его составляющих; ν – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Закон Гесса позволяет легко рассчитывать тепловой эффект практически любой химической реакции при наличии в справочной литературе данных по теплотам сгорания или образования веществ, участвующих в реакции. Если такие данные отсутствуют, то приходится прибегать к эмпирическим методам расчета теплот сгорания и образования химических веществ. К таким методам в качестве примера можно отнести методы Коновалова, Караша, Фроста и метод расчета и $\Delta H_{298}^{0обр}$ по энергиям связей. (Существуют и другие методы расчета $\Delta H_{298}^{0сгор}$ и $\Delta H_{298}^{0обр}$, которые детально рассмотрены в учебном пособии Казанской А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. Сборник примеров и задач. Изд. «Высшая школа», 1974 г.)

Для расчета стандартных теплот сгорания органических соединений в газообразном состоянии при 25°C Коноваловым было предложено уравнение

$$\Delta H_{298}^{0сгор} = -(48,8 \cdot m + 10,6 \cdot n + \Delta), \text{ ккал/моль}, \quad (1.12)$$

где $\Delta H_{298}^{0сгор}$ – теплота сгорания органического соединения до CO_2 и H_2O ; 48,8 – коэффициент, выражающий теплоту полного сгорания углерода в расчете на 1 грамм-атом кислорода; 10,6 – коэффициент, учитывающий теплоту конденсации образующихся при сгорании органического вещества водяных паров; m – число атомов кислорода, необходимое для полного сгорания органического вещества; n – число молей воды, образующихся при сгорании органического вещества; Δ – поправочная величина.

Для всех предельных органических соединений $\Delta = 0$; для непредельных $\Delta > 0$. Значение Δ постоянно для всех членов данного гомологического

ряда и растет с повышением неопределенности соединения ($\Delta_{C=C} = 21$ ккал/моль, $\Delta_{C\equiv C} = 51$ ккал/моль).

Караш предложил *общий метод* вычисления стандартных теплот сгорания при 25 °С жидких органических соединений различных классов. Рассматривая любое органическое соединение как углеводород, в котором некоторое число атомов водорода замещено различными атомами и группами, и считая $\Delta H_{298}^{0сгор}$ функцией числа электронов, *перемещающихся* при горении к атомам окислителя, Караш получил следующую расчетную формулу:

$$\Delta H_{298}^{0сгор} = -26,05 \cdot (4 \cdot C + H - p) + \sum k_i \cdot \Delta_i, \text{ ккал/моль}, \quad (1.13)$$

где 26,05 – теплота разрыва связей $C-C$, $C-H$ и последующего образования CO_2 и H_2O ; C – число атомов углерода в соединении; H – число атомов водорода в соединении; p – число частично смещенных электронов в соединении; k_i – число одноименных заместителей; Δ_i – соответствующая данному заместителю тепловая поправка.

Частично смещать электроны в молекуле соединения могут только атомы сильных окислителей (кислород, галоген и т. д.), причем количество таких частично смещенных электронов обычно соответствует валентности атома окислителя в данной молекуле. Например: в C_6H_6 $p = 0$, в C_2H_5OH $p = 2$, в C_6H_5Cl $p = 1$ и т. д.

Метод Караша является весьма приближенным, позволяющим получить лишь очень грубую оценку величины $\Delta H_{298}^{0сгор}$; к нему следует обращаться при полном отсутствии опытных данных.

Закономерности, установленные Карашем, можно представить в форме, дающей более точные результаты. В частности, Фростом было предложено для определения $\Delta H_{298}^{0сгор}$ выразить *зависимость теплоты горения* от величины молекулы соединения. В результате им было получено уравнение, позволяющее вычислить стандартную теплоту сгорания для широкого круга органических веществ (алканов, алкенов, алкинов, цикланов, цикленов, ароматических углеводородов и полициклических ароматических углеводородов) в *жидком* состоянии:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{0сгор} = & -(104,2 \cdot n_C + 26,05 \cdot n_H + 13,0 \cdot n_{=} + 46,1 \cdot n_{\equiv} + 6,5 \cdot n_{=q} - \\ & - 3,5 \cdot n_{Ar-Alk} - 6,5 \cdot n_{Ar-Ar}), \text{ ккал/моль}, \end{aligned} \quad (1.14)$$

где n_C – число атомов углерода в соединении; n_H – число атомов водорода в соединении; $n_{=}$ – число двойных связей в молекуле алкенов или в

боковых цепях циклических соединений; n_{\equiv} – число тройных связей в молекулах алкинов; $n_{=}$ – число двойных связей в кольце цикленов; n_{Ar-Alk} – число связей между арильной и алкильной группами; n_{Ar-Ar} – число связей между арильными группами.

В расчетах $\Delta H_{298}^{0_{сгор}}$ для полициклических ароматических углеводородов n_{Ar-Ar} равно числу ароматических колец в полициклической группировке без единицы, умноженному на два. Например, для нафталина $n_{Ar-Ar} = 2$, для фенантрена – 4, для хризена – 6 и т. д.

Для расчета $\Delta H_{298}^{0_{обр}}$ органических соединений можно воспользоваться методом энергии связи, который до настоящего времени широко используется:

$$\Delta H_{298}^{0_{обр}} = \sum (v \cdot \varepsilon)_{исх} + \sum n \cdot Q - \sum (v \cdot \varepsilon)_{кон}, \quad (1.15)$$

где ε – энергия связи; n – число твердых атомов исходных элементов; Q – соответствующая им теплота возгонки; v – число связей данного типа в исходных веществах и продуктах реакции.

В расчетах $\Delta H_{298}^{0_{обр}}$ по уравнению (1.15) наиболее надежные данные получаются для алканов и спиртов. Для циклических структур расчет дает неудовлетворительные результаты.

1.2. Зависимость ΔH_r^0 от температуры

Применяя уравнения (1.10) и (1.11), можно рассчитать тепловой эффект химической реакции только для стандартных условий ($T = 298$ К, $P = 1$ атм). Однако большинство химических реакций протекают в условиях, отличных от стандартных. Поэтому зачастую оказывается необходимым приводить стандартный тепловой эффект химического процесса к реальным условиям, например, по температуре реакции.

Зависимость теплового эффекта от температуры выражается уравнением Кирхгофа:

$$\left(\frac{d\Delta H_r^0}{dT} \right)_p = \Delta C_p. \quad (1.16)$$

В уравнении (1.16) $\Delta C_p = \sum (v \cdot C_p)_{кон} - \sum (v \cdot C_p)_{исх}$ (здесь v – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; C_p – теплоемкость конечных и исходных веществ).

Очевидно, что в определенных температурных интервалах (T_1-T_2) можно пренебречь изменением теплоемкости веществ от температуры. С учетом этих условий, интегрируя уравнение (1.16) в пределах от 298 К до T при постоянном давлении, получаем:

$$\Delta H_{rT}^0 = \Delta H_{r298}^0 + \Delta \bar{C}_p \cdot (T - 298). \quad (1.17)$$

где $\Delta \bar{C}_p$ – изменение теплоемкости веществ-участников реакции, полученное при использовании в расчетах средних теплоемкостей веществ в заданном интервале температур.

В случае, когда создается необходимость учесть изменение теплоемкостей веществ-участников реакции с температурой, следует до интегрирования уравнения (1.16) подставить в него выражение $\Delta C_p = f(T)$. Зависимость $C_p = f(T)$ в справочниках обычно дается в виде температурного ряда, например

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \dots \quad (1.18)$$

Однако в результате химической реакции меняется теплоемкость участников реакции, что выражается уравнением:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \dots, \quad (1.19)$$

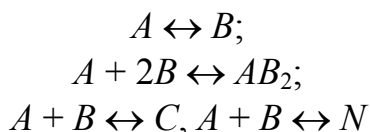
где Δa , Δb , Δc – разность сумм соответствующих коэффициентов в $\Delta C_p = f(T)$ продуктов реакции и исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов.

Подставив уравнение (1.19) в уравнение (1.16) и проинтегрировав его, получим:

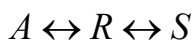
$$\Delta H_{rT}^0 = \Delta H_{r298}^0 + \Delta a \cdot (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} \cdot (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} \cdot (T^3 - 298^3) + \dots \quad (1.20)$$

1.3. Термодинамическая вероятность протекания химических реакций

При теоретическом исследовании сложных и простых обратимых химических процессов, например:



или



всегда возникает необходимость установить, какие реакции из нескольких возможных наиболее вероятны, и в каком направлении они будут протекать.

Мерой сродства реагентов к химическому взаимодействию в изобарно-изотермических процессах, как известно, служит энергия Гиббса (ΔG), а в изохорно-изотермических условиях энергия Гельмгольца (ΔF). Однако в химической технологии наиболее распространены процессы, протекающие в изобарно-изотермических условиях. В связи с этим, наиболее детально остановимся на методах расчета и анализа величины и знака ΔG_{r298}^0 , которые влияют на вероятность и направление химических реакций, протекающих при постоянных значениях P и T . Энергию Гиббса ΔG_r^0 рассчитывают или определяют на основе экспериментальных данных. Для расчета ΔG_{r298}^0 используют уравнение

$$\Delta G_{r298}^0 = \sum (\nu \cdot \Delta G_{298}^0)_{\text{кон}} - \sum (\nu \cdot \Delta G_{298}^0)_{\text{исх}}, \quad (1.21)$$

где ΔG_{298}^0 – энергия Гиббса веществ-участников реакции при температуре 298 К; ν – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

При определении ΔG_r^0 на основе *экспериментальных данных* обычно исходят из теплового эффекта реакции, найденного опытным путем. При этом, считая, что в первом приближении для каждого вещества – участника реакции можно пренебречь величиной $C_p = f(T)$ пользуются уравнением:

$$\Delta G_{r298}^0 = \Delta H_{r298}^0 - T \cdot \Delta S_{r298}^0, \quad (1.22)$$

где ΔS_{r298}^0 – изменение энтропии реакции при температуре 298 К.

Значение ΔS_{r298}^0 находят по разности сумм между энтропиями продуктов и исходных веществ:

$$\Delta S_{r298}^0 = \sum (\nu \cdot S_{298}^0)_{\text{кон}} - \sum (\nu \cdot S_{298}^0)_{\text{исх}}, \quad (1.23)$$

где S_{298}^0 – энтропия химических веществ-участников реакции при температуре 298 К; ν – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Если возникает необходимость расчета энергии Гиббса для реальных условий, то можно воспользоваться уравнением Темкина–Шварцмана:

$$\Delta G_{rT}^0 = \Delta H_{r298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT - T \cdot \Delta S_{r298}^0 - T \cdot \int_{298}^T \Delta C_p \cdot \frac{dT}{T}. \quad (1.24)$$

Термодинамическая вероятность и, следовательно, обоснованное предсказание направления протекания химических реакций в целевом направлении определяется величиной и знаком ΔH_r^0 и ΔS_r^0 , входящих в уравнение (1.22), т. е., знаком и величиной ΔG_r^0 .

Из анализа уравнения (1.22) очевидно, что для экзотермических реакций ($\Delta H_r^0 \ll 0$), протекающих с возрастанием энтропии ($\Delta S_r^0 \gg 0$) ΔG_r^0 будет меньше нуля ($\Delta G_r^0 \ll 0$) и, следовательно, химическая реакция будет протекать слева на право (т. е. в целевом направлении). При отрицательном значении энтропии ($\Delta S_r^0 \ll 0$) самопроизвольное протекание процесса в целевом направлении при увеличении T становится практически невозможным даже при $\Delta H_r^0 < 0$, т.к. $\Delta G_r^0 \gg 0$.

Если ΔH_r^0 и ΔS_r^0 имеют один и тот же знак, термодинамическая вероятность протекания процесса будет определяться конкретным значением $\Delta H_r^0, \Delta S_r^0$ и T , и в определенных условиях ΔG_r^0 будет равно нулю ($\Delta G_r^0 \approx 0$). В этом случае химическая реакция будет находиться в состоянии термодинамического равновесия.

Когда $\Delta H_r^0 \approx 0$, то $\Delta G_r^0 = -T \cdot \Delta S_r^0$ и, следовательно, термодинамическая вероятность протекания процесса в целевом или обратном направлении будет определяться только знаком и величиной $T \cdot \Delta S_r^0$, т. е. только энтропийным фактором (реакция является атермической). В том случае когда $\Delta S_r^0 \gg 0$, то $\Delta G_r^0 \ll 0$, и химическая реакция будет протекать в целевом направлении (слева на право). Однако когда $\Delta S_r^0 \ll 0$, то $\Delta G_r^0 \gg 0$, и химический процесс в целевом направлении оказывается невозможным.

Совместное влияние ΔH_r^0 и ΔS_r^0 на возможность термодинамической вероятности протекания химического процесса при $T = 298$ К рассмотрим на примере реакции:

	$N_{2(g)}$	+	$3H_{2(g)}$	\leftrightarrow	$2NH_{3(g)}$
$\Delta H_{r298}^{0обр}$, кДж/моль	0		0		$2(-46,1)$
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	91,6		$3 \cdot 130,4$		$2 \cdot 192,4$

Из приведенных данных следует, что $\Delta H_{r298}^0 = -92,2$ кДж/(моль·К), $\Delta S_{r298}^0 = -198,0$ Дж/(моль·К), $T \cdot \Delta S_{r298}^0 = -59$ кДж/моль. Следовательно, $\Delta G_{r298}^0 = -33,2$ кДж/моль.

Таким образом, в данной реакции изменение энтропии отрицательно и не благоприятствует протеканию реакции в целевом направлении, но в тоже время процесс характеризуется большим отрицательным тепловым эффектом (ΔH_{r298}^0), благодаря которому и возможно осуществление процесса в прямом направлении. Однако с ростом температуры, как показывают опытные данные, эта реакция становится еще более экзотермичной (при $T = 725 \text{ К}$ $\Delta H_{r298}^0 = -113 \text{ кДж/моль}$). В тоже время повышение T весьма существенно уменьшает вероятность протекания процесса в целевом направлении.

Замечание. Подобно тому, как в первом законе термодинамики используется функция состояния – внутренняя энергия U , второй закон термодинамики (Клазиус), оперирует новой функцией состояния $-S$, которую можно найти, используя уравнение

$$dS = \frac{\Delta Q}{T}, \quad (1.25)$$

где ΔQ – элементарное количество теплоты, поглощенное или выделяемое в обратимом химическом процессе, кал/моль; T – температура, К; S – термодинамическая функция, названная энтропией. Энтропия измеряется в тех единицах, что и теплоемкость, в кал/(град·кмоль). Часто 1 кал/(град·кмоль) называют «энтропийной единицей» и обозначают символом «э. е.».

Энтропию S_{298}^0 можно рассчитать (также, как $\Delta H_{r298}^{0обp}$ и $\Delta H_{r298}^{0сгор}$) по эмпирическим уравнениям, которые для различного состояния веществ участников реакции приведены в литературе: А.С. Казанская, В.Л. Скобло «Расчеты химических равновесий. Сборник примеров и задач» – Изд. «Высшая школа», 1974 г.

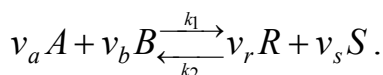
§ 2. Равновесие химических реакций

Все обратимые химические реакции во времени стремятся к равновесию, при котором скорости прямого и обратного процессов уравниваются, в результате чего соотношение компонентов в реакционной массе остается неизменным, пока в системе (реакторе) не изменяются параметры технологического режима (температура, давление, концентрация компонентов). При изменении параметров технологического режима равновесие в системе нарушается и самопроизвольно переходит в новое

состояние, которое характеризуется новым соотношением компонентов реакционной массы.

2.1. Закон действующих масс. Кинетическая константа равновесия

Подвижное кинетическое равновесие обратимых химических реакций в химической технологии количественно оценивается константой равновесия, которая выражается законом действующих масс. Допустим в начале, что в системе протекает жидкофазная обратимая реакция типа:



Как известно, скорость прямой реакции

$$\vec{r} = k_1 \cdot C_A^{\nu_a} \cdot C_B^{\nu_b}, \quad (1.26)$$

а скорость обратной реакции

$$\vec{r} = k_2 \cdot C_R^{\nu_r} \cdot C_S^{\nu_s}. \quad (1.27)$$

Из условия равенства этих скоростей в момент химического равновесия имеем $k_1 \cdot C_A^{\nu_a} \cdot C_B^{\nu_b} = k_2 \cdot C_R^{\nu_r} \cdot C_S^{\nu_s}$. Тогда

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R^{\nu_r} \cdot C_S^{\nu_s}}{C_A^{\nu_a} \cdot C_B^{\nu_b}}. \quad (1.28)$$

При анализе вышеприведенной обратимой реакции, протекающей в газовой фазе, константу равновесия обычно выражают через парциальные давления (p):

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{p_R^{\nu_r} \cdot p_S^{\nu_s}}{p_A^{\nu_a} \cdot p_B^{\nu_b}}. \quad (1.29)$$

Константу равновесия этой же реакции, протекающей в газовой или жидкой фазе, можно выразить также через отношение мольных долей участников реакции (N) или через число молей компонентов (n):

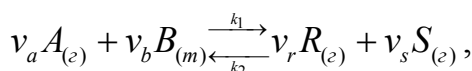
$$K_N = \frac{k_1}{k_2} = \frac{N_R^{\nu_r} \cdot N_S^{\nu_s}}{N_A^{\nu_a} \cdot N_B^{\nu_b}}, \quad (1.30)$$

$$K_n = \frac{k_1}{k_2} = \frac{n_R^{\nu_r} \cdot n_S^{\nu_s}}{n_A^{\nu_a} \cdot n_B^{\nu_b}}. \quad (1.31)$$

Приведенные выше уравнения справедливы только для идеальных реакционных систем.

Для реальных (неидеальных) систем константу равновесия обратимой реакции выражают через летучести (f) или активности (a).

В то же время для реакций, например,



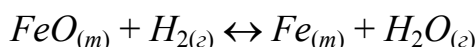
когда компонент B находится в твердом состоянии, K_p можно также выразить через отношение парциальных давлений компонентов реакции (p), только с учетом особенностей фазового состояния вещества B в реакционной массе

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{p_R^{\nu_r} \cdot p_S^{\nu_s}}{p_A^{\nu_a} \cdot (p'_B)^{\nu_b}}. \quad (1.32)$$

В этом уравнении p'_B – давление насыщенного пара компонента B , являющейся постоянной величиной. Вводя новую постоянную величину $K'_p = K_p \cdot (p'_B)^{\nu_b}$, получим выражение для действительной константы равновесия

$$K'_p = \frac{p_R^{\nu_r} \cdot p_S^{\nu_s}}{p_A^{\nu_a}}. \quad (1.33)$$

Так, например, для реакции

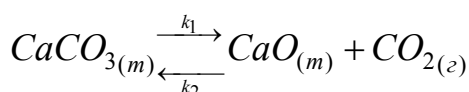


константа равновесия запишется так:

$$K'_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}, \quad (1.34)$$

то есть, равновесие достигается при определенном (постоянном для данной температуры) отношении парциальных давлений водяного пара и водорода, в то же время оно независимо от относительных и абсолютных количеств оксида железа и железа.

Для реакции обжига известняка

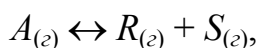


$$K'_p = p_{CO_2}. \quad (1.35)$$

Так как в этой реакции только один газообразный участник, то равновесное давление p_{CO_2} должно быть для каждой температуры величиной постоянной, не зависящей ни от количества CaCO_3 , ни от CaO . Оно сильно возрастает с повышением температуры и называется *давлением диссоциации*.

Замечание. 1. Константа равновесия *при постоянной температуре* не зависит от концентрации (парциальных давлений) исходных веществ, так как изменение концентрации (парциального давления) одного из участников реакции вызывает такие же изменения концентраций всех остальных веществ, что $K(c,p)$ сохраняет свое численное значение. Таким образом, основное значение закона действующих масс состоит в том, что он устанавливает связь между равновесными концентрациями (парциальными давлениями) всех реагирующих веществ.

2. Надо помнить, что в зависимости от типа химической реакции и используемых исходных данных (C, p, N, n) единицы измерения констант равновесия будут различными. Например, в случае уравнения (1.28) K_C – это безразмерная величина. Но если в реакторе протекает газофазная реакция



то

$$K_p = \frac{p_R \cdot p_S}{p_A}. \quad (1.36)$$

и единицей измерения K_p в этом случае будет атм и т. д.

3. Следует также отметить, что при низких давлениях и практически при любых температурах

$$K_a = K_f = K_p = K_N \cdot p^{\Delta n}$$

2.2. Зависимость кинетической константы равновесия от температуры

Ранее мы говорили о том, что константа равновесия (K) не зависит от концентрации реагирующих веществ. Однако на практике оказалось, что K существенно зависит от температуры.

Функциональная зависимость константы равновесия от температуры при постоянном давлении (K_p) передается уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\left(\frac{d(\ln K_p)}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H_r^0}{R \cdot T^2}. \quad (1.37)$$

где ΔH_r^0 – тепловой эффект химической реакции ккал/моль; T – температура реакции в К; R – универсальная газовая постоянная.

Из уравнения (1.37) следует, что при положительных значениях ΔH_r^0

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} > 0$$

и $K_p(T)$ – возрастающая функция. Если $\Delta H_r^0 < 0$, то

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} < 0$$

и константа равновесия уменьшается с повышением температуры.

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

$$\left(\frac{d(\ln K_C)}{dT} \right)_V = \frac{\Delta U_r}{R \cdot T^2}, \quad (1.38)$$

где ΔU_r – изменение внутренней энергии химической реакции, ккал/моль.

Анализ уравнения (1.38) дает те же результаты, что и в случае уравнения (1.37): если $\Delta U_r > 0$, то K_C с увеличением температуры возрастает, когда $\Delta U_r < 0$, K_C уменьшается с повышением температуры.

Уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа определяют зависимость константы равновесия от температуры в дифференциальной форме. Для практических расчетов равновесия при различных температурах требуется провести интегрирование этих уравнений. Если принять, что ΔH_r^0 не зависит от температуры (это справедливо для узкого интервала температур), то, например, из выражения (1.37) получаем

$$\ln \frac{K_{pT_2}}{K_{pT_1}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_r^0}{R \cdot T^2} = \frac{\Delta H_r^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (1.39)$$

Используя это уравнение при известных ΔH_r^0 и K_{pT} для одной температуры, можно легко определить значение константы равновесия при другой температуре. С другой стороны, если известна зависимость константы

равновесия от температуры $K_p = f(T)$, то появляется возможность легко определить тепловой эффект химической реакции (ΔH_r^0) в заданном интервале температур.

2.3. Расчет химического равновесия по ΔG_r^0 .

Термодинамическая константа равновесия

В основе термодинамического расчета константы равновесия химических обратимых реакций лежит уравнение изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_{r298}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_a, \quad (1.40)$$

где K_a – константа равновесия, выраженная через активности веществ-участников реакции.

Газофазные обратимые реакции. В этом случае активность каждого вещества (*участника реакции*) представляет собой отношение летучести вещества в данном состоянии (f_z) к его летучести в стандартном состоянии (f_z^0)

$$a = \frac{f_z}{f_z^0}. \quad (1.41)$$

Для газов за стандартное принято состояние идеального газа при давлении 1 кг/см^2 ($\approx 0,1 \text{ МПа}$). Поэтому для идеального газа активность каждого компонента реакционной массы равна его парциальному давлению $a = p$. Следовательно, для идеальных газовых систем, в которых протекают обратимые реакции, уравнение (1.40) принимает вид:

$$\Delta G_{r298}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p. \quad (1.42)$$

Из уравнения (1.42) следует, что K_p может быть рассчитана по энергиям Гиббса газообразных веществ – участников реакции, данные по которым имеются в справочной литературе или могут быть рассчитаны по эмпирическим уравнениям.

Для реальных газовых систем (высокие давления), в которых идут обратимые химические реакции, активность вещества-участника реакции будет равна его летучести: $a = f$. Причем, при повышении общего давления в системе парциальное давление и летучесть данного вещества могут существенно различаться, что учитывается коэффициентом летучести (γ), равным отношению летучести этого вещества к парциальному давлению в газовой фазе.

$$\gamma = \frac{f_z}{p} = \frac{a}{p}. \quad (1.43)$$

Из уравнения (1.43) можно рассчитать активность вещества как произведение его парциального давления на коэффициент активности:

$$a = p \cdot \gamma. \quad (1.44)$$

С учетом уравнения (1.44) константу равновесия обратимых газофазных реакций, протекающих при высоких давлениях, можно выразить уравнением:

$$K_a = \frac{\prod a_j^{v_j}}{\prod a_i^{v_i}} = \frac{\prod \gamma_j^{v_j}}{\prod \gamma_i^{v_i}} \cdot \frac{\prod p_j^{v_j}}{\prod p_i^{v_i}} = K_\gamma \cdot K_p, \quad (1.45)$$

где \prod – символ произведения; j, i – индексы, относящиеся, соответственно, к продуктам реакции и исходным веществам.

В уравнении (1.45) через K_γ обозначена константа, которая выражена через коэффициенты летучести, а через K_p – константа равновесия, выраженная через парциальные давления.

Уравнение (1.45) позволяет получить окончательно выражение изотермы Вант-Гоффа для газофазных обратимых реакций, протекающих при высоких давлениях:

$$\Delta G_{r298}^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K_p \cdot K_\gamma). \quad (1.46)$$

Таким образом, введение понятия коэффициента летучести (γ) в этом случае позволяет свести учет неидеальности системы к вычислению некоторой величины K_γ .

Коэффициент летучести, в свою очередь, находят из данных по сжимаемости реальных газов (используя специальные таблицы или номограммы) и выражают как функцию приведенного давления (π), приведенной температуры (θ) и коэффициента сжимаемости (Z), т. е. $\gamma = f(\pi, \theta, Z)$. При этом, приведенное давление газа (π) можно рассчитать по уравнению

$$\pi = \frac{P_{\text{общ}}}{P_{\text{кр}}}. \quad (1.47)$$

Приведенную температуру (θ) находят, используя уравнение:

$$\theta = \frac{T}{T_{кр}}. \quad (1.48)$$

Коэффициент сжимаемости (Z), который учитывает степень отклонения неидеальной системы от идеальной в критическом состоянии, для всех веществ можно выразить уравнением

$$Z = \frac{P_{кр} \cdot V_{кр}}{R \cdot T_{кр}}. \quad (1.49)$$

По величине Z все вещества можно разделить на четыре группы: $Z = 0,232$ – вода; $Z = 0,24$ – $0,26$ – аммиак, ацетон, эфиры, спирты; $Z = 0,26$ – $0,28$ – 60 % всех веществ (в основном углеводороды); $Z = 0,28$ – $0,3$ – кислород, азот, оксид углерода, сероводород, метан и этан.

Для расчета критических параметров, таких как $T_{кр}$ и $p_{кр}$, можно рекомендовать метод Лидерсена как наиболее надежный. Согласно этому методу критическую температуру вещества можно найти по уравнению

$$T_{кр} = T_{нтк} / \alpha. \quad (1.50)$$

В этом уравнении $T_{нтк}$ – нормальная температура кипения в градусах Кельвина; α – постоянная соединения, которая определяется следующим образом:

$$\alpha = 0,576 + \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2. \quad (1.51)$$

Здесь $\sum \Delta_T$ – сумма структурных и атомных констант тех групп, на которые можно расчлнить рассматриваемое соединение.

Для вычисления критических давлений Лидерсеном было предложено следующее уравнение:

$$P_{кр} = \frac{M}{(\Delta_P + 0,34)^2}, \quad (1.52)$$

где M – молекулярная масса соединения; Δ_P – постоянная, определяемая сложением структурных и атомных констант соединения.

Замечание. Следует заметить, что в выражение термодинамической константы равновесия входят не абсолютные значения равновесных парциальных давлений веществ, участвующих в реакции, а безразмерные величины (давления, отнесенные к значениям стандартного давления). Поэтому термодинамические константы равновесия, рассчитанные, например, по уравнению (1.42) безразмерны.

Пример 1.1. Вычислить критические параметры *m*-ксилола. Экспериментальные их значения: $P_{кр} = 36$ атм, $T_{кр} = 618$ К, $T_{нтк} = 412$ К.

Решение. Атомные константы групп берем из литературы (А. С. Казанская, В. А. Скобло «Расчеты химических равновесий». М., Высшая школа, 1974 г.).

Из этих данных следует, что постоянная *m*-ксилола (α) будет равна $\alpha = 0,576 + 0,106 - (0,106)^2 = 0,662$. Тогда ошибка 0,74 %.

Таблица 1.1

**Атомные и структурные константы
для вычисления критических параметров *m*-ксилола по Лидерсену**

Группа	Число групп	Δ_T	Δ_P
$—CH_3$	2	$0,020 \cdot 2$	$0,227 \cdot 2$
$\begin{array}{c} \diagup \\ CH \text{ (кольцо)} \\ \diagdown \end{array}$	4	$0,011 \cdot 4$	$0,154 \cdot 2$
$\begin{array}{c} \diagup \\ —C \text{ (кольцо)} \\ \diagdown \end{array}$	2	$0,011 \cdot 2$	$0,154 \cdot 2$
Σ		0,106	1,378

$$T_{кр} = \frac{412}{0,662} = 622,4 \text{ К} \quad (a)$$

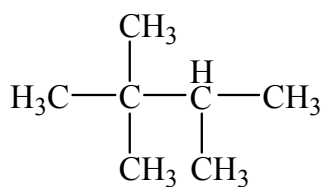
Учитывая, что молекулярная масса *m*-ксилола 106, из уравнения (1.52) получаем

$$P_{кр} = \frac{106}{(1,378 + 0,34)^2} = 35,9 \text{ атм.} \quad (б)$$

Ошибка 0,28 %.

Пример 1.2. Вычислить критические параметры 2,2,3-триметилбутана по методу Лидерсена и сравнить найденные значения с экспериментальными: $T_{кр} = 531,5$ К, $p_{кр} = 29,7$ атм.

Решение. 2,2,3-триметилбутан имеет структуру



Атомные и структурные константы для вычисления критических параметров 2,2,3-триметилбутана по Лидерсену приведены в табл. 1.2

Таблица 1.2

**Атомные и структурные константы
2,2,3-триметилбутана**

Группа	Число групп	Δ_T	Δ_P
—CH_3	5	$0,02 \cdot 5$	$0,227 \cdot 5$
$\begin{array}{c} \\ \text{—C—} \\ \end{array}$	1	0,0	0,21
$\begin{array}{c} \\ \text{—CH} \\ \end{array}$	1	0,012	0,21
Σ		0,112	1,555

Следовательно, постоянную 2,2,3-триметилбутана можно найти следующим образом: $\alpha = 0,576 + 0,112 - (0,112)^2 = 0,667$. Тогда

$$T_{кр} = \frac{354}{0,667} = 530,7 \text{ К}, \quad (a)$$

$$P_{кр} = \frac{100}{(1,555 + 0,34)^2} = 28 \text{ атм.} \quad (б)$$

В первом случае ошибка составляет 0,15 %, а во втором – 6 %.

Жидкофазные обратимые реакции. В основе расчета термодинамических констант равновесия жидкофазных обратимых реакций также лежит уравнение изотермы Вант-Гоффа (1.40). Однако эти расчеты имеют ряд особенностей по сравнению с расчетами термодинамического равновесия газофазных обратимых реакций, что обусловлено спецификой жидкого состояния веществ и растворов.

Активность в этом случае представляет собой отношение летучести жидкого вещества в данном состоянии ($f_{жс}$) к его летучести в стандартном состоянии ($f_{жс}^0$).

$$a = \frac{f_{жс}}{f_{жс}^0}. \quad (1.53)$$

В уравнении (1.53) за стационарное принимается состояние чистой жидкости при $T = 298 \text{ К}$. Но летучесть каждого (индивидуального) веществ-

ва в растворе всегда равна летучести пара, находящегося с ним в равновесии, которую можно считать равной его парциальному давлению (p).

Тогда по закону Рауля имеем:

$$f_{\text{жс}} = p = p_0 \cdot N(\text{ж}), \quad (1.54)$$

где N – мольная доля вещества в растворе; p_0 – давление насыщенного пара этого вещества в свободном состоянии.

Отсюда получим

$$a = \frac{f_{\text{жс}}}{f_{\text{жс}}^0} = \frac{p_0 \cdot N(\text{ж})}{p_0} = N(\text{ж}). \quad (1.55)$$

Таким образом, для идеальных растворов, когда за стационарное принято состояние чистой жидкости при 25 °С, *активность* вещества равна его мольной доле, и константу равновесия следует выражать не через концентрации (как это принято), а через мольные доли. С учетом сказанного уравнение (1.40) принимает вид:

$$\Delta G_{r298}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_N. \quad (1.56)$$

Из уравнения (1.56) следует, что термодинамическая константа равновесия K_N обратимой жидкофазной реакции может быть рассчитана обычным путем по изменению стандартных значений энергии Гиббса жидких веществ – участников реакции, данные по которым также имеются в справочной литературе.

Если эти данные в справочной литературе отсутствуют, то для определения $\Delta G_{\text{жс}298}^0$ можно воспользоваться другим способом, который состоит в использовании табличных или расчетных данных по энергии Гиббса веществ для газообразного состояния $\Delta G_{\text{г}298}^0$. Поскольку они относятся к давлению газа (пара) 1 кг/см², при их пересчете на $\Delta G_{\text{жс}298}^0$ *следует учесть ΔG^0 пара при изменении давления от 1 кг/см² до давления, соответствующего равновесному давлению пара p_0 над жидкостью при данной температуре, т. е. в этом случае*

$$\Delta G_{\text{жс}298}^0 = \Delta G_{\text{г}298}^0 + R \cdot T \cdot \ln p_0. \quad (1.57)$$

Однако более простой путь расчета K_N в идеальных растворах состоит в определении изложенными ранее методами K_p и умножении ее на обратную величину отношений произведений равновесных давлений паров над чис-

тыми жидкими исходными веществами и продуктами, причем давления должны быть взяты в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам:

$$K_N = K_p \cdot \frac{\prod p_{i0}^{v_i}}{\prod p_{j0}^{v_j}}. \quad (1.58)$$

Основанные на изложенном методе расчеты термодинамической константы равновесия жидкофазных обратимых реакций, протекающих в идеальных системах, дают вполне удовлетворительные результаты для смесей и растворов углеводородов и галогенпроизводных; в меньшей степени они справедливы для простых эфиров, сульфидов, меркаптанов, кетонов, альдегидов, аминов и нитросоединений – в реакциях их изомеризации, гидрирования, алкилирования и др., в которых другими реагентами или продуктами не являются вещества, способные нарушать идеальность системы.

Для неидеальных растворов расчет равновесий существенно осложняется. Здесь стандартным остается для растворителя состояние чистой жидкости, а для растворенного вещества некоторое гипотетическое состояние в растворе с активностью, равной единице, но с такими же термодинамическими и другими параметрами, которыми вещество обладает в бесконечно разбавленных растворах. В реальных растворах *активность* растворенного вещества ($\alpha_{\text{ж}}$) равна его мольной доле ($N_{\text{ж}}$) только при бесконечном разбавлении. Поэтому определение стандартных термодинамических параметров (ΔG_{298}^0) возможно, например, по экспериментальным данным о зависимости давления паров растворенного вещества (p_0) над раствором при постоянном разбавлении. Эта зависимость подчиняется общему уравнению:

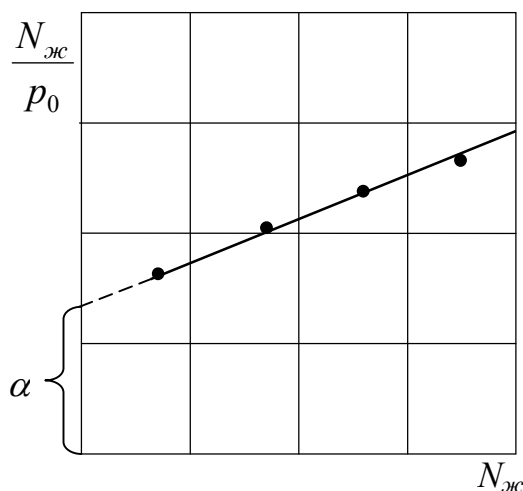


Рис. 1.1. Обработка экспериментальных данных при определении константы распределения (α)

$$a_{\text{ж}} = N_{\text{ж}} = \alpha \cdot p_0. \quad (1.59)$$

Откладывая на графике $N_{\text{ж}}/p_0$ против $N_{\text{ж}}$ и экстраполируя прямую к $N_{\text{ж}} = 0$, получают величину константы распределения α . После этого находят давление паров вещества (p_0) над гипотетическим стандартным раствором с $\alpha = 1$:

$$p_0 = \frac{1}{\alpha}. \quad (1.60)$$

Энергию Гиббса для каждого растворенного вещества – участника реакции можно затем вычислить из $\Delta G_{r,298}^0$ с поправкой на изменение давления пара от 1 кг/см^2 до p_0

$$\Delta G_{\text{ж}298}^0 = \Delta G_{\text{г}298}^0 + R \cdot T \cdot \ln p_0. \quad (1.61)$$

Алгебраически складывая найденные значения $\Delta G_{\text{ж}298}^0$ для всех компонентов реакции, можно рассчитать энергию Гиббса химической реакции, известным образом связанную с K_a :

$$\Delta G_{r298}^0 = \sum (\nu \cdot \Delta G_{\text{ж}298}^0)_{\text{кон}} - \sum (\nu \cdot \Delta G_{\text{ж}298}^0)_{\text{исх}} = -R \cdot T \cdot \ln K_a. \quad (1.62)$$

Замечание. Здесь следует лишь отметить, что когда на термодинамические параметры компонентов влияет их взаимодействие не только с растворителем, но и друг с другом (образование комплексов), изложенные методы термодинамического расчета равновесий становятся не пригодны.

Необходимо также подчеркнуть, что если один из компонентов обратимой химической реакции является твердым, то его активность (a) равна 1, а $\Delta G_{298}^0 = -R \cdot T \cdot \ln a = 0$.

§ 3. Экспериментальное определение кинетической константы равновесия

Когда данные по константам равновесия в литературе отсутствуют, для количественного расчета их приходится прибегать к экспериментальному изучению равновесия обратимых химических реакций.

Методы экспериментального определения константы равновесия основаны на анализе состава реакционной массы до достижения ею состояния равновесия. Для получения надежных результатов, кроме обычной проверки на воспроизводимость, необходимо ставить эксперименты таким образом, чтобы состояние равновесия достигалось с разных сторон, то есть при первоначальном протекании как прямой, так и обратной реакции. Только совпадение (в пределах ошибки опыта) аналитических данных по составу реакционной массы может в этом случае гарантировать, что изучается истинное равновесие.

Основные экспериментальные приемы для определения констант равновесия делятся на две группы: статические и динамические методы.

При *статических* методах используют модели периодически действующих реакторов идеального смешения, которые обычно применяются

для изучения равновесия жидкофазных гомогенных химических процессов. В этом случае химический процесс во времени ведут до тех пор, пока в результате анализа реакционной массы по завершению данного процесса не будет достигнут постоянный состав (рис. 1.2).

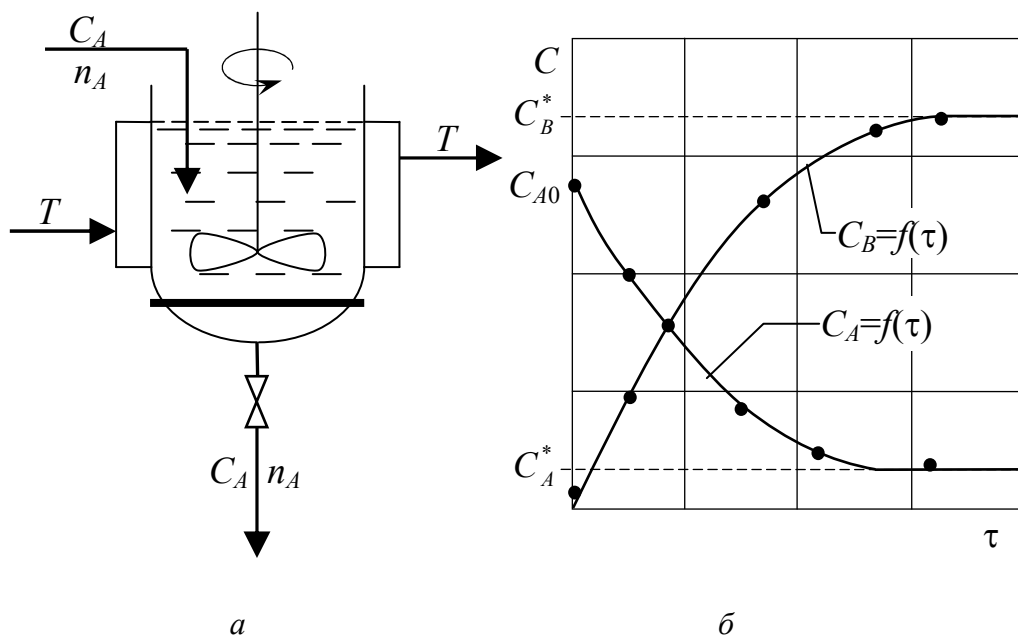


Рис. 1.2. Экспериментальное определение константы равновесия реакции $A_{(ж)} \leftrightarrow B_{(ж)}$ статическим методом:

a – модель реактора идеального смешения периодического действия,
 T_1 и T_2 – температура теплового агента на входе и выходе тепловой рубашки;
 b – зависимости $C_A = f(\tau)$, $C_B = f(\tau)$

Динамические методы основаны на использовании моделей реакторов идеального вытеснения, которые особенно удобны для изучения равновесия газофазных гомогенных и газофазных каталитических процессов. В этом случае постепенно увеличивают условное время пребывания реагентов в аппарате ($\bar{\tau}$), пока на выходе из него не будет достигнут практически постоянный состав реакционной массы (рис. 1.3).

После определения этими методами равновесных значений концентраций или парциальных давлений, расчет констант равновесия проводят, например, для реакции $A \leftrightarrow B$, протекающей в жидкой или газовой фазе, по уравнениям $K_C = C_B^*/C_A^*$ или $K_p = p_B^*/p_A^*$.

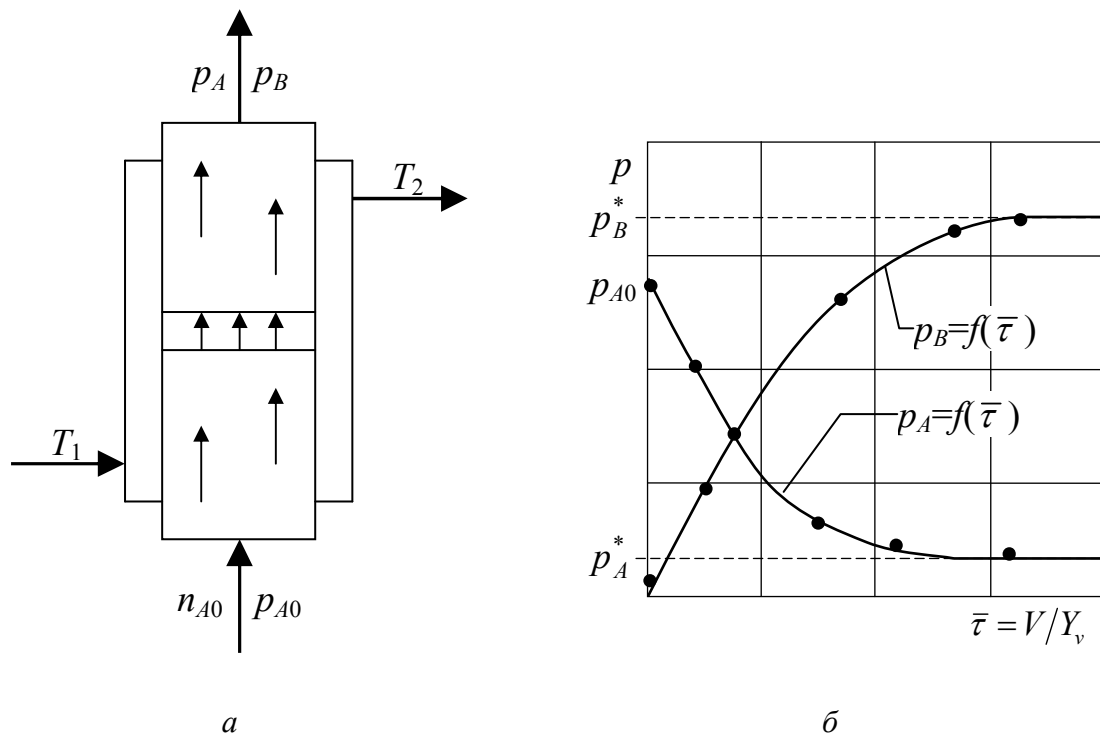
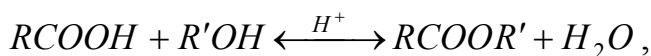


Рис. 1.3. Экспериментальное определение константы равновесия реакции $A_{(г)} \leftrightarrow B_{(г)}$ динамическим методом:

a – модель реактора идеального вытеснения, T_1 и T_2 – температура теплового агента на входе и выходе тепловой рубашки; b – зависимости $p_A = f(\bar{\tau})$, $p_B = f(\bar{\tau})$

Замечание. Эти результаты достаточны для определения равновесного состава реакционной массы в реакторе при любом соотношении исходных реагентов в случае идеальных систем. Однако принимать (особенно для жидкофазных обратимых реакций) K_C и K_N постоянными для реальных растворов было бы ошибочным. Так, при каталитической этерификации спиртов карбоновыми кислотами



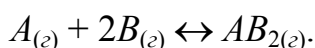
K_C и K_N существенно увеличиваются при повышении концентрации катализатора, что зависит от преимущественной сольватации протона (H^+) более основной водой; это ведет к снижению действующей концентрации (активности) воды и смещению равновесия вправо. Этот пример показывает, что для неидеальных систем экспериментально найденные мольные доли веществ при равновесии надо выражать через активности, чтобы определить величину действительно постоянной константы K_a .

Часто, однако, находят K_C и K_N , но в этих случаях надо варьировать начальные параметры, чтобы убедиться в постоянстве K_C и K_N и установить их зависимость от состава смеси.

§ 4. Расчет равновесного состава обратимых химических реакций по константе равновесия

Зная значения константы равновесия, можно легко рассчитать состав реакционной массы обратимых химических реакций и определить максимально возможный (теоретический) выход целевого продукта или равновесную степень превращения. Равновесный состав реакционной смеси *простых обратимых реакций* находят путем решения уравнений закона действующих масс.

Рассмотрим, например, простую обратимую газофазную реакцию, протекающую в идеальной системе:



В этом случае закон действующих масс для нее можно записать следующим образом:

$$K_p = \frac{P_{AB_2}}{P_A \cdot P_B^2}, \quad (1.63)$$

где P_A , P_B , P_{AB_2} – парциальные давления соответствующих компонентов в равновесной системе.

Парциальное давление (p_i) любого компонента реакции, как известно по закону Дальтона, равно:

$$p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot p = N_i \cdot P, \quad (1.64)$$

где n_i – число молей i -го компонента в равновесной реакционной смеси; $\sum n_i$ – общее число молей всех компонентов, составляющих равновесную реакционную смесь; P – общее давление в системе в момент равновесия; N_i – мольная доля i -го компонента.

После подстановки (1.64) в (1.63) получим:

$$K_p = \frac{N_{AB_2}}{N_A \cdot N_B^2 \cdot P^2}. \quad (1.65)$$

Таким образом, решение задачи по определению состава равновесной смеси обратимой химической реакции сводится к определению мольных долей компонентов этой реакционной смеси, так как общее давление в реакторной системе обычно известно. Положим, что количество молей в ис-

ходной смеси $n_{A0} = a$, $n_{B0} = b$, $n_{AB2} = 0$. Тогда в равновесной смеси будем иметь $n_A = a - x$, $n_B = b - 2 \cdot x$ и $n_{AB2} = x$ (где x – число молей исходного вещества, прореагировавшего к моменту равновесия).

Суммарное число молей в равновесной системе при этом будет равно:

$$\sum n_i = n_A + n_B + n_{AB2} = a - x + b - 2 \cdot x + x = a + b - 2 \cdot x, \quad (1.66)$$

тогда мольные доли компонентов в равновесной смеси можно найти следующим образом:

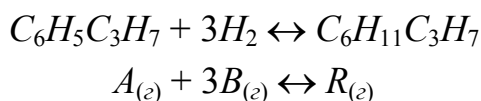
$$N_A = \frac{a - x}{a + b - 2 \cdot x}; \quad N_B = \frac{b - 2 \cdot x}{a + b - 2 \cdot x}; \quad N_{AB2} = \frac{x}{a + b - 2 \cdot x}. \quad (1.67)$$

После подстановки N из системы уравнений (1.67) в уравнение (1.65) будем иметь выражение третьей степени относительно x :

$$K_p = \frac{x \cdot (a + b - 2 \cdot x)^2}{(a - x) \cdot (b - 2 \cdot x)^2 \cdot P^2}. \quad (1.68)$$

Решать подобные уравнения можно методами последовательных приближений. Этот метод расчета равновесного состава реакционной массы пригоден для любых типов обратимых реакций, протекающих в газовой или жидкой фазе. В последнем случае константу равновесия непосредственно выражают через мольные доли компонентов равновесной реакционной смеси.

Пример 1.1. Гидродеароматизация *n*-пропилбензола в газовой фазе протекает по уравнению:



При 600 К $K_p = 6,13$. Вычислить состав равновесной смеси, если исходная реакционная масса содержит трехкратный избыток водорода против стехиометрического соотношения; $P = 1$ атм.

Решение. Число молей в начале и конце равновесного процесса

	$A_{(г)}$	$3B_{(г)}$	$R_{(г)}$
n_{A0}	1	9	0
n_A	$1 - x$	$9 - 3 \cdot x$	x

Общее число молей в реакционной системе $\sum n = 10 - 3x$. Тогда выражение закона действия масс при данном соотношении молей будет равно:

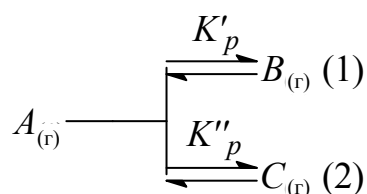
$$K_p = \frac{p_R}{p_A \cdot p_B^3} = \frac{N_R}{N_A \cdot N_B^3 \cdot p^3} = \frac{x \cdot (10 - 3 \cdot x)^3}{27 \cdot (1 - x) \cdot (3 - x)^3}. \quad (a)$$

При известном значении $K_p = 68,13$ методом постепенного приближения получаем $x = 0,8$. Тогда при $x = 0,8$ состав равновесной смеси в реакторе в мольных долях будет равен

$$N_A = \frac{1 - x}{10 - 3 \cdot x} = 0,026; \quad N_B = \frac{3 \cdot (3 - x)}{10 - 3 \cdot x} = 0,86; \quad N_R = \frac{x}{10 - 3 \cdot x} = 0,1. \quad (б)$$

В случае *сложных обратимых реакций* расчет равновесия имеет свои особенности и сводится к решению системы уравнений, число которых соответствует числу параллельных или последовательных реакций, протекающих в реакторе. Причем расчет состава равновесной смеси можно провести аналитическим или графическим методом.

Вначале рассмотрим *параллельную реакцию, протекающую в газовой фазе* по схеме:



При условии, что газы можно считать идеальными, закон действующих масс для реакций (1) и (2) можно записать следующим образом:

$$K'_p = \frac{p_B}{p_A}; \quad K''_p = \frac{p_C}{p_A}. \quad (1.69)$$

С учетом закона Дальтона систему уравнений (1.69) можно переписать следующим образом:

$$K'_p = \frac{N_B}{N_A}; \quad K''_p = \frac{N_C}{N_A}. \quad (1.70)$$

Примем, что число молей в начале процесса $n_{A0} = 1$; $n_{B0} = 0$; $n_{C0} = 0$. Тогда в состоянии равновесия будем иметь $n_A = 1 - \sum x_i$ ($\sum x_i = x_1 + x_2$). В то же время $n_B = x_1$; $n_C = x_2$. При этом общее число молей в системе равно $\sum n_i = 1$.

Следовательно, мольные доли веществ-участников реакции в состоянии равновесия можно рассчитать по уравнениям:

$$N_A = 1 - \sum x_i; N_B = x_1; N_C = x_2. \quad (1.71)$$

С учетом этой системы уравнений константы равновесия для каждой реакции будут выглядеть следующим образом:

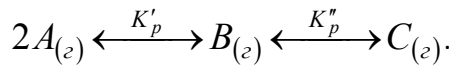
$$K'_p = \frac{p_B}{p_A} = \frac{x_1}{1 - \sum x_i}; K''_p = \frac{p_C}{p_A} = \frac{x_2}{1 - \sum x_i}. \quad (1.72)$$

Суммируя эти уравнения, получим:

$$\sum K_p = \frac{\sum x_i}{1 - \sum x_i}. \quad (1.73)$$

Следовательно, зная $\sum K_p$, можно определить $\sum x_i$ и затем, используя уравнения (1.72), рассчитать x_1 и x_2 , а также $1 - \sum x_i$, т.е. найти равновесный состав реакционной массы в мольных долях.

Теперь рассмотрим случай, когда в реакционной системе протекает последовательная обратимая реакция, для которой известны K'_p и K''_p :



Положим, что число молей в исходной смеси $n_{A0} = 2$; $n_{B0} = 0$; $n_{C0} = 0$. Тогда в равновесной смеси $n_A = 2 - 2 \cdot x$; $n_B = x - y$ и $n_C = y$. При этом общее число молей в равновесной системе будет равно $\sum n = 2 - x$.

В этом случае мольные доли компонентов в равновесной смеси могут быть найдены следующим образом:

$$N_A = \frac{2 \cdot (1 - x)}{2 - x}; N_B = \frac{x - y}{2 - x}; N_C = \frac{y}{2 - x}. \quad (1.74)$$

Следовательно, константа равновесия первой реакции может быть выражена уравнением:

$$K'_p = \frac{p_B}{p_A^2} = \frac{N_B}{N_A^2 \cdot P} = \frac{(x - y) \cdot (2 - x)^2}{(2 - x) \cdot 4 \cdot (1 - x)^2 \cdot P} = \frac{(x - y) \cdot (2 - x)}{4 \cdot (1 - x)^2 \cdot P}. \quad (1.75)$$

В тоже время константа равновесия второй реакции будет равна:

$$K''_p = \frac{p_C}{p_B} = \frac{N_C}{N_B} = \frac{y \cdot (2 - x)}{(2 - x) \cdot (x - y)} = \frac{y}{x - y}. \quad (1.76)$$

Величины x и y можно найти графическим методом, учитывая, что общее давление в системе обычно известно.

Из уравнения (1.75) следует:

$$y_1 = x - \frac{4 \cdot K'_p \cdot (1-x)^2 \cdot P}{2-x}. \quad (1.77)$$

Из уравнения (1.76) получаем:

$$y_2 = \frac{K''_p \cdot x}{K''_p + 1}. \quad (1.78)$$

Значения y_1 и y_2 при этом, как правило, вычисляются по принятым x . Затем строится график зависимости $y = f(x)$ и определяются значения y и x , которые соответствуют состоянию равновесия.

После определения этим методом y и x по уравнениям (1.74) можно рассчитать состав равновесной смеси в мольных долях или в молях.

Пример 1.2. Рассчитать состав равновесной смеси, получающейся при полимеризации пропилена в газовой фазе по схеме



При 500 К для первой стадии $K'_p = 7,19$, для второй стадии $K''_p = 8,9$. Давление в системе 1 атм.

Решение. Число молей в системе:

	C_3H_6	$n-C_6H_{12}$	C_6H_{12}
Исходная n_0	2	0	0
Равновесная n^*	$2 \cdot (1-x)$	$x-y$	y

Общее число молей в равновесной реакции $\sum n = 2 - x$.

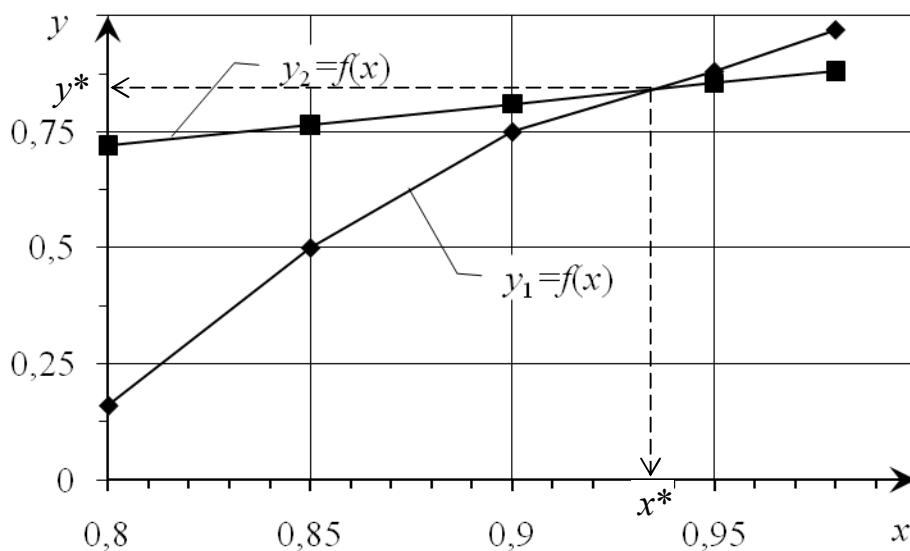
Величины y_1 и y_2 можно выразить, как было показано ранее, используя уравнения (1.77) и (1.78):

$$y_1 = x - \frac{4 \cdot K'_p \cdot (1-x)^2 \cdot P}{2-x}, \quad y_2 = \frac{K''_p \cdot x}{K''_p + 1}.$$

Значения y_1 и y_2 вычисленные по принятым x приведены в табл. 1.3.

Значения y_1 и y_2 , рассчитанные по принятым значениям x

Принятые значения x	Рассчитанные значения	
	y_1	y_2
0,80	0,16	0,72
0,85	0,5	0,764
0,90	0,75	0,81
0,95	0,88	0,855
0,98	0,97	0,88

Рис. 1.4. Зависимости $y_1 = f(x)$ и $y_2 = f(x)$ для графического решения системы уравнений (1.77) и (1.78)

На рис. 1.4 представлены зависимости $y_1 = f(x)$ и $y_2 = f(x)$. Искомые величины: $x^* = 0,926$, $y^* = 0,85$.

Состав равновесной смеси:

$$N_{C_3H_6} = \frac{2 \cdot (1 - x)}{2 - x} = \frac{2 \cdot (1 - 0,926)}{2 - 0,926} = 0,138 \text{ (13,8 \%)},$$

$$N_{n-C_6H_{12}} = \frac{x - y}{2 - x} = \frac{0,926 - 0,85}{2 - 0,926} = 0,071 \text{ (7,1 \%)},$$

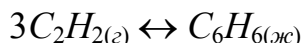
$$N_{C_6H_{12}} = \frac{y}{2 - x} = \frac{0,85}{2 - 0,926} = 0,791 \text{ (79,1 \%)}. \quad \text{_____}$$

$$\Sigma 1 \quad (100\%)$$

Вопросы для самостоятельного повторения материала

1. Дайте определение тепловому эффекту химической реакции. Что такое теплота сгорания и образования химического вещества?

2. Определите тепловой эффект реакции:



при температуре 25°C.

3. Вычислите $\Delta H_{r298}^{0сгор}$ при 25°C по Коновалову. Результаты расчета сравните с известной величиной $\Delta H_{r298}^{0сгор} = -530,6$ ккал/моль.

4. Вычислите по энергиям связей $\Delta H_{r298}^{0обр}$ *n*-бутана.

5. Каким уравнением определяется зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Напишите это уравнение и проинтегрируйте его в двух вариантах.

6. Что такое энергия Гиббса? Как ее можно рассчитать?

7. Дайте определение закона действующих масс. В каких единицах измерения выражается константа равновесия?

8. Какое уравнение лежит в основе расчета химического равновесия по термодинамическим данным для реакций, протекающих в реальных газовых системах?

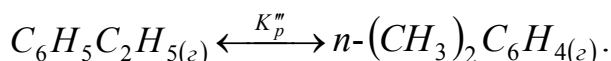
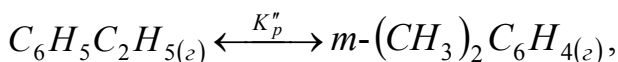
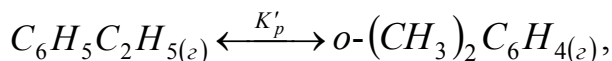
9. Какие методы экспериментального определения равновесного состава химической обратимой реакции вам известны?

10. Рассчитайте равновесный состав реакции:

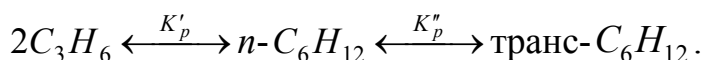


при 500 К и 1 атм, если $\lg K_p = -2,077$. Состав выразить в весовых единицах.

11. Рассчитать состав равновесной смеси в общем виде, получающейся при изомеризации этилбензола при 600 К и 1 атм. Возможные параллельные реакции:



12. Рассчитать состав равновесной смеси, получающейся при полимеризации пропилена в газовой фазе по схеме:



при 500 К, если для первой стадии $K'_p = 7,19$, для второй стадии – $K''_p = 8,9$. Давление в системе 1 атм.

В гомогенных процессах все реагирующие компоненты находятся в одной фазе и реакция протекает в этой же фазе: будь то газ или жидкость. При каталитической реакции катализатор тоже должен находиться в той же фазе, что и реагирующие вещества. Исследование кинетики химических процессов в этих условиях позволяет получить ряд исходных данных для расчета химических реакторов различной конструкции.

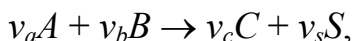
§ 1. Скорость гомогенных химических реакций.

Основной закон кинетики

Скорость гомогенных химических реакций, протекающих в газовой или жидкой фазе, выражается простым дифференциальным уравнением

$$\mathcal{G}_i = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau}. \quad (2.1)$$

В соответствии с этим уравнением, \mathcal{G}_i соответствует изменению числа молей i -го вещества (n_i) за единицу времени (τ), в единице объема реакционной массы (V). Например, для простой реакции



скорость можно выразить по веществу A , B , C и S . Однако их численные значения будут неодинаковыми, из-за различий в стехиометрических коэффициентах при веществах-участниках реакции.

Единственное или инвариантное значение скорости химической реакции r можно получить, опираясь на стехиометрию реакции, из равенства

$$\frac{\mathcal{G}_A}{-\nu_a} = \frac{\mathcal{G}_B}{-\nu_b} = \frac{\mathcal{G}_C}{\nu_c} = \frac{\mathcal{G}_S}{\nu_s} = r. \quad (2.2)$$

Из уравнения (2.2), в частности следует, что скорость расходования вещества A и образования C можно выразить следующим образом:

$$\mathcal{G}_A = -\nu_a \cdot r. \quad (2.3)$$

$$\mathcal{G}_C = \nu_c \cdot r. \quad (2.4)$$

Анализ уравнений (2.1)–(2.4) показывает, что в общем случае инвариантная скорость химической реакции будет выражаться уравнением

$$r = \pm \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau} = \pm \frac{1}{\nu_i} \cdot \mathcal{G}_i. \quad (2.5)$$

Так как инвариантной скорости химической реакции (r) всегда придают положительное значение знак (–) в уравнении (2.5) означает, что реагент расходуется, а знак (+) в этом же уравнении отвечает образованию продукта в результате реакции.

Уравнение (2.5) является общим строгим уравнением скорости химической реакции. Однако при постоянном значении V и равномерном распределении концентраций реагентов в нем, *средняя скорость химической реакции* по одному из реагентов за интервал времени $\Delta\tau$ может быть найдена по уравнению:

$$\bar{\mathcal{G}}_i = \frac{\Delta C_i}{\Delta\tau} = -\nu_i \cdot \bar{r}, \quad (2.6)$$

а истинная скорость химической реакции в момент времени (τ) – по выражению

$$\mathcal{G}_i = \frac{dC_i}{d\tau} = -\nu_i \cdot r, \quad (2.7)$$

где $C_i = n_i/V$ – концентрация реагента, моль·л^{–1}.

Определение средней и истинной скорости химической реакции всегда проводится по экспериментальной кинетической кривой $C_i = f(\tau)$. Среднюю скорость определяют, как показано на рис. 2.1, *a*, используя уравнение (2.6). Истинную скорость химической реакции, например, в момент времени τ_1 , можно найти, проводя касательную к кинетической кривой $C_i = f(\tau)$ в точке $C_{i1} = f(\tau_1)$. Тогда $\mathcal{G}_i = \operatorname{tg} \alpha = -\nu_i \cdot r$.

Однако когда кинетическая кривая $C_i = f(\tau)$ экспериментально построена по небольшому числу точек, то этот метод недостаточно точен, тогда для кинетической кривой получают (выводят) аналитическое выражение, а скорость реакции находят дифференцированием этого уравнения. Например, если $C_i = C_{i0} - a \cdot \tau + b \cdot \tau^2$, то $\mathcal{G}_i = -a + 2 \cdot b \cdot \tau$. Начальная скорость химической реакции в этом случае может быть найдена экстраполяцией $\mathcal{G}_0 = \lim_{\tau \rightarrow 0} \mathcal{G}_i$.

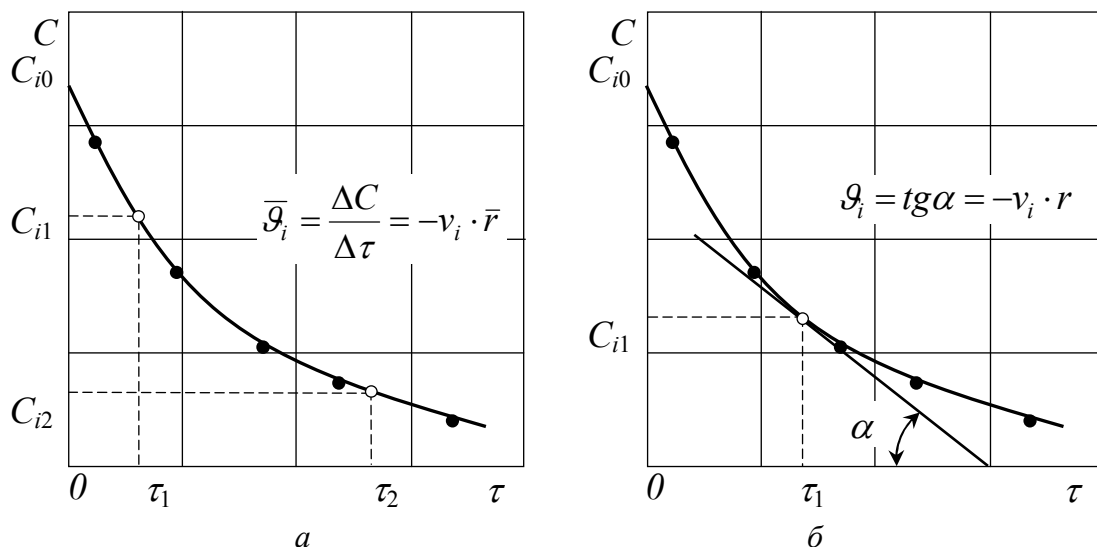


Рис. 2.1. Определение средней (а) и истинной (б) скоростей химической реакции по кинетической кривой $C_i = f(\tau)$

В том случае, когда реакция протекает с изменением мольного объема реакционной массы или ее плотности, скорость химической реакции наиболее удобно выражать не через концентрацию (C) реагентов, а через степень их превращения (x). Если учесть, что

$$n_i = n_{i0} \cdot (1 - x_i) \text{ и } V = V_0 \cdot (1 + \varepsilon \cdot x_i), \quad (2.8)$$

то, подставив уравнения (2.8) в (2.5), получим

$$r = -\frac{1}{v_i} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau} = \frac{C_{i0}}{v_i \cdot (1 + \varepsilon \cdot x_i)} \cdot \frac{dx_i}{d\tau}, \quad (2.9)$$

где r – инвариантная скорость химической реакции; C_{i0} – концентрация реагента в начале процесса; ε – коэффициент относительно мольного изменения объема (плотности) реакционной массы; x_i – степень превращения (конверсия) реагента.

Следует отметить, что при $\varepsilon = 0$ уравнение (2.9) принимает более упрощенный вид:

$$r = \frac{C_{i0}}{v_i} \cdot \frac{dx_i}{d\tau} \text{ или } \bar{r} = \frac{C_{i0}}{v_i} \cdot \frac{\Delta x_i}{\Delta \tau}. \quad (2.10)$$

В этом случае расчет средней и истинной скоростей химической реакции проводится обычным путем, по экспериментальным данным $x_i = f(\tau)$ (рис. 2.2).

Скорость химических реакций при $T = \text{const}$, в свою очередь, связана с изменением концентрации реагирующих веществ. Эта зависимость опре-

деляется *основным законом кинетики*, согласно которому скорость любой химической реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени.

Для общего случая, когда простая реакция протекает без изменения объема (плотности) реакционной массы ($\varepsilon = 0$), можно воспользоваться классическим уравнением

$$r = k \cdot \prod C_i^n. \quad (2.11)$$

Однако когда реакция идет с изменением объема (плотности) реакционной массы, удобнее всего связывать r не с концентрацией реагирующих веществ (C_i), а со степенью превращения (x_i) одного из реагентов:

$$r = k \cdot \prod C_{i0}^n \cdot \left(\frac{1 - x_i}{1 + \varepsilon \cdot x_i} \right)^n, \quad (2.12)$$

но, если $\varepsilon = 0$, то

$$r = k \cdot \prod C_{i0}^n \cdot (1 - x_i)^n. \quad (2.13)$$

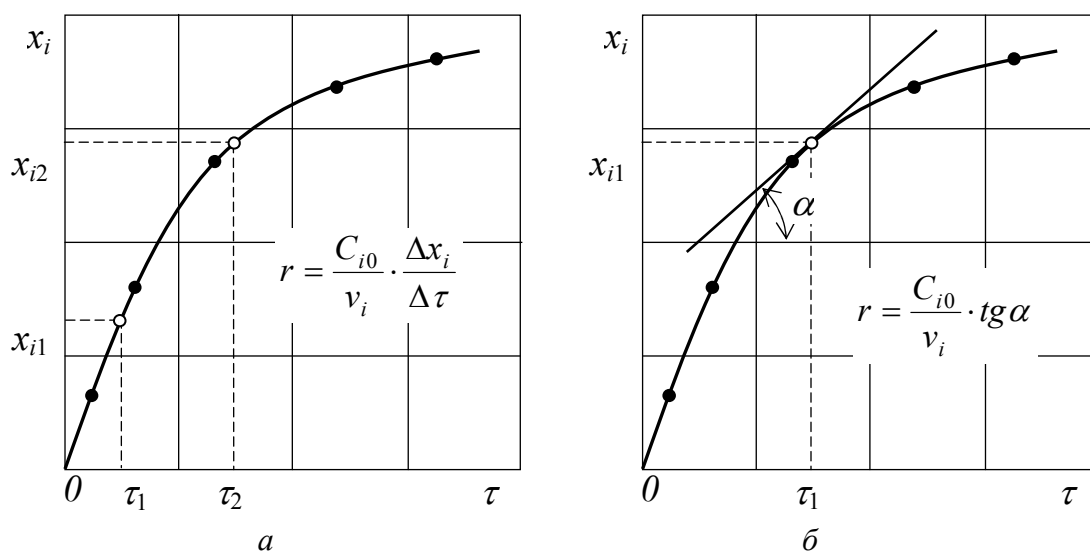


Рис. 2.2. Определение средней (а) и истинной (б) скоростей химической реакции по кинетической кривой $x_i = f(\tau)$ при $\varepsilon = 0$

В уравнениях 2.11–2.13 k – константа скорости химической реакции; C_i – аналитическая текущая концентрация реагента; C_{i0} – начальная концентрация реагента; x_i – степень превращения (конверсия) реагента; n – порядок реакции, который бывает частным (по каждому реагенту) и общим; \prod – символ произведения.

Замечание. В зависимости от того, по какому из веществ выражена скорость \mathcal{Q}_i (т. е. \mathcal{Q}_A , \mathcal{Q}_B и т. д.), изменяется в общем случае и константа скорости k_i ; причем она всегда является положительной. Подобно инвариантному значению скорости реакции была введена инвариантная величина ее константы:

$$k = \frac{k_A}{\nu_a} = \frac{k_B}{\nu_b} = \frac{k_i}{\nu_i}.$$

§ 2. Исследование кинетики гомогенных химических процессов

Основная задача кинетических исследований состоит в установлении зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ и температуры. Выбор формы этого уравнения может быть продиктован либо теоретическими соображениями, исходя из некоторой модели химического процесса или его механизма (прямая задача), или же кинетическое уравнение получают эмпирическим описанием экспериментальных данных $C_i = f(\tau)$ (обратная задача). *Во всех случаях значение констант, входящих в уравнения кинетики можно определить только опытным путем.* Предсказать их теоретически в настоящее время невозможно.

Кинетическое уравнение обычно получают в два этапа. Сначала определяют зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ при постоянной температуре, а затем – зависимость константы скорости реакции от температуры, в результате чего находят окончательное кинетическое уравнение.

Исследование кинетики *жидкофазных* гомогенных химических реакций, как правило, проводят в реакторах идеального смешения периодического действия, а *газофазных* гомогенных (в т. ч. и газофазных гетерогенно-каталитических) реакций – в реакторах идеального вытеснения.

2.1. Изотермические реакторы периодического действия с постоянным объемом

Когда говорят о периодически действующих реакторах идеального смешения с постоянным объемом, подразумевают, что в них процессы в жидкой фазе протекают без изменения плотности реакционной массы (рис. 2.3).

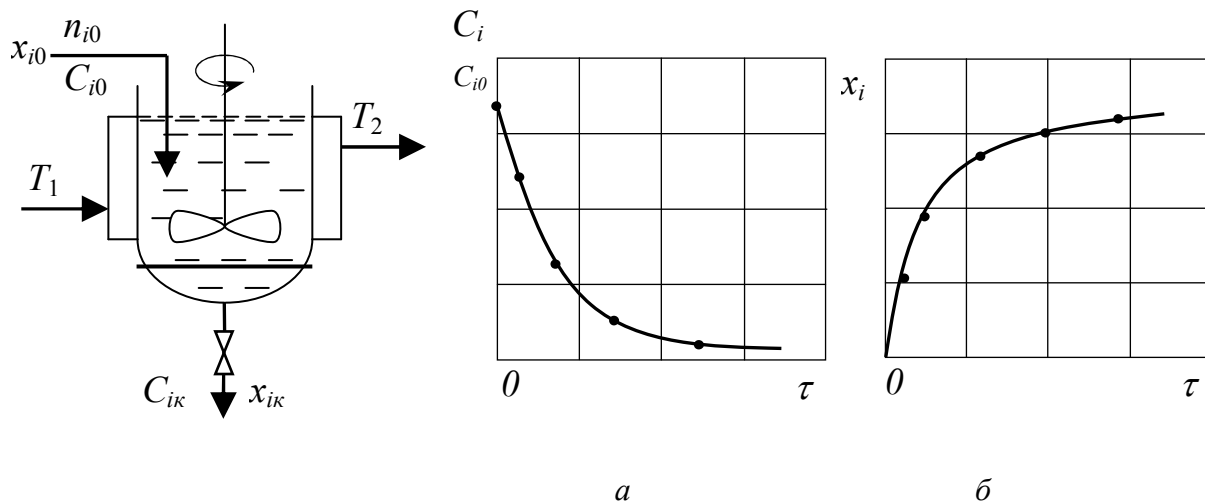


Рис. 2.3. Реактор идеального смешения периодического действия:
 а – $C_i = f(\tau)$; б – $x_i = f(\tau)$; T_1 и T_2 – температура теплового агента
 на входе и выходе тепловой рубашки

В реакторе с постоянным объемом основной закон кинетики при $T = const$ можно выразить простым дифференциальным уравнением

$$r = -\frac{1}{v_i} \cdot \frac{dC_i}{d\tau} = k \cdot \prod C_i^n. \quad (2.14)$$

Для того, чтобы установить конкретный вид этого уравнения, которое будет описывать ход изучаемого химического процесса, и определить константы, входящие в это уравнение (константу скорости и порядок реакции), необходимо прибегнуть к экспериментальному определению функции $C_i = f(\tau)$ или $x_i = f(\tau)$ и последующему их математическому анализу на адекватность принятому уравнению кинетики. При этом порядок реакции определяется одновременно с определением формы кинетического уравнения. Известны два метода анализа экспериментальных кинетических кривых: интегральный и дифференциальный.

Интегральный метод анализа. Этот метод заключается в следующем.

- Предлагают механизм реакции и записывают соответствующие кинетические уравнения, например:

$$r = -\frac{1}{v_i} \cdot \frac{dC_i}{d\tau} = k \cdot C_i^n. \quad (2.15)$$

- После разделения переменных в уравнении (2.15)

$$-\frac{1}{v_i} \cdot \frac{dC_i}{C_i^n} = k \cdot d\tau \quad (2.16)$$

и интегрирования левой и правой частей равенства (2.16), получают

$$F(C_i) = -\frac{1}{v_i} \cdot \int_{C_{i0}}^{C_i} \frac{dC_i}{C_i^n} = k \cdot \int_0^\tau d\tau. \quad (2.17)$$

- Если интеграл левой части уравнения (2.17) трудно найти аналитически, то можно использовать графический метод. Он сводится к определению площади (S) под кривой $1/C_i^n$ от C_i (рис. 2.4, а).

- После этого по экспериментальным значениям $C_i = f(\tau)$ определяют численное значение $F(C_i)$ для различных моментов времени. Строят график зависимости $F(C_i)$ от τ . Если он является прямой линией (рис. 2.4, б), то принятое уравнение согласуется с экспериментальными данными; если экспериментальные точки не ложатся на прямую линию, необходимо испытать другие уравнения, пока не будет получено удовлетворительное соответствие.

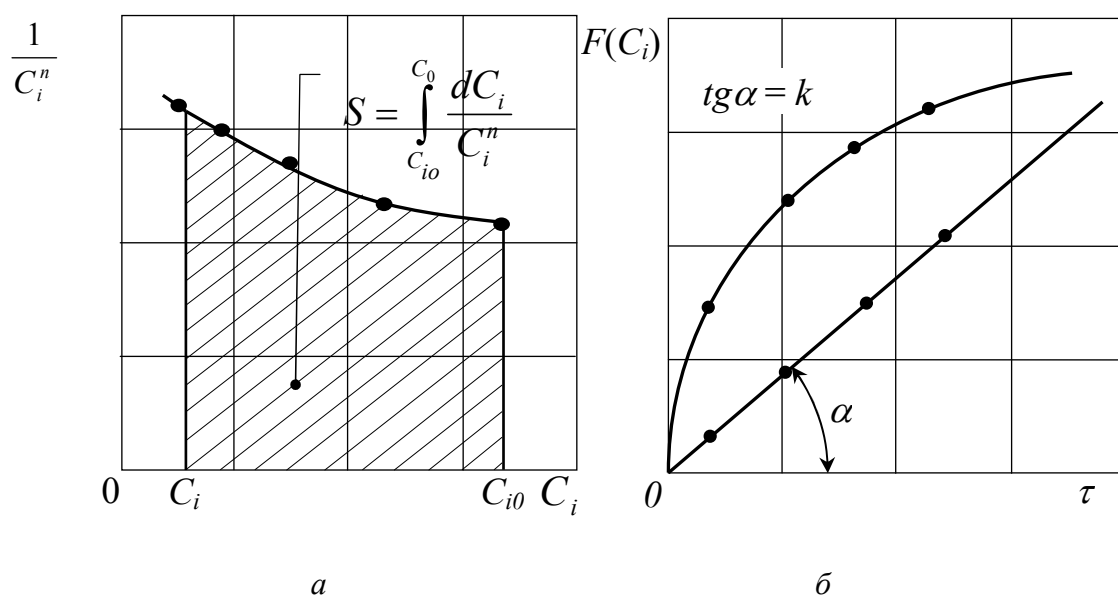
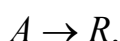


Рис. 2.4. Графическое интегрирование кинетического уравнения (а) и проверка его интегральным методом (б) ($C_{i0} > C_i$)

Интегральный метод удобен для анализа простых в кинетическом отношении химических реакций. Рассмотрим несколько примеров.

Пример 2.1. Пусть в реакторе идеального смешения периодического действия протекает реакция



Предположим, что эта реакция является элементарной, которая по механизму относится к мономолекулярным реакциям и описывается уравнением кинетики первого порядка. Тогда при $V = const$

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A. \quad (a)$$

Разделяя переменные в уравнении (a) и интегрируя полученное выражение, находим

$$F(C_A) = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \cdot \int_0^{\tau} d\tau \quad (б)$$

или

$$F(C_A) = -\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k \cdot \tau. \quad (в)$$

Кинетическое уравнение (a) может также быть выражено через степень превращения. Так для периодических реакторов идеального смешения с постоянным объемом можно записать, что $C_A = C_{A0} \cdot (1 - x_A)$. Тогда уравнение (a) принимает вид

$$r = C_{A,0} \frac{dx_A}{d\tau} = k \cdot C_{A,0} \cdot (1 - x_A). \quad (г)$$

После разделения переменных в уравнении (г) и интегрирования, получим

$$F(x_A) = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{1 - x_A} = k \cdot \int_0^{\tau} d\tau \quad (д)$$

или

$$F(x_A) = -\ln(1 - x_A) = k \cdot \tau, \quad (е)$$

то есть получается результат, эквивалентный уравнению (в).

График зависимости $-\ln(1 - x_A)$ или $-\ln \frac{C_A}{C_{A0}}$ от τ для уравнений этого типа есть прямая линия, проходящая через начало координат (рис. 2.5, а).

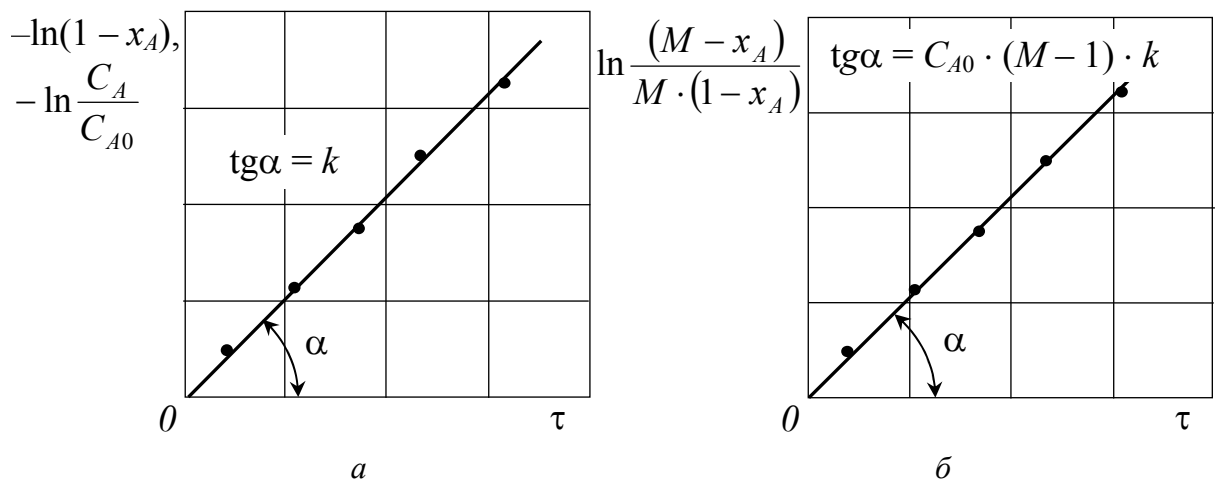
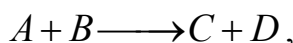


Рис. 2.5. Проверка кинетического уравнения:
 а – для реакции $A \rightarrow \text{продукты}$; б – для реакции $A + B \rightarrow \text{продукты}$

Пример 2.2. Допустим, что в реакторе идеального смешения периодического действия протекает элементарная реакция при $V = \text{const}$



которая по механизму относится к бимолекулярным реакциям и описывается уравнением кинетики второго порядка, т.е:

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A \cdot C_B. \quad (\text{a})$$

Заметив, что количества A и B , прореагировавшие за время τ при стехиометрическом соотношении реагентов, равны, т. е. $C_{A0} \cdot x_A = C_{B0} \cdot x_B$, и для A , и для B можно написать уравнение (б), используя в качестве переменной x_A :

$$r = C_{A0} \cdot \frac{dx_A}{d\tau} = k \cdot (C_{A0} - C_{A0} \cdot x_A) \cdot (C_{B0} - C_{A0} \cdot x_A). \quad (\text{б})$$

Обозначив через $M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$ начальное соотношение реагентов, получим

$$\frac{dx_A}{d\tau} = k \cdot C_{A0} \cdot (1-x_A) \cdot (M-x_A). \quad (\text{в})$$

После разделения переменных в уравнении (в) и интегрирования, найдем

$$F(x_A) = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A) \cdot (M-x_A)} = C_{A0} \cdot k \cdot \int_0^{\tau} d\tau. \quad (\text{г})$$

Раскладывая далее подинтегральную функцию в левой части уравнения (г) на простые дроби, проводя интегрирование и необходимые преобразования, при $M \neq 1$ получим окончательный результат

$$F(x_A) = \ln \frac{M - x_A}{M \cdot (1 - x_A)} = C_{A0} \cdot (M - 1) \cdot k \cdot \tau. \quad (\text{д})$$

Из рис. 2.5, б, следует, что для реакции второго порядка график зависимости $\ln \frac{M - x_A}{M \cdot (1 - x_A)}$ от τ является прямой линией с тангенсом угла наклона $C_{A0} \cdot (M - 1) \cdot k$.

Замечание 1. Если $C_{B0} \gg C_{A0}$, C_B по ходу реакции почти не меняется, то уравнение скорости реакции второго порядка $r = k \cdot C_A \cdot C_B$ приближается к уравнению для реакций первого порядка

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_n \cdot C_A. \quad (2.18)$$

В этом уравнении $k_n = k \cdot C_B$ – наблюдаемая константа скорости процесса. Таким образом, реакция второго порядка становится реакцией псевдопервого порядка и решение этой задачи аналогично *примеру 2.1*.

Замечание 2. В особом случае, когда реагенты подаются в реактор с одинаковыми концентрациями, интегральное уравнение (д) из *примера 2.2* становится неопределенным, и для его решения требуется выполнить предельный переход. Можно избежать этого затруднения, если вернуться к первоначальной форме кинетического уравнения и решить его для этого частного случая.

Так, для реакции второго порядка $A + B \rightarrow \text{продукты}$ при одинаковых начальных концентрациях реагентов A и B ($C_{A0} = C_{B0}$) дифференциальная форма кинетического уравнения второго порядка принимает вид

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A^2 \quad (2.19)$$

или

$$r = C_{A0} \cdot \frac{dx_A}{d\tau} = k \cdot C_{A0}^2 \cdot (1 - x_A)^2. \quad (2.20)$$

После разделения переменных и интегрирования уравнений (2.19) и (2.20), получаем

$$F(C_A, x_A) = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} \cdot C_A} = \frac{x_A}{C_{A0} \cdot (1 - x_A)} = k \cdot \tau. \quad (2.21)$$

Таким образом, график зависимости $\frac{1}{C_A} - \tau$ или $\frac{x_A}{1 - x_A} - \tau$ представляет собой прямую линию (рис. 2.6).

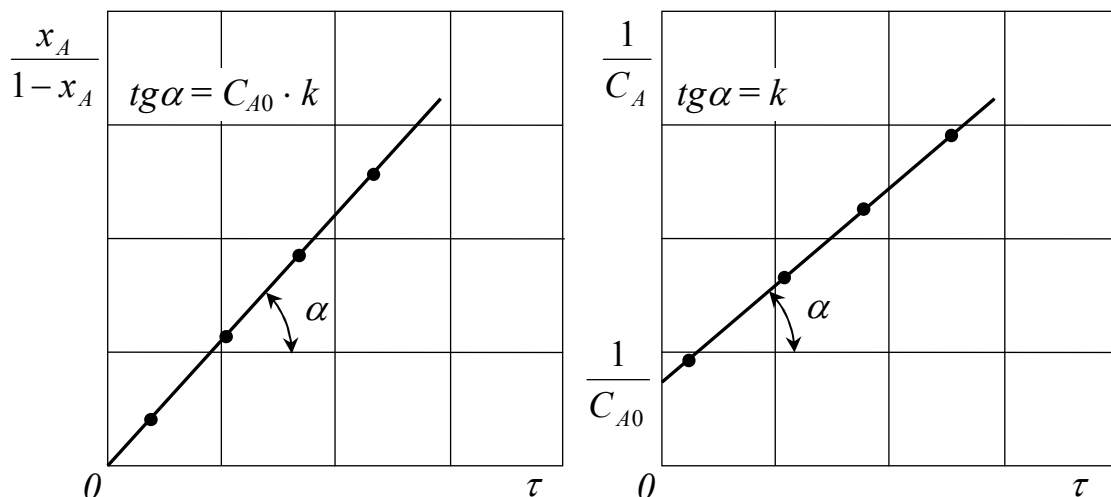
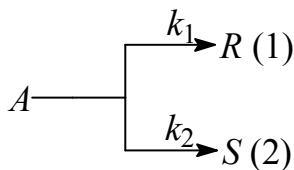


Рис. 2.6. Проверка кинетического уравнения (2.21) бимолекулярной реакции $A + B \rightarrow \text{продукты}$ при $C_{A0} = C_{B0}$

Пример 2.3. Рассмотрим теперь случай, когда вещество A разлагается или исчезает по двум различным путям, которые являются элементарными реакциями



В этом случае уравнения кинетики химической реакции по веществам A , R и S можно представить следующими дифференциальными уравнениями:

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot C_A = (k_1 + k_2) \cdot C_A; \quad (\text{a})$$

$$r_1 = \frac{dC_R}{d\tau} = k_1 \cdot C_A; \quad (\text{б})$$

$$r_2 = \frac{dC_S}{d\tau} = k_2 \cdot C_A. \quad (\text{в})$$

Впервые мы встречаемся со сложной реакцией. В таких реакциях, измеряя только какую-либо одну концентрацию, C_A , C_R или C_S , во времени нельзя найти k_1 и k_2 . Значения k_1 и k_2 можно найти, используя все три дифференциальных уравнения кинетики а, б, в.

Уравнение (а) имеет первый порядок и его можно проинтегрировать, что приводит к равенству

$$F(C_A) = -\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = (k_1 + k_2) \cdot \tau. \quad (\text{г})$$

Если построить график этого уравнения так, как показано на рис. 2.7, а, то тангенс угла наклона будет равен $k_1 + k_2$. Разделив затем уравнение (б) на (в), получим

$$\frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (\text{д})$$

или после интегрирования этого уравнения находим

$$\frac{C_R - C_{R0}}{C_S - C_{S0}} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (\text{е})$$

Этот результат показан на рис. 2.7, б. Таким образом, наклон прямой в координатах $C_R - C_S$ дает отношение k_1/k_2 . Зная k_1/k_2 , а также $k_1 + k_2$, можно найти k_1 и k_2 .

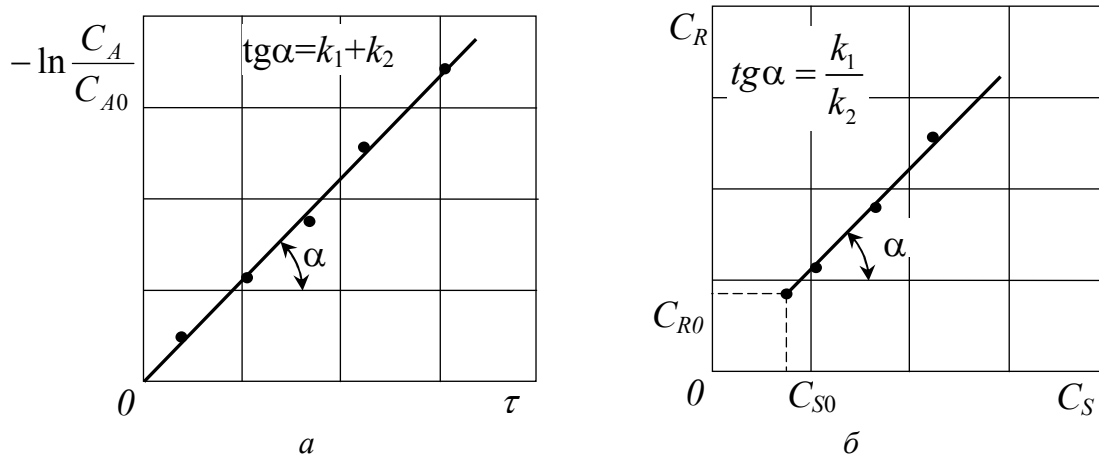
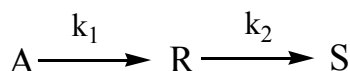


Рис. 2.7. Определение констант скорости для реакции $A \rightarrow R$, $A \rightarrow S$:
а – по уравнению (г); б – по уравнению (е).

Пример 2.4. Решение уравнения для последовательных реакций достаточно сложно даже при их протекании по первому порядку



Поэтому познакомимся лишь с общими характеристиками этого процесса. Для мономолекулярных реакций первого порядка кинетические уравнения будут иметь следующий вид:

$$\begin{aligned}\frac{dC_A}{d\tau} &= -k_1 \cdot C_A; & \frac{dC_B}{d\tau} &= k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B; \\ \frac{dC_S}{d\tau} &= k_2 \cdot C_B.\end{aligned}\tag{a}$$

При этом типичные графики зависимости концентрации от времени для двух последовательных реакций приведены на рис. 2.8, а и б.

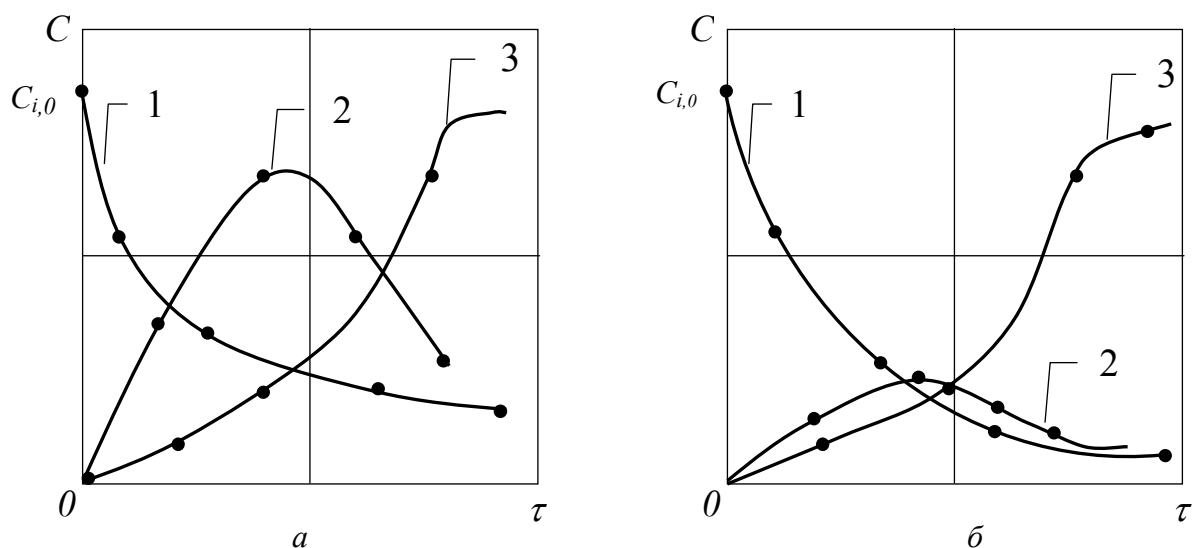


Рис. 2.8. Типичные графики зависимости концентраций А, В и S от времени для последовательных реакций первого порядка:
а – $k_1 > k_2$, б – $k_2 > k_1$; 1 – $C_A = f(\tau)$, 2 – $C_B = f(\tau)$, 3 – $C_S = f(\tau)$

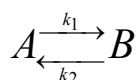
При изучении кинетики последовательных реакций и определении констант отдельных стадий могут быть использованы следующие рекомендации:

1. Сначала устанавливают, можно ли считать реакцию необратимой, наблюдая продолжительное время за составом реакционной массы.
2. Если реакция необратимая, то из анализа кривых изменения концентраций в координатах C – τ находят порядок и константу скорости первой реакции.
3. Определяют, как изменяется максимальная концентрация промежуточных соединений (например C_R) при изменении C_{A0} . Например, если первая реакция протекает по первому порядку и C_{Rmax}/C_{A0} не зависит от C_{A0} , то вторая

реакция также имеет первый порядок. Однако если C_{Rmax}/C_{A0} уменьшается с возрастанием C_{A0} , то исчезновение R происходит быстрее чем его образование. Это означает, что вторая реакция чувствительнее к изменению концентрации и протекает по более высокому порядку, чем первая. Точно так же, при увеличении C_{Rmax}/C_{A0} с возрастанием C_{A0} вторая реакция будет иметь более низкий порядок по сравнению с первой реакцией.

4. С учетом этих данных можно решить систему уравнений, которая описывает ход изучаемого процесса либо аналитическим методом, либо с использованием пакета прикладных программ, применяя для этих целей вычислительную технику.

Пример 2.5. Теперь рассмотрим реакции для которых нельзя предполагать полного превращения. Простейшей является обратимая мономолекулярная реакция



протекающая в жидкой фазе в реакторе идеального смешения периодического действия с постоянным объемом.

Учитывая начальные концентрации веществ $C_{A,0}$ и $C_{B,0}$, можно записать кинетическое уравнение в следующем виде:

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = C_{A,0} \frac{dx_A}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B = k_1 (C_{A,0} - C_{A,0} x_A) - k_2 (C_{B,0} + C_{A,0} x_A) \quad (a)$$

При равновесии, как известно, $\frac{dC_A}{d\tau} = 0$. Отсюда из уравнения (a)

можно найти равновесную степень превращения A (x_A^*):

$$x_A^* = \frac{K_C - C_{B,0} / C_{A,0}}{K_C + 1} \quad (б)$$

и константу равновесия

$$K_C = \frac{C_B^*}{C_A^*} = \frac{C_{B,0} + C_{A,0} x_A^*}{C_{A,0} - C_{A,0} x_A^*} = \frac{k_1}{k_2} \quad (в)$$

Исключая $C_{B,0}$ и C_B^* при помощи уравнений (a) и (б) получим кинетическое уравнение следующего вида

$$r = C_{A,0} \frac{dx_A}{d\tau} = C_{A,0} k_1 \left(1 - \frac{x_A}{x_A^*}\right) \quad (\Gamma)$$

Если выразить степень превращения в долях x_A^* , то это уравнение можно рассматривать как уравнение необратимой реакции псевдопервого порядка, интегральная форма которого имеет вид:

$$F(x_A) = -\ln\left(1 - \frac{x_A}{x_A^*}\right) = \frac{k_1}{x_A^*} \tau \quad (\text{Д})$$

График зависимости $F(x_A) = -\ln\left(1 - \frac{x_A}{x_A^*}\right)$ от τ , как показано на рис. 2.9, есть прямая линия с тангенсом угла наклона $\frac{k_1}{x_A^*}$

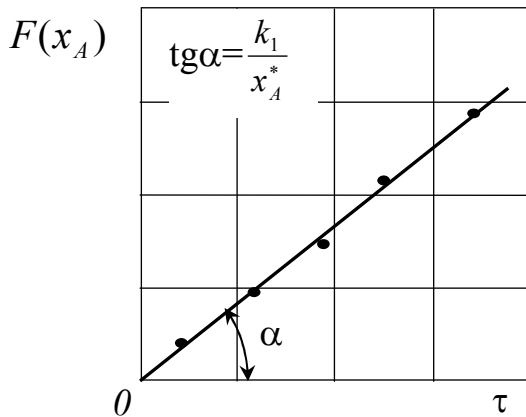
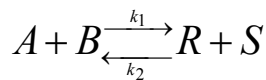


Рис. 2.9. Проверка кинетического уравнения (д) мономолекулярной обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$

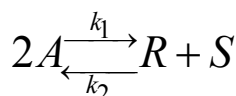
Если же в реакторе идеального смешения периодического действия с $V = \text{const}$ протекает бимолекулярная реакция



то при $C_{A,0} = C_{B,0}$ и $C_{R,0} = C_{S,0} = 0$ интегральная форма кинетического уравнения принимает вид:

$$F(x_A) = \ln \frac{x_A^* - (2x_A^* - 1)x_A}{x_A^* - x_A} = 2k_1 \left(\frac{1}{x_A^*} - 1\right) C_{A,0} \tau \quad (\text{е})$$

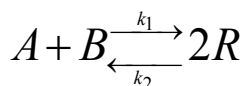
В то же время в случае реакции



интегральная форма кинетического уравнения будет:

$$F(x_A) = \ln \frac{x_A^* - (2x_A^* - 1)x_A}{x_A^* - x_A} = k_1 \left(\frac{1}{x_A^*} - 1 \right) C_{A,0} \tau \quad (\text{ж})$$

Аналогично для реакции



получим:

$$F(x_A) = \ln \frac{x_A^* - (2x_A^* - 1)x_A}{x_A^* - x_A} = 4k_1 \left(\frac{1}{x_A^*} - 1 \right) C_{A,0} \tau \quad (3)$$

Для всех приведенных интегральных форм кинетических уравнений график зависимости $F(x_A)$ от τ есть прямая линия (рис. 2.10).

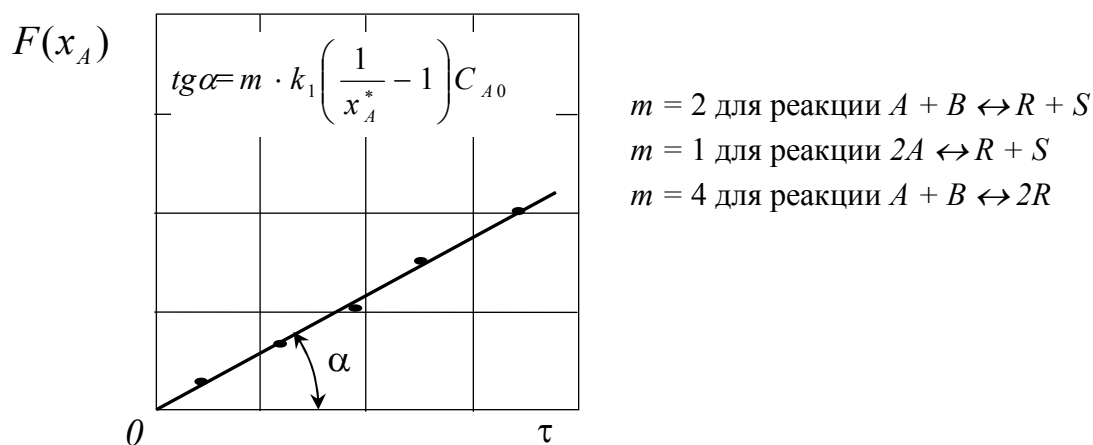


Рис. 2.10. Проверка кинетических уравнений (е–з) бимолекулярных обратимых реакций

Дифференциальный метод анализа. В отличие от первого метода анализа он заключается в непосредственной проверке дифференциальной формы кинетического уравнения. В общем, метод сводится к следующему.

- Предполагают механизм реакции и записывают кинетическое уравнение реакции, например

$$r = -\frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dC_i}{d\tau} = k \cdot C_i^n. \quad (2.22)$$

- По экспериментальной кривой изменения концентрации одного из реагентов во времени: $C_i = f(\tau)$, графическим дифференцированием (рис. 2.11, а) находят значения $dC_i/d\tau$ в различные моменты времени и соответствующие этим скоростям значения концентрации (C_i).

• По этим данным вычисляют C_i^n . Строят график зависимости r от C_i^n (рис. 2.11, б). Если получают прямую линию, выходящую из начала координат, то это значит, что уравнение скорости соответствует экспериментальным данным, а механизм реакции удовлетворителен настолько, насколько он подтверждается кинетикой процесса. Если график не является прямой, то следует рассмотреть другой механизм реакции.

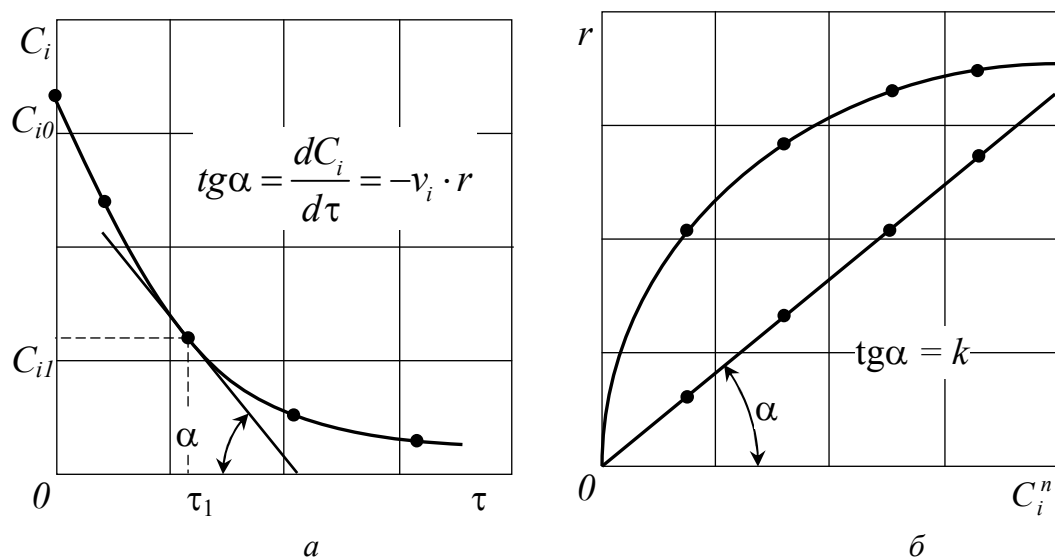


Рис. 2.11. Графический метод:

а – определение скорости реакции и соответствующего значения концентрации реагента по функции $C_i = f(\tau)$; б – проверка кинетического уравнения (2.22) дифференциальным методом

2.2. Изотермические реакторы идеального смешения периодического действия с переменным объемом реакционной массы

Общая форма кинетического уравнения реакций в реакторе с переменным объемом реакционной массы при $T = \text{const}$ в простейшем случае имеет вид

$$r = -\frac{1}{v_i} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau} = -\frac{1}{v_i} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{d(C_i V)}{d\tau} = -\frac{1}{v_i} \cdot \frac{1}{V} \cdot \left(V \frac{dC_i}{d\tau} + C_i \frac{dV}{d\tau} \right) = k \cdot C_i^n. \quad (2.23)$$

Следовательно, чтобы определить константы, входящие в это кинетическое уравнение (константу скорости и порядок реакции), необходимо иметь экспериментальные данные по зависимости $C_i = f(\tau)$ и $V = F(\tau)$, что на практике сделать трудно.

Использование этого громоздкого уравнения можно избежать, если в качестве основной переменной принять не концентрацию (C_i), а степень превращения (x_i). Заметив, что $n_i = n_{i0} \cdot (1 - x_i)$, $C_i = C_{i0} \cdot \left(\frac{1 - x_i}{1 + \varepsilon \cdot x_i} \right)$ и $V = V_0 \cdot (1 + \varepsilon \cdot x_i)$, уравнение (2.23) можно переписать в следующем виде

$$r = -\frac{1}{v_i} \cdot \frac{n_{i0}}{V_0 \cdot (1 + \varepsilon \cdot x_i)} \cdot \frac{d(1 - x_i)}{d\tau} = k \cdot C_{i0}^n \cdot \frac{(1 - x_i)^n}{(1 + \varepsilon \cdot x_i)^n}. \quad (2.24)$$

После некоторых несложных преобразований уравнение (2.24) принимает вид

$$r = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{C_{i,0}}{1 + \varepsilon x_i} \cdot \frac{dx_i}{d\tau} = k \cdot C_{i0}^n \cdot \frac{(1 - x_i)^n}{(1 + \varepsilon \cdot x_i)^n}. \quad (2.25)$$

Выражение (2.25), конечно, легче анализировать, чем уравнение (2.23). В этом случае наиболее удобным способом наблюдения за ходом реакции является определение изменения степени превращения (x_i) (используя для этих целей уравнение $x_i = (V_0 - V) / V_0 \cdot \varepsilon$ в зависимости от времени. При этом, зная зависимость $x_i = f(\tau)$, ее можно проанализировать обычным методом: интегральным или дифференциальным.

В качестве иллюстрации приведены два примера математического анализа уравнения (2.25) интегральным методом.

Пример 2.6. Для мономолекулярной реакции



протекающей в реакторе идеального смешения периодического действия с переменным объемом реакционной массы уравнение кинетики по реагенту A можно представить уравнением

$$r = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = k \cdot C_A. \quad (a)$$

Выражая уравнение (a) через степень превращения, находим

$$r = \frac{C_{A0}}{1 + \varepsilon x_A} \cdot \frac{dx_A}{d\tau} = k \cdot C_{A0} \cdot (1 - x_A) / (1 + \varepsilon x_A). \quad (б)$$

После разделения переменных в (б) и интегрирования получаем

$$F(x_A) = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{1-x_A} = -\ln(1-x_A) = k \cdot \tau. \quad (\text{в})$$

Полулогарифмический график уравнения (в) представляет собой прямую линию с наклоном $\text{tg}\alpha = k$ (рис. 2.12, а).

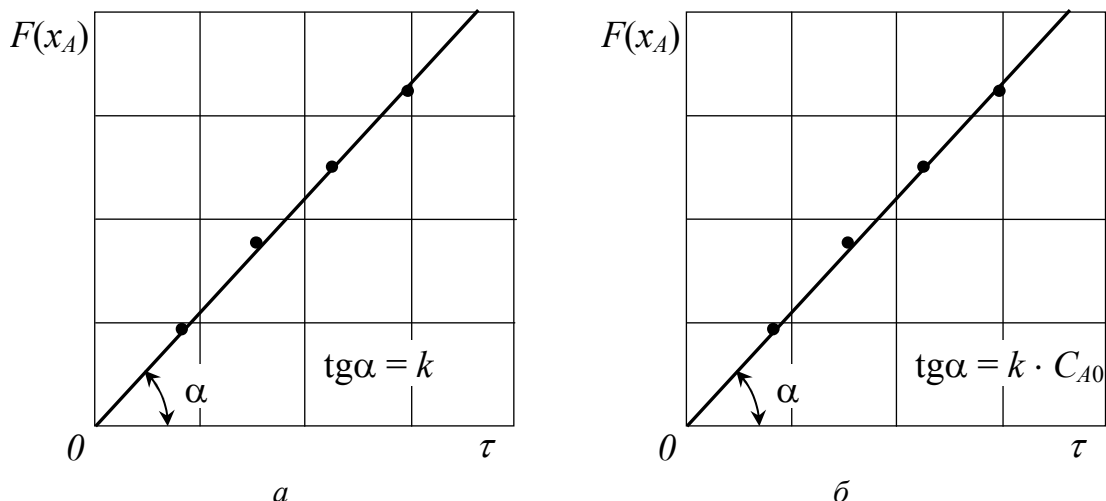
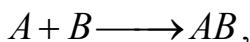


Рис. 2.12. Проверка кинетических уравнений реакций:
а – первого порядка; б – второго порядка

Пример 2.7. Для бимолекулярных реакций второго порядка



при $\varepsilon \neq 0$ и условии, что $C_{A0} = C_{B0}$ скорость химической реакции, выраженная через x_A реагента A , будет описывается уравнением

$$r = \frac{C_{A,0}}{1 + \varepsilon x_A} \frac{dx_A}{d\tau} = k \cdot C_{A,0}^2 \cdot \frac{(1-x_A)^2}{(1 + \varepsilon \cdot x_A)^2}. \quad (\text{а})$$

Разделяя переменные в (а) и интегрируя полученное выражение, находим:

$$F(x_A) = \int_0^{x_A} \frac{1 + \varepsilon \cdot x_A}{(1-x_A)^2} \cdot dx_A = \frac{1 + \varepsilon}{1-x_A} \cdot x_A + \varepsilon \cdot \ln(1-x_A) = k \cdot C_{A0} \cdot \tau. \quad (\text{б})$$

Это уравнение отображает прямую линию (рис. 2.12, б), с $\text{tg}\alpha = C_{A0} \cdot k$.

2.3. Изотермические реакторы непрерывного действия, работающие по принципу идеального вытеснения

Этот тип реакторов в основном удобен для изучения кинетики гомогенных процессов, протекающих в газовой фазе. В этом случае, как и прежде, для анализа кинетических кривых может быть использован интегральный или дифференциальный метод анализа, каждый из которых имеет свои особенности.

Интегральный метод анализа. При интегральном методе (рис. 2.13) проводят серию опытов, меняя объемный расход реакционной массы на входе в реактор (Y_V), оставляя все остальные параметры технологического режима постоянными: C_{i0} , T и V . На выходе из реактора определяют для каждого опыта концентрацию реагента (C_i) и рассчитывают степень превращения (x_i). Затем задаются механизмом реакции и записывают кинетическое уравнение $r = kf(x_i)$. Решая это уравнение совместно с уравнением материального баланса для режима идеального вытеснения, получают (см. часть 2):

$$\frac{V}{Y_{V,0}} = C_{i,0} \int_0^{x_i} \frac{dx_i}{r} \quad (2.26)$$

Поскольку r представляет собой выражение исследуемой скорости, то численные значения правой части этого уравнения можно найти для каждого опыта.

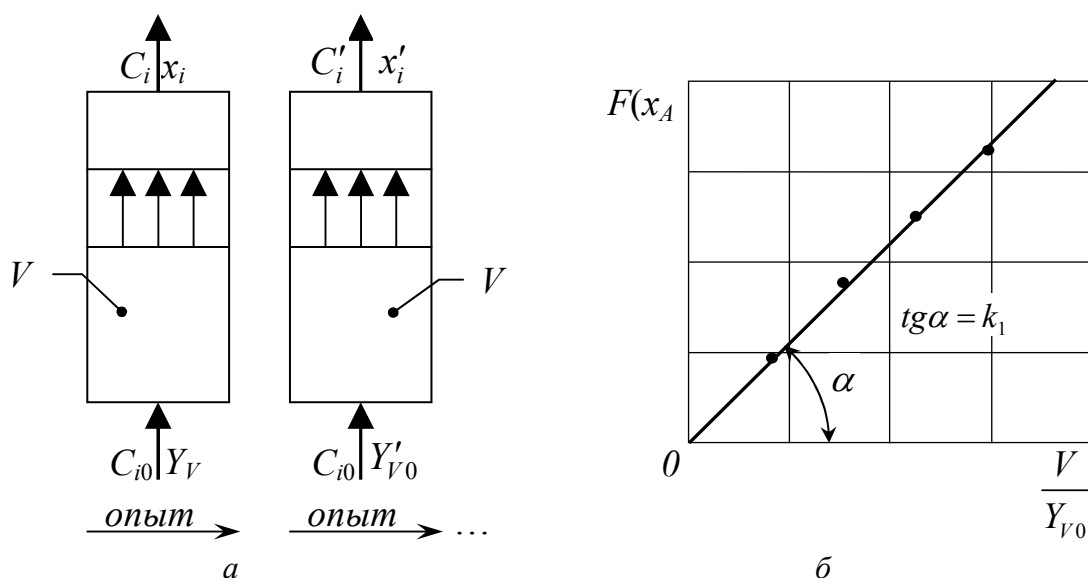
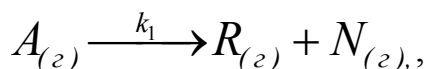


Рис. 2.13. Модель реактора идеального вытеснения (а) и интегральный метод обработки кинетических кривых (б):
 V – объем реакционной зоны (реактора); Y_V – объемный расход реагентов

Далее выбирают координаты в которых наблюдаемые результаты выражаются линейно и проверяют справедливость принятого уравнения кинетики.

Общую методику анализа проиллюстрируем на следующем примере. Допустим, что в реакторе идеального вытеснения протекает реакция



которая описывается уравнением кинетики первого порядка

$$r = k_1 C_{A,0} \cdot \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon \cdot x_A} \quad (2.27)$$

Подставляя уравнение (2.27) в (2.26) получаем

$$\frac{V}{Y_{V0}} = C_{A0} \cdot \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r} = C_{A0} \cdot \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k_1 f(x_A)}, \quad (2.28)$$

или

$$\frac{V}{Y_{V0}} = \frac{1}{k_1} \cdot \int_0^{x_A} \frac{1 + \varepsilon \cdot x_A}{1 - x_A} dx_A. \quad (2.29)$$

Интегрируя уравнение (2.29) и выбирая координаты в которых экспериментальные данные выражались бы прямой линией, получают следующее равенство

$$F(x_A) = (1 + \varepsilon) \ln \left(\frac{1}{1 - x_A} \right) - \varepsilon \cdot x_A = k_1 \cdot \frac{V}{Y_{V0}} \quad (2.30)$$

После подстановки в данное выражение $\varepsilon=1$, получаем

$$F(x_A) = 2 \ln \left(\frac{1}{1 - x_A} \right) - x_A = k_1 \cdot \frac{V}{Y_{V0}} \quad (2.31)$$

Строят график зависимости $F(x_A)$ от V/Y_{V0} (рис. 2.13, б). Если при этом экспериментальные данные укладываются на прямую линию, то считается, что механизм реакции выбран верно, а кинетическое уравнение (2.27) удовлетворительно описывает ход изучаемого процесса.

Дифференциальный метод анализа. При дифференциальном методе анализа обычно исходят из уравнения (2.26), которое можно преобразовать в следующий вид:

$$r = C_{A0} \cdot \frac{dx_i}{d\left(\frac{V}{Y_{V0}}\right)}. \quad (2.31)$$

С учетом этого, дифференциальный метод анализа заключается в следующем. Проводят серию опытов, используя исходную смесь одинакового состава, но меняя объемный расход реагентов (Y_V) в реакторе для получения различных значений C_i для каждого опыта. Рассчитывают значение x_i для каждого опыта и строят график зависимости x_i от V/Y_V (рис. 2.14). По этому графику определяют ряд значений скорости реакции (r) и соответствующие значения степени превращения (x_i).

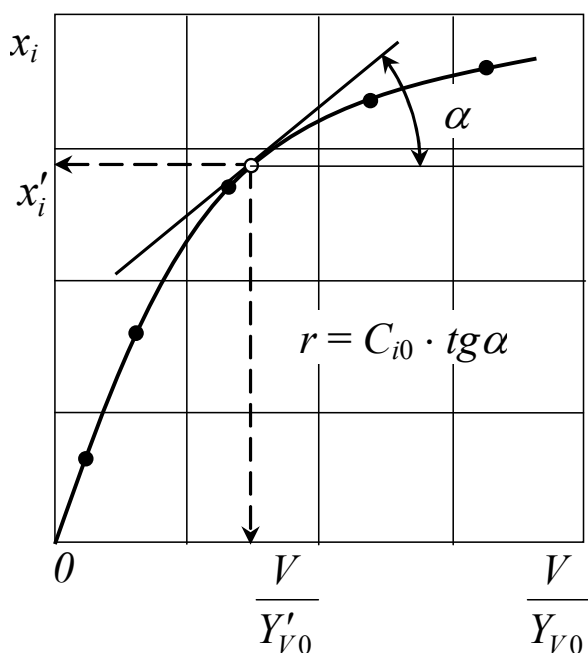


Рис. 2.14. Определение скорости химической реакции (r) и степени превращения (x_i) для каждого опыта по кинетической кривой $x_i = f(V/Y_{V0})$

По этому графику определяют ряд значений скорости реакции (r) и соответствующие значения степени превращения (x_i).

Проверку справедливости выбора механизма реакции и кинетического уравнения осуществляют дифференциальным методом: построением зависимости $r = k \cdot f(x)$, по которой одновременно определяют значение константы скорости реакции (k) и порядок реакции (n). Например,

для реакции $A \rightarrow R$ $r = k \cdot C_{A0} \cdot (1 - x_A)$. Если же реакция имеет вид $A + B \rightarrow R + S$, тогда $r = k \cdot C_{A0}^2 \cdot (1 - x_A)^2$. В первом случае $k = r / C_{A0} \cdot (1 - x_A)$, во втором $k = r / C_{A0}^2 \cdot (1 - x_A)^2$.

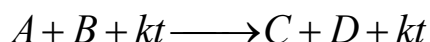
§ 3. Особенности исследования кинетики гомогенных каталитических процессов

Как известно для увеличения скорости широкого круга гомогенных жидкофазных процессов используются катализаторы, находящиеся в той

же фазе, что и реагирующие вещества. Примером может служить реакция этерификации органических кислот спиртами в присутствии кислот Бренстета или Льюиса.

Во всех случаях роль катализатора сводится к изменению пути реакции (из элементарной реакция становится неэлементарной). Следствием этого является снижение энергии активации и при тех же параметрах технологического режима к увеличению скорости процесса.

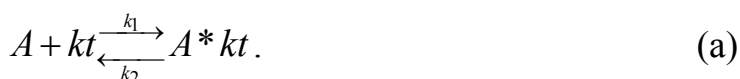
Гомогенные каталитические процессы обычно протекают по схеме:



Исходя из этого уравнения химической реакции уравнение основного закона кинетики при $V=\text{const}$ будет иметь вид

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{dC_C}{d\tau} = k f(C_A C_B C_{kt})$$

Докажем это следующим образом. Обычно этот тип реакций начинается с образования промежуточного комплекса $A*kt$ в результате обратимого воздействия между катализатором (kt) и одним из реагентов, например A .



Во второй стадии, образовавшийся промежуточный комплекс взаимодействует со вторым реагентом (B), образуя активированный комплекс по уравнению



В третьей стадии в результате распада $(AB)*kt$ образуются продукты реакции и восстанавливаются физико-химические свойства катализатора



Для представленной схемы каталитической реакции, используя теорию активированного комплекса, можно легко вывести уравнение кинетики, определяющее скорость ее протекания. По теории активированного комплекса (по одному из возможных вариантов) общая скорость реакции может определяться уравнением кинетики распада активированного комплекса $(AB)*kt$ на конечные продукты:

$$r = \frac{dC_C}{d\tau} = k_4 \cdot C_{(AB)*kt}. \quad (2.32)$$

Концентрацию $C_{(AB)*kt}$, которая аналитически неопределима, можно найти следующим образом: спустя некоторое время после начала процесса устанавливается стационарное состояние. Согласно принципу стационарного состояния, изменение концентрации любой промежуточной частицы во времени равно нулю. С учетом сказанного можно записать

$$\frac{dC_{(AB)*kt}}{d\tau} = k_3 \cdot C_{A*kt} \cdot C_B - k_4 \cdot C_{(AB)*kt} = 0, \quad (2.33)$$

откуда

$$C_{(AB)*kt} = \frac{k_3}{k_4} \cdot C_{A*kt} \cdot C_B. \quad (2.34)$$

Аналогичным образом найдем C_{A*kt} . Так как реакция образования промежуточного комплекса обратима, согласно принципа стационарности скорость его изменения можно определить по уравнению

$$\frac{dC_{A*kt}}{d\tau} = k_1 \cdot C_A \cdot C_{kt} - k_2 \cdot C_{A*kt} - k_3 \cdot C_{A*kt} \cdot C_B = 0. \quad (2.35)$$

Следовательно,

$$C_{A*kt} = \frac{k_1 \cdot C_A \cdot C_{kt}}{k_2 + k_3 \cdot C_B}. \quad (2.36)$$

Подставив уравнение (2.36) в (2.34), а полученное выражение в уравнение (2.32), получим следующее уравнение кинетики:

$$r = \frac{dC_C}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_A \cdot C_B}{k_2 + k_3 \cdot C_B} \cdot C_{kt}. \quad (2.37)$$

Из уравнения (2.37) вытекает два частных случая:

1. Когда $k_2 \gg k_3$, т. е. если константа скорости распада $A*kt$ на исходные вещества значительно превышает константу скорости образования $(AB)*kt$, то при $C_{kt} = \text{const}$ получаем

$$r = \frac{dC_C}{d\tau} = k_{эф} \cdot C_A \cdot C_B. \quad (2.38)$$

В этом уравнении $k_{эф} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \cdot C_{kt}$, а скорость реакции оказывается пропорциональной концентрации только исходных веществ А и В.

2. Если $k_3 \gg k_2$ при $C_{kt} = const$, то

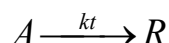
$$r = \frac{dC_C}{d\tau} = k_{эф} \cdot C_A, \quad (2.39)$$

то есть скорость реакции оказывается пропорциональной концентрации того реагента, который взаимодействует с катализатором, образуя A^*kt . Здесь $k_{эф} = k_1 C_{kt}$.

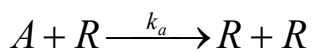
Уравнения (2.38) и (2.39) достаточно легко можно проанализировать на адекватность экспериментальным данным интегральным и дифференциальными методами изложенными ранее.

Рассмотрим теперь особый случай гомогенных каталитических реакций, когда один из продуктов выполняет функцию катализатора. Такие реакции называются *автокаталитическими*.

Простейшая из этих реакций имеет вид



или с учетом того, что продукт R является катализатором, получаем



Для нее кинетическое уравнение будет выглядеть следующим образом

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_a \cdot C_A \cdot C_R. \quad (2.40)$$

Заметим, что общее число молей А и R всегда остается неизменным, в то время как А расходуется. Следовательно, для любого момента времени можно написать

$$C_0 = C_A + C_R = C_{A0} + C_{R0} = const. \quad (2.41)$$

Таким образом, кинетическое уравнение (2.40) принимает вид

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_a \cdot C_A (C_0 - C_A) \quad (2.42)$$

Перегруппировывая и разлагая это уравнение на простые дроби, получим

$$-\frac{dC_A}{C_A(C_0 - C_A)} = -\frac{1}{C_0} \left(\frac{dC_A}{C_A} + \frac{dC_A}{C_0 - C_A} \right) = k_a d\tau \quad (2.43)$$

После интегрирования находим

$$F(C_A) = \ln \frac{C_{A0}(C_0 - C_A)}{C_A(C_0 - C_{A0})} = \ln \frac{C_{A0} \cdot C_R}{C_A \cdot C_{R0}} = C_0 k_a \tau = (C_{A0} + C_{R0}) k_a \tau \quad (2.44)$$

Введя начальное соотношение реагентов $M = \frac{C_{R0}}{C_{A0}}$ и степень превращения x_a вещества A , найдем

$$F(x_A) = \ln \frac{M + x_a}{M(1 - x_a)} = C_{A0}(M + 1) k_a \tau = (C_{A0} + C_{R0}) k_a \tau \quad (2.45)$$

Автокаталитическая реакция может протекать если в смеси присутствует некоторое количество R . При очень низкой концентрации R скорость реакции повышается с образованием R . Когда A почти полностью израсходовано, скорость реакции уменьшается до нуля (рис. 2.15, а).

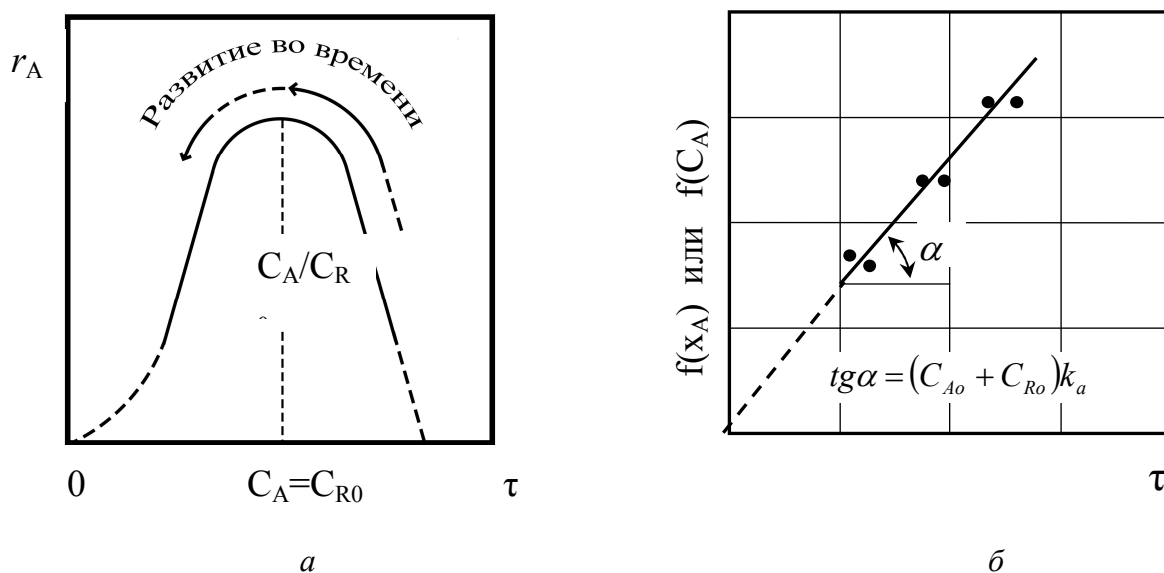


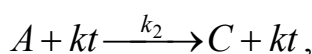
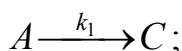
Рис. 2.15. Типичный график зависимости скорости реакции от времени (а) и проверка кинетических уравнений (2.44) и (2.45) автокаталитической реакции (б)

Из рис. 2.15, а следует, что зависимость скорости реакции от концентрации является параболической, причем максимум достигается при равенстве концентраций A и R .

Чтобы выяснить, является ли реакция автокаталиической, нужно построить график $f(x_a)$ или $f(C_a)$ от времени (τ) (рис. 2.15, б) и проверить бу-

дет ли он прямой линией.

Пример 2.8. Предположим, что в общем случае скорость реакции в гомогенной каталитической системе есть сумма скоростей каталитической и некаталитической реакции



причем соответствующие уравнения скорости имеют вид

$$r_1 = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 \cdot C_A; \quad (a)$$

$$r_2 = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_2 \cdot C_A \cdot C_{kt}. \quad (б)$$

Это значит, что процесс будет протекать даже в отсутствии катализатора, а скорость каталитической реакции будет прямо пропорциональна его концентрации. Общая скорость исчезновения реагента A в этом случае составит

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = (k_1 + k_2 \cdot C_{kt}) \cdot C_A. \quad (в)$$

Интегрируя это уравнение при условии, что C_{kt} остается постоянной, находим

$$F(C_A, x_A) = -\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -\ln(1 - x_A) = k_{эф} \cdot \tau, (с)$$

где $k_{эф} = k_1 + k_2 \cdot C_{kt}$ – эффективная константа скорости реакции.

Проводя несколько опытов при различных значениях концентрации катализатора можно найти k_1 и k_2 . Для этого строят зависимость $k_{эф}$ от C_{kt} (рис. 2.16). При этом тангенс угла наклона такой прямой есть k_2 , а отрезок на оси ординат равен k_1 .

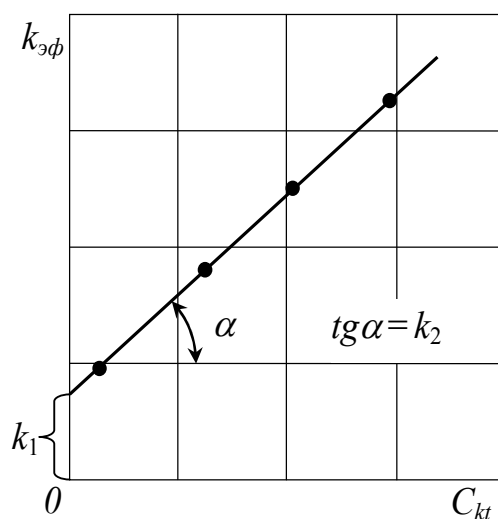


Рис. 2.16. Определение константы скорости некаталитической (k_1) и каталитической (k_2) реакции по экспериментальным данным

§ 4. Зависимость скорости химической реакции от температуры.

Общее кинетическое уравнение

Мы ранее говорили о том, что кинетическое уравнение каждой реакции включает в себя константу скорости (k), которая, как известно, меняется с температурой. Эта зависимость выражается уравнением Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R \cdot T^2} \text{ или } k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (2.46)$$

где E_a^* – величина, которую называют энергией активации, ккал/моль; R – универсальная газовая постоянная; A – константа Аррениуса (предэкспоненциальный множитель).

Из уравнения Аррениуса (2.46) можно сделать следующие выводы:

- реакции с большими энергиями активации очень чувствительны к изменениям температуры; реакции с малыми энергиями активации сравнительно не чувствительны к ним.
- Каждая реакция значительно более чувствительна к изменениям температуры при их низких значениях, чем при высоких.
- Константа Аррениуса (фактор частоты) мало влияет на температурную зависимость скорости реакции.

Для того чтобы получить общее кинетическое уравнение

$$r = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot C_i^n \quad (2.47)$$

необходимо экспериментально определить энергию активации (E) и предэкспоненциальный множитель (A). Для этого надо ранее изложенными методами найти в изотермических условиях несколько значений константы скорости реакции (k) для нескольких значений температур (не менее трех). Затем, взяв неопределенный интеграл в уравнении (2.46), и принимая, что E – величина постоянная, получаем

$$\ln k = -\frac{E_a}{R \cdot T} + \ln A. \quad (2.48)$$

Если при известных k и T в качестве переменных выбрать $\ln k$ и $1/T$, и

* Энергия активации – это избыточное количество энергии (по сравнению со средней величиной), которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы быть способной к данному химическому взаимодействию.

их значения отложить на этих же координатных осях, то графически уравнение (2.48) выразится прямой линией (рис. 2.17).

Отрезок этой прямой на оси ординат соответствует $\ln A$, а тангенс угла наклона прямой будет равен

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E}{R}. \quad (2.49)$$

Эта процедура позволяет экспериментально определить энергию активации химической реакции (E) и предэкспоненциальный множитель (A) в уравнении (2.47).

Влияние температуры на константу скорости химической реакции иногда характеризуют температурным коэффициентом (γ). Этот коэффициент есть отношение констант скоростей химической реакции при температуре $T + 10$ и T :

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}. \quad (2.50)$$

Для многих реакций коэффициент (γ) в соответствии с постулатом Вант-Гоффа лежит в пределах от 2 до 4. Однако в некоторых случаях он может быть и более 4-х.

Логарифмируя выражение (2.50), получаем

$$\lg k_{T+10} - \lg k_T = \lg \gamma. \quad (2.51)$$

Разделив это равенство на $\Delta T = 10$ и обозначив $\lg k_{T+10} - \lg k_T$ через $\Delta \lg k$, получим:

$$\frac{\Delta \lg k}{\Delta T} = \frac{\lg \gamma}{10}. \quad (2.52)$$

Считая, что в незначительных пределах изменения температуры (до 10°C) температурный коэффициент (γ) остается постоянным, выражение (2.52) можно записать в следующем виде:

$$\frac{d \lg k}{dT} = \frac{\lg \bar{\gamma}}{10}. \quad (2.53)$$

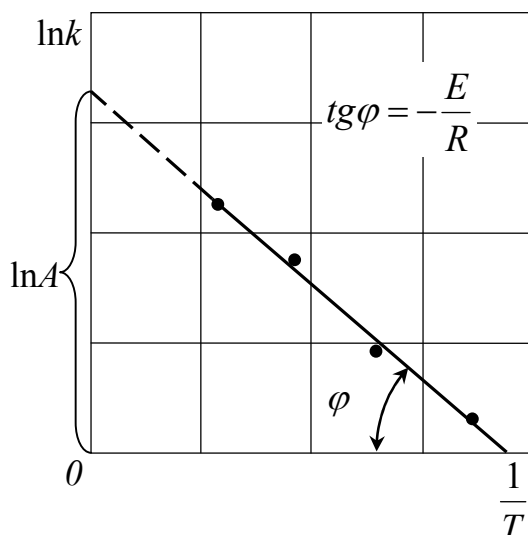


Рис. 2.17. Зависимость $\ln k$ от $1/T$. Экспериментальное определение энергии активации (E) и константы Аррениуса (A)

После интегрирования в пределах T_1 до T_2 выражение (2.53) принимает вид:

$$\lg \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = (T_2 - T_1) \cdot \frac{\lg \bar{\gamma}}{10}, \quad (2.54)$$

где $\bar{\gamma}$ – средний температурный коэффициент в температурном интервале $T_2 - T_1$.

Очевидно, что коэффициент γ изменяется с изменением температуры и, следовательно, является менее удобной характеристикой реакции по сравнению с энергией активации: при его использовании необходимо всегда указывать температуру, к которой он относится.

Замечание. Отметим, что при экспериментальном определении E и A по уравнению Аррениуса необходимо использовать лишь концентрационные формы уравнений скорости химической реакции $r = f(T, C_i)$, а не r , выраженную через парциальные давления $r = f(T, p_i)$. Это обусловлено тем, что закон действующих масс относится к концентрациям веществ, которые в отличие от парциальных давлений сами зависят от температуры при постоянном общем давлении.

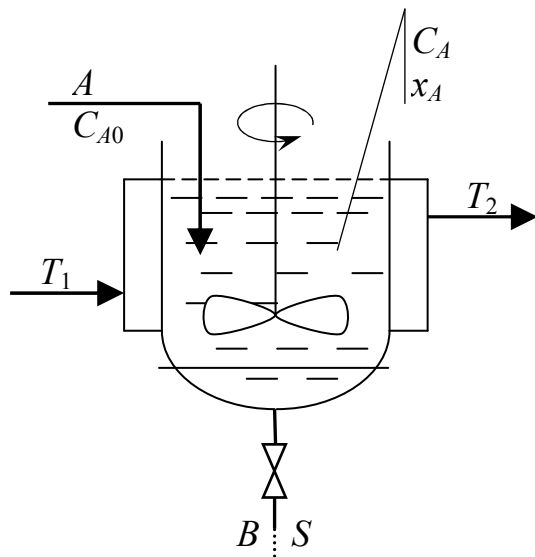
Пример 2.9. Для жидкофазной реакции $2A \rightarrow B + S$, протекающей в реакторе периодического действия идеального смешения (рис. 2.18) в первой серии опытов при постоянной температуре 50°C найдено уравнение скорости $r = k \cdot C_A^2$, а $k = 0,08 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. После этого были поставлены специальные опыты еще при трех температурах ($C_{A0} = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), давшие следующие результаты (табл. 2.1).

Необходимо найти E и A и представить полное кинетическое уравнение.

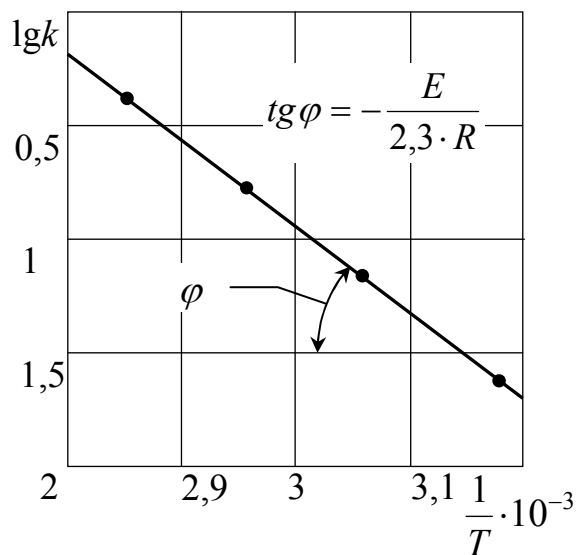
Таблица 2.1

Результаты опыта

$t, ^\circ\text{C}$	$C_A = f(\tau)$			
	5 мин	10 мин	15 мин	25 мин
40	0,84	0,72	0,63	0,5
60	0,56	0,38	0,29	0,2
70	0,4	0,24	0,18	0,14 ($\tau = 20 \text{ мин}$)



а



б

Рис. 2.18. Модель реактора идеального смешения периодического действия (а) и метод определения (б) энергии активации (E)

T_1 и T_2 – температура теплового агента на входе и выходе тепловой рубашки реактора

Решение. Обработывая каждый опыт, интегральным методом и откладывая на графике

$$F(C_A) = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} \cdot C_A} = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k \cdot \tau, \quad (a)$$

находим обычным способом k (0,0407 при 40°C, 0,158 при 60°C и 0,309 л·моль⁻¹·мин⁻¹ при 70°C). После этого строим график в координатах $\lg k = f(1/T)$. Этот график представлен на рис. 2.14, б, из которого видно, что все точки в соответствии с уравнением (2.44) удовлетворительно укладываются на прямую.

Обработка этого графика методом наименьших квадратов дает $\lg A = 8,9 \pm 0,2$, $A = 108,9$ л·моль⁻¹·мин⁻¹, $E = -2,3 \cdot R \cdot \text{tg} \varphi \approx 15100$ кал·моль⁻¹.

Таким образом, полное кинетическое уравнение будет выглядеть следующим образом:

$$r = 10^{8,9} \cdot \exp\left(-\frac{15100}{R \cdot T}\right) \cdot C_A^2. \quad (б)$$

Вопросы для самостоятельного повторения материала

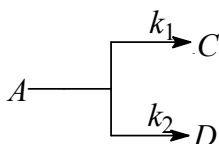
1. Дайте определение скорости гомогенной химической реакции. В каких единицах измеряется скорость химической реакции? Приведите все возможные случаи.

2. Как выражается скорость реакции через степень превращения? Напишите уравнение. Объясните, в каких случаях это рационально сделать?

3. Какие экспериментальные методы определения скорости химической реакции вы знаете при протекании жидкофазных реакций?

4. Напишите кинетические уравнения для реакций $A \xrightarrow{k_1} B$, $A + B \xrightarrow{k_2} AB$, $C + D \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} N + S$.

5. Какими кинетическими уравнениями будет описываться реакция, которая протекает в жидкой или газовой фазе?



6. Какие модели реакторов используются для исследования кинетики гомогенных химических реакций, протекающих в жидкой и газовой фазе?

7. 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?

8. Какие математические методы анализа кинетических кривых вы знаете? Перечислите их.

9. Запишите уравнение Аррениуса в дифференциальной и интегральной форме, с какой целью используются эти уравнения?

10. При проведении кинетических экспериментов определены следующие значения константы скорости. Определите энергию активации реакции.

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

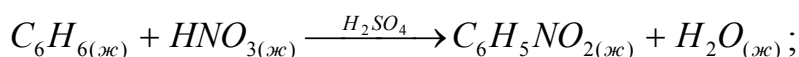
11. При температуре 748 К константа скорости реакции составляет $3,2 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$. Определите константу скорости этой реакции при температуре 713 К, если ее энергия активации $E = 89 \text{ кДж/моль}$.

12. От каких факторов зависит скорость химической реакции?

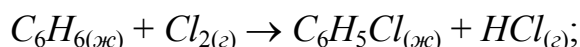
13. Для реакции $A \rightarrow B$, изучавшейся в реакторе идеального смешения, при разных начальных концентрациях A получены параллельные прямые в координатах $C_A = f(\tau)$. Каков порядок этой реакции и в каких координатах необходимо изобразить экспериментальные данные, чтобы все они уложились на одну прямую?

Реакции, которые протекают в системах «газ – жидкость», «жидкость – жидкость» (н) называются гетерофазными. Эти процессы используют практически во всех производствах органического и нефтехимического синтеза. Примерами таких процессов являются:

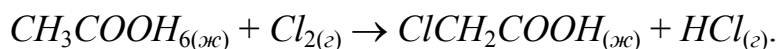
- нитрование бензола смесью азотной и серной кислоты с образованием нитробензола



- хлорирование бензола и его производных газообразным хлором



- хлорирование уксусной кислоты до монохлоруксусной кислоты



Во всех случаях особенностью гетерофазных процессов является необходимость переноса количества вещества из одной фазы в другую за счет массопередачи. Процесс массопередачи количества вещества из одной фазы в другую на границе раздела фаз сопровождается установлением термодинамического равновесия. Известно, что для идеальных систем это равновесие в системах «газ – жидкость» и «жидкость – жидкость» (н) соответственно описываются уравнениями:

$$\psi_i = \frac{p_{i2}}{C_{i1}} \text{ и } \gamma_i = \frac{C_{i2}}{C_{i1}}, \quad (3.1)$$

где γ_i , ψ_i – соответственно безразмерный коэффициент распределения и коэффициент Генри; индексы «1» и «2» относятся к фазам, а «i» – к веществу.

После завершения массопередачи в одной из фаз или в обеих сразу происходит сама химическая реакция. Причем, в зависимости от относительных скоростей массопередачи и химической реакции, различают несколько областей протекания процесса: кинетическая область, когда скорость химической реакции намного медленнее скорости массопередачи; диффузионная область, когда самым медленным является процесс переноса количества

вещества из одной фазы в другую; и переходная область, когда скорости массопередачи и химической реакции сравнимы между собой.

§ 1. Массопередача при отсутствии химической реакции

В технологических расчетах гетерофазных процессов наряду с другими в большинстве случаев используют модель Льюиса–Уитмана как наиболее простую. В соответствии с этой моделью предполагают, что основное сопротивление передачи массы вещества сосредоточено в газовой (жидкой) ламинарной пленке, образующейся по обе стороны раздела фаз (Π).

Рассмотрим, в качестве примера, растворение газа (B) жидкостью. Согласно модели Льюиса-Уитмана, этот процесс начинается с диффузии газа (B) через газовую ламинарную пленку фазы Φ_2 к границе раздела фаз (Π). Затем на границе раздела фаз происходит растворение газа в соответствии с законом Генри. После растворения газ диффундирует через жидкую ламинарную пленку фазы Φ_1 в поток жидкости (рис. 3.1).

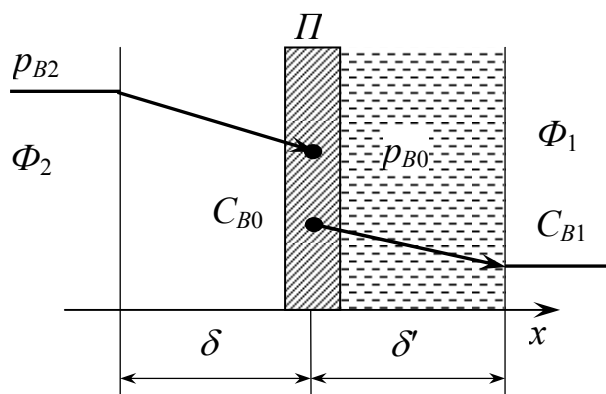


Рис. 3.1. Профиль изменения парциального давления вещества B при переходе из газовой в жидкую фазу:

p_{B2} и C_{B1} – соответственно парциальное давление B в Φ_2 и концентрация B в жидкой фазе Φ_1 ; δ и δ' – толщина пограничных пленок Φ_2 и Φ_1 ; Π – граница раздела фаз

При отсутствии химической реакции и стационарном состоянии, (в общем случае) скорость массопередачи (W) количества вещества из одной фазы в другую через единицу поверхности (S) в единицу времени (τ) будет определяться законом Фика:

$$W = -D \cdot \frac{dC}{dx} \text{ или } W = \frac{D}{\delta} \cdot \Delta C = \beta \cdot \Delta C, \quad (3.2)$$

В этом уравнении D – коэффициент молекулярной диффузии, ($\text{м}^2/\text{с}$); dC/dx – градиент концентрации в направлении потока x ; β – коэффициент

массопередачи (м/с); δ – толщина ламинарной пленки; ΔC – движущая сила процесса массопередачи.

Уравнение (3.2), для рассматриваемого случая, можно привести к более строгому выражению. Если принять, что скорость массопередачи через газовую ламинарную пленку Φ_2 выражается уравнением

$$W_2 = \beta_2 \cdot (p_{B2} - p_{B0}), \quad (3.3)$$

а в жидкой ламинарной пленке Φ_1 –

$$W_1 = \beta_1 \cdot (C_{B0} - C_{B1}), \quad (3.4)$$

тогда для стационарного режима, когда $W_2 = W_1$, получаем следующее равенство:

$$\beta_2 \cdot (p_{B2} - p_{B0}) = \beta_1 \cdot (C_{B0} - C_{B1}); \quad (3.5)$$

откуда при $p_{B0} = \psi_B \cdot C_{B0}$ находим, что

$$C_{B0} = \frac{\beta_1 \cdot C_{B1} + \beta_2 \cdot p_{B2}}{\beta_1 + \psi_B \cdot \beta_2}. \quad (3.6)$$

В уравнениях (3.3)-(3.6) β_1 и β_2 – есть коэффициенты массопередачи, относящиеся к фазам 1 и 2.

Подставив уравнение (3.6) в выражение (3.4) находим, что

$$W = \beta_1 \cdot \left(\frac{\beta_1 \cdot C_{B1} + \beta_2 \cdot p_{B2}}{\beta_1 + \psi_B \cdot \beta_2} - C_{B1} \right) = \frac{1}{\frac{\psi_B}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2}} \cdot (p_{B2} - \psi_B \cdot C_{B1}). \quad (3.7)$$

Аналогично предыдущему, для растворения жидкости в жидкости (при условии, что $\gamma_B = C_{B0}/C'_{B0}$) можно получить следующее выражение:

$$W = \beta_1 \cdot \left(\frac{\beta_1 \cdot C_{B1} + \beta_2 \cdot C_{B2}}{\beta_1 + \gamma_B \cdot \beta_2} - C_{B1} \right) = \frac{1}{\frac{\gamma_B}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2}} \cdot (C_{B2} - \gamma_B \cdot C_{B1}). \quad (3.8)$$

В уравнениях (3.7) и (3.8) диффузионный поток равен произведению коэффициента массопередачи (β_s) на движущую силу процесса. Последняя определяется разностью $p_{B2} - \psi_B \cdot C_{B1}$ или $C_{B2} - \gamma_B \cdot C_{B1}$. В то же время коэффициент массопередачи в этих же уравнениях обратно пропорционален сумме диффузионных сопротивлений в каждой из пограничных пленок, т. е.

$$\frac{1}{\beta_s} = \frac{\psi_B}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2} = \frac{\gamma_B}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2}.$$

В некоторых случаях это сопротивление может быть сосредоточено в одной из пленок. Так, для газов, хорошо растворимых в жидкости (NH_3 и HCl в H_2O), значение ψ_i очень мало, и поэтому слагаемым в знаменателе уравнения (3.7) ψ_B/β_1 можно пренебречь по сравнению с $1/\beta_2$. В результате получаем

$$W = \beta_2 \cdot (p_{B2} - \psi_B \cdot C_{B1}), \quad (3.9)$$

то есть диффузионное сопротивление определяется газовой ламинарной пленкой Φ_2 .

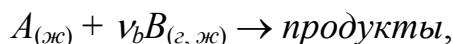
Напротив, для газов, плохо растворимых в жидкости (H_2 , O_2 , CO в H_2O), величина ψ_i большая, и поэтому слагаемым $1/\beta_2$ в этом же уравнении можно пренебречь. В этом случае получаем

$$W = \frac{\beta_1}{\psi_B} \cdot (p_{B2} - \psi_B \cdot C_{B1}) = \beta_1 \cdot \left(\frac{p_{B2}}{\psi_B} - C_{B1} \right), \quad (3.10)$$

и, следовательно, основное сопротивление диффузии оказывает ламинарная пленка жидкости Φ_1 .

§ 2. Диффузионная область при наличии быстрой химической реакции

Применяя модель Льюиса–Уитмана для бесконечно быстрой химической реакции, протекающей в гетерофазной системе по схеме



рассмотрим наиболее общий случай.

Пусть обе фазы являются жидкостями. Вещество A находится в фазе Φ_1 , а B – в фазе Φ_2 . Зона реакции (R) располагается внутри одной из ламинарных пленок: например, в пленке жидкой фазы Φ_1 . При наличии в системе быстрой химической реакции, вещества B и A в начале диффундируют через пограничные ламинарные пленки Φ_2 и Φ_1 навстречу друг другу. Затем эти вещества мгновенно реагируют внутри пограничной пленки Φ_1 на некоторой поверхности R , где их концентрация стремится к нулю (рис. 3.2).

Для этих условий при стационарном режиме можно получить следующее равенство диффузионных потоков

$$W = \frac{\beta_{B2}}{v_b} \cdot (C_{B2} - C_{B0}) = \frac{\beta_{B1}}{v_b} \cdot (C'_{B0} - 0) \cdot \frac{x_0}{\delta'} = \beta_{A1} \cdot (C_{A1} - 0) \cdot \frac{\delta' - x_0}{\delta'}, \quad (3.11)$$

в этом уравнении β_{B1} , β_{B2} и β_{A1} – коэффициенты массопередачи веществ B и A в пограничных пленках Φ_2 и Φ_1 ; $\frac{x_0}{\delta'}$ и $\frac{\delta' - x_0}{\delta'}$ – множители, учитывающие, что реагентам B и A приходится преодолевать только часть сопротивлений той пограничной пленки, в которой протекает реакция, т. е. в Φ_1 .

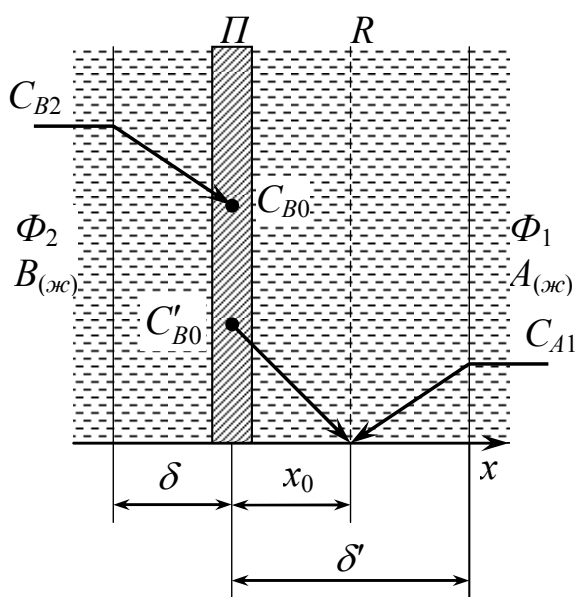


Рис. 3.2. Профиль изменения концентраций для веществ B и A при наличии мгновенной необратимой химической реакции любого порядка, протекающей в жидкой фазе 1 по схеме $A_{(ж)} + v_b B_{(ж)} \rightarrow \text{продукты}$

Из полученного равенства (опуская выводы) можно найти неизвестные величины C_{B0} , C'_{B0} и x_0/δ' , из которых первая и вторая связаны между собой условием равновесия

$$C_{B0} = \gamma_B \cdot C'_{B0}. \quad (3.12)$$

Затем, решая равенство (3.11) совместно с законом растворимости (3.12), можно найти положение фронта химической реакции (R), которое выражается уравнением

$$\frac{x_0}{\delta'} = \frac{\frac{C_{B2}}{v_b} - \frac{\beta_{A1}}{\beta_{B2}} \cdot C_{A1}}{\frac{C_{B2}}{v_b} + \frac{\gamma_B \cdot \beta_{A1}}{\beta_{B1}} \cdot C_{A1}}. \quad (3.13)$$

Подставляя $\frac{x_0}{\delta'}$ в уравнение (3.11), можно получить уравнение кинетики для описания гетерофазных процессов при лимитирующей стадии диффузии вещества B и A через ламинарные пленки фаз 2 и 1.

$$W = \frac{1}{\frac{\gamma_B}{\beta_{B1}} + \frac{1}{\beta_{B2}}} \cdot \left(\frac{C_{B2}}{v_b} + \frac{\gamma_B \cdot \beta_{A1}}{\beta_{B1}} \cdot C_{A1} \right). \quad (3.14)$$

Аналогичным образом, если вторая фаза газообразна, а реакция происходит в пленке жидкости, имеем

$$W = \frac{1}{\frac{\psi_B}{\beta_{B1}} + \frac{1}{\beta_{B2}}} \cdot \left(\frac{P_{B2}}{v_b} + \frac{\psi_B \cdot \beta_{A1}}{\beta_{B1}} \cdot C_{A1} \right). \quad (3.15)$$

В уравнениях (3.14) и (3.15) числитель – движущая сила процесса, а знаменатель – диффузионное сопротивление. Следовательно, с целью интенсификации процесса его необходимо проводить при максимально возможных C_{B2} (p_{B2}) и C_{A1} и минимальных диффузионных сопротивлениях. В последнем случае для снятия диффузионных сопротивлений в системе «газ – жидкость» увеличивают скорость движения газа в аппарате, а в системах «жидкость – жидкость» (н) увеличивают число оборотов мешалки.

В то же время из уравнения (3.13) следует, что положение поверхности химической реакции (R) меняется в зависимости от соотношения коэффициента массопередачи и концентраций реагентов в объеме соответствующих фаз. Когда $\frac{C_{B2}}{v_b} \gg \frac{\beta_{A1}}{\beta_{B2}} \cdot C_{A1}$ и $\frac{C_{B2}}{v_b} \gg \frac{\gamma_B \cdot \beta_{A1}}{\beta_{B1}} \cdot C_{A1}$, то $\frac{x_0}{\delta'} \rightarrow 1$, и фронт реакции смещается к внутренней поверхности пограничной пленки жидкой фазы Φ_1 . При $\frac{C_{B2}}{v_b} = \frac{\beta_{A1}}{\beta_{B2}} \cdot C_{A1}$ отношение $\frac{x_0}{\delta'} = 0$, и реакция протекает прямо на границе раздела фаз. В отдельных случаях (например, для реакций, протекающих в системе жидкость – жидкость) когда $\frac{C_{B2}}{v_b} \ll \frac{\beta_{A1}}{\beta_{B2}} \cdot C_{A1}$, величина $\frac{x_0}{\delta'}$ становится отрицательной.

Следовательно, зона реакции (R) должна перемещаться в пограничную пленку Φ_2 , как показано на рис. 3.3, а.

Однако при нерастворимости реагента А в Φ_2 и соотношения коэффициентов массопередачи и концентраций, обеспечивающих протекание реакции в пограничной пленке Φ_2 , то есть когда

$$\frac{\beta_{A1}}{\beta_{B2}} \cdot C_{A1} \gg \frac{C_{B2}}{v_b}$$

уравнение (3.14) является неверным.

В этом случае все диффузионное сопротивление будет сосредоточено в Φ_2 (рис. 3.3, б) и уравнения кинетики массопередачи W будут выражаться уравнением:

$$W = \frac{\beta_{B2}}{v_b} \cdot C_{B2} \quad (3.16)$$

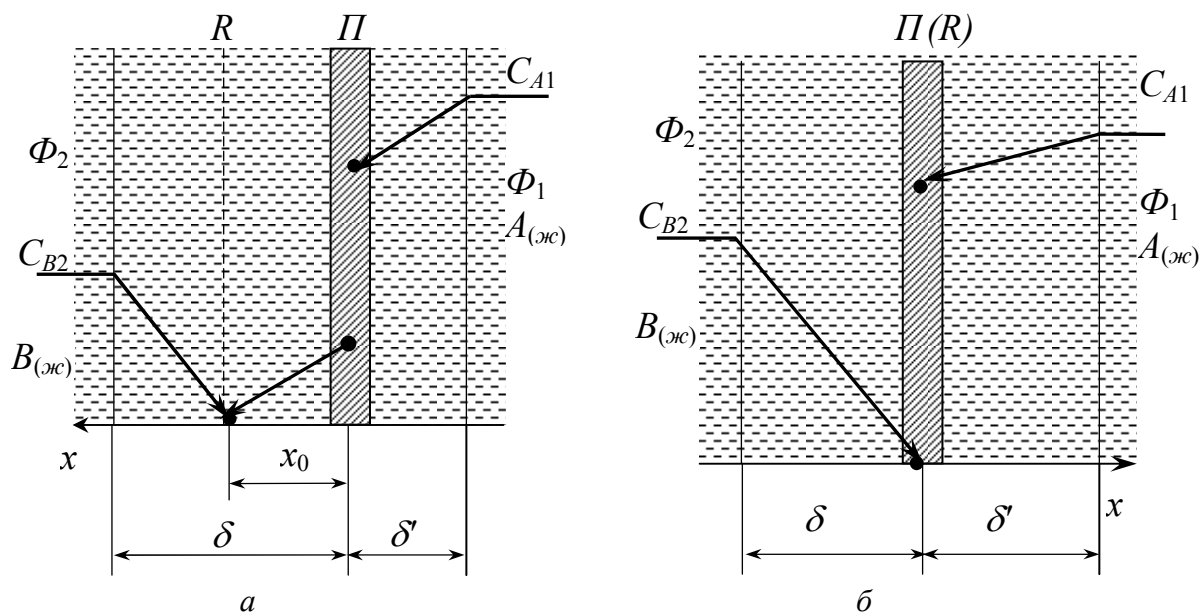


Рис. 3.3. Профили концентраций компонентов в ламинарных пленках вблизи границы раздела фаз для реакции $A_{(ж)} + \nu_b B_{(г)} \rightarrow \text{продукты}$:

а – вещество А растворимо в фазе Φ_2 , реакция протекает в пограничной пленке Φ_2 ,
б – вещество А не растворимо в фазе Φ_2 , реакция протекает на границе раздела фаз

В диффузионной области гетерофазных процессов протекают некоторые процессы хемосорбции, например NH_3 кислотами, CO_2 и SO_2 щелочами. В органическом синтезе к ним близки реакции сульфирования ароматических веществ H_2SO_4 и алкилирования бензола в присутствии $AlCl_3$.

Замечания к §1 и §2. При выводе вышеуказанных уравнений скорость и коэффициент массопередачи были отнесены к единице поверхности контакта фаз, величина которой обычно неизвестна. Чтобы отнести их к единице объема, необходимо умножить обе части уравнения массопередачи на $f = \frac{S}{V}$ (здесь S , V – соответственно поверхность границы раздела фаз и объем реакционной массы), тогда можно получить аналогичные зависимости объемных скоростей процесса от объемных коэффициентов массопередачи. В этой форме их достаточно легко использовать для расчета массопередачи в гетерофазных процессах.

Отметим также, что выведенные в этом разделе уравнения применимы для химических реакций с любыми кинетическими уравнениями и порядками, но значительно зависит от стехиометрии химической реакции, протекающей в гетерофазной системе.

§ 3. Кинетическая область гетерофазных процессов

В тех случаях, когда массопередача протекает значительно быстрее химической реакции, между концентрациями веществ в каждой фазе успевает устанавливаться термодинамическое равновесие, и тогда наблюдаемая скорость химического процесса будет зависеть только от скорости самой химической реакции, которая может протекать в одной или обеих фазах одновременно.

Допустим, что в системе реагируют два вещества A и B по уравнению:

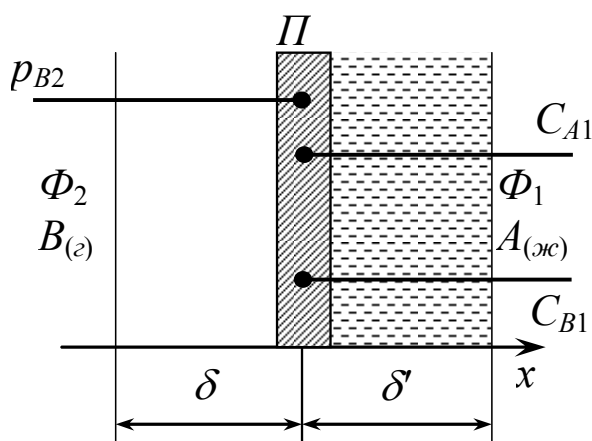
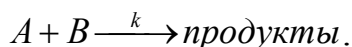


Рис. 3.4. Профиль изменения давления (концентраций) веществ A и B при термодинамическом равновесии для реакции, медленно протекающей в жидкой фазе по схеме $A_{(ж)} + B_{(г)} \rightarrow \text{продукты}$

Примем, что вещество A находится, главным образом, в жидкой фазе Φ_1 , где его концентрация составляет C_{A1} , а вещество B – во второй газовой или жидкой фазе Φ_2 , где его парциальное давление (концентрация) равно p_{B2} (C_{B2}). Для данных условий рассмотрим два частных случая.

Случай 1. Реакция идет только в одной фазе Φ_1 , что наиболее типично для систем «газ – жидкость» (рис. 3.4).

На рис. 3.4 представлен результат термодинамического равновесия веществ-участников реакции в системе «газ – жидкость».

Как уже отмечалось ранее, после установления термодинамического равновесия в жидкой фазе (Φ_1) между веществами A и B начинается химическая реакция, скорость, которой будет выражаться основным законом кинетики, т. е.

$$r = k \cdot C_{A1} \cdot C_{B1}. \quad (3.17)$$

Из этого уравнения следует, что скорость химической реакции, протекающей в Φ_1 зависит от концентрации веществ A (C_{A1}), B (C_{B1}) и k , которая, является функцией температуры: $k=F(\tau)$.

В уравнении (3.17) концентрацию растворенного в жидкости газообразного вещества B можно определить исходя из закона Генри по уравнению:

$$C_{B1} = \frac{p_{B2}}{\psi_B}. \quad (3.18)$$

Тогда уравнение основного закона кинетики для данного случая принимает вид:

$$r = \frac{k}{\psi_B} \cdot C_{A1} \cdot p_{B2} = k_{эф} \cdot C_{A1} \cdot p_{B2}. \quad (3.19)$$

Постоянная при данной температуре величина k / ψ_B есть эффективная константа скорости ($k_{эф}$) гетерофазной реакции. Она отличается от обычной константы скорости и учитывает межфазное распределение вещества B . Следует отметить, что коэффициент Генри (так же, как и константа скорости реакции) зависит от температуры и выражается в общем случае уравнением:

$$\psi_i = \psi_{i0} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right), \quad (3.20)$$

где Q – теплота растворения газа в жидкости.

Тогда $k_{эф}$ будет выражаться уравнением

$$k_{эф} = \frac{A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}{\psi_{i0} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right)} = k_{0эф} \cdot \exp\left(-\frac{E_{эф}}{R \cdot T}\right). \quad (3.21)$$

В уравнении (3.21) $E_{эф} = E_a - Q$. Для газов теплота растворения обычно положительна, растворимость их снижается с ростом температуры, а ψ_i соответственно увеличивается. Поэтому $E_{эф}$ в системе «газ – жидкость» и зависимость скорости этого процесса от температуры меньше, чем для гомофазных процессов.

Случай 2. Если представить теперь, что вещества A и B в некоторых количествах растворимы в обеих фазах (рис. 3.5), что характерно для системы «жидкость-жидкость». Реакция может протекать в каждой из них, и общую скорость процесса можно считать суммой частных скоростей химического превращения в обеих фазах.

Обозначим через V_1 и V_2 объемы фаз, в которых находятся основные количества реагентов A и B с концентрациями C_{A1} и C_{B2} .

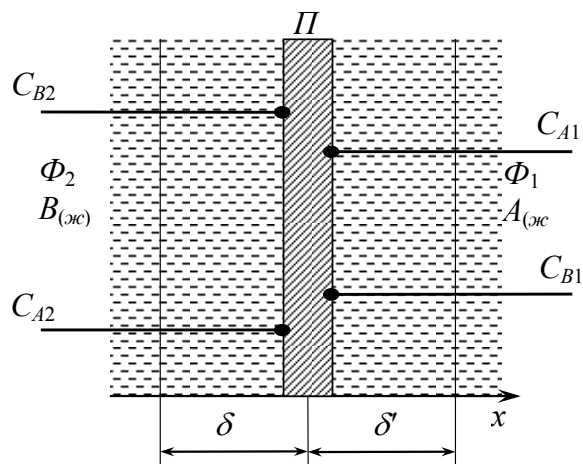


Рис. 3.5. Профиль изменения концентраций компонентов B и A при термодинамическом равновесии для реакции, медленно протекающей в обеих фазах по схеме
 $A_{(жс)} + B_{(жс)} \rightarrow \text{продукты}$

Тогда суммарную скорость процесса, которая протекает в обеих фазах, отнесенную к общему объему системы $V = V_1 + V_2$, можно описать следующим кинетическим уравнением:

$$r = \alpha \cdot k_1 \cdot C_{A1} \cdot C_{B1} + (1 - \alpha) \cdot k_2 \cdot C_{A2} \cdot C_{B2}. \quad (3.22)$$

В этом уравнении α доля первой фазы от общего объема (V) реакционной массы, а $(1 - \alpha)$ – доля второй фазы от этого же объема (V); k_1, k_2 – константы скоростей реакций в фазах Φ_1 и Φ_2 , которые в частных случаях могут быть равны.

При этом концентрации веществ A (C_{A1}) и B (C_{B2}) в других фазах при термодинамическом равновесии будут равны:

$$C_{A2} = C_{A1} \cdot \gamma_A; \quad C_{B1} = C_{B2} / \gamma_B. \quad (3.23)$$

С учетом уравнения (3.23), уравнение (3.22) принимает вид:

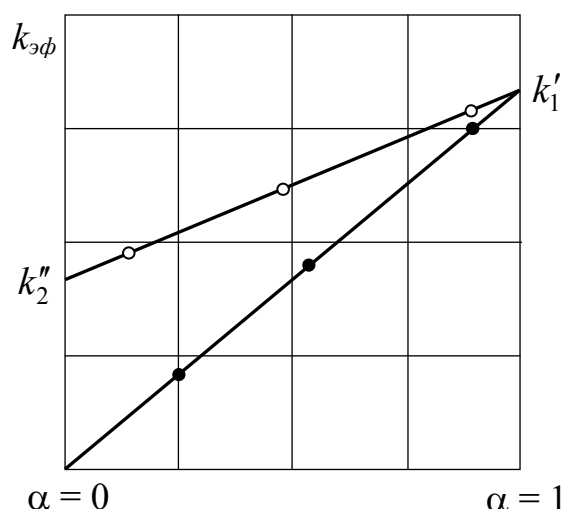
$$\begin{aligned} r &= \left(\frac{\alpha \cdot k_1}{\gamma_B} + (1 - \alpha) \cdot k_2 \cdot \gamma_A \right) \cdot C_{A1} \cdot C_{B2} = (\alpha \cdot k'_1 + (1 - \alpha) \cdot k''_2) \cdot C_{A1} \cdot C_{B2} = \\ &= k_{эф} \cdot C_{A1} \cdot C_{B2}, \end{aligned} \quad (3.24)$$

где k'_1, k''_2 – соответственно равны $k'_1 = k_1 / \gamma_B$ и $k''_2 = k_2 \cdot \gamma_A$.

Если определить $k_{эф}$ для нескольких соотношений объемов фаз, полученные данные в координатах $k_{эф} = f(\alpha)$ должны уложиться на прямую. При этом отрезок на оси ординат при $\alpha = 0$ будет равен $k''_2 = k_2 \cdot \gamma_A$, а отрезок, отсекаемый на этой же оси при $\alpha = 1$, равен $k'_1 = k_1 / \gamma_B$. Когда реакция протекает только в одной (первой) фазе, прямая выходит из начала коор-

динат и $r = k'_1 \cdot C_{A1} \cdot C_{B2}$. Этим методом можно установить долю участия каждой фазы в химической реакции и найти значения каждой константы скорости (рис. 3.6).

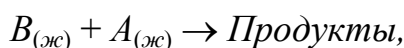
Рис. 3.6. Зависимость эффективной константы скорости реакции ($k_{эф}$) от соотношения объемов фаз (α). Определение доли участия реакции в Φ_1 и Φ_2



Замечание. Кинетическая область гетерофазных реакций характеризуется наивысшей скоростью процесса, что обусловлено устранением каких-либо диффузионных торможений. Поэтому естественно стремление к практическому осуществлению этих реакций именно в кинетической или близкой к ней области. Это достижимо для сравнительно медленных химических реакций (сульфирование и нитрование ароматических соединений, значительная часть процессов жидкофазного хлорирования, гидрирования и окисления) путем использования специальных механических устройств для увеличения скорости массопередачи реагентов из одной фазы в другую.

§ 4. Переходная область гетерофазных процессов без учета химической реакции в пограничной пленке

Если скорость химической реакции и массопередачи сопоставимы между собой, то в гетерофазной системе наблюдается переходная область. Рассмотрим, в качестве примера, реакцию



которая идет только в жидкой фазе Φ_1 , диффузионное сопротивление сосредоточено в пограничной пленке этой же фазы, а на границе раздела фаз устанавливается равновесие, определяемое условием $\gamma_B = C_{B2}/C_{B0}$.

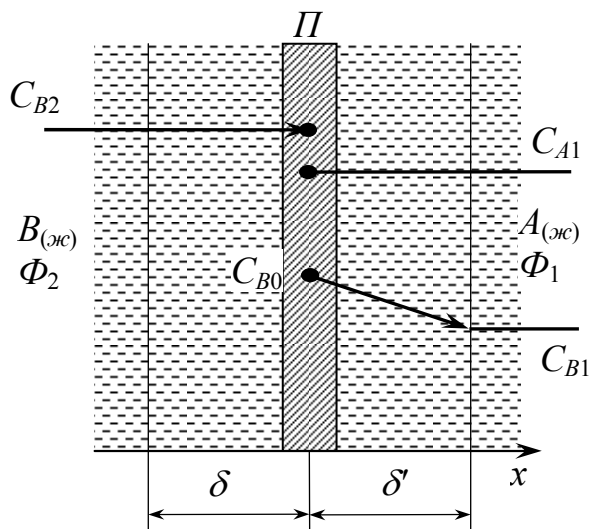


Рис. 3.7. Профиль изменения концентраций компонентов A и B для реакций $B_{(ж)} + A_{(ж)} \rightarrow \text{продукты}$, протекающих в переходной области без учета реакции в пограничной пленке

Для этих условий (если обе фазы являются жидкими) объемная скорость массопередачи W реагента B из второй фазы в первую будет описываться уравнением

$$W = \beta_{B1} \cdot f \cdot (C_{B0} - C_{B1}) = \beta_{B1} \cdot f \cdot \left(\frac{C_{B2}}{\gamma_B} - C_{B1} \right). \quad (3.25)$$

После поступления вещества B в Φ_1 между реагентами A и B начинается химическая реакция, скорость которой можно представить уравнением

$$r = k_1 \cdot C_{A1} \cdot C_{B1}. \quad (3.26)$$

В стационарном режиме скорость диффузии вещества B должна быть равна скорости химической реакции, т.е. $W = r$. Тогда

$$\beta_{B1} \cdot f \cdot \left(\frac{C_{B2}}{\gamma_B} - C_{B1} \right) = k_1 \cdot C_{A1} \cdot C_{B1}. \quad (3.27)$$

Используя равенство (3.27), рассмотрим подробнее наиболее простой случай, когда $C_{A1} \gg C_{B1}$. При этом условии равенство (3.27) принимает следующий вид

$$\beta_{B1} \cdot f \cdot \left(\frac{C_{B2}}{\gamma_B} - C_{B1} \right) = k_{эф} \cdot C_{B1}. \quad (3.28)$$

В этом уравнении $k_{эф} = k_1 \cdot C_{A1}$. Тогда неизвестную концентрацию C_{B1} можно найти следующим образом:

$$C_{B1} = \frac{\beta_{B1} \cdot f}{k_{эф} + \beta_{B1} \cdot f} \cdot \frac{C_{B2}}{\gamma_B}. \quad (3.29)$$

Подставив выражение (3.29) в (3.25), получим

$$(W)r = \beta_{B1} \cdot f \cdot \left(\frac{C_{B2}}{\gamma_B} - \frac{\beta_{B1} \cdot f}{k_{\text{эф}} + \beta_{B1} \cdot f} \cdot \frac{C_{B2}}{\gamma_B} \right) \quad (3.30)$$

или, после несложных преобразований, найдем окончательное уравнение кинетики гетерофазного процесса $B_{(\text{ж})} + A_{(\text{ж})} \rightarrow \text{продукты}$, протекающего в переходной области:

$$(W)r = \frac{1}{\frac{1}{k_{\text{эф}}} + \frac{1}{\beta_{B1} \cdot f}} \cdot \frac{C_{B2}}{\gamma_B}. \quad (3.31)$$

Аналогичным образом можно получить уравнение скорости для систем «газ – жидкость», в которых протекает реакция $B_{(\text{г})} + A_{(\text{ж})} \rightarrow \text{продукты}$:

$$(W)r = \frac{1}{\frac{1}{k_{\text{эф}}} + \frac{1}{\beta_{B1} \cdot f}} \cdot \frac{p_{B2}}{\psi_B}. \quad (3.32)$$

Уравнения (3.31) и (3.32) дают зависимость скорости диффузии или наблюдаемой на опыте скорости исчезновения вещества B из Φ_2 от его концентрации (давления) в этой фазе.

Следует отметить, что, например, в случае уравнения (3.31) при $k_{\text{эф}} \gg \beta_{B1} \cdot f$

$$W = \beta_{B1} \cdot f \cdot \frac{C_{B2}}{\gamma_B}$$

и, наоборот, при $\beta_{B1} \cdot f \gg k_{\text{эф}}$

$$r = k_{\text{эф}} \cdot \frac{C_{B2}}{\gamma_B} = \frac{k_1}{\gamma_B} C_{A1} C_{B2}.$$

Эти условия соответствуют диффузионной области, когда химическая реакция протекает на внутренней поверхности жидкой пленки Φ_1 и кинетической области. Причем доля каждой области и переход из одной в другую зависит от f . При малых значениях f диффузионная область будет обнаруживаться, несмотря на относительно большие коэффициенты массопередачи и наоборот, увеличение f приводит к переходу в кинетическую область и тогда, когда химическая реакция протекает относительно быстро.

§ 5. Переходная область с учетом реакции в пограничной области

До этого была рассмотрена модель Льюиса–Уитмана переходной области протекания гетерофазных процессов без учета химической реакции в пограничной ламинарной пленке Φ_1 , что является лишь некоторым приближением к действительности, не оправдывающимся при сравнительно быстрых реакциях. Из-за химической реакции в пограничной пленке Φ_1 толщиной δ' и при условии, что диффузионное сопротивление сосредоточено также в

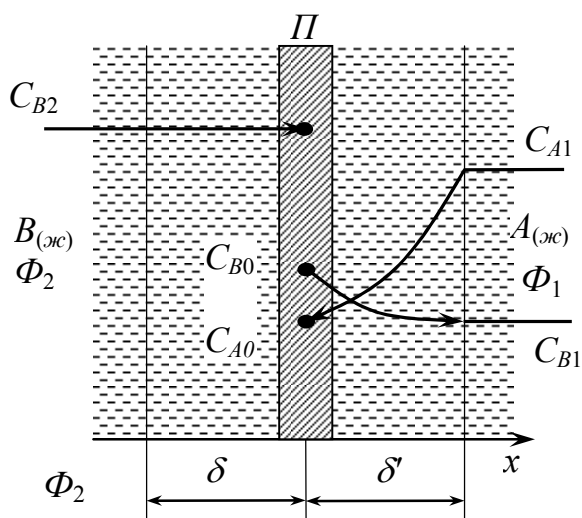


Рис. 3.8. Профиль изменения концентраций реагентов для реакции $B_{(ж)} + A_{(ж)} \rightarrow \text{продукты}$

этой пленке, изменение концентрации вещества B в ней будет идти уже не по прямой (как в случае массопередачи), а по некоторой кривой (рис. 3.8), так как количество диффундирующего реагента B будет постепенно снижаться вдоль оси x из-за его расходования на реакцию между A и B .

В то же время определенная доля вещества B может перейти через пограничную пленку Φ_1 и будет находиться в объеме Φ_1 с концентрацией C_{B1} .

Таким образом, химическая реакция может протекать, как в ламинарной пленке, так и в объеме Φ_1 , где находится реагент A .

Вывод уравнений, описывающих эти процессы, достаточно сложен и значим только в процессе научных исследований. Однако в качестве примера, заметим, что для реакций первого (или псевдопервого порядка)

$$W(r) = \beta_{B1} \cdot Ha \cdot (C_{B0} - C_{B1} \cdot \varphi_B). \quad (3.33)$$

В этом уравнении Ha – критерий Хатта; φ_B – доля вещества B , не вступившая в реакцию в пограничной пленке фазы Φ_1 ; $C_{B0} = C_{B2}/\gamma_B$.

Критерий Ha можно найти по уравнению:

$$Ha = \frac{\delta' \cdot \sqrt{\frac{k_1}{D_{B1}}}}{th\left(\delta' \cdot \sqrt{\frac{k_1}{D_{B1}}}\right)}, \quad (3.34)$$

где th – гиперболический тангенс; δ' – толщина жидкой ламинарной пленки Φ_1 ; k_1 и D_{B1} – соответственно константа скорости химической реакции между A и B в Φ_1 и коэффициент молекулярной диффузии вещества B через жидкую ламинарную пленку Φ_1 .

В то же время для определения доли вещества B не вступившего в реакцию в пограничной пленке Φ_1 (перешедшего в объем Φ_1) можно воспользоваться уравнением

$$\varphi_B = \frac{1}{ch\left(\delta' \cdot \sqrt{\frac{k_1}{D_{B1}}}\right)}, \quad (3.35)$$

где ch – гиперболический косинус.

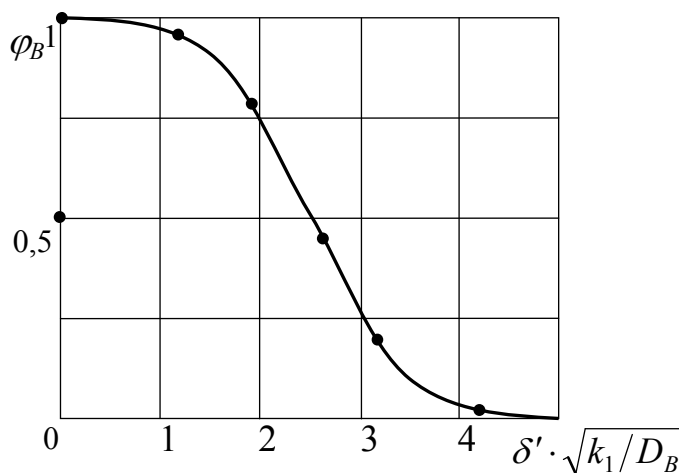
Эта зависимость графически изображена на рис. 3.9.

Исходя из этого рисунка, можно выделить две крайние области протекания этого процесса.

Область 1. $\delta' \cdot \sqrt{k_1/D_{B1}} > 5$, то $\varphi_B \rightarrow 0$. При этих условиях гиперболический тангенс (th) в уравнении (3.34) стремится к 1, т. е.

$$Ha = \delta' \cdot \sqrt{k_1/D_{B1}}. \quad (3.36)$$

Рис. 3.9 Зависимость доли вещества B , проходящего через жидкую пленку Φ_1 (φ_B), от соотношения $\delta' \cdot \sqrt{k_1/D_{B1}}$



Следовательно, с учетом уравнения (3.33) скорость этого процесса будет выражаться уравнением

$$\begin{aligned} W &= \beta_{B1} \cdot \delta' \cdot \sqrt{\frac{k_1}{D_{B1}}} \cdot C_{B0} = \frac{D_{B1}}{\delta'} \cdot \delta' \cdot \sqrt{\frac{k_1}{D_{B1}}} \cdot C_{B0} = \\ &= \sqrt{k_1 \cdot D_{B1}} \cdot C_{B0} = \sqrt{k_1 \cdot D_{B1}} \cdot \frac{C_{B2}}{\gamma_B}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Уравнение (3.37) показывает, что при быстрой химической реакции, когда коэффициент массопередачи β_{B1} равен среднему геометрическому из D_{B1} и k_1 . При $\varphi \approx 0$ процесс целиком будет идти в пленке Φ_1 .

Область 2. Если $\delta' \cdot \sqrt{k_1/D_{B1}} < 0,3$ (т. е. эта величина стремится к нулю), тогда можно принять, что Ha и $\varphi_{(B)}$ будут равны 1. В этом случае уравнение (3.33) превращается в уравнение физической абсорбции, т. е.

$$W = \beta_{B1} \cdot \left(\frac{C_{B2}}{\gamma_B} - C_{B1} \right). \quad (3.38)$$

Следует отметить, что при промежуточных значениях $0,3 < \delta' \cdot \sqrt{k_1/D_{B1}} < 5$ нельзя допускать какие-либо упрощения. В этом случае расчет и математическое описание этих процессов необходимо вести только по уравнению (3.33).

§ 6. Определение лимитирующих стадий гетерофазных процессов в системах «жидкость – жидкость» (н) и «газ – жидкость»

При математическом описании гетерофазных процессов выведенные выше зависимости можно использовать, лишь предварительно убедившись, что реакция протекает в кинетической или диффузионной или переходной области.

Главным признаком того, что реакция в системе «жидкость – жидкость» (н) протекает в кинетической области, является независимость скорости этого процесса (при постоянстве всех других параметров состояния) от гидродинамического режима реакционной массы в реакторе, что позволяет судить о снятии каких-либо диффузионных торможений и установлении равновесного распределения реагентов между фазами.

Экспериментально это легко определить для систем из двух несмешивающихся жидкостей, устанавливая зависимость x от оборотов мешалки (n) в реакторе идеального смешения периодического действия с отражательными перегородками (рис. 3.10).

Как следует из рис. 3.10, при малых оборотах мешалки наблюдается диффузионная область гетерофазного процесса (1), при увеличении оборотов мешалки этот же процесс проходит через переходную область (2) в кинетическую (3).

В случае систем «газ – жидкость», если газообразные реагенты во время реакции не разбавляются (гидрирование водородом, окисление техни-

ческим кислородом), объемная скорость подачи газа в реактор полного вытеснения, отнесенная к сечению реактора ($u = Y_V/S$) также оказывает существенное влияние на область протекания гетерофазного процесса.

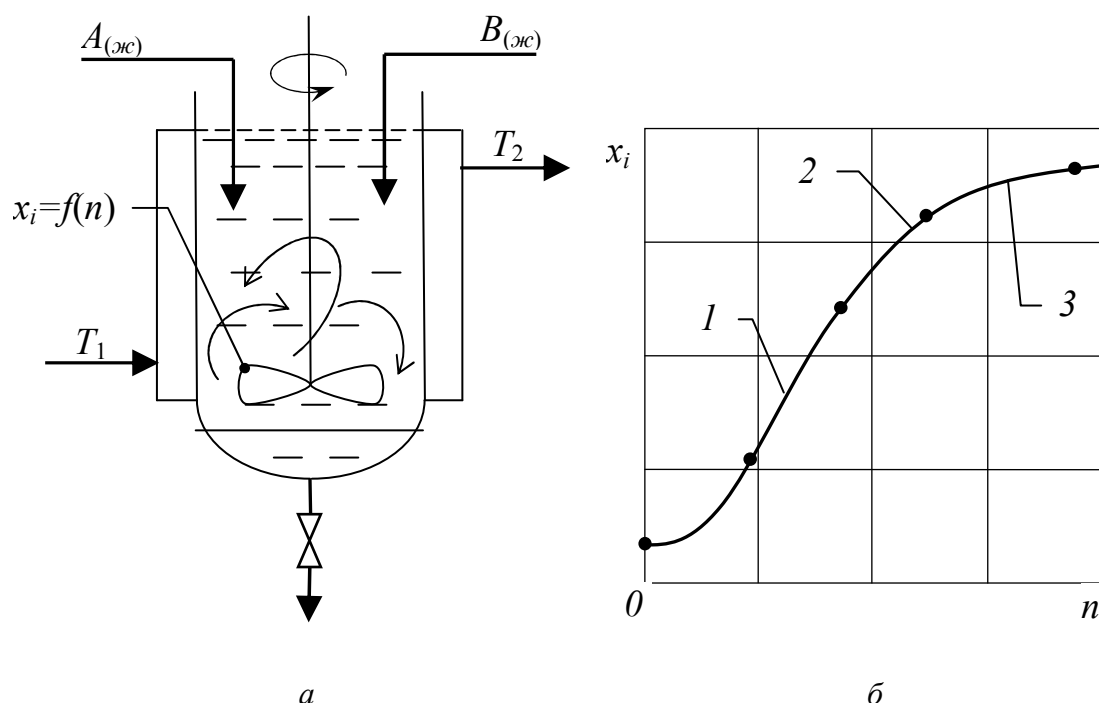


Рис. 3.10. Реактор идеального смешения периодического действия (а) и зависимость $x_i = f(n)$ (б):

1, 2 и 3 – соответственно диффузионная, переходная и кинетическая области;
 T_1, T_2 – температура теплового агента на входе и выходе тепловой рубашки реактора

При малых значениях линейной скорости движения газа через реактор (u) гетерофазный процесс в системе «газ – жидкость», как правило, протекает в диффузионной области (1). Однако при увеличении этой скорости в реакторе процесс будет переходить через переходную (2) в кинетическую область (3) (рис. 3.11).

Замечание. Для определенной части реакций, протекающих в гетерофазной системе, не всегда удастся предсказать ее модель и вывести теоретическое выражение скорости. Трудно получить указанные выражения в частности для реакций, не относящихся к простым и необратимым. Для описания таких реакций используются упрощенные уравнения скорости. В случае относительно быстрой реакции уравнение кинетики в общем случае можно представить выражением

$$W = \beta_S \cdot \Delta C, \quad (3.39)$$

в котором β_S относится к обеим фазам и учитывает скорость химической реакции и перенос массы; ΔC – выражает количество еще непроре-

агировавшего вещества ($C_{io} - C_i$), а для обратимых реакций – разницу между действительной и равновесной концентрацией реагентов ($C_{io} - C_i^*$).

Для относительно медленно протекающих реакций скорость и ее константу обычно относят к объему жидкой реакционной массы:

$$r = k'_{эф} \cdot \prod C_i^n. \quad (3.40)$$

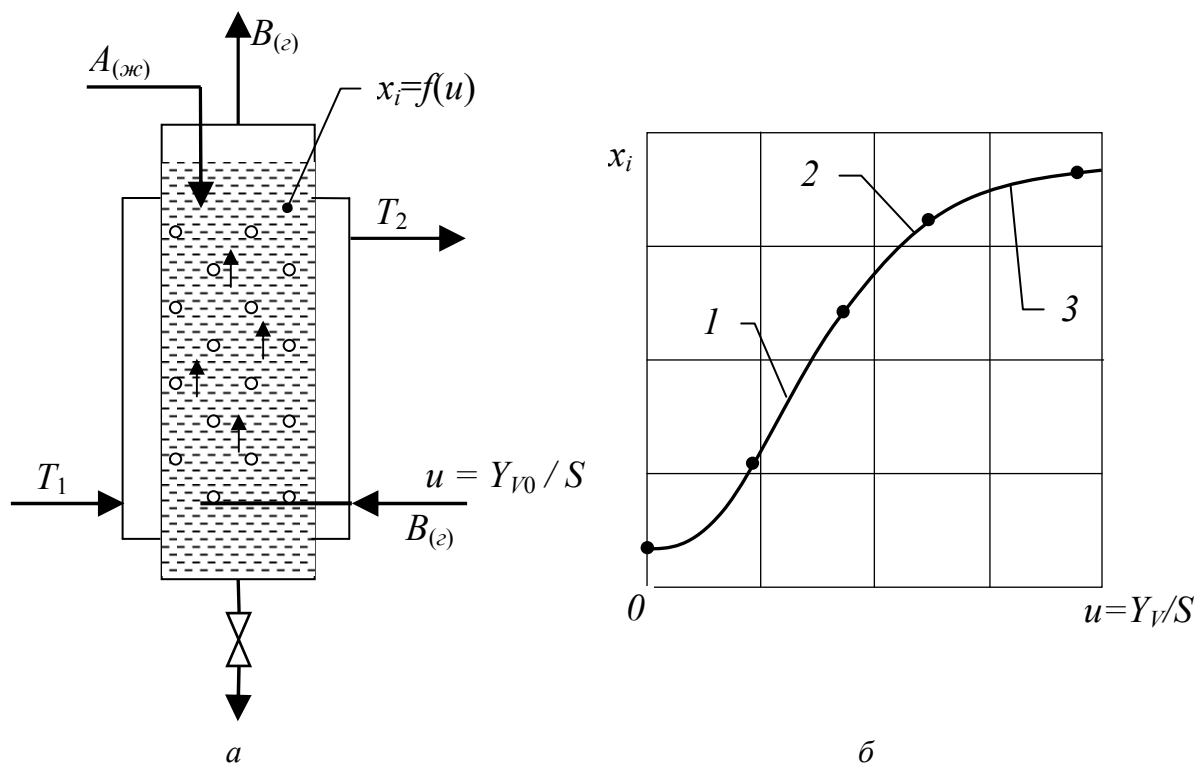


Рис. 3.11. Методика определения области протекания гетерофазных процессов в системе «газ – жидкость»:

a – реактор полупериодического действия; b – зависимость $x_i = f(u)$; 1 – диффузионная, 2 – переходная, 3 – кинетическая области; T_1 и T_2 – температура теплового агента на входе и выходе тепловой рубашки реактора

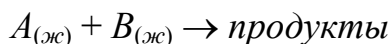
Вопросы для самостоятельного повторения материала

1. Объясните процесс растворения газа жидкостью. Приведите уравнения кинетики.

2. Запишите уравнения скорости гетерофазного химического процесса, протекающего в диффузионной области. Объясните, почему в этом случае скорость процесса всегда больше, чем в случае растворения газа жидкостью?

3. Дайте определение кинетической области гетерофазного процесса. Какие варианты осуществления гетерофазного процесса в этом случае могут быть?

4. Реакция



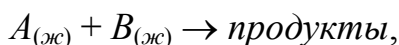
проводится в гетерофазной системе. Процесс идет в кинетической области. При исследовании процесса при разных соотношениях фаз получены следующие результаты:

α	0,1	0,4	0,6	0,8
$k_{эф}$	0,202	0,295	0,4	0,495

Найти k'_1 и $\overline{k_2}$.

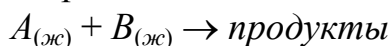
5. Какие методы определения лимитирующих стадий гетерофазных процессов вы знаете? Поясните их сущность.

6. В каком случае наблюдается переходная область? Выведете уравнение кинетики для реакции



когда $C_{A1} \gg C_{B1}$, а реакция идет только в жидкой фазе.

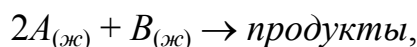
7. Медленная химическая реакция



имеет порядок 0,5 по реагенту B и нулевой по A . Выведите уравнения для определения концентрации B в объеме жидкой фазы и скорости процесса, если процесс осуществляется в переходной области и реакцией в пограничной пленке можно пренебречь. Как будет меняться кажущийся порядок этой реакции?

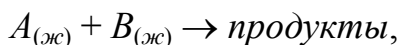
8. Что такое кинетическая и диффузионная области протекания реакции в двухфазной системе? От каких факторов зависит область протекания?

9. Как выражается эффективная константа скорости для гетерофазной реакции



от каких условий реакции она зависит и каким образом?

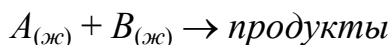
10. Каким кинетическим уравнением выражается скорость химической реакции



если она протекает одновременно в обеих фазах; от каких факторов будет зависеть скорость?

11. Какие методы определения лимитирующих стадий гетерофазных процессов вы знаете? Приведите примеры.

12. Если мгновенная реакция



протекает только в жидкой фазе, и объемные коэффициенты массопередачи для газовой и жидкой фазы равны соответственно $\beta_{B2} \cdot f = 40 \text{ моль} \cdot \text{см}^2 / \text{л} \cdot \text{кгс} \cdot \text{ч}$; $\beta_{B1} \cdot f = \beta_{A1} \cdot f = 0,12 \text{ ч}^{-1}$, а коэффициент Генри равен $\psi = 100 \text{ кгс} \cdot \text{л} / \text{см}^2 \cdot \text{моль}$, найдите x_0 / δ и скорость процесса для $C_A = 0,1$ и $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при парциальном давлении $p_{B2} = 1 \text{ кгс} / \text{см}^2$ и температуре 25°C .

13. Какие области протекания гетерофазных процессов вы знаете; чем они отличаются друг от друга?

Гетерогенный катализ – это наиболее эффективный метод ускорения химических реакций. Он широко распространен в промышленности органического и нефтехимического синтеза при проведении газофазных реакций в проточных реакторах непрерывного действия с неподвижным или кипящим слоем катализатора (реакции гидрирования, дегидрирования, окисления, дегидратации и т. д.). Гетерогенно-каталитические процессы, с одной стороны, подчиняются общим законам химии и химической термодинамики, а с другой, имеют свои особенности в кинетике, обусловленные применением для ускорения реакции твердых (гетерогенных) катализаторов.

Гетерогенные катализаторы представляют собой высокопористые вещества с развитой внутренней поверхностью. Катализаторы по механизму протекания реакций делят на три основные группы:

1. Ионные, под влиянием которых протекают реакции с ионным механизмом. К этому типу катализаторов можно отнести: Al_2O_3 , W_2O_3 , $Ca_3(PO_4)_2$, $CaHPO_4$; $CuCl_2$, $HgCl_2$ на инертных носителях и т.д.

2. Электронные, катализирующие гомолитические реакции. Эти катализаторы можно разделить на следующие группы: переходные металлы *I* (Cu , Ag) и *VIII* группы (Fe , Ni , Co , Pt , Pd) периодической системы Д.И. Менделеева; окислы металлов (MgO , ZnO , CuO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 ...); сложные окисные и сульфидные катализаторы: хромиты (например, $CuO^*Cr_2O_3$; $ZnO^*Cr_2O_3$); молибдаты (к примеру, $Si_2O_3^*MoO_3$; NiS^*MoS_2).

3. Бифункциональные, совмещающие ионный и электронный катализ.

Твердые катализаторы характеризуются кристаллической структурой, твердостью, порозностью, активностью, селективностью, температурой зажигания.

- Активность характеризуется большей способностью ускорять процесс на одном типе катализатора по отношению к другому. При прочих равных условиях, активность катализатора можно охарактеризовать также температурой, при которой он способен катализировать определенный процесс.

- Температура зажигания – это минимальная температура, при которой каталитический процесс начинает идти с достаточной для практических целей скоростью.

- Селективностью называют способность избирательно ускорять целевую реакцию при наличии нескольких побочных. Количественно селективность катализатора можно оценить как селективность процесса.

- Порозность – это доля пустот в общем объеме катализатора, при заполнении им реактора

$$\alpha = \frac{V_{cl} - V_{kt}}{V_{cl}}, \text{ доли (\%)}. \quad (4.1)$$

В этом уравнении V_{cl} , V_{kt} – соответственно, объем слоя катализатора и объем катализатора.

К другим, но немаловажным характеристикам катализаторов относятся промотирование, отравление и срок службы:

- промотирование связано с добавлением какого-либо вещества, которое увеличивает активность или селективность катализатора;
- отравление заключается в снижении активности под действием ядов (например, в результате осмоления поверхности катализатора или его разрушения под действием температуры и т. д.);
- срок службы катализатора характеризуется временем его работы без изменения его активности и селективности.

Принципы подбора состава катализаторов и их действия на ускорение (увеличение селективности) реакции до настоящего времени не вполне ясны. Поэтому на практике для выбора наиболее эффективного катализатора необходимы широкие экспериментальные исследования.

Тем не менее, в настоящее время существует несколько теорий, которыми можно воспользоваться для объяснения влияния твердых катализаторов на ускорение химических реакций.

Согласно одной теории молекулы реагентов попадают в область, прилегающую к поверхности катализатора (в ламинарную пленку), и находятся под влиянием поверхностных сил катализатора, то есть молекулы все еще подвижны, но, тем не менее, изменили свою энергию под действием этих сил.

Вторая теория предполагает ассоциацию молекул реагентов с частью поверхности катализатора. Иными словами, молекулы реагентов каким-то образом адсорбируются на поверхности катализатора и за счет этого повышают свою активность.

В соответствии с третьей теорией при адсорбции молекул на поверхности катализатора между ними образуются свободные радикалы. Эти радикалы затем переходят с поверхности в газовый поток, возбуждая цепь реакций с исходными молекулами прежде, чем они исчезают.

Все эти теории имеют право на существование. Однако в дальнейшем при изложении материала по кинетике гетерогенно-каталитических процессов остановимся только на адсорбционной теории, как наиболее простой и состоятельной до настоящего времени.

§ 1. Особенности сорбции веществ на поверхности твердых тел-катализаторов

Как известно, при сорбции газообразных веществ на поверхности твердого тела (катализатора) различают физическую адсорбцию и хемосорбцию. В первом и во втором случае оба процесса являются *обратимыми и экзотермическими*. Однако для физической адсорбции – теплота физической адсорбции $\lambda_{\phi} = 0,2\text{--}0,8$ ккал/моль, а для хемосорбции – теплота хемосорбции $\lambda_x = 20\text{--}100$ ккал/моль. Это обусловлено тем, что при физической адсорбции силы взаимодействия между адсорбированными молекулами и твердым веществом (катализатором) имеют электростатический характер (силы Ван-дер-Ваальса), а в случае хемосорбции – химический характер (рис. 4.1).

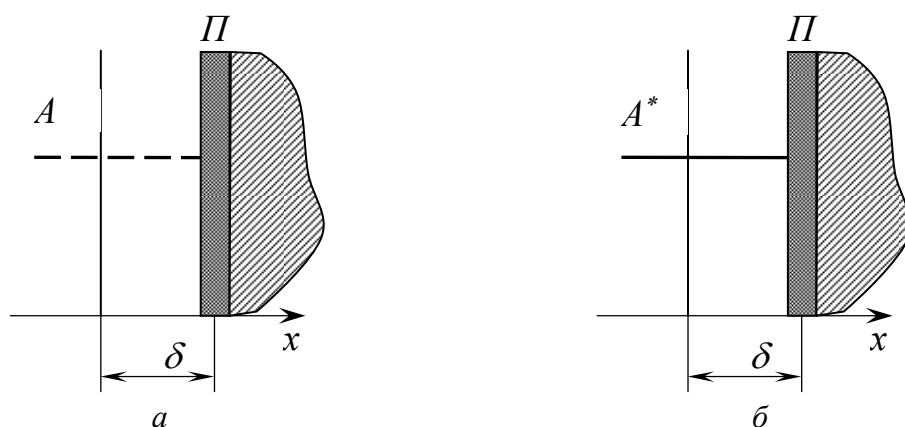


Рис. 4.1. Схематическое изображение физической адсорбции (а) и хемосорбции (б)

Вследствие малой теплоты, выделяемой при физической адсорбции, энергетическое состояние молекул, адсорбированных на поверхности катализатора и в потоке газа, незначительно отличаются друг от друга. Следствием этого является то, что скорость реакции на поверхности катализатора будет низкой или она вообще кинетически будет запрещена.

При хемосорбции реагентов на поверхности катализатора, вероятно, образуются активированные комплексы (A^*), образование которых сопровождается значительным выделением тепла.

В результате этого энергетический барьер, который реагенты должны преодолеть чтобы образовались целевые продукты, снижается (рис. 4.2).

Этому снижению энергетического барьера соответствует снижение энергии активации в уравнении Арениуса, что в свою очередь, приводит (при прочих равных условиях) к увеличению скорости гетерогенно-каталитического процесса, а в некоторых случаях дает возможность проводить эти же процессы при более низкой температуре.

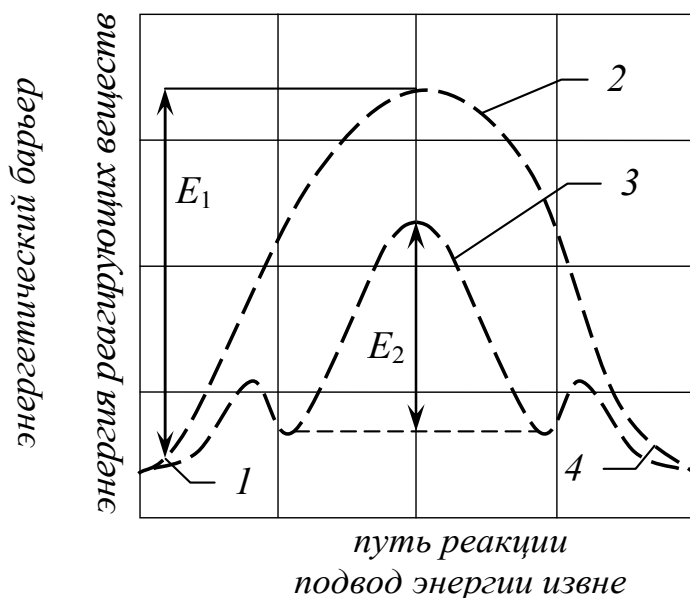


Рис. 4.2. Изображение действия катализатора по теории активированного комплекса:

1 – начальное состояние;
2, 3 – соответственно потенциальная энергия молекул без катализатора и в его присутствии;
4 – конечное состояние; E_1 и E_2 – энергии активации некаталитической и каталитической реакций соответственно

Это наиболее актуально для осуществления обратимых экзотермических реакций с высокой энергией активации, казалось бы, что для преодоления высокого энергетического барьера можно повысить кинетическую энергию молекул, т. е. увеличить температуру. Однако это будет приводить к тому, что данная реакция становится неразрешимой термодинамически. В таких случаях применение твердых катализаторов, которые обеспечивают снижение энергии активации, не только оправдано, но и необходимо.

На скорость гетерогенно-каталитического процесса оказывают влияние не только энергетические факторы, которыми сопровождается процесс хемосорбции, но и давление в реакторах, которое отвечает за поверхностную концентрацию реагентов и продуктов реакции на поверхности катализатора.

Детально влияние давления на процесс сорбции был изучен Ленгмюром (1916), который предположил, что поверхность твердого тела (катализатора) однородна; процесс хемосорбции проходит на всей поверхности одинаково, т.е. с одинаковыми значениями теплоты адсорбции; хемосорбция молекул реагентов образует на этой поверхности мономолекулярный слой.

При этом упрощении Ленгмюром было установлено, что при постоянной температуре и давлении в системе доля адсорбированного вещества σ_i (или количества вещества в г/см²) на катализаторе стабилизируется с течением времени (рис. 4.3, а), что соответствует состоянию равновесия.

Однако доля адсорбированного вещества σ на поверхности катализатора, в свою очередь, при постоянной температуре и времени контакта является функцией давления (P). Данная функция в литературе называется изотермой Ленгмюра (рис. 4.3, б).

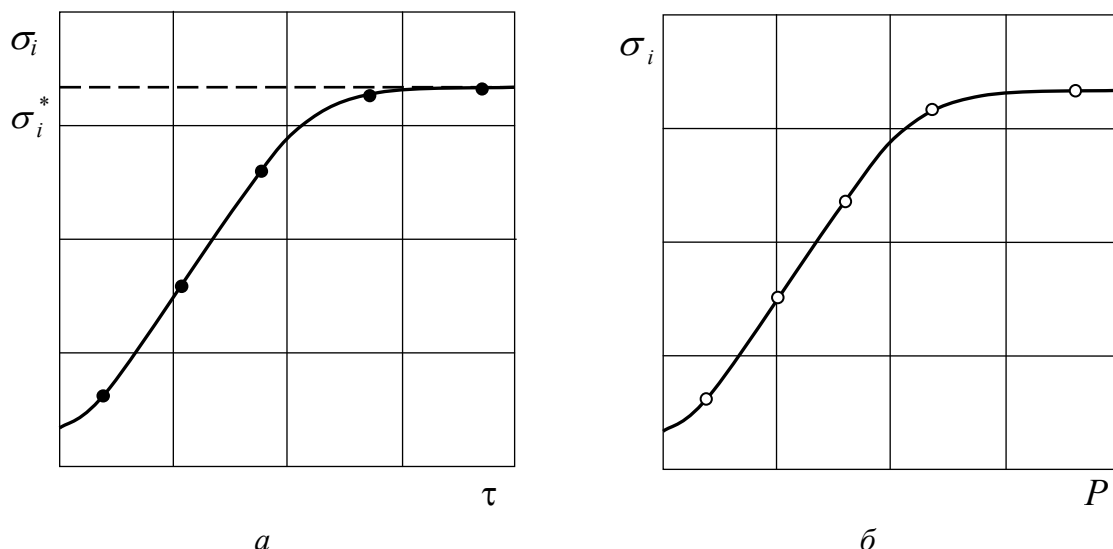


Рис. 4.3. Зависимость доли сорбированного количества вещества (σ_i) на поверхности катализатора от времени (τ) при T и $p = const$ (а) и зависимость σ_i от P при T и $\tau = const$ (б)

Для вывода уравнения, которое будет описывать изотерму, представленную на рис. 4.3, б, вначале допустим, что на активном центре катализатора (S^*) адсорбируется одно вещество, например A (рис. 4.4):

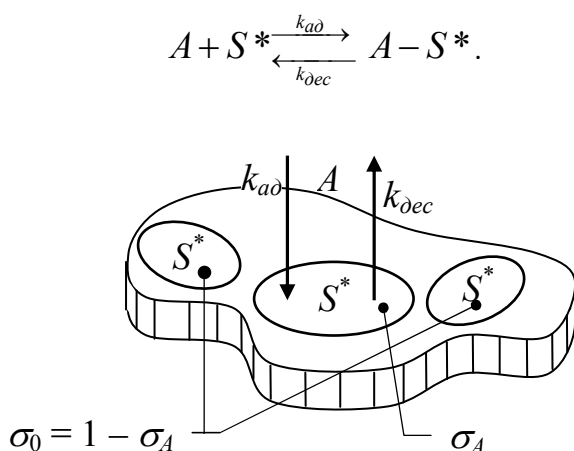


Рис. 4.4. Схема сорбции вещества A на активном центре катализатора (S^*): k_{ad} и k_{dec} – константы скоростей адсорбции и десорбции A на активной поверхности катализатора

Примем, что доля активных центров (S^*) на поверхности катализатора равна единице. Долю активных центров (S^*), занятую адсорбированным веществом A , обозначим через σ_A , а долю активных центров (S^*), не занятых веществом A , через $\sigma_0 = (1 - \sigma_A)$. Тогда скорость хемосорбции будет выражаться уравнением:

$$W_{ad} = k_{ad} \cdot p_A \cdot (1 - \sigma_A), \quad (4.2)$$

а скорость десорбции – выражением

$$W_{dec} = k_{dec} \cdot \sigma_A. \quad (4.3)$$

Как известно, в состоянии равновесия $W_{ad} = W_{dec}$, т. е. получаем следующее равенство:

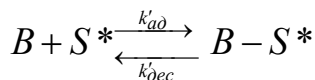
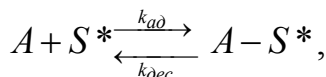
$$k_{ad} \cdot p_A \cdot (1 - \sigma_A) = k_{dec} \cdot \sigma_A. \quad (4.4)$$

Откуда

$$\sigma_A = \frac{\alpha_A \cdot p_A}{1 + \alpha_A \cdot p_A}. \quad (4.5)$$

В этом уравнении $k_{ad}/k_{dec} = \alpha_A$ – есть адсорбционный коэффициент вещества A ; p_A – парциальное давление A в газовой фазе.

Рассмотрим теперь более сложный случай, когда на поверхности катализатора адсорбируются два вещества A и B . Для этого случая можно представить следующую схему процесса сорбции:



Следовательно, исходя из сорбционной теории равновесия по веществу A и B можно записать

$$k_{ad} \cdot p_A \cdot (1 - \sigma_A - \sigma_B) = k_{dec} \cdot \sigma_A \quad (4.6)$$

$$k'_{ad} \cdot p_B \cdot (1 - \sigma_A - \sigma_B) = k'_{dec} \cdot \sigma_B \quad (4.7)$$

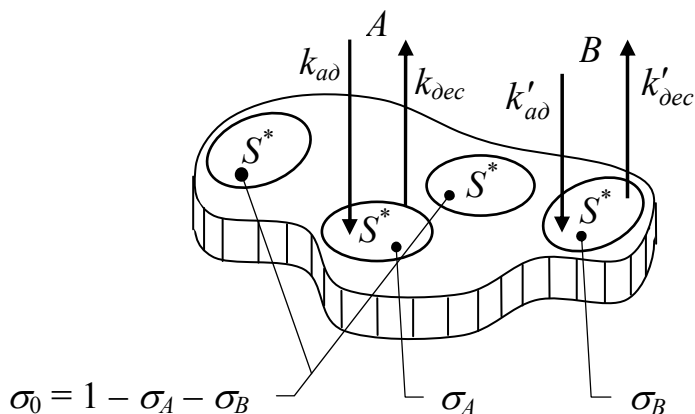


Рис. 4.5. Схема адсорбции веществ A и B на активном центре катализатора (S^*):
 σ_A , σ_B — соответственно доля поверхности катализатора, занятая веществами A и B ;
 $1 - \sigma_A - \sigma_B$ — доля поверхности катализатора, не занятая веществами A и B

Решая эту систему уравнений получаем:

$$\sigma_A = \frac{\alpha_A \cdot p_A}{1 + \alpha_A \cdot p_A + \alpha_B \cdot p_B}; \quad (4.8)$$

$$\sigma_B = \frac{\alpha_B \cdot p_B}{1 + \alpha_A \cdot p_A + \alpha_B \cdot p_B}. \quad (4.9)$$

В этих уравнениях $\alpha_A = k_{ad}/k_{dec}$ — адсорбционный коэффициент вещества A , а $\alpha_B = k'_{ad}/k'_{dec}$ — вещества B при их хемосорбции на поверхности активных центров катализатора.

Все ранее приведенные зависимости можно обобщить и получить общее уравнение изотермы Ленгмюра:

$$\sigma_i = \frac{\alpha_i \cdot p_i}{1 + \sum \alpha_i \cdot p_i}. \quad (4.10)$$

§ 2. Основные стадии, области протекания и кинетика гетерогенно-каталитического процесса

Гетерогенно-каталитический процесс обычно протекает через ряд последовательно-параллельных стадий, существенно различающихся по механизму. В первом приближении можно представить следующие стадии, через которые протекает гетерогенно-каталитический процесс:

- диффузия реагентов из потока к внешней поверхности зерна катализатора;

- диффузия реагентов от внешней к внутренней поверхности зерна катализатора (в поры);
- адсорбция реагентов на внешней и внутренней поверхностях катализатора;
- собственно химическая реакция на внешней и внутренней поверхностях катализатора;
- десорбция продуктов реакции с внутренней поверхности катализатора;
- диффузия продуктов в порах катализатора (от внутренней поверхности катализатора к внешней);
- диффузия продуктов с внешней поверхности зерна катализатора в поток реакционной массы.

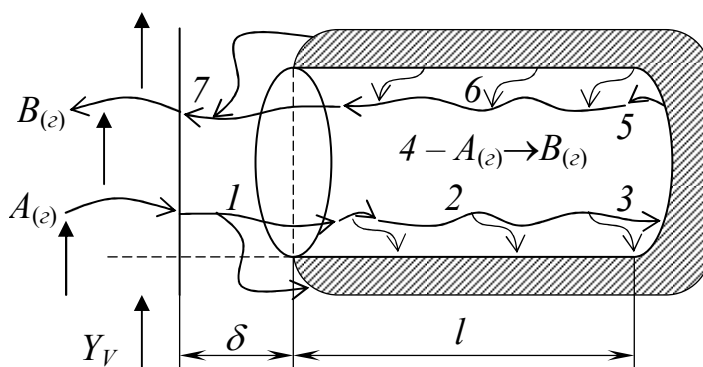


Рис. 4.6. Общая схема основных стадий гетерогенно-каталитического процесса $A_{(г)} \rightarrow B_{(г)}$:

1, 7 – стадии внешней диффузии; 2, 6 – стадии внутренней диффузии; 3, 5 – соответственно стадии адсорбции и десорбции; 4 – химическая реакция на поверхности катализатора; δ – толщина газовой ламинарной пленки; l – длина поры катализатора; Y_V – объемный поток реакционной массы

Любая из этих стадий может оказаться самой медленной (лимитирующей) и, следовательно, определяющей скорость процесса в целом. Кинетические закономерности, таким образом, могут контролироваться как законами диффузии или сорбции, так и законами химической кинетики, а в промежуточных случаях – их совокупностью.

В зависимости от лимитирующей стадии более детально различают следующие пять основных областей протекания гетерогенно-каталитического процесса:

- внешнедиффузионная – скорость процесса в целом определяется скоростью диффузии реагентов из газового потока к внешней поверхности зерна катализатора (или скоростью диффузии газообразных продуктов от нее в поток);

- внутридиффузионная – скорость процесса лимитируется диффузией реагентов от внешней поверхности зерна катализатора к внутренней его поверхности (или наоборот – для продуктов реакции);
- сорбционная – скорость определяется адсорбцией реагентов на поверхности катализатора или десорбции ей продуктов с нее, образующихся в результате гетерогенно-каталитического процесса;
- внешнекинетическая – лимитируется самой химической реакцией на внешней поверхности катализатора. Это возможно, если ее скорость превосходит скорость внутренней диффузии, но значительно меньше скорости внешней диффузии;
- внутрикинетическая – скорость процесса определяется скоростью химической реакции, причем последняя протекает и на внутренней поверхности зерна, что возможно, когда химическая реакция идет значительно медленнее и внешней, и внутренней диффузии.

Наблюдаемая скорость этого сложного процесса в общем случае может быть описана уравнением

$$r = k_n \cdot \Delta C, \quad (4.11)$$

где r – в зависимости от лимитирующей стадии есть скорость химического процесса на поверхности катализатора, массопередачи или сорбции; k_n – наблюдаемая константа скорости гетерогенно-каталитического процесса; ΔC – движущая сила процесса, которая имеет так же различный вид в зависимости от лимитирующей стадии.

2.1. Кинетика внешне- и внутридиффузионной области

В реальных условиях проведения гетерогенно-каталитических процессов самой медленной стадией, определяющей общую скорость процесса, может оказаться стадия переноса вещества из потока к внешней поверхности катализатора (или переноса продуктов от неё в поток). Кинетика процесса в таком случае будет определяться не столько скоростью химической реакции, сколько скоростью массопередачи. Последняя, как известно, описывается в стационарных условиях потока уравнением Фика:

$$W = \beta_s \cdot \Delta C, \quad (4.12)$$

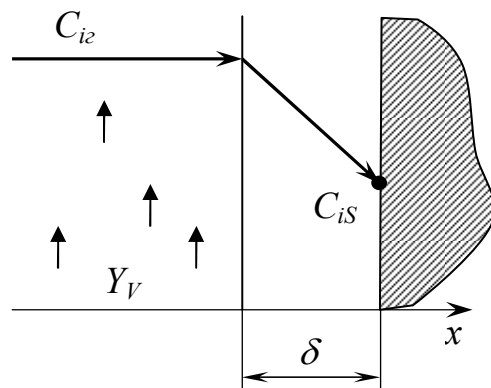
где $\beta_s = D/\delta$ – коэффициент массопередачи (здесь D – коэффициент молекулярной диффузии, δ – толщина газовой ламинарной пленки); ΔC – движущая сила процесса массопередачи; W – скорость массопередачи.

Профиль изменения концентрации i -го реагента при его массопередаче представлен на рис. 4.7. Как видно из этого рисунка, движущей силой массопередачи является разность между концентрацией реагента в потоке (C_{i2}) и его концентрацией на внешней поверхности катализатора (C_{iS}): $\Delta C = C_{i2} - C_{iS}$. Следовательно $W = \beta_s(C_{i2} - C_{iS})$.

Однако, если на наблюдаемую скорость гетерогенно-каталитического процесса одновременно оказывает влияние внешняя диффузия и химическая реакция, то общее уравнение кинетики может быть получено из непрерывности этих потоков.

Рис. 4.7. Профиль изменения концентрации i -го реагента при его массопередаче через газовую ламинарную пленку толщиной δ к внешней поверхности катализатора:

Y_V – объемный поток реакционной массы;
 δ – толщина газовой ламинарной пленки



В стационарных условиях на поверхности катализатора может прореагировать только то количество вещества, которое будет к ней подведено в результате массопередачи из потока, т. е. $W = r$. Например, для мономолекулярной реакции первого порядка $A \rightarrow B$, в случае небольших заполнений поверхности катализатора реагирующими веществами (область Генри), когда, $r = k_S \cdot C_{AS}$, будем иметь:

$$\beta_s \cdot (C_{A2} - C_{AS}) = k_S \cdot C_{AS}, \quad (4.13)$$

откуда можно найти экспериментально неопределимую приповерхностную концентрацию C_{AS} :

$$C_{AS} = \frac{\beta_s \cdot C_{A2}}{\beta_s + k_S}. \quad (4.14)$$

Подставляя ее в уравнение скорости химической реакции, получим:

$$W = r = \frac{\beta_s k_S}{\beta_s + k_S} C_{A2} = \frac{1}{1/\beta_s + 1/k_S} C_{A2} = k_{\text{эф}} C_{A2}, \quad (4.15)$$

где константа скорости $k_{\text{эф}}$ равна обратной величине суммы химического и диффузионного сопротивления:

$$\frac{1}{k_{эф}} = \frac{1}{k_S} + \frac{1}{\beta_S}. \quad (4.16)$$

Из уравнения (4.15) следуют два частных случая:

- $\beta_S \gg k_S$, что дает $k_{эф} = k_S$ и $r = k_S \cdot C_{A2}$. Таким образом, скорость процесса определяется скоростью химической реакции на поверхности катализатора или вблизи нее. Процесс идет во внешнекинетической области.

Для нее $C_{AS} = \beta_S \cdot C_{A2} / \beta_S + k_S = C_{A2}$;

- $k_S \gg \beta_S$, что дает $k_{эф} = \beta_S$ и, следовательно, $W = \beta_S \cdot C_{A2}$. В этом случае общая скорость процесса определяется массопередачей реагента из потока к внешней поверхности катализатора. Это и есть внешнEDIффузионная область, для которой $C_{AS} = \beta_S \cdot C_{A2} / \beta_S + k_S \approx 0$.

Когда взаимодействуют два реагента, вышеприведенные уравнения для массопередачи обычно остаются верными, так как она лимитируется подводом одного из них, имеющих наименьший коэффициент диффузии или концентрацию. Следовательно, наблюдаемый порядок этого химического процесса всегда остается первым, независимо от стехиометрии и молекулярности.

Теоретический расчет коэффициента массопередачи, зависящий от гидродинамического режима системы, возможен лишь для простейших случаев. Поэтому на практике используют различные полуэмпирические соотношения, полученные при помощи теории размерностей и теории подобия. Например, для описания массопередачи в неподвижном слое твердых зерен разной формы и разной плотности упаковки, рекомендуется уравнение, верное в интервале $56 < Re < 10000$:

$$\frac{\alpha}{f} Nu_D \cdot Pr_D^{-1} \cdot Re^{-1} = \frac{0,3}{Re^{0,35} - 1,9}, \quad (4.17)$$

где α – порозность (доля пустот в общем объеме катализатора); f – фактор формы зерен, определяемый как отношение доступной (внешней) поверхности катализатора к поверхности сферы того же объема; Nu_D и Pr_D – диффузионные критерии Нуссельта и Прандтля:

$$Nu_D = \frac{\beta \cdot l}{D}; \quad Pr_D = \frac{\mu}{\rho \cdot D},$$

первый из которых включает искомую величину β .

В случае гетерогенно-каталитического процесса, протекающего во внутрEDIдиффузионной области, предполагается, что лимитирующей явля-

ется стадия переноса вещества от внешней поверхности зерна катализатора к его внутренней поверхности. При этом, концентрации реагентов у внешней поверхности и в устье пор равны концентрациям в объеме, а диффузия вещества в порах осуществляется за счет разности концентраций в устье и порах: $\Delta C = C_{is} - C_{in}$ (рис. 4.8).

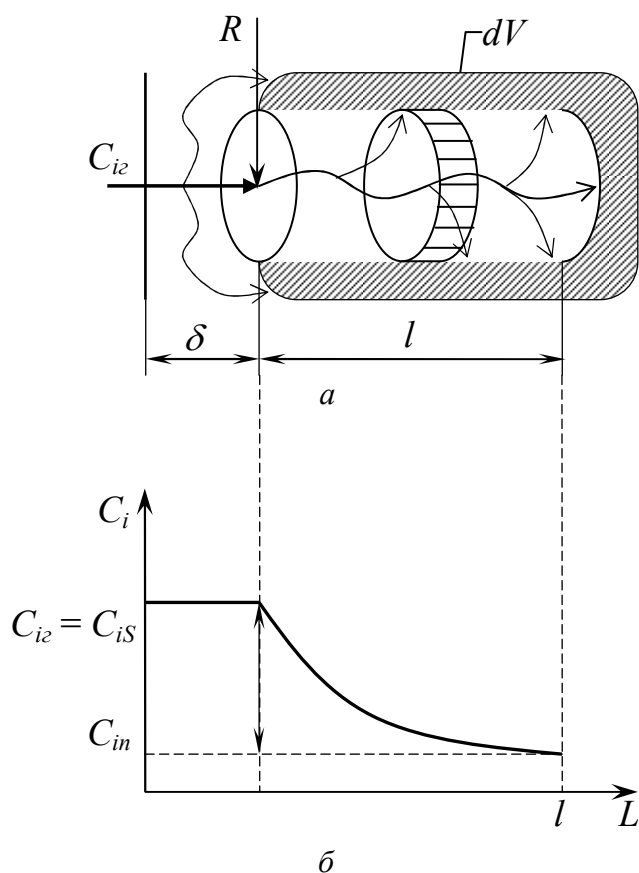


Рис. 4.8. Цилиндрическая пора катализатора (а) и изменение концентрации i -го вещества по длине поры l (б): δ – толщина ламинарной газовой пленки; C_{is} – концентрация i -го вещества в газовой фазе и на входе в пору катализатора; dV – элементарный объем поры; R – радиус поры; C_{in} – конечная концентрация i -го вещества в поре

Следовательно, в идеальном случае, когда массопередача внутри пор катализатора лимитирует общую скорость гетерогенно-каталитического процесса можно принять, что

$$W = \beta_s (C_{i,s} - C_{i,n}) = \beta_s (C_{i,z} - C_{i,n}). \quad (4.18)$$

Здесь β_s коэффициент массопередачи i -го вещества внутри пор катализатора.

Однако в реальных условиях, когда диффузия в порах протекает быстро по сравнению с химической реакцией, то очевидно, что и внутренняя

поверхность катализатора будет принимать участие в реакции, так как реагенты достигают ее пор прежде, чем они прореагируют.

В случае быстрой химической реакции на очень активном катализаторе вещества превращаются в конечные продукты еще до того, как проникают в поры. В результате реакция почти целиком протекает на внешней поверхности катализатора, а внутренняя поверхность используется не полностью.

Таким образом, в зависимости от соотношения интенсивности этих двух параллельно протекающих процессов внутренняя поверхность катализатора будет использоваться с большей или меньшей степенью эффективности.

Впервые влияние массопередачи внутри пор зерна катализатора на общую скорость гетерогенно-каталитических процессов было изучено Зельдовичем и Тиле. Исходя из представлений этих авторов участие внутренней поверхности катализатора в общем процессе можно учесть некоторым коэффициентом η , который равен

$$\eta = \frac{\bar{C}_{i,n}}{C_{i,S}} = \frac{\bar{C}_{i,n}}{C_{i,e}} \quad (4.19)$$

и называется степенью (эффективностью) использования внутренней поверхности катализатора (здесь $\bar{C}_{i,n}$ – средняя концентрация i -го реагента внутри поры; $C_{i,S}$ – максимально возможная концентрация i -го реагента при отсутствии тормозящего влияния диффузии через нее).

Тогда можно предположить, что средняя скорость гетерогенно-каталитического процесса, протекающего с лимитирующей стадией внутренней диффузии, будет описываться уравнением

$$\bar{W} = k_S \cdot \bar{C}_{i,n} = k_S \cdot C_{i,e} \cdot \eta, \quad (4.20)$$

где \bar{W} – средняя скорость процесса, отнесенная к единице поверхности поры катализатора; k_S – средняя константа скорости реакции на поверхности катализатора.

Для случая, когда катализатор имеет поры радиусом R и длиной l (рис. 4.8) и на поверхности твердого катализатора протекает реакция первого или второго порядка, *теоретически* можно вывести уравнение для расчета η . Однако вывод уравнений для расчета коэффициента эффективности использования внутренней поверхности достаточно сложен.

Опуская сложные математические операции в случае реакции первого порядка, протекающей на *поверхности* катализатора можно получить сле-

дующее уравнение для расчета η :

$$\eta_1 = \frac{1}{Tu} \cdot thTu . \quad (4.21)$$

В этом уравнении Tu есть модуль Тиле, который для реакции *первого порядка* можно рассчитать по уравнению:

$$Tu = l \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_s}{R \cdot D}} . \quad (4.22)$$

Однако для реакций второго порядка степень использования внутренней поверхности катализатора (η) будет равна:

$$\eta_2 = \frac{1}{Tu} \cdot \sqrt{2/3} , \quad (4.23)$$

а модуль Тиле будет выражаться уравнением

$$Tu = l \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_s \cdot C_{is}}{R \cdot D}} . \quad (4.24)$$

В уравнениях (4.22, 4.24) k_s – константа скорости каталитической реакции на поверхности катализатора; D – коэффициент молекулярной диффузии i -го реагента внутри пор катализатора; R и l – соответственно радиус и длина поры катализатора; C_{is} – предповерхностная концентрация i -го реагента.

Зависимость *коэффициента эффективности* использования внутренней поверхности катализатора от модуля Тиле представлена на рис. 4.9.

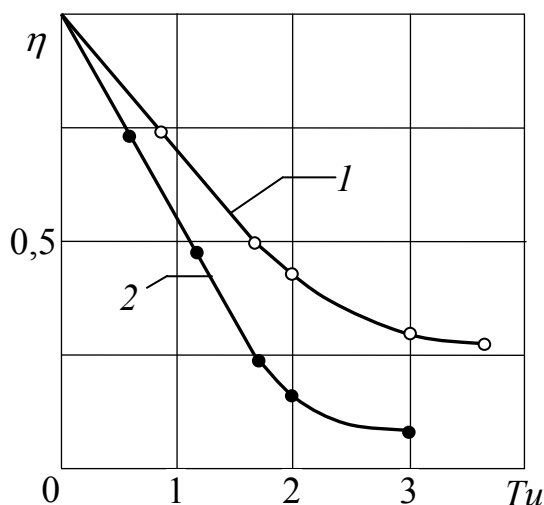


Рис. 4.9. Зависимость η от значения модуля Тиле для реакций первого (1) и второго (2) порядка

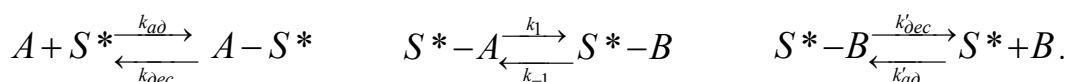
Как видно из рис. (4.9) при $Tu < 1$ внутренняя поверхность *работает с высокой степенью эффективности*. Однако эта эффективность снижается для более *быстрых реакций*, катализаторов с *длинными* и узкими порами, а для бимолекулярных реакций и с увеличением $C_{is} = C_{iz}$. На практике $\eta = 0,4-0,6$.

Замечание. Здесь необходимо только отметить, что на первый взгляд влияние диффузии в порах катализатора на среднюю скорость ГКП можно учесть отдельным поправочным множителем η (уравнение 4.20). Это действительно так, однако, как было показано выше, он включает не только диффузионный фактор (D), но и константу скорости (k_s). Таким образом, диффузия в порах катализатора не может быть лимитирующей в том смысле, что она одна определяет общую скорость гетерогенно-каталитического процесса.

2.2. Кинетика сорбционной области

Мы уже говорили о том, что при большой скорости диффузии гетерогенно-каталитический процесс может лимитироваться адсорбцией реагентов на поверхности катализатора или десорбцией продуктов реакции с этой же поверхности. Однако следует отметить, что процесс адсорбции и десорбции на поверхности катализатора всегда проходит через стадию химической реакции.

Например, для реакции $A \xrightarrow{kt} B$ процесс можно представить следующей схемой:



Через k_{ad} и k_{dec} в этой схеме обозначены константы скорости адсорбции и десорбции вещества A ; k'_{dec} и k'_{ad} – константы скорости десорбции и адсорбции вещества B ; k_1 и k_{-1} – константы скорости прямой и обратной реакции, протекающей на поверхности катализатора.

Здесь следует обратить внимание на то, что все стадии в общем случае являются обратимыми и, следовательно, *предповерхностные концентрации* всех веществ будут определяться сорбционным равновесием. Отсюда следует, что, если лимитирующей будет являться скорость адсорбции реагента A на поверхности катализатора, то общая скорость будет равна

$$W = k_{ad} \cdot p_A \cdot \sigma_0 - k_{dec} \cdot \sigma_A, \quad (4.25)$$

где σ_0 – доля свободных активных центров на поверхности катализатора: $\sigma_0 = 1 - \sigma_A - \sigma_B$; p_A – парциальное давление A в газовой фазе.

Для того чтобы в этом случае установить общий вид уравнения скорости гетерогенно-каталитического процесса, необходимо найти значения σ_B , σ_A и σ_0 . Это возможно сделать следующим образом.

Сорбционное равновесие для вещества B дает

$$k'_{dec} \cdot \sigma_B = k'_{ad} \cdot p_B \cdot \sigma_0, \quad (4.26)$$

откуда при $k'_{ad}/k'_{dec} = \alpha_B$

$$\sigma_B = \alpha_B \cdot p_B \cdot \sigma_0. \quad (4.27)$$

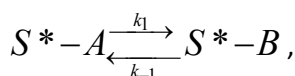
Из сорбционного равновесия вещества A находим, что

$$k_{ad} \cdot p_A \cdot \sigma_0 = k_{dec} \cdot \sigma_A; \quad (4.28)$$

и тогда при $k_{ad}/k_{dec} = \alpha_A$

$$\sigma_A = \alpha_A \cdot p_A \cdot \sigma_0. \quad (4.29)$$

Однако σ_A и σ_B связаны между собой равновесием химической реакции



протекающей на поверхности катализатора т. е.

$$K_S = \frac{\sigma_B}{\sigma_A} = \frac{\alpha_B \cdot p_B \cdot \sigma_0}{\alpha_A \cdot p_A \cdot \sigma_0} = K_p \cdot \frac{\alpha_B}{\alpha_A}, \quad (4.30)$$

где K_S и K_p соответственно константа равновесия реакции на поверхности катализатора и в объеме газовой фазы. Тогда с учетом уравнений (4.30) и (4.27) получаем окончательное выражение для σ_A , т. е.

$$\sigma_A = \frac{\sigma_B}{K_S} = \frac{\alpha_B \cdot p_B \cdot \alpha_A}{\alpha_B \cdot K_p} \cdot \sigma_0 = \frac{\alpha_A \cdot p_B}{K_p} \cdot \sigma_0. \quad (4.31)$$

Исходя из баланса по активным центрам, можно достаточно легко рассчитать долю свободных активных центров на поверхности катализатора:

$$\sigma_0 = 1 - \sum \sigma_i = 1 - \sigma_0 \cdot \left(\frac{\alpha_A \cdot p_B}{K_p} + \alpha_B \cdot p_B \right). \quad (4.32)$$

Из уравнения (4.31) следует, что

$$\sigma_0 = \frac{1}{1 + \alpha_A \cdot p_B / K_p + \alpha_B \cdot p_B}. \quad (4.33)$$

Подставляя выражения (4.33) и (4.31) в уравнение (4.25), можно получить окончательное выражение для определения скорости гетерогенно-каталитического процесса с лимитируемой стадией адсорбции вещества A на поверхности катализатора:

$$W = k_{ad} \cdot p_A \cdot \sigma_0 - k_{dec} \cdot \sigma_A = \frac{k_{ad} \cdot (p_A - p_B/K_p)}{1 + \alpha_A \cdot p_B/K_p + \alpha_B \cdot p_B}. \quad (4.34)$$

При другой стехиометрии член p_B/K_p , находящийся и в числителе, и в знаменателе, приобретает иной вид, а именно:

$$\begin{aligned} p_B \cdot p_Z/K_p &- \text{для реакции } A \leftrightarrow B + Z; \\ p_B/p_Y \cdot K_p &- \text{для реакции } A + Y \leftrightarrow B; \\ p_Z \cdot p_B/p_Y \cdot K_p &- \text{для реакции } A + Y \leftrightarrow B + Z. \end{aligned}$$

Соответственно, знаменатель дополняется адсорбционными членами для вещества Y или Z (т. е. $\alpha_Y \cdot p_Y$, $\alpha_Z \cdot p_Z$ или $\alpha_Y \cdot p_Y + \alpha_Z \cdot p_Z$).

Аналогичным образом выводится кинетическое уравнение для лимитирующей стадии десорбции одного из продуктов реакции. Так, для обратимого превращения $S^* \xrightleftharpoons[k_{ad}]{k'_{dec}} S^* + B$ имеем:

$$W = \frac{k'_{dec} \cdot (K_p \cdot p_A - p_B)}{1 + \alpha_A \cdot p_A + K_p \cdot \alpha_B \cdot p_A}. \quad (4.35)$$

Приведенные кинетические уравнения для лимитирующей стадии адсорбции или десорбции оказались полезными для количественного описания ряда реакций, особенно идущих с диссоциативной адсорбцией реагента либо с образованием прочно сорбирующихся веществ на поверхности катализатора.

2.3. Кинетика реакций на поверхности твердых катализаторов

В этом случае основной закон кинетики можно представить следующим уравнением:

$$r_S = k_S \cdot \prod C_{iS}^n, \quad (4.36)$$

где k_S — константа скорости, отнесенная к поверхности катализатора; C_{iS} — двухмерная (предповерхностная) концентрация, моль·м⁻²; r — инвариантная скорость гетерогенно-каталитического процесса; Π — символ произведения.

Опираясь на приведенное уравнение, допустим, если на единице поверхности имеется m активных центров, каждый из которых способен сорбировать одну молекулу или частицу, то делением m на число Авогадро (число молекул в одном моле $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), получим максимальную сорбционную способность единицы поверхности m/N , выраженную в моль/м². Однако адсорбированным веществом всегда занята лишь часть поверхности (или ее активных центров), которая равна σ_i , в результате этого предповерхностная концентрация вещества будет равна $C_{is} = \sigma_i \cdot (m/N)$.

Тогда, например, для мономолекулярной реакции получим $r = k_s \cdot \sigma_i \cdot (m/N)$. Однако поверхность катализатора часто неизвестна, и удобнее относить скорость реакции и ее константу к единице массы катализатора, что дает выражение $r = k_s \cdot f \cdot \sigma_i \cdot (m/N)$ (здесь f – действующая при катализе удельная поверхность катализатора). В последнем уравнении при постоянном числе и равнодоступности всех активных центров и постоянной удельной поверхности катализатора множитель $f \cdot (m/N)$ можно ввести в константу скорости и получить $r_r = k_m \cdot \sigma_i$ или, в общем случае, $r = k_i \cdot \Pi \sigma_i^n$.

В кинетической области на стадиях адсорбции и десорбции достигается равновесие, и долю занятой веществом однородной поверхности (σ_i) можно найти из изотермы Лэнгмюра. Полученные при этом уравнения получили название кинетики Лэнгмюра–Хиншельвуда. Рассмотрим их на нескольких типичных примерах.

Элементарные реакции

Для реакции с мономолекулярной лимитирующей стадией



на активном центре одного типа получим:

$$r = k_m \cdot \sigma_A = \frac{k_m \cdot \alpha_A \cdot p_A}{1 + \alpha_A \cdot p_A + \alpha_B \cdot p_B + \alpha_Z \cdot p_Z} = k_{эф} \cdot \frac{p_A}{1 + \sum \alpha_i \cdot p_i}. \quad (4.37)$$

При малом заполнении поверхности, т. е. при низких значениях предповерхностных концентраций или адсорбционных коэффициентах (область изотермы Генри), всеми слагаемыми в знаменателе можно пренебречь по сравнению с единицей, что дает:

$$r = k_m \cdot \alpha_A \cdot p_A = k_{эф} \cdot p_A. \quad (4.38)$$

В этой области наблюдаемый порядок совпадает с молекулярностью реакции, описываемой простым кинетическим уравнением.

Для начальных скоростей или при слабой адсорбции продуктов можно пренебречь слагаемыми знаменателя для B и Z :

$$r = \frac{k_m \cdot \alpha_A \cdot p_A}{1 + \alpha_A \cdot p_A} = k_{\text{эф}} \cdot \frac{p_A}{1 + \alpha_A \cdot p_A}. \quad (4.39)$$

Это уравнение дает переменный или дробный наблюдаемый порядок реакции по веществу A .

Однако для мономолекулярных реакций более типичен случай, когда ввиду большей основности или ненасыщенности один из продуктов реакции, например (B), адсорбируется сильнее, чем (Z). В этом случае уравнение (4.37) принимает вид:

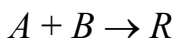
$$r = \frac{k_m \cdot \alpha_A \cdot p_A}{1 + \alpha_A \cdot p_A + \alpha_B \cdot p_B} = k_{\text{эф}} \cdot \frac{p_A}{1 + \alpha_A \cdot p_A + \alpha_B \cdot p_B}. \quad (4.40)$$

Предыдущему уравнению подчиняются, например, процессы дегидрирования n -бутана в n -бутен, n -бутана в бутadiен-1,3, спиртов в альдегиды и кетоны, процессы дегидратации спиртов с образованием олефинов.

В пределе слагаемое $\alpha_A \cdot p_A$ может вообще выпасть из знаменателя уравнения (4.40), а при сильной адсорбции B и высокой его концентрации можно пренебречь и единицей, тогда

$$r = k_m \cdot \frac{\alpha_A \cdot p_A}{\alpha_B \cdot p_B} = k_{\text{эф}} \cdot p_A \cdot p_B^{-1}. \quad (4.41)$$

Для реакции с бимолекулярной лимитирующей стадией



при необходимости хемосорбции обоих реагентов A и B на активных центрах катализатора (S^*) одного типа, долю занятой поверхности для каждого из них также находят из изотермы адсорбции, а при их умножении получают кинетическое уравнение Лэнгмюра-Хиншельвуда с квадратом знаменателя:

$$r = k_m \cdot \sigma_A \cdot \sigma_B = \frac{k_m \cdot \alpha_A \cdot p_A \cdot \alpha_B \cdot p_B}{(1 + \alpha_A \cdot p_A + \alpha_B \cdot p_B + \alpha_R \cdot p_R)^2} = k_{\text{эф}} \cdot \frac{p_A \cdot p_B}{(1 + \sum \alpha_i \cdot p_i)^2}. \quad (4.42)$$

Если же один из реагентов не сорбируется, а «налетаёт» из объема газового потока, например B , имеем:

$$r = k_m \cdot \sigma_A \cdot p_B = \frac{k_m \cdot \alpha_A \cdot p_A \cdot p_B}{1 + \alpha_A \cdot p_A + \alpha_R \cdot p_R} = k_{\text{эф}} \cdot \frac{p_A \cdot p_B}{1 + \sum \alpha_i \cdot p_i}. \quad (4.43)$$

Уравнению (4.42) и (4.43) подчиняются такие процессы, как, например, гидрирование олефинов, карбонильных соединений, ароматических углеводородов.

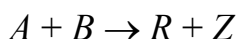
В случае сильной адсорбции реагента A , иногда в уравнении (4.43) можно пренебречь всеми слагаемыми знаменателя, кроме $\alpha_A \cdot p_A$ (A – не-предельное соединение), что соответствует нулевому порядку по этому веществу:

$$r = \frac{k_m \cdot \alpha_A \cdot p_A \cdot p_B}{\alpha_A \cdot p_A} = k_m \cdot p_B. \quad (4.44)$$

В области изотермы Генри пренебрежение всеми слагаемыми знаменателя в уравнении (4.42) или (4.43) по сравнению с единицей дает:

$$r = k_{\text{эф}} \cdot p_A \cdot p_B. \quad (4.45)$$

В некоторых случаях адсорбция реагентов (по своей адсорбционной активности) может происходить и на различных активных центрах, и тогда конкуренция за них возникает лишь между веществами, способными адсорбироваться на этих центрах. Например, для реакции



A и R адсорбируются на центрах одного, а B и Z – на центрах другого типа, получим:

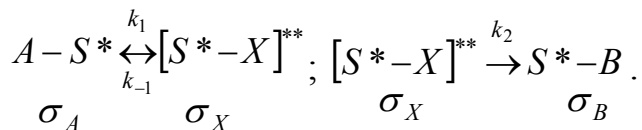
$$r = \frac{k_m \cdot \alpha_A \cdot p_A \cdot \alpha_B \cdot p_B}{(1 + \alpha_A \cdot p_A + \alpha_R \cdot p_R) \cdot (1 + \alpha_B \cdot p_B + \alpha_Z \cdot p_Z)}. \quad (4.46)$$

Следовательно, в знаменателе появляется произведение адсорбционных многочленов для двух типов центров, причем кинетическое уравнение может иметь ряд частных случаев, аналогичных рассмотренным выше.

Неэлементарные реакции

Для неэлементарных реакций более удобный и общий способ нахождения σ_i состоит не в прямом использовании изотерм адсорбции Лэнгмюра, а в применении равенства адсорбционного и десорбционного потоков вещества при равновесии на однородной поверхности: $k_{\text{ад}} \cdot p_i \cdot \sigma_0 = k_{\text{дес}} \cdot \sigma_i$; из него вытекает, что $\sigma_i = k_{\text{ад}}/k_{\text{дес}} \cdot p_i \cdot \sigma_0 = \alpha_i \cdot p_i \cdot \sigma_0$. Примем, как и раньше, что

адсорбция и десорбция веществ на поверхности катализатора протекает быстро (т. е. с установлением адсорбционного равновесия), но имеются две элементарные стадии химической реакции. Например, для реакции $A \rightarrow B$ это будет выглядеть так:



Из условия задачи ясно, что $\sigma_A = \alpha_A \cdot p_A \cdot \sigma_0$ и $\sigma_B = \alpha_B \cdot p_B \cdot \sigma_0$, а неизвестную величину σ_X можно найти методом стационарных поверхностных концентраций, учитывая, что $r = k_2 \cdot \sigma_X$:

$$\frac{d(\sigma_X)}{d\tau} = k_1 \cdot \sigma_A - k_{-1} \cdot \sigma_X - k_2 \cdot \sigma_X = 0; \quad (4.47)$$

откуда

$$\sigma_X = \frac{k_1 \cdot \sigma_A}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1 \cdot \alpha_A \cdot p_A}{k_{-1} + k_2} \cdot \sigma_0. \quad (4.48)$$

Следовательно, скорость неэлементарной гетерогенно-каталитической реакции будет равна:

$$r = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot \sigma_A}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot \alpha_A \cdot p_A}{k_{-1} + k_2} \cdot \sigma_0. \quad (4.49)$$

В то же время величину σ_0 можно найти из баланса по активным центрам:

$$\sigma_0 = 1 - \sigma_A - \sigma_B - \sigma_X = 1 - \sigma_0 \cdot \left(\alpha_A \cdot p_A + \alpha_B \cdot p_B + \frac{k_1 \cdot \alpha_A \cdot p_A}{k_{-1} + k_2} \right). \quad (4.50)$$

Из уравнения (4.49) следует, что

$$\sigma_0 = \frac{1}{1 + \alpha_A \cdot p_A + \alpha_B \cdot p_B + \frac{k_1 \cdot \alpha_A \cdot p_A}{k_{-1} + k_2}}. \quad (4.51)$$

Тогда окончательное выражение скорости неэлементарной гетерогенно-каталитической реакции будет выглядеть так:

$$r = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot \alpha_A \cdot p_A}{(k_{-1} + k_2) \cdot \left(1 + \alpha_A \cdot p_A + \alpha_B \cdot p_B + \frac{k_1 \cdot \alpha_A \cdot p_A}{k_{-1} + k_2} \right)}. \quad (4.52)$$

Если $k_{-1} \ll k_2$, то обычно и $k_1 \cdot \alpha_A \cdot p_A \ll k_2$. Пренебрегая соответствующими членами, после сокращений получаем:

$$r = \frac{k_1 \cdot \alpha_A \cdot p_A}{1 + \alpha_A \cdot p_A + \alpha_B \cdot p_B} = k_{эф} \cdot \frac{p_A}{1 + \alpha_A \cdot p_A + \alpha_B \cdot p_B}. \quad (4.53)$$

В этом случае скорость лимитируется первой элементарной стадией, а кинетика описывается обычным уравнением Лэнгмюра–Хиншельвуда. Наоборот, при $k_{-1} \gg k_2$ пренебрегаем k_2 в первой скобке знаменателя уравнения (4.51) и после несложных преобразований получаем следующее выражение:

$$r = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot \alpha_A \cdot p_A}{1 + (k_1 + 1) \cdot \alpha_A \cdot p_A + \alpha_B \cdot p_B} = k_{эф} \cdot \frac{k_1 \cdot p_A}{1 + (k_1 + 1) \cdot \alpha_A \cdot p_A + \alpha_B \cdot p_B}. \quad (4.54)$$

Уравнение (4.54) также получилось идентичным уравнению Лэнгмюра–Хиншельвуда, но с иным значением эффективной константы скорости и адсорбционного члена для A . Очевидно, такой случай соответствует лимитирующей второй стадии химической реакции на поверхности катализатора с установлением равновесия на первой стадии.

Замечание. Для интегрирования всех вышеприведенных уравнений надо, очевидно, парциальное давление реагирующих веществ выразить через степень превращения $p_i = p_{i0} \cdot \frac{1 - x_i}{1 + \varepsilon \cdot x_i}$; если $\varepsilon = 0$, то $p_i = p_{i0} \cdot (1 - x_i)$. В то же время p_i связано с C_i уравнением Клайперона–Менделеева: $C_i = p/(R \cdot T)$, что справедливо только для идеальных систем.

§ 3. Экспериментальное исследование кинетики гетерогенно-каталитических процессов

Для подтверждения теоретически разработанных моделей и эмпирических зависимостей, описывающих гетерогенно-каталитические процессы, приходится прибегать к кинетическим исследованиям.

Изучение кинетики гетерогенно-каталитических процессов, протекающих в газовой фазе удобно проводить в проточных реакторах с неподвижным или кипящим слоем катализатора. Данные, полученные при применении первого реактора (интегральный реактор), анализируют

дифференциальным или интегральным методом, а при использовании второго (дифференциальный реактор) – только дифференциальным методом.

Дифференциальный реактор

В случае применения дифференциального реактора необходимо учитывать, что скорость химической реакции всегда неизменна по всему объему реактора, но существенно зависит от начальной концентрации исходных веществ. Исходя из этого, исследование кинетики в этих реакторах осуществляют следующим образом:

- проводят серию опытов, применяя различные концентрации одного из реагентов на входе в реактор ($C_{i,0}$) при неизменных значениях $Y_{V,0}$ и M (здесь $Y_{V,0}$ и M – соответственно, объемный расход реагентов на входе в реактор и масса катализатора);

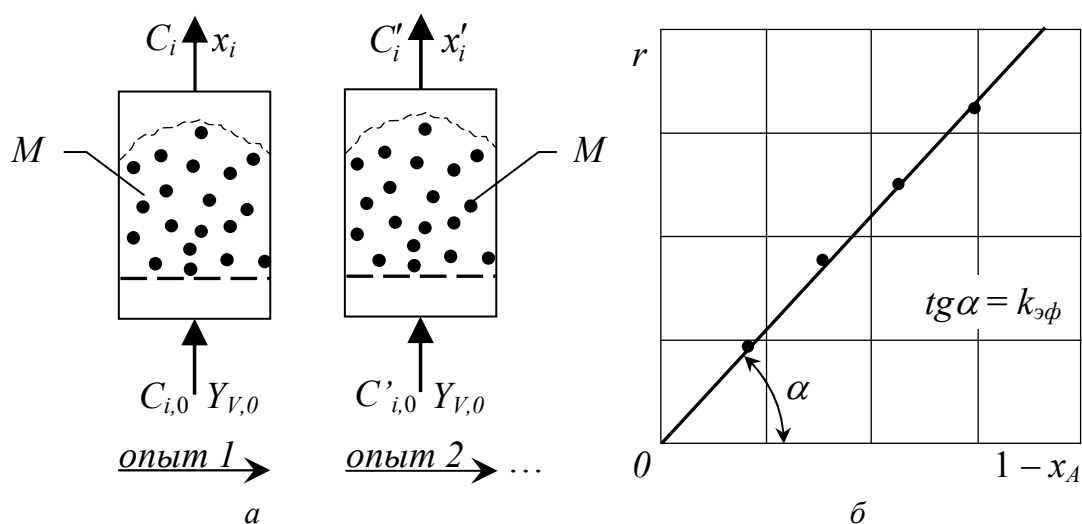


Рис. 4.10. Исследование кинетики гетерогенно-каталитических процессов в реакторах дифференциального типа (а) и обработка экспериментальных данных (б) на примере реакции $A \rightarrow B$

- определяют для всех кинетических опытов на выходе из реактора концентрацию i -го реагента (C_i), и рассчитывают степень превращения этого реагента (x_i) и одновременно по уравнению $Y_{N0} = Y_{V,0} \cdot C_{i,0}$ рассчитывают мольный расход ключевого реагента на входе в реактор, который меняется в зависимости от значения $C_{i,0}$;
- вычисляют из проектного уравнения реактора (часть 2, глава 1) для каждого опыта скорость реакции

$$r = \frac{x_i}{M/Y_{N0}} = \frac{Y_{N0} \cdot x_i}{M}; \quad (4.55)$$

- выбирают для проверки механизм реакции и записывают уравнение кинетики. Например, для реакции $A \rightarrow B$, если наблюдается область Генри:

$$r = k_{\text{эф}} \cdot (1 - x_A). \quad (4.56)$$

Строят график зависимости r от $(1 - x_A)$ (рис. 4.10); если экспериментальные точки ложатся на прямую, то механизм реакции выбран правильно, уравнение (4.56) удовлетворительно описывает ход реакции на поверхности катализатора.

Интегральный реактор

В интегральном реакторе скорость гетерогенно-каталитического процесса меняется по его высоте и, следовательно, специальный механизм гетерогенно-каталитического процесса с соответствующим уравнением кинетики может подвергаться проверке в интегральной и дифференциальной форме (рис. 4.11). При *интегральном методе* анализа:

- проводят серию опытов, меняя массу катализатора (M) или мольный расход реагента (Y_{N0}) при постоянном составе реакционной массы. На выходе из реактора для каждого опыта определяют концентрацию (C_i) и рассчитывают степень превращения (x_i);
- задаются механизмом реакции и записывают уравнение кинетики, которое для реакции $A \rightarrow B$ (протекающей в области Генри) соответствует уравнению $r = k_{\text{эф}} \cdot (1 - x_A)$;
- используя проектное уравнение реактора идеального вытеснения (часть 2, глава 1),

$$\frac{M}{Y_{N0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_i}{r}, \quad (4.57)$$

подставляют в него значения скорости и получают следующее выражение:

$$\frac{M}{Y_{N0}} = \frac{1}{k_{\text{эф}}} \cdot \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{1 - x_A}. \quad (4.58)$$

Из уравнения (4.58) можно легко найти искомую функцию $F(x_A)$:

$$F(x_A) = -\ln(1 - x_A) = k_{\text{эф}} \cdot \frac{M}{Y_{N0}}. \quad (4.59)$$

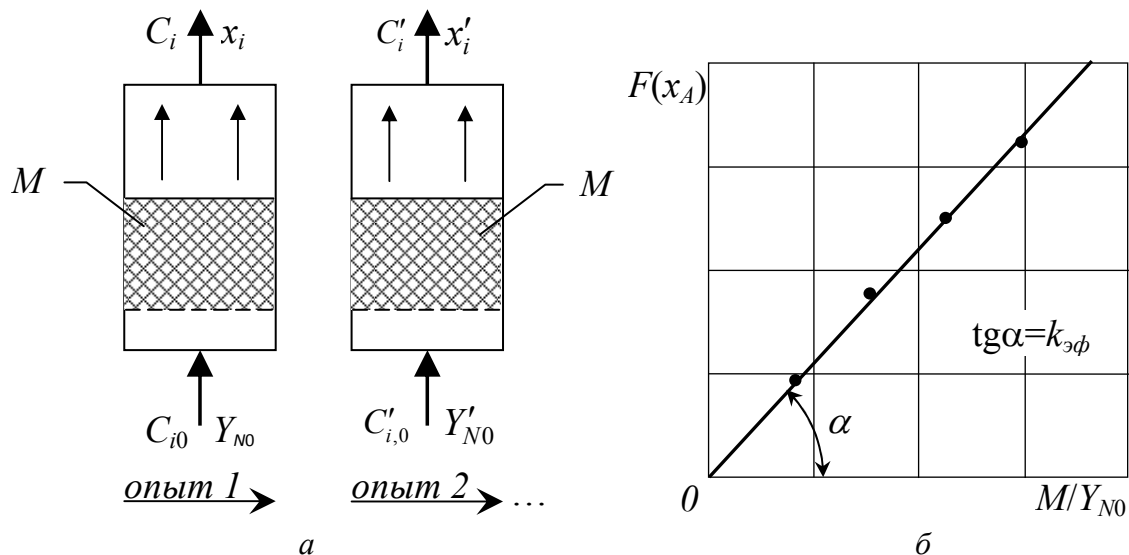


Рис. 4.11. Исследование кинетики гетерогенно-каталитических процессов в реакторе с неподвижным слоем катализатора (а) и проверка уравнения кинетики на адекватность экспериментальным данным (б)

При этом, если экспериментальные значения x_A от M/Y_{N0} , подставленные в уравнение (4.59) на графике в координатах $F(x_A) = f(M/Y_{N0})$ укладываются на прямую линию, то считается, что «механизм» гетерогенно-каталитического процесса выбран верно, а уравнение скорости удовлетворительно описывает ход изучаемого процесса (рис. 4.11, б).

При *дифференциальном методе* анализа кинетических экспериментальных данных исходят из уравнения (4.57), которое необходимо преобразовать в следующий вид:

$$r = \frac{dx_A}{d\left(\frac{M}{Y_{N0}}\right)}. \quad (4.60)$$

С учетом этого уравнения алгоритм дифференциального анализа кинетических зависимостей заключается в следующем:

- проводят серию опытов, используя исходную смесь одинакового состава, но меняя мольную скорость на входе в реактор (Y_{N0}) или массу катализатора (M) для получения различных значений концентраций i -го реагента на выходе из реактора (C_i). Рассчитывают значения степени превращения (x_i) для каждого опыта. Строят график x_i от M/Y_{N0} (рис. 4.12). По этому графику определяют ряд значений скорости реакции (r) и соответствующие этим скоростям значения степени превращения (x_i) для каждого опыта;
- задаются «механизмом» реакции и записывают кинетическое уравнение. При этом проверку справедливости выбора механизма процесса

осуществляют дифференциальным методом: построением зависимости $r = k \cdot f(x)$

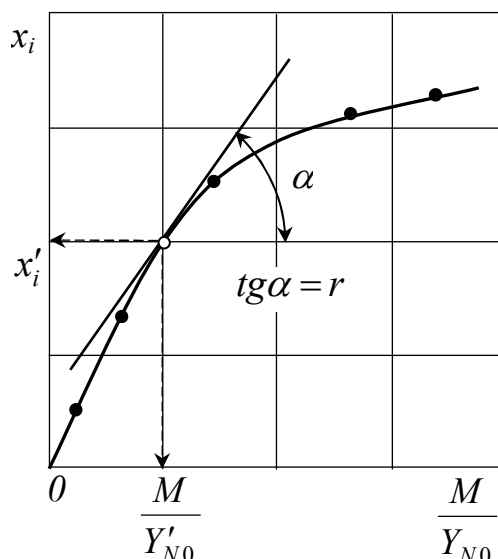


Рис. 4.12. График зависимости $x_i = f(M/Y_{N0})$. Определение скорости процесса и соответствующей ей степени превращения

Замечание. Мы уже говорили о том, что во всех вышеприведенных случаях эффективные константы скорости включают адсорбционные коэффициенты, температурная зависимость которых определяется уравнением:

$$\alpha_i = \alpha_{i0} \cdot \exp\left(\frac{\lambda_i}{R \cdot T}\right), \quad (4.61)$$

поэтому зависимость скорости гетерогенно-каталитической реакции от температуры является сложной функцией. В простейшем случае (область изотермы Генри) для реакции $A + B \rightarrow R$

$$\begin{aligned} k_{эф} &= k_m \cdot \alpha_A \cdot \alpha_B = \\ &= k_{m0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ucm}}{R \cdot T}\right) \cdot \alpha_{A0} \cdot \exp\left(\frac{\lambda_A}{R \cdot T}\right) \cdot \alpha_{B0} \cdot \exp\left(\frac{\lambda_B}{R \cdot T}\right) = \\ &= k_{эф0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{эф}}{R \cdot T}\right) \end{aligned} \quad (4.62)$$

Откуда следует, что

$$E_{эф} = E_{ucm} - \lambda_A - \lambda_B. \quad (4.63)$$

Теплота адсорбции нередко бывает очень большой и когда она больше истинной энергии активации (E_{ucm}) химической реакции, скорость может

даже падать с повышением температуры. Из-за высокой теплоты адсорбции ненасыщенных веществ эффективная (наблюдаемая) энергия активации, например, реакций гидрирования невелика – всего 7–14 ккал·моль⁻¹. Наоборот, при дегидрировании хуже сорбирующихся насыщенных соединений она достигает 30–40 ккал·моль⁻¹.

§ 4. Определение лимитирующих стадий

Интерпретация кинетических данных гетерогенно-каталитических процессов значительно затрудняется, когда скорость процесса одновременно зависит от процессов массопередачи и скорости химической реакции. Чтобы избежать этого, необходимо при помощи предварительных опытов определить границы кинетической области, а влияние процессов массопередачи изучить отдельно.

Для этого используют следующие основные приемы. Принято считать, что каталитическая реакция протекает в области химической кинетики, если с изменением температуры на 10 °С суммарная скорость изменяется в два и более раз. Если суммарная скорость изменяется меньше, чем в два раза, то лимитирующей стадией является массообмен. В то же время реакциям, протекающим в кинетической области, обычно соответствует $E_{ист} = 20\text{--}30$ ккал/моль, а реакциям в диффузионной области – ниже 7 ккал/моль. В интервале 7–20 ккал/моль возможно существование диффузионно-кинетической области.

Для определения влияния условий массообмена на суммарную скорость процесса можно воспользоваться следующими двумя экспериментальными методами. Вначале определяют *влияние внешней диффузии*, проводя несколько опытов при различных мольных скоростях подачи одного из реагентов (Y_{N0}) и различных массах слоя катализатора (M). Отношение M/Y_{N0} сохраняют постоянным. В каждом опыте на выходе из реактора измеряют концентрацию i -го вещества (C_i) и рассчитывают степень превращения (x_i) при одинаковом составе реагентов на входе в реактор. Экспериментальные данные оформляются в виде графика $x_i = f(Y_{N0})$. В поле I и II внешняя диффузия для процесса в целом становится существенной. Влияние внешней диффузии несущественно, если конверсия в зависимости от Y_{N0} (поле III) остается постоянной (рис. 4.13).

Для изучения *влияния внутренней диффузии* перенос вещества в порах исследуется на зернах различной крупности. Если сопротивление диффузии в порах ничтожно, то x_i должна быть одинаковой для опытов с части-

цами различных размеров и наоборот, если сопротивление внутренней диффузии велико, скорость процесса на зернах катализатора различных размеров непостоянна (рис. 4.14).

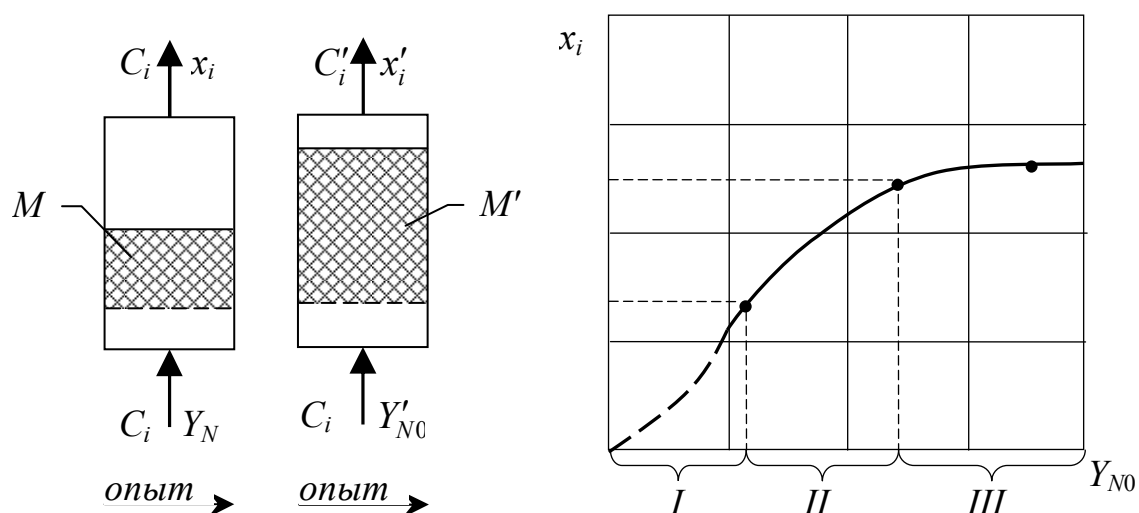


Рис. 4.13. Методика определения влияния внешней диффузии на общую скорость гетерогенно-каталитического процесса:
 I – диффузионная область; II – переходная область; III – влияние внешней диффузии, не оказывает существенного влияние на общую скорость процесса

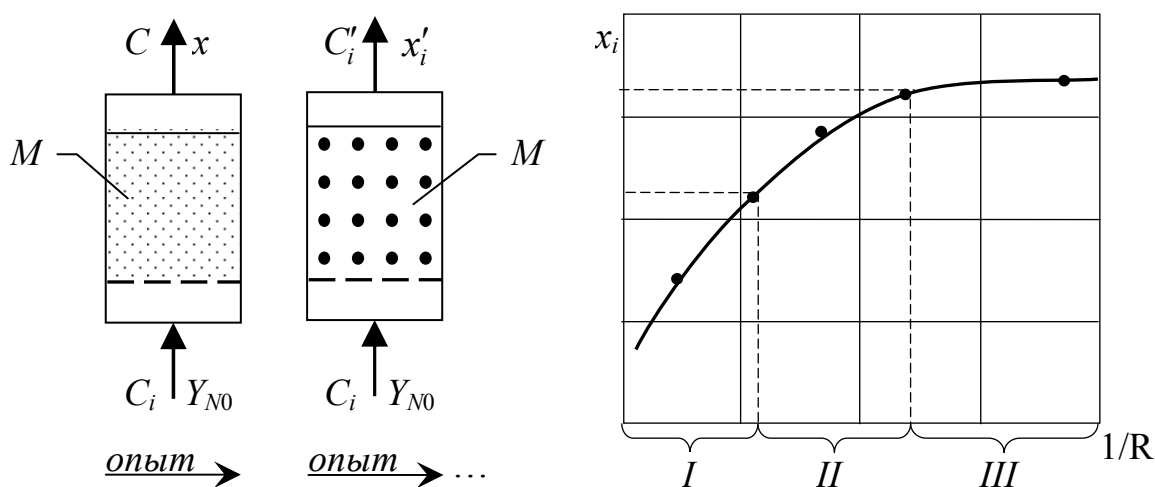


Рис. 4.14. Методика определения влияния внутренней диффузии на скорость гетерогенно-каталитического процесса:
 R – размер зерен катализатора; I – внутридиффузионная область; II – переходная область; III – внутренняя диффузия не оказывает влияния на общую скорость процесса

Вопросы для самостоятельного повторения материала

1. Скорость гетерогенно-каталитических реакций выражают как функцию парциальных давлений или концентраций. Для реакции с кинетическим уравнением $r = k_C \cdot C_A$ найдена $k_C = 4 \text{ ч}^{-1}$ при $323 \text{ }^\circ\text{C}$. Каково

будет численное значение этой константы и ее размерность по кинетическому уравнению $r = k_p \cdot P_A$?

2. На какие группы делят гетерогенные катализаторы и по какому признаку? Что такое активность и порозность катализатора?

3. Перечислите основные стадии через которые протекают гетерогенно-каталитические процессы.

4. Константа скорости реакции, отнесенная к единице объема катализаторного слоя, равна 2 ч^{-1} . Найдите константу скорости, отнесенную к единице массы катализатора, если его насыпная плотность составляет 1200 г/л . Какова размерность этой константы?

5. Дайте общую характеристику внешне- и внутридиффузионной области. В какой области будет протекать гетерогенно-каталитический процесс, если $\beta \gg k$ и $k \gg \beta$?

6. Объясните, чем отличается физическая адсорбция реагентов на поверхности катализатора от хемосорбции? Напишите уравнения Ленгмюра, если на поверхности катализатора адсорбируются вещества A , B и C .

7. Для реакции $A \rightarrow B + S$ напишите кинетические уравнения для случаев, когда она протекает в области Генри, и при условии $\alpha_S \gg \alpha_B$?

8. Какие основные методы лежат в основе исследования кинетики гетерогенно-каталитических процессов? Чем отличается методика расчета констант скоростей гетерогенного каталитического процесса при использовании модели реакторов идеального смешения и вытеснения?

9. При изменении реакции $A \rightarrow B$ получены следующие результаты (в условных единицах):

Масса катализатора	10	30	30
Скорость подачи реагента	10	30	30
Диаметр зерна катализатора	1	1	3
Начальная скорость реакции	6	6	2

В какой области протекает реакция, если катализатор:

а) непористый; б) пористый?

10. При каком механизме и кинетике процесса кривая зависимости начальной скорости гетерогенно-каталитической реакции $A \rightarrow B$ от давления может проходить через максимум?

11. Дайте определение основным областям протекания гетерогенно-каталитических процессов.

12. Что такое D и β , чем они отличаются друг от друга и в каких единицах они измеряются?

13. От каких параметров технологического режима зависит переход из диффузионной области в кинетическую и наоборот?

Часть II ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Основным элементом в технологической схеме для проведения химического процесса является реактор. Существуют различные модели (конструкции) химических реакторов. Наиболее часто химические реактора классифицируют по следующим критериям: непрерывность операции, тепловой режим и режим движения реакционной массы в реакторе.

Непрерывность операции. По этому признаку различают модели реакторов периодического, непрерывного и полупериодического (полунепрерывного) действия.

В реакторы *периодического действия* реагенты загружаются одновременно (рис. 1, в) в начале операции. После определенного времени, необходимого для достижения заданной степени превращения, выгружаются продукты реакции. Основные параметры химического процесса (состав, температура или давление), в общем случае, изменяются во времени. Продолжительность реакции можно измерить непосредственно, например, по часам. Это есть действительное время пребывания, которое обозначим через τ .

Реакторы непрерывного действия (рис. 1, б) имеют непрерывное питание реагентами. Удаление продуктов также непрерывное. За исключением периода пуска и остановки реактор работает в стационарном режиме. Для таких реакторов продолжительность реакции не может быть измерена непосредственно. В этом случае вместо продолжительности реакции пользуются величиной среднего (условного) времени пребывания реагентов (реакционной смеси) в зоне реакции:

$$\bar{\tau} = \frac{V}{Y_{V0}}, \frac{\text{объем}}{\text{объем/время}} = \text{время}, \quad (1)$$

где V и Y_{V0} – соответственно объем реакционной зоны ректора, объемный расход реагентов (реакционной смеси) на входе в реактор.

Величина, обратная $\bar{\tau}$, носит название приведенной объемной скорости (W):

$$W = \frac{1}{\bar{\tau}} = \frac{Y_{V0}}{V}, \text{ время}^{-1}, \quad (2)$$

и соответствует объему исходной смеси, приведенной к давлению и температуре в реакторе и подаваемой на единицу его объема в единицу времени. Здесь следует только отметить, что приведенную объемную

скорость не следует смешивать с используемой в химической и нефтехимической технологии объемной скоростью, имеющей ту же размерность, но выраженной по объему реагента при нормальных условиях.

Здесь следует также отметить, что если плотность жидкой реакционной массы одинакова во всех точках реактора, то справедливы следующие соотношения:

$$\tau = \frac{V}{Y_{V0}} = \frac{VC_{i,o}}{Y_{N0}} = \frac{1}{W} = \bar{\tau}. \quad (3)$$

Эти соотношения показывают, что действительное время пребывания может быть найдено через условное время пребывания и объемную скорость и наоборот. Здесь еще раз необходимо подчеркнуть, что указанные соотношения справедливы только тогда, когда можно пренебречь изменением плотности реакционной массы в реакторе. В остальных случаях действительное время пребывания реагентов необходимо определять отдельно для каждого типа реактора.

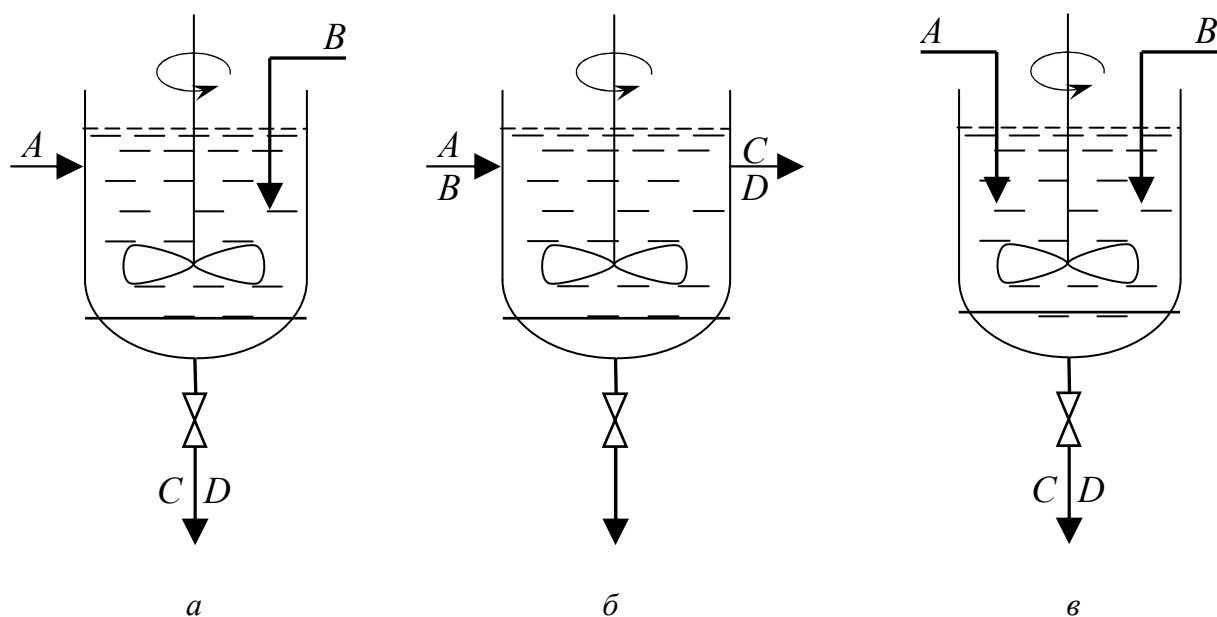


Рис.1. Модели реакторов с различной непрерывностью операций:
 а – полупериодического действия; б – непрерывного действия;
 в – периодического действия

Реакторы полунепрерывного (полупериодического) действия характеризуются тем, что один из реагентов питания поступает непрерывно, а другой – периодически (рис. 1, а). Однако возможны и другие варианты. Например, реагенты подают в реактор периодически, а продукты реакции удаляются непрерывно. Такие реакторы, как правило, работают в переход-

ном режиме.

Тепловой режим. По тепловому режиму модели реакторов делят в основном на изотермические и адиабатические.

Изотермические реакторы имеют одну постоянную температуру реагентов на входе в реактор, во всех точках реакционного объема реактора и на выходе из него (рис. 2, а).

Скорость реакции в этом случае зависит только от состава реакционной массы: $r = k \cdot f(C_i)$.

Адиабатические реакторы обычно за счет хорошей изоляции не имеют теплообмена с внешней средой (рис. 2, б). При этом все тепло, выделяемое (поглощаемое) в процессе химической реакции идет на нагревание (охлаждение) реакционной массы. В этом случае $r = f(C, k)$, где $k = F(T)$.

В некоторых случаях, например, для получения высоких степеней превращения (или большей интенсивности реактора) осуществляют теплообмен с изменением температуры реакционной массы во времени. Такие реакторы называются политропными или с программированным тепловым режимом. Здесь также $r = f(C, k)$, где $k = F(T)$.

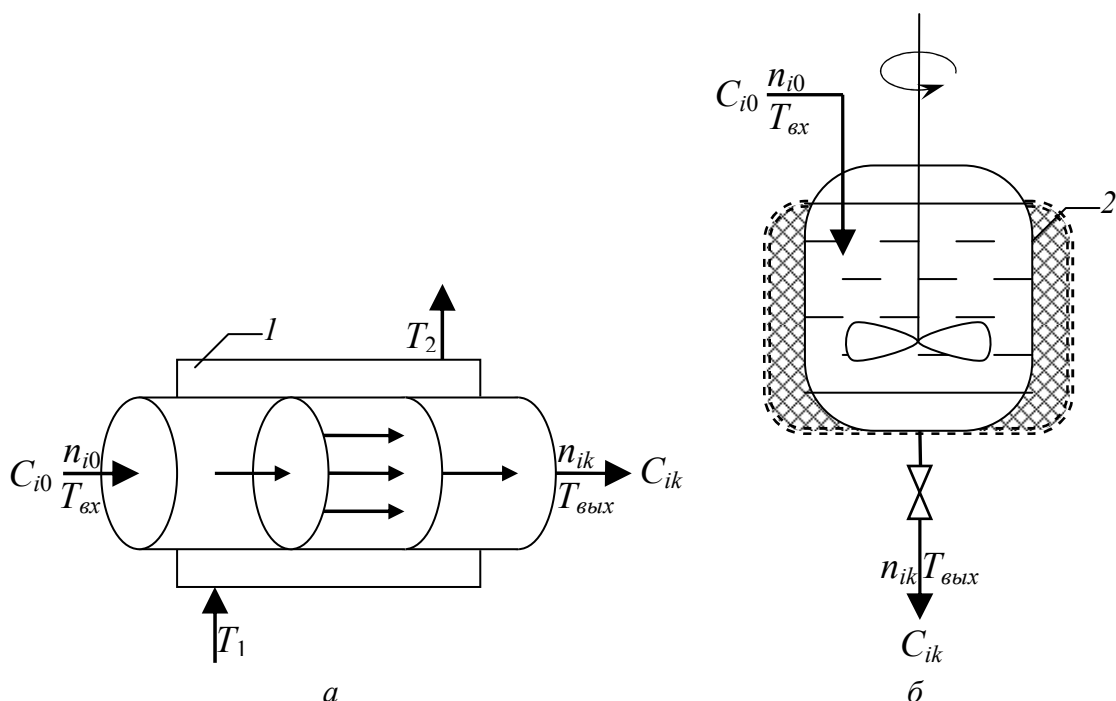


Рис. 2. Модели реакторов с различным тепловым режимом:

а – изотермический реактор непрерывного действия ($T_{ex} = T_{ex}$); T_1 и T_2 – температура теплового агента на входе и на выходе из рубашки реактора; б – адиабатический реактор периодического действия ($T_{ex} \neq T_{ex}$); 1 – тепловая рубашка; 2 – тепловая изоляция

Режим движения реакционной среды. По этому признаку модели реакторов подразделяют на идеального смешения, идеального вытеснения и реальные реакторы. В реакторах идеального смешения основные парамет-

ры технологического режима (C_i и x_i) остаются всегда постоянными во всем объеме реакционной массы в любой момент времени. В ректоре идеального (полного) вытеснения следствием идеальности является то, что время пребывания каждой частицы (элемента) реакционной массы в реакторе одно и то же.

Модели реакторов идеального смешения и вытеснения, в основном, являются идеализированными. На практике чаще встречаются реакторы смешанного типа, в которых нет идеального смешения и вытеснения.

Для получения проектных уравнений реакторов, работающих в изотермических условиях, можно воспользоваться уравнением материального баланса, составленного по одному из компонентов реакционной массы.

В общем случае, уравнение материального баланса по одному из реагентов можно записать в следующем виде:

$$Y_{i\text{вх}} = Y_{i\text{вых}} + Y_{ir} + Y_{i\text{изм}}. \quad (1.1)$$

Из этого уравнения следует, что

$$Y_{i\text{изм}} = Y_{i\text{кон}} - Y_{ir}, \quad (1.2)$$

где $Y_{i\text{вх}}$ – количество реагента i , поступающего в единицу времени в тот реакционный объем, для которого составляется материальный баланс; $Y_{i\text{вых}}$ – количество реагента i , выходящее из реакционного объема в единицу времени; Y_{ir} – количество реагента i , вступающего в реакционном объеме в химическую реакцию в единицу времени; $Y_{i\text{изм}}$ – общее изменение количества реагента i в реакционном объеме за единицу времени; $Y_{\text{кон}} = Y_{i\text{вх}} - Y_{i\text{вых}}$ – количество вещества i , переносимое конвективным потоком.

В каждом конкретном случае уравнение материального баланса принимает различную форму. Баланс может быть составлен для единицы объема реакционной массы, для бесконечно малого (элементарного) объема или для объема реактора в целом.

Когда концентрация реагента непостоянна в различных точках реактора или изменяется во времени, материальный баланс составляют в дифференциальной форме для элементарного объема реактора. При этом исходят из уравнения конвективного массообмена, в которое вводят дополнительное слагаемое (r), учитывающее протекание химической реакции и получают следующее выражение:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = -(U_x \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} + U_y \cdot \frac{\partial C_i}{\partial y} + U_z \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z}) + D \cdot (\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2}) - r, \quad (1.3)$$

где C_i – концентрация i -го реагента в реакционной смеси; x, y, z – про-

странственные координаты; U_x , U_y , U_z – составляющие скорости материального потока; D – коэффициент молекулярной диффузии; r – инвариантная скорость химической реакции.

Левая часть уравнения (1.3) характеризует общее изменение концентрации исходного вещества i во времени в элементарном объеме реактора и соответствует в уравнении (1.2) $Y_{i\text{ изм.}}$.

Первое слагаемое правой части уравнения (1.3) отражает изменение концентрации реагента i вследствие его переноса реакционной массой по координатам x , y , z .

Второе слагаемое в правой части уравнения (1.3) отражает изменение концентрации реагента i в элементарном объеме реактора в результате переноса его путем молекулярной диффузии.

Указанные две группы правой части уравнения (1.3) характеризуют суммарный перенос вещества в движущейся среде путем конвекции.

И, наконец, слагаемое r соответствует изменению концентрации реагента i в элементарном объеме реактора за счет химической реакции.

Следует отметить, что все процессы, протекающие в химических реакторах, подразделяются на нестационарные, если $\partial C_A / \partial \tau \neq 0$ и стационарные, если $\partial C_A / \partial \tau = 0$.

§ 1. Реакторы идеального смешения периодического действия

Модели реакторов идеального смешения периодического действия (РИС-П) по гидродинамическому режиму относятся к нестационарным и характеризуются тем, что в ходе химической реакции основные параметры технологического процесса C_i или x_i изменяются только во времени (рис. 1.1, б). Следовательно, для того, чтобы получить проектное уравнение для расчета РИС-П, необходимо воспользоваться уравнением материального баланса (1.3).

Уравнение (1.3) для практического применения может быть существенно упрощено, если принять, что изменение концентрации реагента по координатам x , y , z равна нулю, а в результате интенсивного перемешивания реакционной массы концентрация i -го вещества (C_i) будет одинакова во всех точках объема ее в любой момент времени (рис 1.1, б).

Исходя из этих условий в уравнении (1.3) можно принять, что

$$-\left(u_x \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} + u_y \cdot \frac{\partial C_i}{\partial y} + u_z \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z}\right) = 0, \quad (1.4)$$

а также

$$D \cdot \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) = 0. \quad (1.5)$$

Тогда уравнение материального баланса для РИС-П принимает вид:

$$r = - \frac{\partial C_i}{\partial \tau}. \quad (1.6)$$

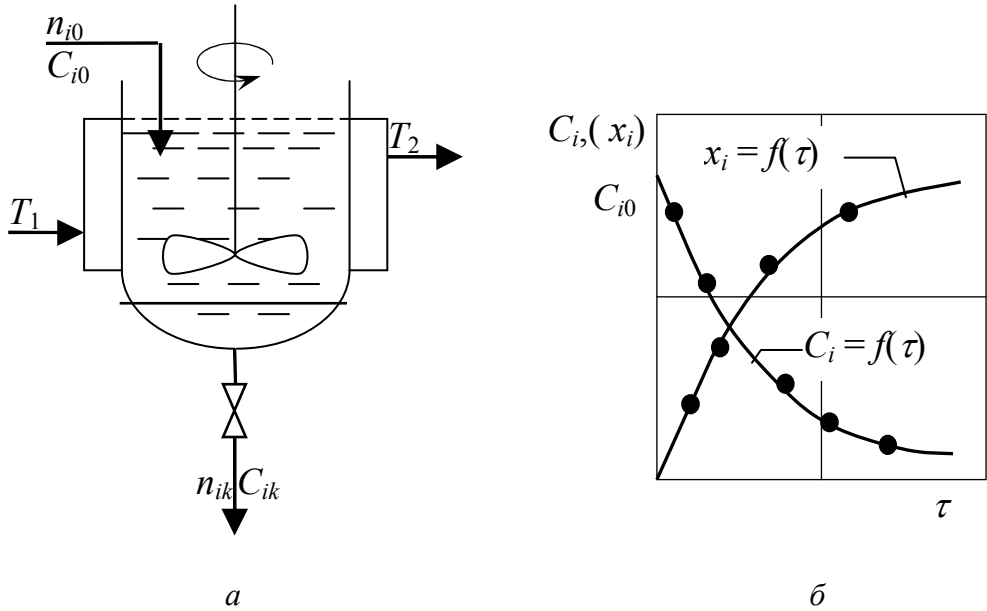


Рис. 1.1. Модель реактора периодического действия идеального смешения:
 а – РИС-П; б – зависимости концентрации (степени превращения i -го вещества) от времени химической реакции; T_2 и T_1 – соответственно температура теплового агента на входе в тепловую рубашку и на выходе из нее

В уравнении (1.6) $C_i = n_i / V$ (здесь n_i – число молей i -го реагента, а V – объем реакционной массы), тогда получаем

$$r = - \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau}. \quad (1.7)$$

С учетом того, что $n_i = n_{i0} \cdot (1 - x_i)$, уравнение (1.7) принимает следующий вид:

$$r = \frac{n_{i0} \cdot dx_i}{V \cdot d\tau}. \quad (1.8)$$

После разделения переменных и интегрирования уравнения (1.8) находим, что

$$\tau = n_{i0} \cdot \int_0^{x_i} \frac{dx_i}{r \cdot V}. \quad (1.9)$$

Это уравнение дает возможность определить время реакции, необходимое для достижения заданной степени превращения (x_i) в изотермических процессах, протекающих в РИС-П.

Замечание. Объем реакционной массы (V) в уравнении (1.9) входит под знак интеграла, поскольку в общем случае V может быть переменным.

Для некоторых случаев уравнение (1.9) принимает несколько иной вид. Если $V = const$, то

$$\tau = C_{i,0} \cdot \int_0^{x_i} \frac{dx_i}{r} = - \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r}. \quad (1.10)$$

В случае реакций, при которых объем или плотность реакционной массы меняется ($V \neq const$):

$$\tau = n_{i,0} \cdot \int_0^{x_i} \frac{dx_i}{r \cdot V_0 \cdot (1 + \varepsilon \cdot x_i)} = C_{i,0} \cdot \int_0^{x_i} \frac{dx_i}{r \cdot (1 + \varepsilon \cdot x_i)}. \quad (1.11)$$

§ 2. Реакторы идеального вытеснения

Модели реакторов идеального вытеснения (РИВ) характеризуются тем, что любая частица реакционного потока движется только в одном направлении по длине реактора (l). Обратное (продольное) перемешивание отсутствует; отсутствует также перемешивание по сечению реактора (рис. 1.2).

Учитывая особенности гидродинамического режима РИВ можно принять, что в уравнении (1.3)

$$-U_y \cdot \frac{\partial C_i}{\partial y} = 0; \quad -U_z \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0,$$

а также

$$-U_x \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x_i} = -U \cdot \frac{\partial C_i}{\partial l}.$$

В то же время при отсутствии эффектов продольного и поперечного перемешивания можно пренебречь в уравнении (1.3) и слагаемым, т.е.

$$D \cdot \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) \approx 0$$

С учетом этих ограничений уравнение (1.3) для РИВ принимает вид

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = -U \cdot \frac{\partial C_i}{\partial l} - r \quad (1.12)$$

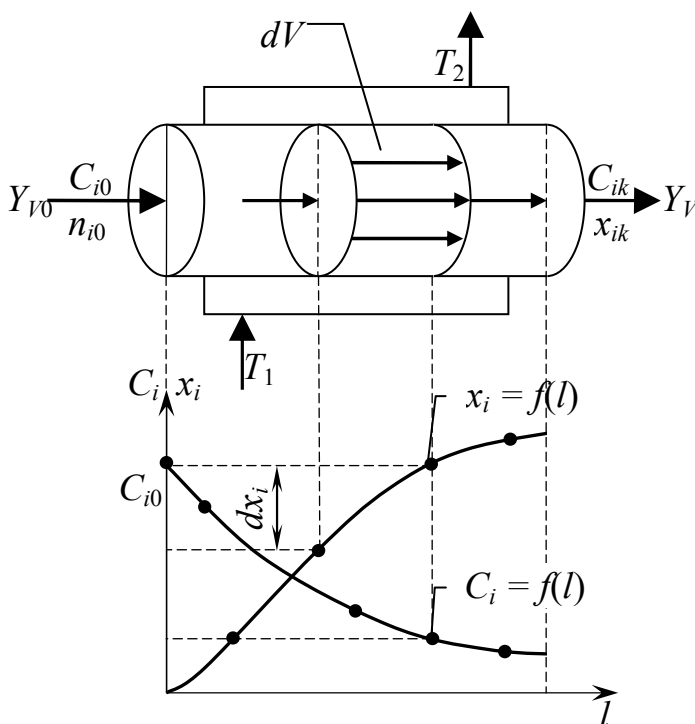


Рис. 1.2. Модель реактора идеального вытеснения и $x_i = f(l)$, $C_i = f(l)$
 T_1 и T_2 – температура теплового агента на входе и выходе из рубашки реактора

Данное уравнение отражает нестационарный режим работы РИВ. Подобный режим характерен для периодов остановки и пуска реакторов. Стационарный режим характерен тем, что $\partial C_i / \partial \tau = 0$. В этом случае уравнение (1.12) можно переписать в следующем виде:

$$r = -U \cdot \frac{\partial C_i}{\partial l}. \quad (1.13)$$

Здесь следует отметить, что в модели реакторов идеального вытеснения с постоянной площадью поперечного сечения канала и объемной скоростью подачи в реактор реакционной массы (Y_{v0}) линейная скорость реакционного потока (U) будет также величиной постоянной, равной отношению объемного расхода (Y_{v0}) к площади сечения (S), т. е.

$$U = \frac{Y_{V0}}{S}, \text{ м/ч.} \quad (1.14)$$

Тогда с учетом уравнения (1.14), выражение (1.13) принимает вид:

$$r = -\frac{Y_{V0}}{S} \cdot \frac{dC_i}{dl} = -Y_{V0} \cdot \frac{dC_i}{dV}. \quad (1.15)$$

В этом уравнении $S \cdot dl = dV$ (здесь dV – изменение объема РИВ).

После разделения переменных и интегрирования уравнения (1.15) получаем:

$$\frac{V}{Y_{V0}} = - \int_{C_{i0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r}. \quad (1.16)$$

В уравнении (1.16) V / Y_{V0} – есть условное время пребывания реакционной массы в реакторе идеального вытеснения $\bar{\tau}$, которое имеет размерность время.

Уравнение (1.16) можно также представить в более общем виде, если принять, что $C_i = C_{i0} \cdot (1 - x_i)$:

$$\frac{V}{Y_{V0}} = C_{i0} \cdot \int_0^{x_i} \frac{dx_i}{r} \quad \text{или} \quad \frac{V}{Y_{N0}} = \int_0^{x_i} \frac{dx_i}{r}, \quad (1.17)$$

где $Y_{N0} = Y_{V0} \cdot C_{i0}$ – мольный расход ключевого реагента в реакторе идеального вытеснения; V – объем реакционной зоны (реактора); r – инвариантная скорость химической реакции; V / Y_{N0} – условное время пребывания ($\bar{\tau}$) ключевого реагента в реакторе, например, в л·час/моль.

§ 3. Реакторы идеального смешения непрерывного действия

В реакторе идеального смешения непрерывного действия (РИС-Н) основные параметры технологического режима, например C_i , x_i и T , в стационарном режиме его работы во всех точках реакционного объема и на выходе из реактора остаются постоянными (рис. 1.4) (однако эти же параметры могут быть отличны от параметров, входящих в реактор). В условиях идеального смешения, в реакционной смеси реактора концентрация реагента (C_i) становится тем ниже, а степень превращения реагента (x_i) тем выше, чем больше условное время ($\bar{\tau}$) пребывания реагентов в реакторе.

Таким образом, для РИС-Н характерным является отсутствие градиентов основных параметров, как во времени, так и в объеме реактора. Поэто-

му уравнение материального баланса составляют для реактора в целом. При этом градиенты параметров в дифференциальной форме заменяются разностью значений параметров на входе в реактор и на выходе из него.

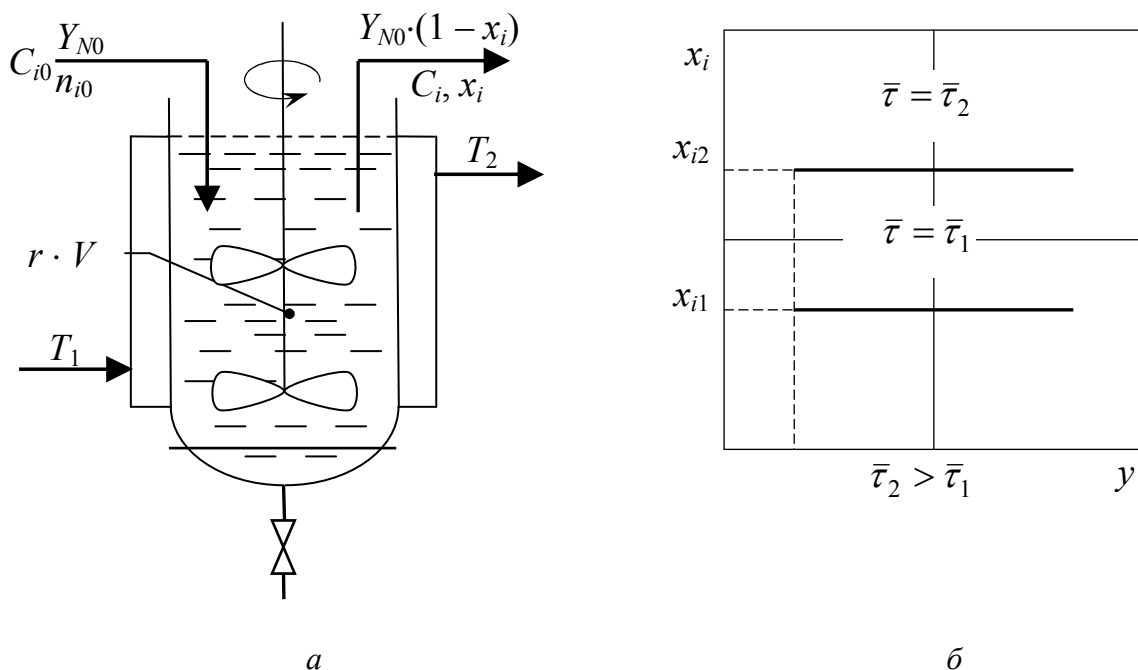


Рис. 1.4. Модель реактора идеального смешения непрерывного действия (а) и зависимость $x_i = f(y)$ по объему реакционной массы в реакторе (б): T_1 и T_2 – температура теплового агента на входе и выходе из рубашки реактора; x_{i1} и x_{i2} – соответственно степень превращения при $\bar{\tau}_1$ и $\bar{\tau}_2$

Обращаясь к рис. 1.4 для стационарного режима работы РИС-Н, уравнение материального баланса при $Y_{изм} = 0$ можно записать следующим образом:

$$Y_{i(вх)} = Y_{i(вых)} + Y_{i(r)}$$

$$Y_{N0} = Y_{N0} \cdot (1 - x_i) + r \cdot V. \quad (1.18)$$

Из этого уравнения следует, что

$$\frac{V}{Y_{N0}} = \frac{x_i}{r} \text{ или } \frac{V}{Y_{V0}} = \frac{C_{i0} \cdot x_i}{r}. \quad (1.19)$$

В уравнениях (1.18) и (1.19) Y_{N0} – входящий мольный расход ключевого реагента; V – объем реакционной зоны (реактора); V / Y_{N0} – среднее (условное) время пребывания ключевого реагента в реакторе идеального смешения, л (м^3) · время · моль⁻¹; V / Y_{V0} – условное время пребывания исходной реакционной смеси в реакторе, время.

Вопросы и задачи для самостоятельного повторения материала

1. По каким критериям классифицируют химические реакторы? В чем состоят отличия между реакторами различного типа? Поясните свои ответы на примерах.

2. Напишите дифференциальное уравнение материального баланса, которое используется для расчета реакторов. Поясните физический смысл каждого слагаемого, входящего в это уравнение.

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 реактора идеального смешения периодического действия. Поясните влияние основных параметров технологического режима на время химической реакции.

5. Поясните разницу между гидродинамическим режимом реактора идеального вытеснения и реактора идеального смешения периодического действия.

6. Приведите уравнения для расчета моделей реакторов идеального вытеснения и смешения непрерывного действия. Поясните их отличие друг от друга, исходя из гидродинамического режима их работы.

С НЕИДЕАЛЬНЫМ ПОТОКОМ ДВИЖЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ

Ранее рассматривались только проточные реакторы, в которых поток реакционной массы можно было представить моделью идеального вытеснения или смешения. Однако на практике иногда наблюдаются значительные отклонения от идеальности, вызванные струйным течением реакционной массы, циркуляцией ее в реакторах или наличием в аппаратах застойных зон (рис. 2.1.).

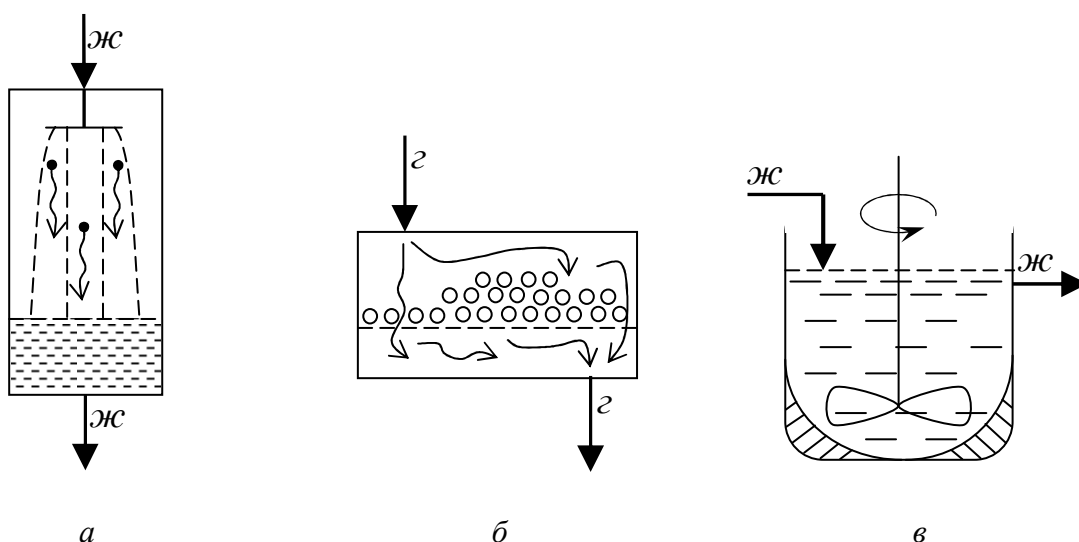


Рис. 2.1. Примеры неидеального режима движения реакционной массы:
а – струйное течение; *б* – внутренний байпас, являющийся обычно следствием плохого конструктивного решения; *в* – застойные зоны

Кроме того, в реальных реакторах, даже близких по гидродинамическому режиму к режиму идеального вытеснения, возможно частичное перемешивание элементов потока в осевом направлении. Такое перемешивание может возникнуть, например, в результате молекулярной и турбулентной диффузии. Все перечисленные выше причины могут приводить к тому, что движущаяся через реактор частица будет иметь различное время пребывания и тогда расчет реактора, с учетом допущений об идеальности, окажется не совсем верным. В связи с чем в теории реакторов разработаны модели, позволяющие учесть неидеальность потока: ячеечная и диффузионная. Хотя эти модели являются приближенными, однако они

более точно описывают реальный процесс, чем модели идеального смешения и вытеснения.

§ 1. Использование ячеечной и диффузионной моделей для расчета реальных реакторов

При использовании ячеечной модели реальный реактор мысленно разделяют на m последовательных ячеек идеального смешения. Суммарный объем всех ячеек при этом принимается равным объему реактора (рис. 2.2).

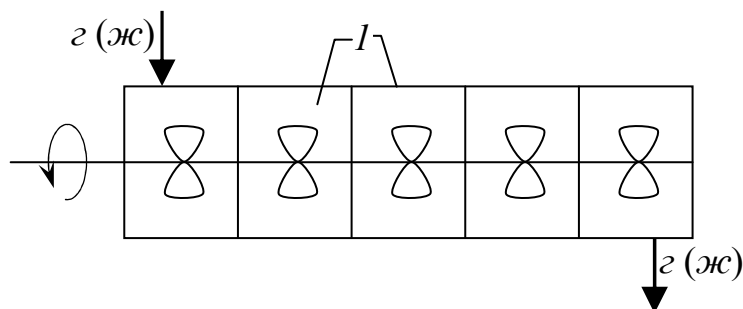


Рис. 2.2. Ячеечная модель:

I – ячейка идеального смешения ($m = 1$); $m \rightarrow \infty$ (реактор идеального вытеснения)

Каскад реакторов при $m = 1$, естественно, представляет собой одиночный реактор идеального смешения, а при $m \rightarrow \infty$ вырождается в реактор идеального вытеснения. Число ячеек m , заменяющих реальный реактор, в этом случае является единственным неизвестным параметром ячеечной модели, который можно определить по функции распределения времени пребывания инертного вещества (индикатора) в реакторе.

При известном числе ячеек расчет реального реактора вытеснения на основе ячеечной модели, по сути дела, ничем не отличается от расчета каскада проточных реакторов идеального смешения и представляет собой последовательное решение проектных уравнений каждой ячейки идеального смешения.

Диффузионная модель, как и ячеечная, описывает реальную гидродинамическую обстановку в проточных реакторах, как некоторый промежуточный случай между режимами идеального вытеснения и смешения. В промышленных реакторах реальная гидродинамическая обстановка, как отмечалось ранее, в основном определяется как продольной, так и турбулентной диффузией.

Для описания этого эффекта можно использовать зависимость типа

уравнения диффузии. В частности, для трубчатого реактора с постоянным сечением можно записать, что

$$r = -U \cdot \frac{\partial C_i}{\partial l} + D \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial l^2}, \quad (2.1)$$

где C_i – концентрация i -го компонента в реакционной массе; U – линейная скорость движения реакционной массы; D – коэффициент продольной диффузии; l – длина реактора; r – инвариантная скорость химической реакции.

В предельных случаях уравнение (2.1) может быть использовано для описания как реактора идеального вытеснения, так и аппарата идеального смешения. Действительно, если считать, что выполняется допущение о полном отсутствии продольного перемешивания, то уравнение (2.1) будет выглядеть так:

$$r = -U \cdot \frac{\partial c_i}{\partial l}, \quad (2.2)$$

которое при соответствующем преобразовании (см. глава I, § 2) принимает (при $\varepsilon = 0$) вид обычного проектного уравнения реактора идеального вытеснения:

$$\frac{V}{Y_{V0}} = - \int_{C_{i0}}^{\tilde{N}_i} \frac{dC_i}{r} = C_{i0} \cdot \int_0^{x_i} \frac{dx_i}{r}. \quad (2.3)$$

Если считать, что выполняется допущение о полностью равномерном распределении концентрации вещества по объему реактора, то уравнение (2.1) можно записать в следующем виде:

$$r = D \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial l^2}. \quad (2.4)$$

Расчет реакторов идеального смешения по уравнению (2.4) затруднителен, так как в реакторе идеального смешения значения концентрации являются разрывной функцией. В то же время из уравнения (2.1) следует, что степень приближения реальной гидродинамической обстановки к одному из идеальных режимов зависит от степени взаимного влияния конвективной и диффузионной составляющей. При этом, использование теории подобия дает возможность из уравнения (2.1) получить критерий подобия, являющийся мерой относительной эффективности двух физических процессов: конвективного переноса массы вещества по длине реактора и про-

дольного диффузионного перемешивания

$$Bo = \frac{u \cdot C_i / l}{D \cdot C_i / l^2} = \frac{u \cdot l}{D}. \quad (2.5)$$

Полученный критерий носит название критерия Боденштейна. Обратную величину критерия Bo называют диффузионным критерием Пекле.

При больших значениях Bo интенсивность конвективного переноса существенно выше интенсивности диффузионного перемешивания. Это имеет место в длинном реакторе при высокой линейной скорости и низких значениях коэффициента продольной диффузии. При $Bo \rightarrow \infty$ реактор вырождается в аппарат идеального вытеснения.

При малых значениях Bo относительная эффективность продольного перемешивания превышает интенсивность конвективного переноса. При $Bo \rightarrow 0$ реактор вырождается в реактор идеального смешения.

Методы расчета критерия Bo основаны на использовании эмпирических формул. В качестве примера рассмотрим наиболее простые.

При турбулентном движении потока реакционной массы хорошие результаты для расчета критерия Bo дает уравнение:

$$Bo = 1,11 \cdot 10^{-5} \cdot \lambda_c^{3,6} \cdot \left(\frac{d}{l} \right)^{0,141}, \quad (2.6)$$

где λ_c – коэффициент гидравлического сопротивления ($\lambda_c = 0,316 / Re^{0,23}$); l и d – высота и диаметр трубки реактора.

Для ламинарного движения потока реакционной массы при значительной молекулярной диффузии (практически для газов) можно использовать формулу Тейлора, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными при $Re < 10^3$ и $Sc \approx 1$:

$$Bo = 192 \cdot (Re \cdot Sc)^{-1}. \quad (2.7)$$

Зная критерий Bo , как уже говорилось, можно оценить эффективность конвективного переноса и диффузионного перемешивания для реального реактора, а также определить число ячеек в ячейечной модели. Так, для реакторов без наполнения (твердых насадок и катализаторов),

$$m = \frac{Bo}{2} \cdot \frac{l}{d}, \quad (2.8)$$

а в случае реакторов с наполнением, например при проведении реакций в

присутствии твердых катализаторов,

$$m \approx \frac{1}{d_p}. \quad (2.9)$$

Последняя зависимость имеет определенный физический смысл, поскольку отношение $1 / d_p$ (здесь d_p – эквивалентный диаметр частицы наполнителя) приближенно равно числу пустот между зернами наполнителя, уложенными рядами и образующими как бы каскад реакторов полного перемешивания. Поскольку $d_p \ll 1$, величина m , как правило, велика, и реактор с наполнением можно рассматривать как идеальный реактор полного вытеснения

§ 2. Экспериментальное определение параметров ячеечной и диффузионной модели

Определение степени отклонения от идеальности, а также определение параметров ячеечной и диффузионной модели более полно может быть проведено на основе изучения функций распределения времени пребывания инертных веществ (индикаторов) в реакторе.

Понятие о функциях распределения времени пребывания. Для проточных реакторов время пребывания в аппарате отдельных элементов потока является в общем случае непрерывной случайной величиной и может быть задана с помощью функций распределения случайной величины. Различают интегральную функцию распределения $I(\tau)$ и дифференциальную $E(\tau)$ или плотность распределения.

Интегральная функция распределения $I(\tau)$ – это объемная доля потока, выходящего из реактора, которая находилась в нем в течение времени, меньше чем τ (рис. 2.3).

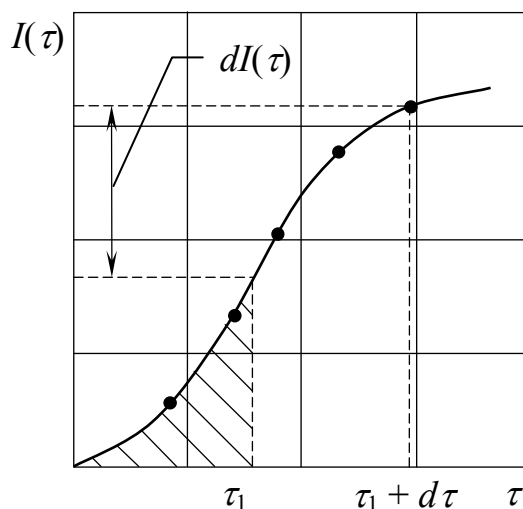


Рис. 2.3. Интегральная функция распределения времени пребывания элементов объема реакционной массы в реакторе

При этом если τ непрерывная слу-

чайная величина, то $I(\tau)$ – непрерывная функция, и тогда $dI(\tau)$ – это объемная доля выходящего потока, время пребывания которой в аппарате находится между значениями от τ_1 до $\tau_1 + d\tau$.

Поскольку сумма долей потока в аппарате равна единице, то площадь, ограниченная кривой, которая построена в координатах $I(\tau)$ от τ , также равна единице:

$$S = \int_0^{\infty} I(\tau) \cdot d\tau = 1. \quad (2.10)$$

Доля содержащихся в реакторе элементов потока, для которых время присутствия в аппарате $< \tau_1$, равна

$$S_1 = \int_0^{\tau_1} I(\tau) \cdot d\tau. \quad (2.11)$$

Доля находящихся в реакторе элементов потока, для которых время пребывания в реактор $> \tau_1$ соответствует

$$S_2 = \int_{\tau_1}^{\infty} I(\tau) \cdot d\tau = 1 - \int_0^{\tau_1} I(\tau) \cdot d\tau. \quad (2.12)$$

Уравнения (2.10)-(2.12) характеризуют основные свойства интегральной функции распределения времени пребывания. Производная

$$\frac{dI(\tau)}{d\tau} = E(\tau) \quad (2.13)$$

называется дифференциальной функцией распределения или плотностью распределения случайной величины (рис. 2.4). Эта функция обладает теми же свойствами, что интегральная функция. Площадь под кривой $E(\tau) = f(\tau)$ будет равна единице:

$$S = \int_0^{\infty} E(\tau) \cdot d\tau = 1. \quad (2.14)$$

Доля потока, покидающего реактор и содержащего элементы, появившиеся на выходе из реактора спустя время, *меньшее чем* τ_1 , составляет

$$S_1 = \int_0^{\tau_1} E(\tau) \cdot d\tau \quad (2.15)$$

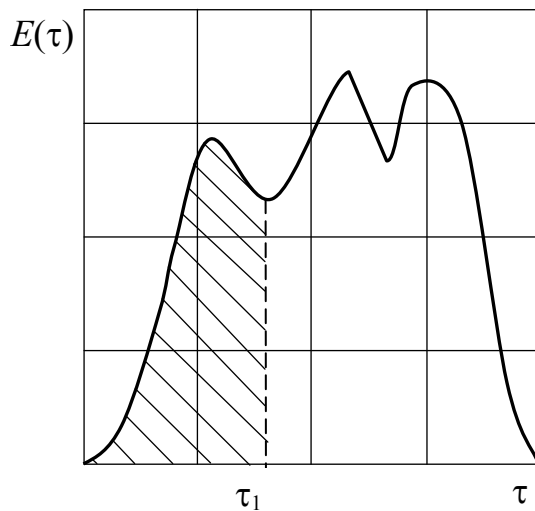


Рис. 2.4. Дифференциальная функция времени пребывания элементов объема реакционной массы в реакторе

Доля потока, покидающего реактор и содержащего элементы, появившиеся на выходе из реактора спустя время, *большее* τ_1 , определяется по уравнению

$$S_2 = \int_{\tau_1}^{\infty} E(\tau) \cdot d\tau = 1 - \int_0^{\tau_1} E(\tau) \cdot d\tau. \quad (2.16)$$

Получение информации о функциях распределения времени пребывания. Экспериментально функция распределения времени пребывания может быть определена путем исследования так называемых «кривых отклика». Суть этого метода состоит в следующем. На входе в реактор создается некоторое возмущение. Таким возмущением является введение в основной поток вещества (индикатора), отличающегося по какому-либо свойству (окраске, электрической проводимости, кислотности и т. д.) от веществ основного потока. Индикатором должно быть вещество, которое не изменятся и не поглощается в ходе реакции, кроме этого, желательно, чтобы точное измерение его концентрации на выходе из реактора не вызывало затруднений. Возмущение на входе в реактор может быть ступенчатым (до момента времени τ_0 индикатор не вводится в поток, а с момента времени $\tau = \tau_0$ его вводят в постоянном количестве) и импульсным (мгновенное введение индикатора).

Для получения кривых отклика на входной сигнал (выходного сигнала) измеряют в различные моменты времени концентрацию индикатора в потоке, выходящем из реактора. Для получения интегральной функции дают сигнал ступенчатой формы (рис. 2.5).

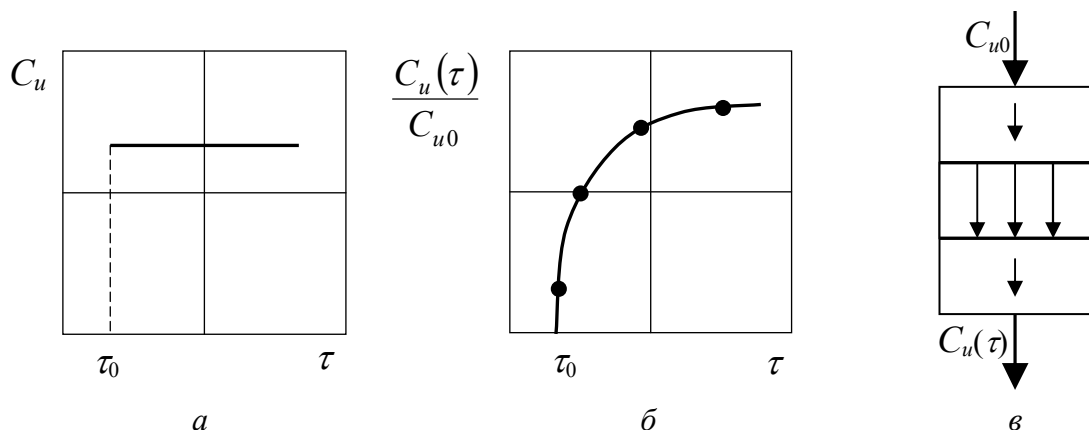


Рис 2.5. Кривая отклика на входной сигнал ступенчатой формы:
а – входной сигнал; *б* – выходной сигнал; *в* – реальный реактор вытеснения

Измеряя в этом случае концентрацию индикатора на выходе из реактора в момент времени τ и относя ее к первоначальному значению концентрации, мы можем определить, какая доля потока находилась в проточном аппарате в течение времени, меньшем чем τ , т. е., какая доля потока индикатора появляется в выходном потоке по истечении времени τ . Такая относительная концентрация

$$C(\tau) = \frac{C_u(\tau)}{C_{u0}} \quad (2.17)$$

изменяется в пределах от 0 до 1 и соответствует интегральной функции распределения времени пребывания. Функция $C(\tau)$ обладает теми же свойствами, что и $I(\tau)$.

Дифференциальная функция распределения времени пребывания соответствует кривой отклика на сигнал импульсной формы (рис. 2.6).

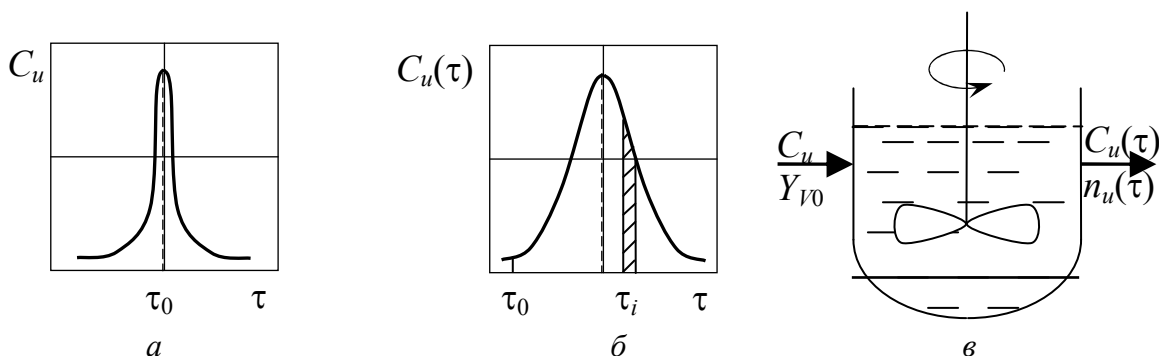


Рис 2.6. Кривая отклика на входной сигнал импульсной формы:
а – входной сигнал; *б* – выходной сигнал;
в – реальный реактор смешения непрерывного действия

Покажем, что это действительно так. Пусть в момент времени $\tau = \tau_0$ на входе в проточный реактор импульсно введен индикатор в количестве n_{u0} . В некоторый момент времени τ концентрация индикатора на выходе из реактора составляет $C_u(\tau)$, а произведение $Y_V \cdot C_u(\tau)$ будет равно расходу индикатора в выходящем потоке. Если рассмотреть два момента времени – τ_i и $\tau_i + d\tau$, отличающиеся между собой на бесконечно малую величину $d\tau$, то произведение $Y_V \cdot C_u(\tau) \cdot d\tau$ покажет, какое количество индикатора покидает реактор за промежуток времени от τ_i до $\tau_i + d\tau$. Разделив это количество на n_{u0} , получим долю первоначального количества индикатора, находящегося в реакторе в течение времени от τ_i до $\tau_i + d\tau$, а по определению это есть $dI(\tau)$

$$dI(\tau) = \frac{Y_V \cdot C_u(\tau) \cdot d\tau}{n_{u0}}, \quad (2.18)$$

Откуда

$$E(\tau) = \frac{dI(\tau)}{d\tau} = \frac{Y_V \cdot C_u(\tau)}{n_{u0}}. \quad (2.19)$$

Если Y_V и n_{u0} постоянны по всему смыслу при импульсном введении индикатора, то функция $C_u(\tau)$ с точностью до последнего коэффициента соответствует $E(\tau)$, что позволяет экспериментально получить дифференциальную функцию распределения, измеряя во времени концентрацию индикатора.

§ 3. Функции распределения времени пребывания в идеальных проточных реакторах

Рассмотрим вначале *реактор идеального смешения*. Как отмечалось ранее, любой элемент потока, вошедший в реактор идеального смешения, может сразу после ввода появиться в любой точке реактора или на выходе из него. Отсюда вероятность того, что элемент реакционной массы остается в аппарате дольше, чем в течение времени $\tau + \Delta\tau$, складывается из вероятности двух событий: 1) время пребывания в реакторе больше, чем τ ; 2) время пребывания в реакторе больше, чем $\Delta\tau$.

Вероятность выполнения двух независимых событий равна произведению вероятностей этих событий

$$1 - I(\tau + \Delta\tau) = [1 - I(\tau)] \cdot [1 - I(\Delta\tau)] \quad (2.20)$$

или

$$1 - I(\tau + \Delta\tau) = 1 - I(\tau) - I(\Delta\tau) + I(\tau) \cdot I(\Delta\tau), \quad (2.21)$$

но так как

$$\Delta J(\tau) = I(\tau + \Delta\tau) - I(\tau), \quad (2.22)$$

то

$$\Delta I(\tau) = I(\Delta\tau) - I(\tau) \cdot I(\Delta\tau). \quad (2.23)$$

По определению $I(\Delta\tau)$ – это объемная доля потока, находящаяся в реакторе в течение времени, меньше чем $\Delta\tau$. За это время из реактора выйдет поток объемом $Y_V \cdot \Delta\tau$. Но так как возможность выхода из аппарата одинакова для всех элементов потока, то

$$J(\Delta\tau) = \frac{Y_V \cdot \Delta\tau}{V} = \frac{\Delta\tau}{\bar{\tau}} \quad (2.24)$$

Подставляя значение $I(\Delta\tau)$ в уравнение (2.23) при $\Delta\tau \rightarrow d\tau$, получим дифференциальное уравнение следующего вида:

$$\frac{dI(\tau)}{d\tau} + \frac{1}{\bar{\tau}} \cdot I(\tau) = \frac{1}{\bar{\tau}}. \quad (2.25)$$

Разделив переменные в уравнении (2.25)

$$\frac{dI(\tau)}{1 - I(\tau)} = \frac{1}{\bar{\tau}} \cdot d\tau \quad (2.26)$$

и проинтегрировав уравнение (2.26), найдем:

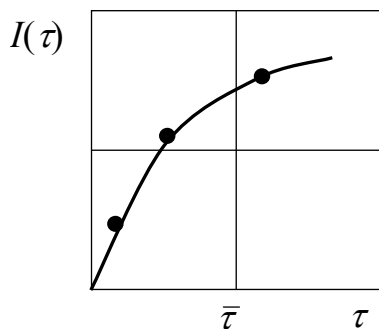
$$-\ln[1 - I(\tau)] = \frac{\tau}{\bar{\tau}} - \ln M \quad (2.27)$$

или

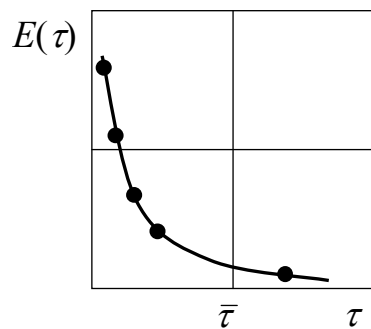
$$I(\tau) = 1 - M^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right). \quad (2.28)$$

В соответствии с начальными условиями $I(0) = 0$ и $M = 1$, окончательно имеем (рис. 2.7, а):

$$I(\tau) = 1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right). \quad (2.29)$$



a



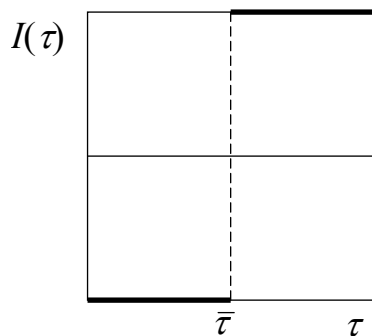
б

Рис 2.7. Функции распределения для реактора идеального смешения:
a – интегральная и *б* – дифференциальная функции распределения

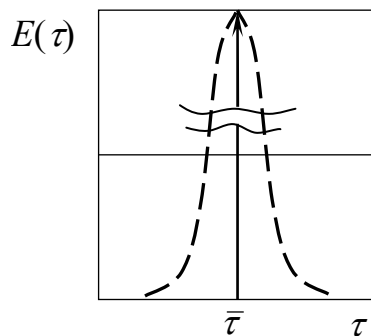
Плотность распределения времени пребывания $E(\tau)$ (рис. 2.7, *б*) может быть получена дифференцированием уравнения (2.29)

$$E(\tau) = \frac{dI(\tau)}{d\tau} = \frac{1}{\bar{\tau}} \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right). \quad (2.30)$$

В случае *реактора идеального вытеснения* при плоском профиле линейных скоростей все частицы находятся в реакторе строго одинаковое время, равное условному времени пребывания $\bar{\tau} = V/Y_V$. Следовательно, для всех $\tau < \bar{\tau}$ $I(\tau) = 0$, а для всех $\tau > \bar{\tau}$ $I(\tau) = 1$. Таким образом, $I(\tau)$ для реактора идеального вытеснения – это разрывная функция, имеющая только два значения: 0 и 1 (рис. 2.8, *a*).



a



б

Рис 2.8. Функции распределения для реактора идеального вытеснения:
a – интегральная и *б* – дифференциальная функции распределения

Для того чтобы получить дифференциальную функцию, нужно продифференцировать $I(\tau)$. Производная разрывной функции является особой функцией, носящей название «функции Дирака»:

$$E(\tau) = \delta(\tau - \bar{\tau}) = \frac{dI(\tau)}{d\tau}. \quad (2.31)$$

Эта функция обладает особыми свойствами (рис. 2.8, б). Значения функции $\delta(\tau - \bar{\tau})$ равны нулю при всех значениях $\tau < \bar{\tau}$ и $\tau > \bar{\tau}$. При значениях $\tau = \bar{\tau}$ $\delta(\tau - \bar{\tau}) = \infty$. Кроме этого, функция $\delta(\tau - \bar{\tau})$ должна удовлетворять тому, что сумма долей потока в реакторе равна единице, т. е.

$$\int_0^{\infty} \delta(\tau - \bar{\tau}) \cdot d\tau = 1. \quad (2.32)$$

Функция Дирака является определенной идеализацией, как, впрочем, идеализацией является и режим полного вытеснения, для описания которого она может быть применена. Можно представить график функции, похожей на $\delta(\tau - \bar{\tau})$, он изображен на рис. 2.8, б, штрихпунктирной линией. Чем более узкой будет полоска, тем выше должна быть эта полоска для того, чтобы ее площадь сохраняла значение равное единице.

§ 4. Функции распределения времени пребывания для ячеечной и диффузионной модели

Для того чтобы определить вид функций для каскада реакторов идеального смешения (ячеечная модель), можно воспользоваться аналогией между функциями распределения и кривыми отклика.

Функция $I(\tau)$ соответствует зависимости $C(\tau)$, получаемой как выходной сигнал на ступенчатый ввод индикатора. Предположим, что в поток, входящий в первый реактор каскада, начиная с момента времени τ_0 , вводится индикатор с постоянной концентрацией C_{u0} . Условия в реакционной системе, после ввода индикатора, будут нестационарными.

Описание этой системы можно произвести, опираясь на уравнение материального баланса по индикатору с учетом того, что он не расходуется на химическую реакцию. Так для m -ой секции каскада количество индикатора, входящего в эту секцию за время $d\tau$, можно обозначить через $Y_V \cdot C_{u(m-1)} \cdot d\tau$, тогда количество индикатора, выходящего из этой секции, будет равно $Y_V \cdot C_{um} \cdot d\tau$, а изменение количества индикатора, проходящего через m -ю секцию, составит $V_m \cdot dC_u$. С учетом сказанного, уравнение материального баланса будет иметь вид

$$Y_V \cdot (C_{u(m-1)} - C_{um}) \cdot d\tau = V_m \cdot dC_u. \quad (2.33)$$

Если объемы всех секций каскада одинаковы, то среднее время пребывания в каскаде из m секций составит

$$\bar{\tau} = \frac{m \cdot V_m}{Y_V} \quad (2.34)$$

и, соответственно, для m -й секции

$$\bar{\tau}_m = \frac{\bar{\tau}}{m} = \frac{V_m}{Y_V}. \quad (2.35)$$

С учетом уравнения (2.35) уравнение (2.33) можно представить в виде:

$$\frac{dC_u}{d\tau} + \frac{m}{\tau} \cdot C_{um} = \frac{m}{\bar{\tau}} \cdot C_{u(m-1)}. \quad (2.36)$$

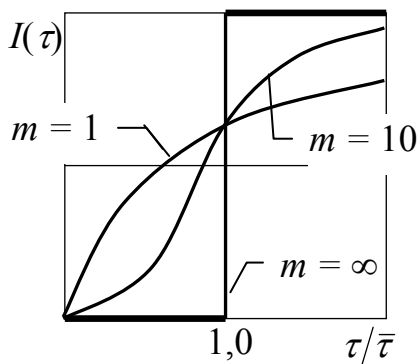
Последовательно решая это уравнение сначала для первой секции каскада при начальном условии $C_u = 0$, если $\tau = 0$, а затем для каждой последующей секции, можно получить интегральную функцию в виде ряда

$$I(\tau) = \frac{C_u(\tau)}{C_{u0}} = 1 - \exp\left(-\frac{m \cdot \tau}{\bar{\tau}}\right) \times \\ \times \left(1 + \frac{m \cdot \tau}{\bar{\tau}} + \frac{1}{2!} \cdot \left(\frac{m \cdot \tau}{\bar{\tau}}\right)^2 + \dots + \frac{1}{(m-1)!} \cdot \left(\frac{m \cdot \tau}{\bar{\tau}}\right)^{m-1}\right). \quad (2.37)$$

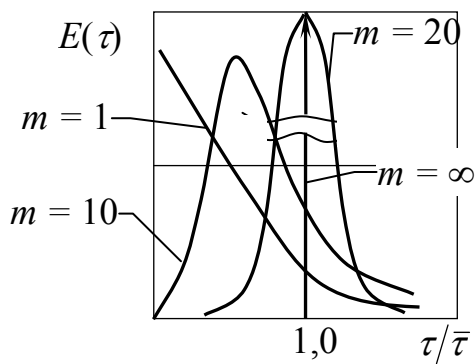
Дифференцированная функция $E(\tau)$ может быть получена дифференцированием функции $I(\tau)$:

$$E(\tau) = \frac{1}{\bar{\tau}} \cdot \frac{m^m}{(m-1)!} \cdot \left(\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right)^{m-1} \cdot \exp\left(-\frac{m \cdot \tau}{\bar{\tau}}\right). \quad (2.38)$$

На рис. 2.9, а, б, показаны интегральные и дифференциальные функции распределения для ячеечной модели при разных значениях m . Таким образом, если экспериментально найдена кривая отклика для реального реактора, то, сопоставив ее с расчетными кривыми для ячеечной модели, можно определить параметр модели m .



a



б

Рис 2.9. Интегральные (*a*) и дифференциальные (*б*) функции распределения для ячеечной модели при разных значениях числа ячеек

Для диффузионной модели математический вид дифференциальной функции распределения времени пребывания меняется. Однако вывод этой функции, как и в случае ячеечной модели, также основан на определении концентрации индикатора на выходе из реактора при его импульсном вводе. В этом случае для получения $E(\tau)$ необходимо решить дифференциальное уравнение диффузионной модели в нестационарном режиме без учета химической реакции:

$$\frac{\partial C_u}{\partial \tau} = -u \cdot \frac{\partial C_u}{\partial x} + D \cdot \frac{\partial^2 C_u}{\partial x^2}. \quad (2.39)$$

Вводя безразмерную концентрацию $C = C_u / C_{u0}$, безразмерное время $\theta = \tau / \bar{\tau}$, безразмерную координату $l = x / L$ и учитывая, что $\bar{\tau} = L / u$, можно представить уравнение (2.39) в безразмерном виде

$$\frac{u}{L} \cdot \frac{dC}{d\theta} = -\frac{u}{L} \cdot \frac{dC}{dl} + D \cdot \frac{d^2 C}{L^2 \cdot dl^2} \quad (2.40)$$

или

$$\frac{dC}{d\theta} = -\frac{dC}{dl} + \frac{1}{Bo} \cdot \frac{d^2 C}{dl^2}. \quad (2.41)$$

После интегрирования уравнения (2.41) без выводов находим

$$E(\tau) = C_u(\tau) = \left(\frac{Bo}{\pi \cdot \theta} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \left(-\frac{Bo \cdot (1 - \theta)^2}{4 \cdot \theta} \right), \quad (2.42)$$

где $Bo = u \cdot L / D$ или $1 / Bo = D / (u \cdot L) = Pe$.

На рис. 2.10 приведены дифференциальные функции распределения $E(\tau)$ диффузионной модели при различных критериях Bo .

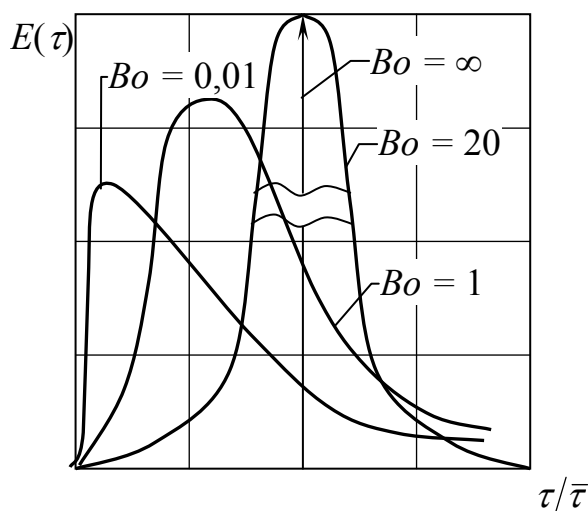


Рис. 2.10. Дифференциальная функция распределения времени пребывания для диффузионной модели при различных значениях критерия Боденштейна (Bo)

Из сравнения этого и предыдущего рисунка видно, что функция распределения для ячеечной модели при $m = 1$ практически совпадает с кривой распределения для диффузионной модели при $Bo \rightarrow 0$, а при больших значениях m – с кривой, для которой $Bo \gg 1$. Этот результат вполне естественен, так как диффузионная и ячеечная модели являются различными приближениями одного и того же реального процесса.

§ 5. Применение функций распределения для расчета степени превращения

В процессе химического превращения веществ реакционная смесь может находиться, как уже отмечалось, в микро- и макросостоянии (рис. 2.11). В микросостоянии реакционная смесь представляет собой свободные индивидуальные молекулы, движущиеся в разные стороны, сталкивающиеся и смешивающиеся со всеми другими молекулами реакционной массы.

В макросостоянии реакционная система состоит из огромного числа глобул, каждая из которых содержит очень большое число молекул. Внешняя оболочка глобул позволяет сохранить ее индивидуальность.

Состояние системы, когда она состоит из огромного числа глобул, называют сегрегированным. Чаще всего реальные жидкости или твердые вещества, состоящие из частиц, являются сегрегированными.

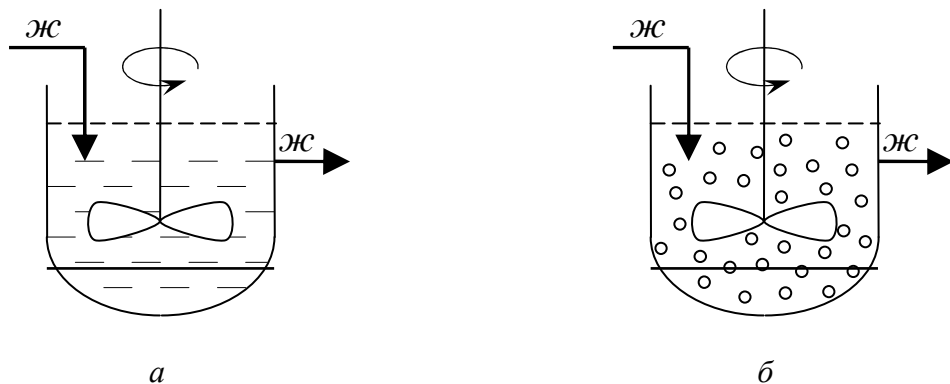


Рис. 2.11. Микро- (а) и макросостояние (б) реакционной массы

Для изотермического реактора с сегрегированным потоком глубина химического превращения в каждой глобуле определяется временем ее пребывания в аппарате и, если это время для различных глобул различно, то глубина прохождения химического процесса в них разная.

Пусть из проточного реактора за единицу времени выходит N глобул, причем время пребывания каждой глобулы в аппарате в общем случае различно. Доля глобул, находящихся в реакторе в течение времени от τ до $\tau + \Delta\tau$, составляет $E(\tau) \cdot \Delta\tau$.

Будем считать, что доля реагента, не вступившего в реакцию, $C_i(\tau) / C_{i0} = 1 - x_i$. Суммируя доли непрореагировавшего реагента для каждой группы глобул с различным «возрастом» пребывания в реакторе с учетом их статистического веса, получим среднюю долю непревращенного реагента на выходе из реактора. При этом необходимо иметь ввиду, что время пребывания может меняться от 0 до ∞ .

$$\begin{aligned}
 1 - \bar{x}_i &= \frac{\bar{C}_i(\tau)}{C_{i0}} = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \sum_0^{\infty} [1 - x_i(\tau)] \cdot E(\tau) \cdot \Delta\tau = \\
 &= \int_0^{\infty} [1 - x_i(\tau)] \cdot E(\tau) \cdot d\tau = \int_0^{\infty} \frac{C_i(\tau)}{C_{i0}} \cdot E(\tau) \cdot d\tau
 \end{aligned} \tag{2.43}$$

Уравнение (2.43) является общим. Для частных случаев в него необходимо подставить конкретные виды зависимостей $1 - x_i(\tau)$ и $E(\tau)$, определяемых уравнением химической кинетики для данной реакционной системы и моделью реактора.

Например, для проточного реактора идеального смешения функция $E(\tau)$ имеет вид:

$$E(\tau) = \frac{1}{\bar{\tau}} \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right). \tag{2.44}$$

Если в реакторе протекает жидкофазная реакция первого порядка, скорость которой определяется уравнением

$$r = -\frac{dC_i}{d\tau} = k \cdot C_i \quad (2.45)$$

или

$$\frac{C_i}{C_{i0}} = \exp(-k \cdot \tau), \quad (2.46)$$

тогда

$$1 - \bar{x}_i = \frac{\bar{C}_i}{C_{i0}} = \int_0^\infty \exp(-k \cdot \tau) \cdot \frac{1}{\bar{\tau}} \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right) \cdot d\tau. \quad (2.47)$$

Значение интеграла в этом уравнении имеет вид:

$$1 - \bar{x}_i = \frac{\bar{C}_i}{C_{i0}} = \frac{1}{1 + k \cdot \bar{\tau}}. \quad (2.48)$$

Отметим, что для реакции первого порядка полученный результат не отличается от расчета проточного реактора идеального смешения при условии, что жидкость находится в микросостоянии. Действительно, в этом случае

$$\bar{\tau} = \frac{C_{i0} - C_i}{r} = \frac{C_{i0} - C_i}{k \cdot C_i} \quad (2.49)$$

или

$$\frac{C_i}{C_{i0}} = \frac{1}{1 + k \cdot \bar{\tau}}. \quad (2.50)$$

Однако это справедливо лишь для реакций первого порядка. Так уже для реакции второго порядка результаты расчета реактора с сегрегированным потоком жидкости и реактора, находящегося в состоянии микросмешения различаются. Приведем (без вывода) конечный результат для сегрегированного потока, в этом случае:

$$1 - \bar{x}_i = \frac{\bar{C}_i}{C_{i0}} = \frac{\exp\left(\frac{1}{k \cdot \bar{\tau} \cdot C_{i0}}\right)}{k \cdot \bar{\tau} \cdot C_{i0}} \cdot ei\left(\frac{1}{k \cdot \bar{\tau} \cdot C_{i0}}\right), \quad (2.51)$$

где $ei(1/(k \cdot \bar{\tau} \cdot C_{i0}))$ – интегральная показательная функция, значения которой табулированы.

Вопросы для самостоятельного повторения материала

1. Сформулируйте основные свойства интегральной и дифференциальной функций времени пребывания реагентов в проточном реакторе.

2. Составьте уравнение материального баланса по индикатору для нестационарного реактора идеального смешения и, используя это уравнение, получите интегральную функцию распределения времени пребывания.

3. Приведите уравнение диффузионной модели для расчета реальных реакторов. Поясните сущность значений Bo и θ , входящих в это уравнение.

4. Для исследования структуры потока в проточном реакторе, в который подают реакционный поток с объемным расходом Y_V , проведен опыт с импульсным вводом индикатора (трассера). При измерении концентрации индикатора получены следующие результаты:

τ , с	0	10	20	30	40	50	60	70	90	110	120
C_u , усл. ед.	0	0	0,5	2,4	5,6	8,5	10,4	9,6	3,8	0,6	0

Постройте кривую отклика на импульсный ввод индикатора в проточный реактор и составьте таблицу значений дифференциальной функции времени пребывания, используя для этих целей уравнение (2.19).

5. Докажите, что кривая отклика на ступенчатый ввод индикатора в проточный реактор совпадает с интегральной функцией распределения времени пребывания.

6. Рассчитайте \bar{C}_A реагента A на выходе из двух последовательно соединенных реакторов идеального смешения, используя дифференциальную функцию распределения для каскада реакторов идеального смешения. Принять, что в реакторах протекает реакция первого порядка.

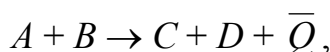
Мы уже говорили о том, что по тепловому режиму модели реакторов делятся на политропные, адиабатические и изотермические. Для того чтобы обеспечить необходимый тепловой режим в реакторе, необходимо рассчитать тепловую нагрузку на него и определить поверхность теплообмена (F). На практике поступают следующим образом: для реактора составляется уравнение теплового баланса, а затем в это уравнение вводят данные из уравнения материального баланса.

В качестве уравнения теплового баланса используют дифференциальное уравнение конвективного теплообмена:

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} = -\rho \cdot C_p \cdot \left(u_x \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + u_y \cdot \frac{\partial T}{\partial y} + u_z \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \lambda \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \quad (3.1)$$

где ρ и C_p – плотность и теплоемкость реакционной массы; x, y, z – пространственные координаты; u_x, u_y, u_z – составляющие скорости движения теплового потока в направлении осей x, y, z ; λ – коэффициент молекулярной теплопроводности.

Для того чтобы можно было использовать это уравнение применительно к химической реакции, например



его составляют по одному из реагентов для элементарного объема реакционной смеси и вводят в него дополнительные члены, учитывающие отвод тепла в результате теплообмена и тепло, которое выделяется в процессе химической реакции:

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} = -\rho \cdot C_p \cdot \left(u_x \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + u_y \cdot \frac{\partial T}{\partial y} + u_z \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \lambda \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - F_{y0} \cdot K \cdot \Delta T + r \cdot \bar{Q}, \quad (3.2)$$

где $\bar{Q}_r = -\Delta H_r$ – тепловой эффект реакции; $F_{y\partial}$ – удельная поверхность теплообмена, рассчитанная на единицу объема реакционной массы; K – коэффициент теплопередачи; ΔT – движущая сила теплообмена.

Левая часть уравнения (3.2) характеризует общую скорость изменения тепла в элементарном объеме реакционной массы, для которого составляется тепловой баланс. Первая группа членов правой части уравнения (3.2) определяет скорость переноса тепла по координатам x, y, z в элементарном объеме. Вторая группа членов правой части уравнения (3.2) определяет скорость изменения тепла в элементарном объеме реактора в результате молекулярной теплопроводности реакционной массы. Первая и вторая группы членов правой части уравнения (3.2) соответствуют конвективному переносу тепла в реакторе. Третья и четвертая группы членов правой части уравнения (3.2) характеризует отвод тепла путем теплообмена и подвод тепла в результате химической реакции.

В случае эндотермических реакций в третьем и четвертом слагаемом правой части уравнения (3.2) знак минус и плюс соответственно меняются на противоположные.

Решение уравнения теплового баланса (3.2) связано с определенными трудностями, поэтому для его практического использования в зависимости от модели реактора в него вводят в рамках разумного соответствующие упрощения.

§ 1. Реакторы, работающие в политропном режиме

РИС-П. Для этого типа реакторов (рис. 3.1), исходя из их гидродинамического принципа действия, перенос тепла по координатам x, y, z и в результате молекулярной теплопроводности будет отсутствовать, т.е. первое и второе слагаемое в уравнении (3.2) будет равно нулю. Тогда уравнение теплового баланса (3.2) для экзотермических реакций принимает вид

$$r \cdot \bar{Q} = \rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} + F_{y\partial} \cdot K \cdot \Delta T \quad (3.3)$$

Однако скорость химической реакции, протекающей в РИС-П, при $\varepsilon = 0$ может быть выражена по реагенту А уравнением

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = C_{A,0} \cdot \frac{dx_A}{d\tau}. \quad (3.4)$$

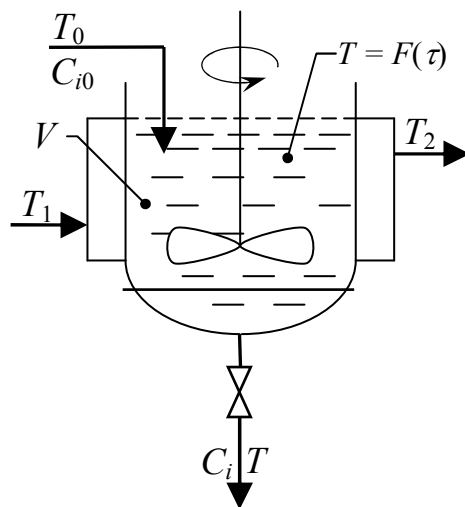


Рис. 3.1. Модель политропного реактора идеального смешения периодического действия:

C_{i0} – концентрация реагента в начале процесса; C_i – концентрация этого же реагента в конце процесса; V – объем реакционной массы в реакторе; T_0 и T – соответственно температура реакционной массы на входе и выходе из реактора; T_1 и T_2 – температура теплового агента на входе в тепловую рубашку реактора и выходе из нее

Поставив в уравнение (3.3) значение r и проводя необходимые сокращения и перегруппировки, можно найти, что

$$C_{A,0} \cdot \bar{Q} \cdot dx_A = \rho \cdot C_p \cdot dT + F_{y0} \cdot K \cdot \Delta T \cdot d\tau. \quad (3.5)$$

Умножив левую и правую части уравнения (3.5) на объем реакционной массы (V), получим уравнение теплового баланса для РИС-П:

$$n_{A,0} \cdot \bar{Q} \cdot dx_A = \rho \cdot C_p \cdot V \cdot dT + F \cdot K \cdot \Delta T \cdot d\tau. \quad (3.6)$$

В этом уравнении $n_{A,0}$ соответствует начальному числу молей реагента А на входе в реактор; ρ и C_p – соответственно плотность и теплоемкость реакционной массы, а F – соответствует общей поверхности теплообмена. Из уравнения (3.6) следует, что тепловую нагрузку на реактор можно рассчитать как разницу между приходом и расходом тепла в реакторе

$$F \cdot K \cdot \Delta T \cdot d\tau = n_{A,0} \cdot \bar{Q} \cdot dx_i - \rho \cdot C_p \cdot V \cdot dT, \quad (3.7)$$

откуда искомая поверхность теплообмена реактора будет равна

$$F = \frac{n_{A,0} \cdot \bar{Q} \cdot dx_A - \rho \cdot C_p \cdot V \cdot dT}{K \cdot \Delta T \cdot d\tau}. \quad (3.8)$$

РИВ. В реакторе идеального вытеснения (рис. 3.2) опираясь на его гидродинамический режим в первом приближении можно принять, что изме-

нение температуры происходит только в одном направлении – по длине реактора, т. е.

$$u_x \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = u \cdot \frac{\partial T}{\partial l}; u_y \cdot \frac{\partial T}{\partial y} = u_z \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = 0. \quad (3.9)$$

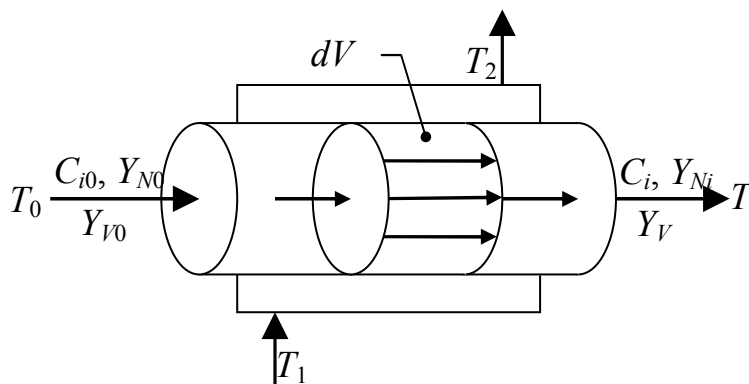


Рис. 3.2. Модель политропного реактора идеального вытеснения:

C_{i0} , C_i – соответственно концентрация реагента в начале и конце процесса; Y_V – объемный расход реакционной массы в реакторе; T_0 и T – соответственно температура реакционной массы на входе и выходе из реактора; T_1 и T_2 – температура теплового агента на входе в тепловую рубашку реактора и на выходе из нее

Изменением температуры за счет молекулярной теплопроводности в реакторе идеального вытеснения (РИВ) также можно пренебречь. Следовательно,

$$\lambda \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = 0. \quad (3.10)$$

С учетом этих допущений, уравнение теплового баланса для стационарного режима работы РИВ (когда накопление тепла в реакторе равно нулю), будет следующим:

$$r \cdot \bar{Q} = \rho \cdot C_p \cdot u \cdot \frac{\partial T}{\partial l} + F_{y0} \cdot K \cdot \Delta T. \quad (3.11)$$

Но, так как для этого типа моделей реакторов (см. главу I, § 2)

$$r = -u \cdot \frac{\partial C_A}{\partial l} = C_{A,0} \cdot u \cdot \frac{\partial x_A}{\partial l},$$

тогда, подставляя это выражение в уравнение (3.11), получаем

$$C_{i0} \cdot \bar{Q} \cdot u \cdot \frac{dx_i}{dl} = \rho \cdot C_p \cdot u \cdot \frac{dT}{dl} + F_{y0} \cdot K \cdot \Delta T. \quad (3.12)$$

Умножая левую и правую части уравнения (3.12) на dl и разделив на u , при этом учитывая, что $C_{i0} = Y_{N0} / Y_{V0}$ (здесь Y_{N0} , Y_{V0} – мольный расход ключевого вещества и объемный расход реакционной массы), получаем:

$$Y_{N0} \cdot \bar{Q} \cdot dx_A = \rho \cdot C_p \cdot Y_{V0} \cdot dT + F' \cdot K \cdot \Delta T \cdot dl. \quad (3.13)$$

В этом уравнении

$$F' = \frac{F_{y\partial} \cdot Y_{V0}}{u} \quad (3.14)$$

есть поверхность теплообмена в расчете на единицу длины реактора, m^2/m (здесь u – линейная скорость движения реакционной массы).

Из уравнения (3.13) можно достаточно легко рассчитать тепловую нагрузку на реактор и удельную поверхность его теплообмена (F'):

$$\begin{aligned} F' \cdot K \cdot \Delta T \cdot dl &= Y_{N0} \cdot \bar{Q} \cdot dx_A - \rho \cdot C_p \cdot Y_{V0} \cdot dT, \\ F' &= \frac{Y_{N0} \cdot \bar{Q} \cdot dx_A - \rho \cdot C_p \cdot Y_{V0} \cdot dT}{K \cdot \Delta T \cdot dl} \end{aligned} \quad (3.15)$$

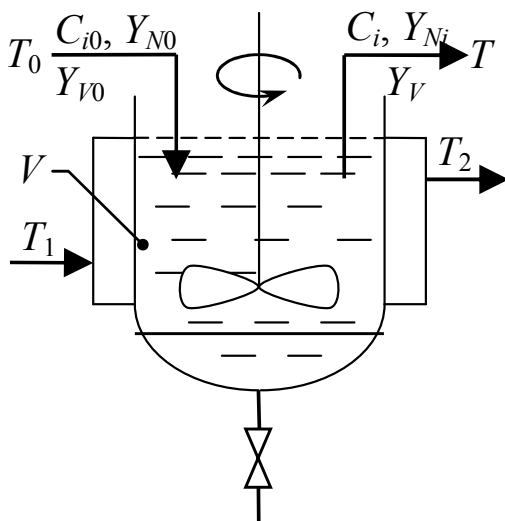
РИС-Н. Для реакторов идеального смешения непрерывного действия (рис. 3.3) принято считать, что градиенты основных параметров технологического режима, как во времени, так и в объеме реактора отсутствуют. Поэтому уравнение теплового баланса в этом случае (как и для уравнения материального баланса) составляется непосредственно для реактора

$$Y_{N0} \cdot \bar{Q} \cdot x_A = \rho \cdot C_p \cdot Y_{V0} \cdot (T - T_0) + F \cdot K \cdot \Delta T. \quad (3.16)$$

Из этого уравнения также легко найти необходимую тепловую нагрузку на реактор и поверхность его теплообмена (F).

Рис. 3.3. Модель политропного реактора идеального смешения непрерывного действия:

C_{i0} – концентрация реагента в начале процесса; C_i – концентрация этого же реагента в конце процесса; V – объем реакционной массы в реакторе; T_0 и T – соответственно температура реакционной массы на входе и выходе из реактора; T_1 и T_2 – температура теплового агента на входе в тепловую рубашку реактора и на выходе из нее



§ 2. Реакторы, работающие в адиабатическом и изотермическом режимах

Реакторы, работающие в адиабатическом режиме, представляют собой аппараты, стенки которых изолированы от окружающей среды. Так как при адиабатическом режиме отвод тепла отсутствует, то предпоследнее слагаемое в уравнении (3.2) будет равно нулю. Следовательно, его можно переписать в следующем виде:

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} = -\rho \cdot C_p \cdot \left(u_x \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + u_y \cdot \frac{\partial T}{\partial y} + u_z \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \lambda \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + r \cdot \bar{Q}. \quad (3.17)$$

Учитывая особенности гидродинамического режима, которые характерны для реакторов идеального смешения и вытеснения (см. Глава 1), можно, исходя из уравнения (3.17), прийти к следующим уравнениям теплового баланса:

$$\text{для РИС-П} \quad C_{i0} \cdot \bar{Q} \cdot dx_A = \rho \cdot C_p \cdot dT, \quad (3.18)$$

$$\text{для РИВ} \quad C_{i0} \cdot \bar{Q} \cdot dx_A = \rho \cdot C_p \cdot dT, \quad (3.19)$$

$$\text{для РИС-Н} \quad C_{i0} \cdot \bar{Q} \cdot x_A = \rho \cdot C_p \cdot (T - T_0). \quad (3.20)$$

Если в уравнениях (3.18) и (3.19) принять, что \bar{Q} и C_p не зависят от температуры, то интегрирование этих уравнений приводит к уравнению (3.20). Следовательно, адиабатический режим для всех моделей реакторов может описываться одним и тем же уравнением теплового баланса. Из уравнения (3.20) находим, что для экзотермической реакции

$$T = T_0 + \frac{\bar{Q} \cdot C_{A,0}}{\rho \cdot C_p} \cdot x_A. \quad (3.21)$$

На графике в координатах $T - x_i$ это уравнение представляет собой прямую линию (рис. 3.4, а) с $\operatorname{tg} \alpha = \bar{Q} \cdot C_{A,0} / (\rho \cdot C_p)$.

В случае эндотермической реакции уравнение (3.20) принимает вид

$$T_\kappa = T_0 - \frac{\bar{Q} \cdot C_{A,0}}{\rho \cdot C_p} \cdot x_i. \quad (3.22)$$

На графике в координатах $T - x_i$ уравнение (3.22) также представляет собой прямую линию, но с $\operatorname{tg} \alpha = -\bar{Q} \cdot C_{A0} / (\rho \cdot C_p)$ (рис. 3.4, б).

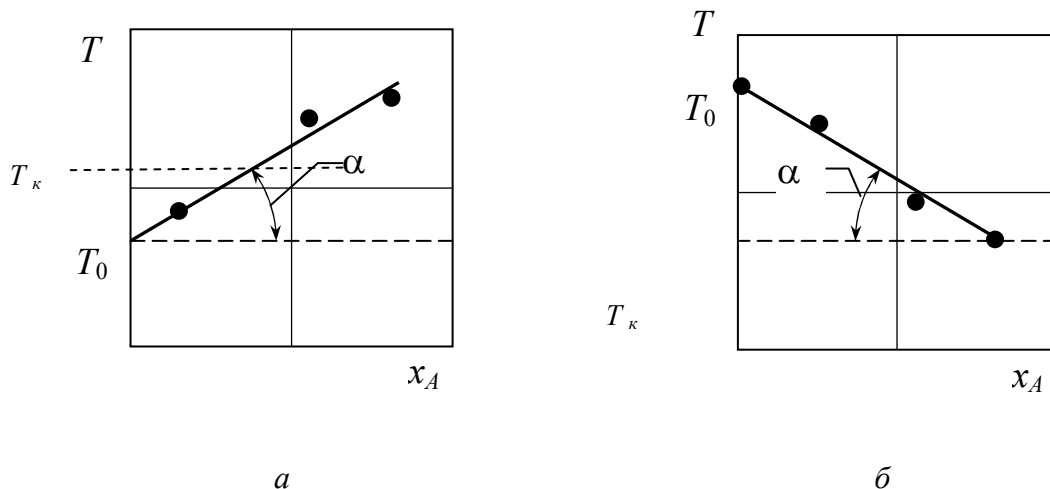


Рис. 3.4. Зависимость $T = f(x_i)$:
а – для экзотермической реакции; б – для эндотермической реакции

Реакторы, работающие в изотермическом режиме, в промышленных условиях используют в основном для проведения непрерывных процессов. В этом случае в уравнениях (3.13) и (3.16) конвективным переносом тепла в реакторе полного вытеснения и смешения непрерывного действия можно пренебречь.

Следовательно, тепловой баланс РИВ и РИС-Н можно описать следующими уравнениями:

$$Y_{N0} \cdot \bar{Q} \cdot dx_A = F' \cdot K \cdot \Delta T \cdot dl, \quad (3.23)$$

$$Y_{N0} \cdot \bar{Q} \cdot x_A = F \cdot K \cdot \Delta T. \quad (3.24)$$

Уравнения (3.23) и (3.24) также дают возможность легко определить поверхность теплообмена (F) для соответствующих реакторов.

Вопросы для самостоятельного повторения материала

1. Вспомните, каким образом классифицируются химические реакторы по тепловому режиму?
2. Напишите общее дифференциальное уравнение конвективного теплообмена для химических процессов, протекающих в реакторах.
3. Выведите уравнение теплового баланса для РИВ и РИС-Н, работающих в политропном режиме.
4. Как влияет тепловой эффект реакции, плотность и теплоемкость на температуру реакционной массы на выходе из РИС-Н-А?

5. Определите количество тепла, которое необходимо отводить в РИС-Н при проведении в нем обратимой реакции $A + B \rightarrow AB + 18000$ кДж/моль с тем, чтобы обеспечить $x_{max} = 0,6$ при $t = 42^\circ\text{C}$ при условии, что температура поступающей реакционной среды – 15°C , теплоемкость, отнесенная к моллю продукта – 406 кДж/(моль·град.)

6. Найдите количество отводимого и подводимого тепла и поверхность теплообмена каждого из двух последовательно соединенных РИС-Н при проведении реакции $A \rightarrow R + 75420$ кДж/моль, если количество реагента A , подводимого в реактор, равно $0,2$ моль/мин., температура поступающей реакционной смеси – 15°C , удельная теплоемкость $C'_p = 5,6$ кДж/(моль·град.), коэффициент теплопередачи $K = 419$ кДж/(моль·ч·град.), средняя разность температур $\Delta t = 10^\circ\text{C}$. В первом реакторе $t_1 = 49^\circ\text{C}$ и $x_{A1} = 0,42$; во втором – $t_2 = 42^\circ\text{C}$ и $x_{A1} = 0,7$.

7. Для каких реакторов возможен изотермический режим? Каким образом меняется поверхность теплообмена от величин, входящих в уравнение теплового баланса?

8. Как меняется температура реакционной массы на выходе из РИС-Н-А от \bar{Q} , C_{i0} и x_i ?

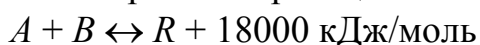
9. В периодическом реакторе идеального смешения объемом $V = 1$ м³ с рубашкой охлаждения с $F = 3$ м² проводится реакция первого порядка $A \rightarrow R$, скорость которой [кмоль/(м³·ч)] описывается кинетическим уравнением

$$r_A = 2,5 \cdot 10^8 \cdot (50000 / (R \cdot T)) \cdot C_A.$$

Тепловой эффект реакции $\Delta H = -165000$ кДж/кмоль. Плотность и удельная теплоемкость реакционной смеси постоянны и равны соответственно $\rho = 1110$ кг/м³, а $C_p = 3,4$ кДж/(кг·град.). Начальная концентрация реагента A составляет $C_{A0} = 2$ кмоль/м³, его начальная температура $T_0 = 300$ К. Коэффициент теплопередачи $K = 2500$ кДж/(м²·ч·град.), температура хладагента $T_{xl} = 300$ К.

Определить ход изменения x_A и температуры во время реакции; рассчитать время пребывания реагента A , необходимое для достижения $x_A = 0,98$.

10. Определить количество тепла, которое необходимо отводить в РИС-Н при проведении в нем обратимой реакции



с тем, чтобы обеспечить максимальную степень превращения (x_A). Температура поступающей реакционной смеси 15°C , теплоемкость реакционной смеси, отнесенная к моллю реагента (удельная) $C'_p = \rho \cdot C_p / C_{A0} = 400$ кДж/(моль·град.). Экспериментальная зависимость между x_A и t :

$t, ^\circ\text{C}$	5	15	25	35	42	55	65
x_A	0,18	0,31	0,46	0,56	0,6	0,49	0,3

Простота конструкций, высокая производительность, а также возможность комплексного применения различных современных автоматических систем управления технологическим процессом способствует все большему распространению в химической промышленности реакторов полного вытеснения (РПВ) с гомогенной газовой фазой.

§ 1. Изотермические реакторы

Несколько примеров конструктивного оформления реакторов полного вытеснения для проведения изотермических процессов приведены на рис. 4.1.

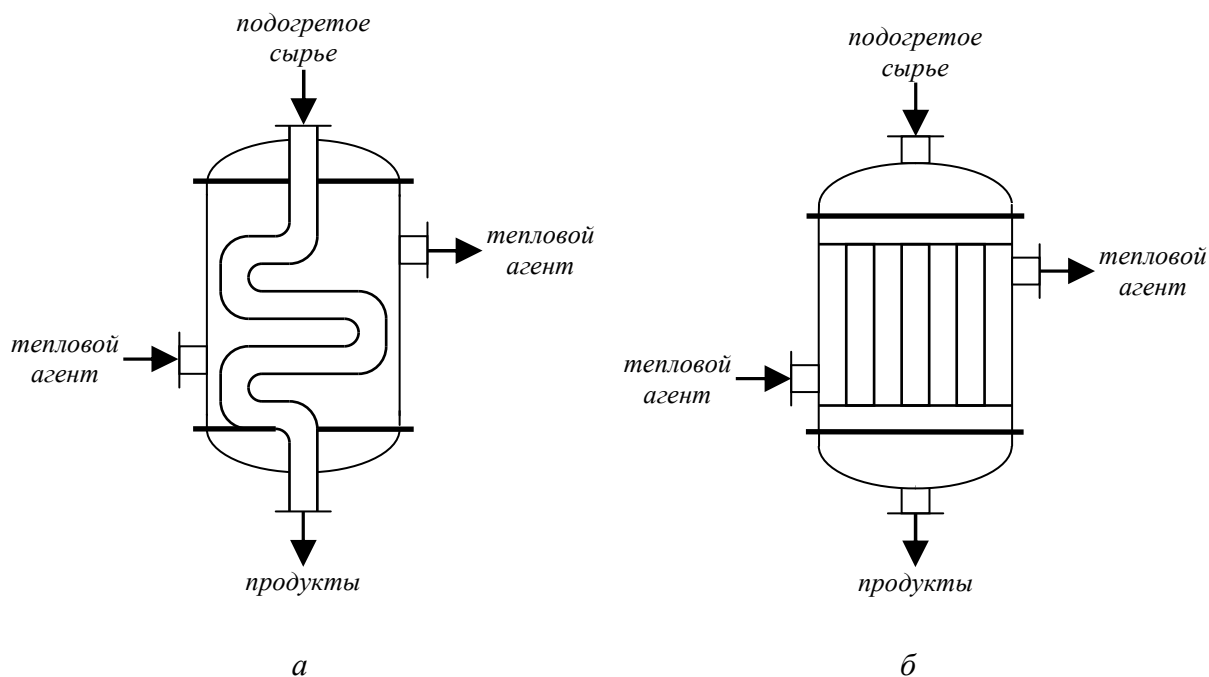


Рис. 4.1. Реакторы различных конструкций для проведения реакций в газовой фазе в изотермических условиях:

- а* – изогнутая одиночная трубка в тепловой рубашке;
- б* – трубчатый реактор с теплообменом

В качестве тепловых агентов для поддержания заданной (постоянной) температуры в реакторах, представленных на рис. 4.1, в зависимости от

знака теплового эффекта ($\pm \bar{Q}$) используют высокотемпературные органические теплоносители (ВОТ), горячие дымовые газы, перегретый пар или хладагенты, в качестве которых обычно используют воду, аммиак или солевые растворы и т. д.

Изотермические реакторы (рис. 4.1, а, б) в химической технологии можно использовать для проведения процессов термического хлорирования и окисления низших насыщенных углеводородов (C_1-C_6), а также процессов дегидрохлорирования низших хлорпроизводных алифатических углеводородов и т. п.

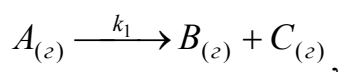
Основное проектное уравнение для реакторов, в которых протекают реакции в гомогенной газовой фазе, проще всего выражать в следующем виде

$$\frac{V}{Y_{N0}} = \int_0^{x_i} \frac{dx_i}{r}. \quad (4.1)$$

В этом уравнении V – объем реакционной зоны (объем реактора), л (m^3); Y_{N0} – мольный расход реагента, по которому определяется скорость реакции (питание) на входе в реактор, моль·ч⁻¹; r – инвариантная скорость химической реакции, моль·ч⁻¹·л⁻¹ (моль·ч⁻¹·м⁻³); x_i – степень превращения (конверсия).

Из этого уравнения следует, что при постоянной температуре и общем давлении отношение V/Y_{N0} будет зависеть только от x_i . Приведем несколько примеров расчета реакторов этого типа.

Например, если мономолекулярная реакция



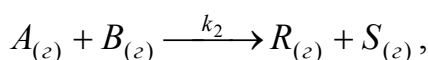
которая протекает с изменением мольного объема будет описываться уравнением кинетики первого порядка

$$r = k_1 \cdot C_A = k_1 \cdot C_{A0} \cdot \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon \cdot x_A}, \quad (4.2)$$

тогда, после подстановки уравнения (4.2) в (4.1), получаем

$$\frac{V}{Y_{N0}} = \frac{1}{k_1 \cdot C_{A0}} \cdot \int_0^{x_A} \frac{1 + \varepsilon \cdot x_A}{1 - x_A} dx_A = \frac{1}{k_1 \cdot C_{A0}} \cdot \left[(1 + \varepsilon) \ln \frac{1}{1 - x_A} - \varepsilon \cdot x_A \right]. \quad (4.3)$$

Рассмотрим теперь бимолекулярную реакцию



которая протекает без изменения мольного объема реакционной массы и уравнение кинетики при $C_{A0} \neq C_{B0}$ имеет вид:

$$r_A = k_2 \cdot C_A \cdot C_B = k_2 \cdot C_{A0} \cdot (1 - x_A) \cdot C_{B0} \cdot (1 - x_B). \quad (4.4)$$

Обозначив в уравнении (4.4.) через $M = C_{B0} / C_{A0}$ и учитывая, что в общем случае

$$x_B = \frac{C_{A0} / C_{B0}}{\nu_a / \nu_b} \cdot x_A = \beta \cdot x_A, \quad (4.5)$$

получаем

$$r_A = k_2 \cdot C_{A0}^2 \cdot (1 - x_A) \cdot M \cdot (1 - \beta \cdot x_A). \quad (4.6)$$

Подставляя уравнение (4.6) в уравнение (4.1), можно найти, что

$$\begin{aligned} \frac{V}{Y_{N0}} &= \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k_2 \cdot C_{A0}^2 \cdot (1 - x_A) \cdot M \cdot (1 - \beta \cdot x_A)} = \\ &= \frac{1}{k_2 \cdot C_{A0}^2 \cdot M} \cdot \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A) \cdot (1 - \beta \cdot x_A)} \end{aligned} \quad (4.7)$$

После интегрирования в пределах $0 - x_A$ уравнение (4.7) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{V}{Y_{N0}} = \frac{1}{k_2 \cdot C_{A0}^2 \cdot M \cdot (1 - \beta)} \cdot \ln \frac{1 - \beta \cdot x_A}{1 - x_A}. \quad (4.8)$$

Уравнение (4.8) справедливо только при $\beta < 1$, в других случаях оно не имеет физико-химического смысла.

В то же время когда на входе в реактор $C_{A0} / C_{B0} = 1$, то

$$r = k_2 \cdot C_A^2 = k_2 \cdot C_{A0}^2 \cdot (1 - x_A)^2, \quad (4.9)$$

уравнение (4.1) принимает более простой вид:

$$\frac{V}{Y_{N0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k_2 \cdot C_{A0}^2 \cdot (1 - x_A)^2} = \frac{1}{k_2 \cdot C_{A0}^2} \cdot \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)^2} = \frac{1}{k_2 \cdot C_{A0}^2} \cdot \frac{x_A}{1 - x_A}. \quad (4.10)$$

С помощью уравнений (4.8) и (4.10) можно рассчитать объем изотермического реактора в зависимости от степени превращения (x_A), если мольный расход поступающего в реактор реагента A , температура, давление и константа скорости химической реакции будут известны и постоянны.

В других, более сложных случаях (неэлементарные или обратимые реакции и т. д.) объем реакционной зоны (V) проще всего можно рассчитать графическим методом – построением функции $1/r$ от x_A и определением площади (S) под этой кривой, которая будет равна $S = V / Y_{N0}$.

В то же время тепловой баланс для этого типа реакторов при известных и конечных значениях степени превращения x_A и высоты реактора l будет иметь вид $Y_{N0} \bar{Q} x_A = Fk(T - T')$. В этом уравнении T и T' , соответственно, средняя температура реакционной смеси и средняя температура хладагента в случае экзотермической реакции.

§ 2. Адиабатические реакторы

В химической технологии адиабатические реакторы применяют для проведения эндотермических или экзотермических реакций с малым тепловым эффектом. На рис. 4.2 приведен пример организации адиабатического режима в реакторе полного вытеснения при проведении *эндотермических* реакций типа крекинга или пиролиза углеводородов.

Термический крекинг и пиролиз применяется в химической промышленности для целевого получения олефинов из парафинов с прямой цепью из 5–20 атомов углерода. Особенностью этих процессов является то, что процесс крекинга углеводородов проводится при температуре 500–600 °С, а пиролиза углеводородов при 700–850 °С.

В этих обоих случаях в качестве теплового агента обычно используется горячий газ, образующийся в камере сгорания (1), непосредственно соединенной с реактором (2). Газы с большим содержанием водорода (горючее) поступают в верхнюю часть камеры сгорания (1) и образуют с кислородом первичный пар. Для регулирования температурного режима в камеру (1) вводится дополнительное количество пара. Эти пары являются тепловым носителем, который циркулирует в реакционном пространстве (2) вместе с исходным сырьем (реагентами). Последнее вводится сбоку, в самую узкую зону, для лучшего смешения (рис. 4.2).

Изменение температуры в реакционном пространстве в зависимости от длины реактора приведено на том же рис. 4.2. Как следует из этого рисунка, на входе в реакционную зону (реактор) T_0 максимальна и соответствует температуре реакции (пиролиз или крекинг), и затем она постепенно понижается по длине реактора до T_k . Конечная температура реакционной массы (T_k) не должна отличаться от T_0 более, чем на 15–30 °С.

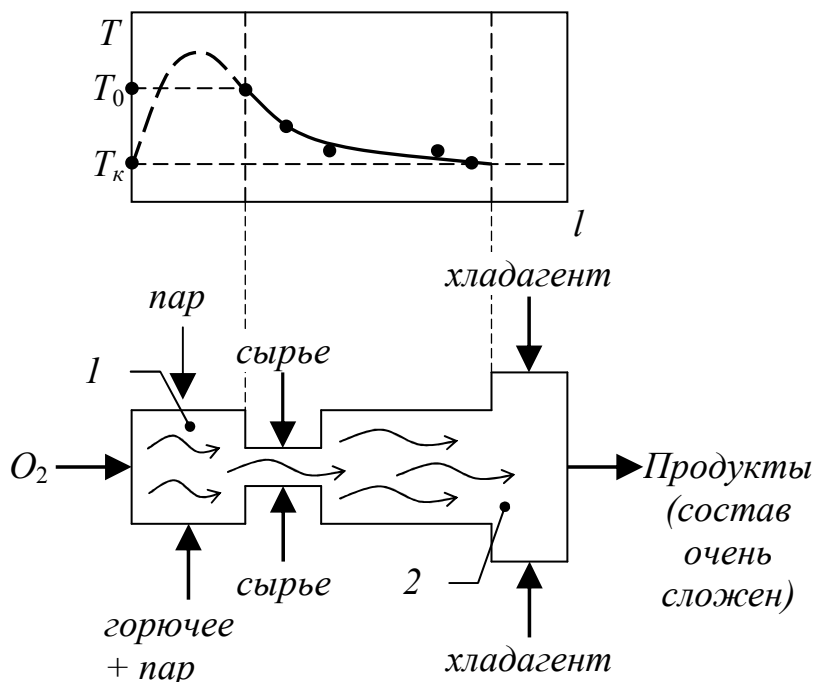
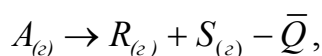


Рис. 4.2. Адиабатический реактор с горячим газом:
 1 – камера сгорания; 2 – реакционное пространство; T_0 и T_k – соответственно температура реакционной массы на входе и выходе из реактора ($\Delta T \approx 15\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$)

Так как условия в реакторе полного вытеснения адиабатические, то при расчете объема реакторов необходимо учитывать зависимость r от x_i и T .

Рассмотрим в качестве примера реакцию, которая является ключевой для пиролиза или крекинга углеводородов:



протекающую в реакторе полного вытеснения в условиях адиабатического режима.

Зная теплоту реакции (\bar{Q}), теплоемкость (C_p) и плотность (ρ) реакционной смеси, можно рассчитать функцию T от x_A , используя для этих целей уравнение

$$T_k = T_0 - \frac{\bar{Q} \cdot C_{A0}}{\rho \cdot \bar{C}_p} \cdot x_A = T_0 - \Delta T \cdot x_A, \quad (4.11)$$

то есть, найти изменение температуры по длине адиабатического реактора полного вытеснения.

В то же время уравнение кинетики для приведенной ключевой реакции можно записать следующим образом:

$$r = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T_{\kappa}}\right) \cdot C_{A0} \cdot \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon \cdot x_A}. \quad (4.12)$$

Подставляя в это уравнение соответствующие значения из уравнения (4.11), можно найти изменение скорости химической реакции r одновременно от T и x_A , т. е.

$$r = A \cdot \exp\left\{\frac{E_a}{R \cdot (T_0 - \Delta T \cdot x_A)}\right\} \cdot C_{A0} \cdot \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon \cdot x_A}. \quad (4.13)$$

Исходя из этого, условное (среднее) время пребывания (V/Y_{N0}) находят совместным решением уравнений (4.1) и (4.13), используя для этих целей графический метод интегрирования изложенный ранее.

Замечание. Однако в адиабатических реакторах, в которых протекают экзотермические реакции в гомогенной газовой фазе, характеризующиеся реакционным объемом, с малым соотношением l/D (высота / диаметр), практически полное перемешивание можно получить без механического вмешательства (механические мешалки различного типа). Совмещение таких физических факторов, как направление подачи реакционной массы сверху вниз, значительный тепловой эффект реакции, повышает турбулентность, которая определяет перемешивание. Следствием перемешивания является *однородность* температур и состава в реакционной зоне реактора.

Такой реактор можно рассматривать не только как адиабатический, но и как изотермический. Температура и состав, в нем отличаются от условий питающего потока, но одинаковы с температурой и составом реакционной массы в реакторе и на выходе из него. Это облегчает технологический расчет реактора.

Если известна конечная степень превращения (x_A), которую необходимо получить на выходе из реактора, то с помощью выражения (4.11) можно рассчитать среднюю (постоянную) температуру в реакторе и тогда для расчета объема реактора следует воспользоваться проектным уравнением реактора полного смешения непрерывного действия (РПС-Н):

$$\frac{V}{Y_{N0}} = \frac{x_A}{r}. \quad (4.14)$$

При известном значении $r = k \cdot f(x_A)$ уравнение (4.14) можно достаточно легко решить аналитически или графическим методом.

Вопросы для самостоятельного повторения материала

1. Сравните характеристики проточного реактора смешения и вытеснения применительно к реакции $A_{(г)} \rightarrow R_{(г)} + S_{(г)}$, которая является реакцией нулевого порядка. Сравнение провести по x_A при одинаковом $\bar{\tau}$, по объему реактора (V) при одинаковых значениях подачи реагента A и x_A , а так же по $\bar{\tau}$ в этих же условиях.

2. Какое проектное уравнение лежит в основе расчета изотермических реакторов полного вытеснения для проведения газофазных гомогенных процессов? Поясните, какие параметры, входящие в это уравнение, и каким образом влияют на условное время пребывания $\bar{\tau}$, в зависимости от кинетического процесса.

3. Приведите все возможные варианты организации эндо- и экзотермических процессов в адиабатических реакторах полного вытеснения и смешения.

4. Рассчитайте в общем виде объем реактора вытеснения, если в нем протекает реакция $A_{(г)} + B_{(г)} \rightarrow R_{(г)}$.

5. В каких случаях используют графический метод определения объема реакторов полного вытеснения? Приведите методику такого расчета.

Химические процессы в гомогенной жидкой фазе обычно проводят в реакторах периодического и непрерывного действия полного смешения. Реакторы периодического действия для получения целевых продуктов в основном используют в малотоннажных производствах, а реакторы непрерывного действия, как правило, применяют для производства целевых продуктов в крупнотоннажных масштабах.

§ 1. Реакторы полного смешения периодического действия

Распространенный тип реакторов полного смешения периодического действия (РПС-П) для проведения гомогенных процессов в жидкой фазе представлен на рис. 5.1.

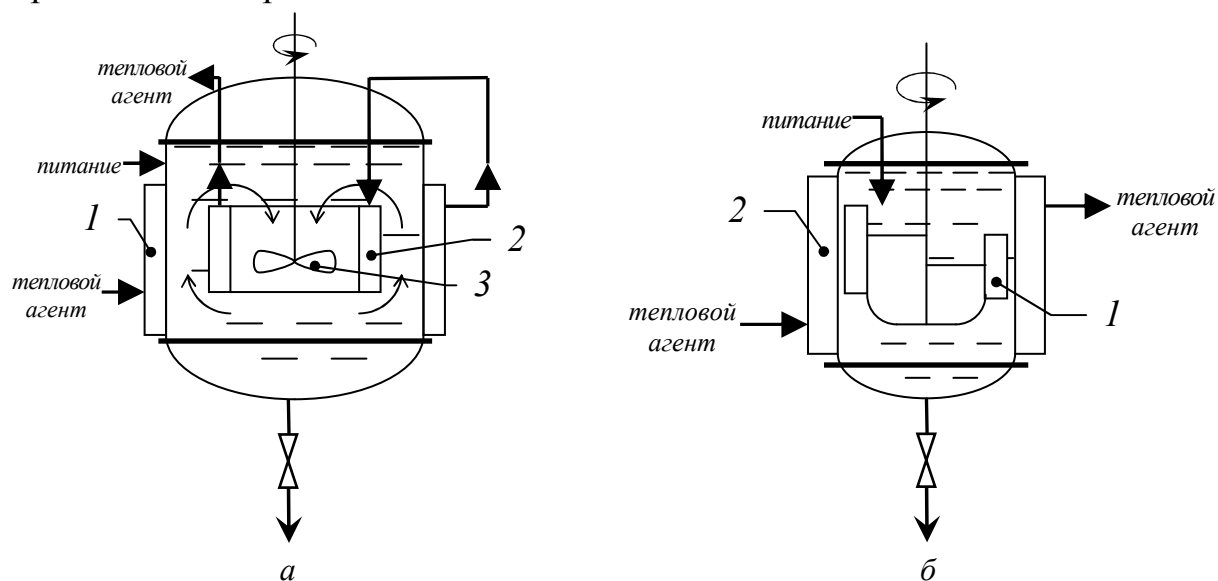
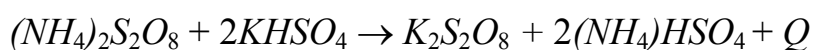


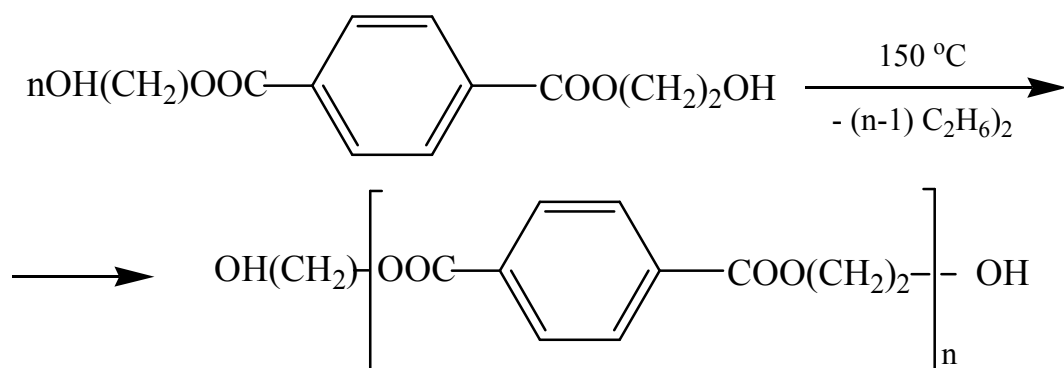
Рис. 5.1. Примеры реакторов смешения периодического действия:
 а – реактор для получения персульфата калия: 1 – рубашка теплообменника, 2 – дополнительная поверхность теплообмена, 3 – мешалка;
 б – реактор для конденсации этиленгликоля с диметилтерефталатом в полиэтилентерефталат: 1 – мешалка, 2 – рубашка теплообменника

Например, при получении персульфата калия в водной гомогенной среде по схеме:



обычно используют реактор, изображенный на рис. 5.1, а. Чтобы персульфат калия не разлагался в процессе его получения, реакцию проводят при температуре $(15 \pm 1)^\circ\text{C}$. Для этого поверхность теплообмена увеличивают, используя кроме рубашки вставной цилиндр с двойными стенками. Цилиндр способствует также образованию направленной внутренней циркуляции жидкой фазы в реакторе. В связи с этим, скорость потока вблизи поверхности теплообмена возрастает, и коэффициент теплопередачи увеличивается.

На рис. 5.1, б, изображен реактор, используемый для проведения реакции поликонденсации дигликольтерефтолатов в полиэтилентерефтолат по схеме:



Эта реакция с умеренным тепловым эффектом проходит при высокой температуре, достигающей в конце процесса $200\text{--}280^\circ\text{C}$. Повышенная вязкость заставляет вести перемешивание так, чтобы стенки реактора, через которые проходит перенос тепла от слоя растворенных полимеров к тепло-вому агенту, постоянно очищались от образующейся пленки.

Для технологического расчета *изотермических реакторов* периодического действия полного смешения (определения объема реакционной зоны V), в которых протекают гомогенные процессы в жидкой фазе, можно воспользоваться уравнением

$$V = \frac{\Pi \cdot (1 + Z)}{24 \cdot \varphi \cdot m} \cdot \tau_{\text{пол}}, \quad (5.1)$$

где Π – суточная производительность, $\text{м}^3 \cdot \text{сут.}^{-1}$ ($\text{л} \cdot \text{сут.}^{-1}$); Z – запас мощности (0,1–0,15); φ – коэффициент заполнения объема реактора (0,6–0,9); m – число реакторов, установленных в технологическую схему.

В предыдущем уравнении

$$\tau_{\text{пол}} = \tau + \tau_{\text{всп}}, \quad (5.2)$$

где τ есть время химической реакции, которое определяется по уравнению

$$\tau = C_{i0} \cdot \int_0^{x_i} \frac{dx_i}{r}, \quad (5.3)$$

а $\tau_{ссп}$ соответствует времени загрузки, выгрузки, нагревания, охлаждения реакционной массы и т. д.

В случае *неизотермических (политропных) реакторов* периодического действия, для определения τ необходимо всегда помнить, что скорость химической реакции одновременно зависит от температуры и степени превращения. Тогда, если известна зависимость скорости реакции от температуры, то уравнение (5.3) можно проинтегрировать совместно с уравнением теплового баланса, которое для политропных реакторов периодического действия в случае экзотермической реакции имеет вид

$$\bar{Q} \cdot r = \rho \cdot C_p \cdot \frac{dT}{d\tau} + F_{y\partial} \cdot K \cdot \Delta T, \quad (5.4)$$

где \bar{Q} – тепловой эффект химической реакции; r – инвариантная скорость реакции; ρ и C_p – средние значения плотности и теплоемкости реакционной массы; K – общий коэффициент теплопередачи; $F_{y\partial}$ – удельная поверхность теплообмена; ΔT – разность температур между средними температурами реакционной массы и теплового агента (движущая сила теплообмена).

Левая часть уравнения (5.4) численно равна количеству тепла, выделенному в результате реакции за время $d\tau$ в расчете на единицу объема реакционной массы. Первое слагаемое правой части уравнения (5.4) соответствует переносу тепла за счет конвекции в единице объема реакционной массы, второе слагаемое правой части уравнения – количеству тепла, переданному хладагенту за единицу времени в единице объема реакционной массы.

Исключив скорость реакции (r) из формул (5.4), получим уравнение, дающее зависимость между температурой, временем и степенью превращения, которое справедливо для реальных реакторов

$$n_{io} \cdot \bar{Q} \cdot x_i = \rho \cdot C_p \cdot V(T - T_0) + F \cdot K \cdot \Delta T \cdot \tau. \quad (5.5)$$

где T_0 – температура реакционной массы на входе в реактор; T – на выходе из него.

§ 2. Реакторы полного смешения непрерывного действия

Общее уравнение для расчета реакторов полного смешения непрерывного действия (рис. 5.2), когда в них протекают реакции в гомогенной жидкой фазе, можно выразить, с определенным допущением, следующим образом:

$$\frac{V}{Y_{N0}} = \frac{x_i}{r} \text{ или } \frac{V}{Y_{N0}} = \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0} \cdot r}, \quad (5.6)$$

где V – объем реакционной зоны (реактора); C_{i0} и C_i – соответственно начальная концентрация i -го реагента в исходной смеси и на выходе из реактора; r – инвариантная скорость химической реакции; x_i – степень превращения.

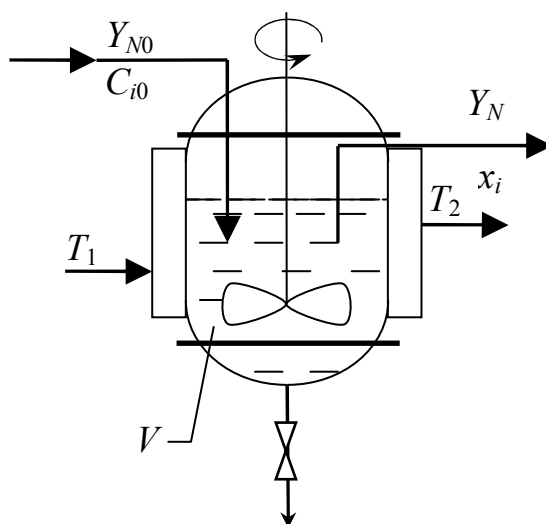


Рис. 5.2. Реактор полного смешения непрерывного действия для проведения процессов в гомогенной жидкой фазе:

Y_{N0} и $Y_N = Y_{N0}(1 - x_i)$, соответственно, мольный расход ключевого реагента на входе и выходе из реактора; V – объем реактора (реакционной зоны).

Рассмотрим в качестве примера реакцию $A + B \xrightarrow{k_2} C + D$, которая протекает в жидкой фазе в реакторе полного смешения непрерывного действия без изменения плотности реакционной среды.

Приняв, что эта реакция при $C_{A0} = C_{B0}$ описывается уравнением кинетики второго порядка

$$r = k_2 \cdot C_A^2 = k_2 \cdot C_{A0}^2 (1 - x_A)^2 \quad (5.7)$$

то уравнение (5.6) принимает вид

$$\frac{V}{Y_{N0}} = \frac{1}{k_2 \cdot C_{A0}^2} \cdot \frac{x_A}{(1 - x_A)^2} \quad (5.8)$$

При известных значениях k_2 , C_{A0} и x_A можно легко рассчитать объем реактора *при изотермической организации процесса*. В противном случае (политропные или адиабатические процессы) при технологическом расчете реакторов этого типа необходимо учитывать зависимость инвариантной скорости реакции r одновременно от T и x_A : $r=f(k,x)$, где $k=F(T)$. Здесь следует также отметить, что уравнение теплового баланса, которое дает возможность определить поверхность теплообмена F для РПС-Н, работающего в политропном режиме, будет описываться уравнением

$$Y_{N0} \cdot \bar{Q} \cdot x_A = \beta \cdot C_p \cdot Y_{N0} (T - T_0) + F \cdot K \cdot \Delta T. \quad (5.9)$$

В случае адиабатических и изотермических процессов второе и первое слагаемое в правой части уравнения (5.9) будет, соответственно, равно нулю.

Однако следует отметить, что основным недостатком одиночного реактора полного смешения непрерывного действия для проведения гомогенных процессов в жидкой фазе является низкая интенсивность (производительность в расчете на единицу объема реактора). Этого недостатка можно избежать, используя в технологической схеме несколько реакторов полного смешения с одинаковым объемом, установленных последовательно в каскад (К-РПС-Н). Пример организации этого процесса приведен на рис. 5.3.

Из этого примера следует, что в последнем реакторе каскада реакторов концентрация реагента (C_i) и следовательно r будут те же, что и в одиночном реакторе. Однако в каждом из предыдущих аппаратов каскада концентрация i -го реагента (C_i) и, таким образом, r будут выше, чем в последующем реакторе. В результате средняя скорость реакции (\bar{r}) в каскаде реакторов оказывается больше скорости в одиночном реакторе полного смешения, и различие этих скоростей будет тем значительнее, чем больше реакторов в каскаде (m) и чем выше требуемая степень превращения (x_i).

Расчет каскада реакторов обычно заключается в определении числа реакторов (числа ступеней m) заданного объема, необходимых для достижения заданных параметров (C_i или x_i) на выходе из него. Для этого обычно используют графический метод. Этот метод прост и дает возможность рассчитать каскад реакторов полного смешения для реакции

любого типа и любого порядка. В основе расчета лежит уравнение ранее полученное для РИС-Н:

$$\bar{\tau} = \frac{V}{Y_{V0}} = \frac{C_{i0} - C_i}{r} = \frac{C_{i(m-1)} - C_{im}}{r}. \quad (5.10)$$

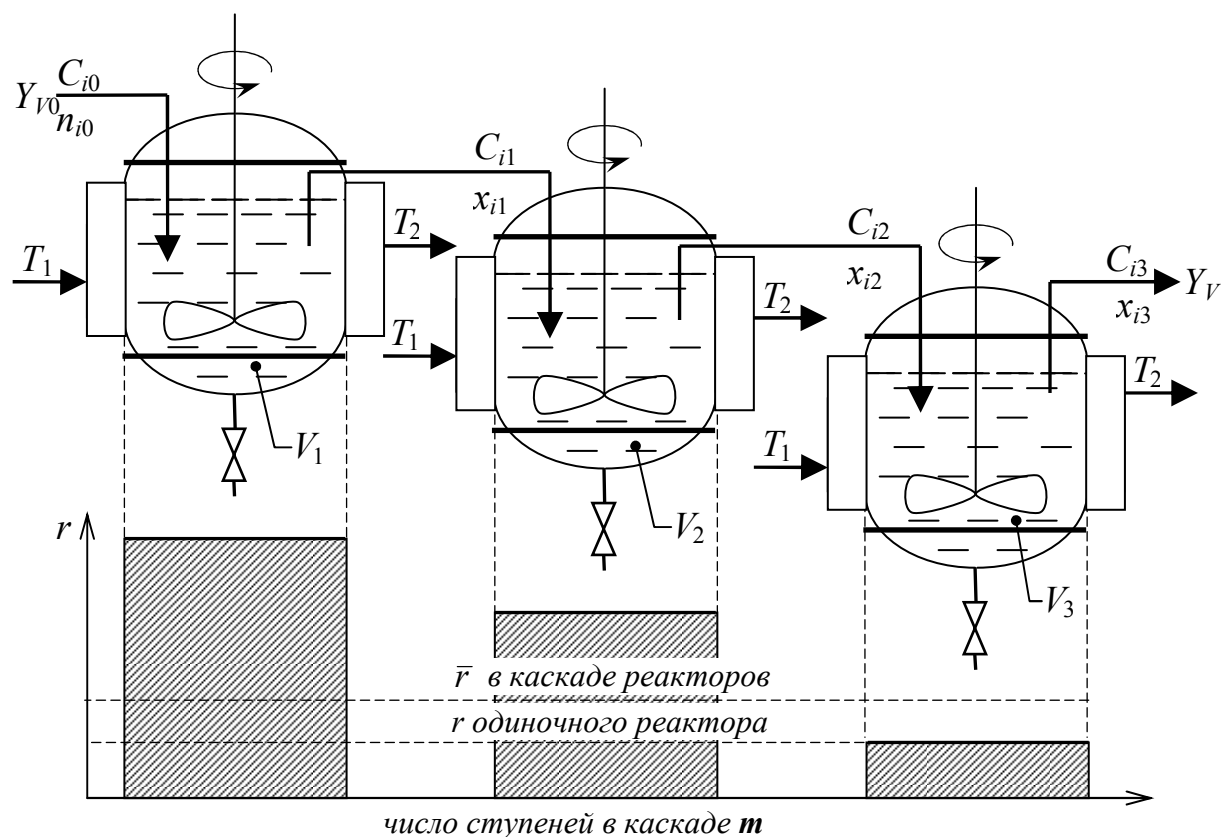


Рис. 5.3. Последовательное соединение проточных реакторов полного смешения с одинаковым объемом и распределение инвариантной скорости химической реакции по секциям каскада:

T_1 и T_2 – температура теплового агента на входе и выходе из рубашки реактора;
 $V_1 = V_2 = V_3$; C_{i0} – концентрация i -го вещества на входе в каскад РПС-Н; C_{i3} – концентрация этого же вещества на выходе из К-РПС-Н

Из уравнения (5.10) находим, что

$$r = \frac{C_{i(m-1)}}{\bar{\tau}} - \frac{1}{\bar{\tau}} \cdot C_{im}. \quad (5.11)$$

Как следует из уравнения (5.11), для m -го реактора (здесь $C_{i(m-1)}$ – концентрация i -го реагента на входе в m -ый реактор, а C_{im} – его концентрация на выходе из m -го реактора) зависимость скорости (r) от концентрации есть прямая линия в координатах $r = f(C_i)$ с $\text{tg} \alpha = -1/\bar{\tau}$. С другой стороны, скорость химической реакции в общем случае описывается уравнением

$r = k \cdot C_i^n$, которое на графике в этих же координатах представляет собой при $n > 1$ кривую, а при $n = 1$ – прямую линию. Следовательно, для расчета каскада реакторов графическим методом вначале необходимо построить зависимость скорости химической реакции от концентрации i -го реагента например, по уравнению $r = k \cdot C_i^n$ при $n \neq 1$.

Затем из точки, лежащей на оси абсцисс, для которой $C_{i0} = C_{i(m-1)}$, необходимо, в соответствии с уравнением (5.11), провести прямую с $\operatorname{tg} \alpha = -1/\bar{\tau}$ до пересечения с кривой (1) в точке M . Опустив из этой точки на ось абсцисс перпендикуляр, можно получить значение C_{i1} на выходе из первого реактора. Эта же концентрация является начальной для второго реактора. Для нахождения C_{i2} на выходе из второго реактора операцию повторяют, и так далее, до достижения заданной концентрации C_{im} на выходе из m -го реактора. При этом число ступеней дает нам число реакторов полного смешения (m), которые с объемом V необходимо установить в технологическую схему для достижения C_{ik} .

Эта процедура графического метода расчета каскада реакторов полного смешения для проведения гомогенных жидкофазных процессов представлена на рис. 5.4.

Замечание. 1) Более общие задачи расчета реакторов с различными объемами, соединенных последовательно в технологическую схему (рис. 5.5), можно решить также графическим методом. В этом случае при известном значении $\bar{\tau}_1 = \frac{V_1}{Y_{V0}}$ и $\bar{\tau}_2 = \frac{V_2}{Y_{V0}}$ задача состоит в определении C_{ik} на выходе из каждого реактора.

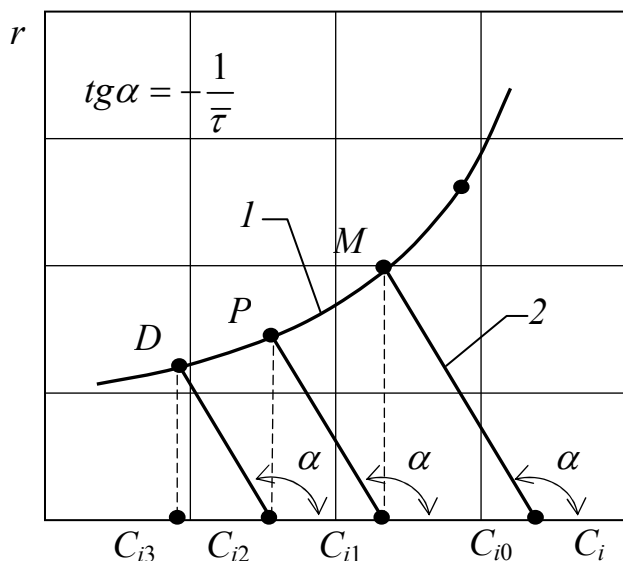


Рис. 5.4. Графический метод расчета каскада реакторов полного смешения: 1 – зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов в соответствии с кинетическим уравнением; 2 – зависимость скорости реакции от концентрации i -го реагента по уравнению (5.9)

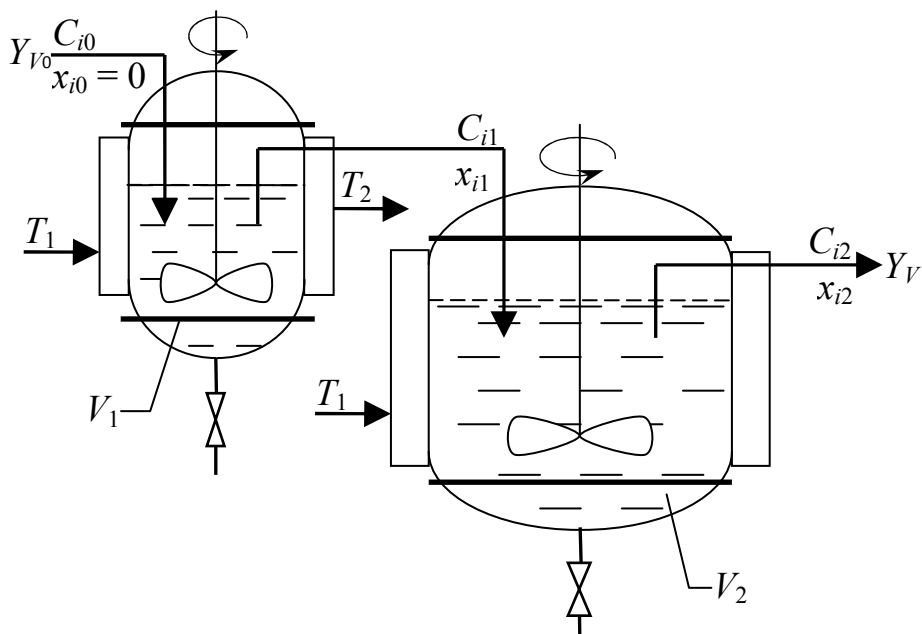


Рис. 5.5. Последовательное соединение реакторов полного смешения с различными объемами для проведения химических процессов в гомогенной жидкой фазе: C_{i0} , C_{i1} и C_{i2} – концентрации i -го реагента на входе в первый реактор, на выходе из него и на выходе из каскада реакторов соответственно; $V_2 > V_1$; $Y_{V0} = Y_V$ – объемный расход реакционной массы в К-РИС-Н

$$-\frac{1}{\bar{\tau}} = \frac{r}{C_{im} - C_{i(m-1)}}. \quad (5.12)$$

Если график зависимости инвариантной скорости реакции от концентрации реагента i имеет вид, подобный графику на рис. 5.6, тогда для определения C_{i1} на выходе из первого реактора необходимо из точки C_{i0} в соответствии с уравнением (5.12) провести прямую линию до встречи с кривой в точке M . Перпендикуляр, опущенный из точки встречи на ось концентраций, даст значение концентрации C_{i1} .

Аналогично, пользуясь уравнением (5.12), находим наклон прямой с $\text{tg} \alpha_2 = -1/\bar{\tau}_2$, которую проводим из точки C_{i1} до встречи с кривой (точка P); опуская из этой точки перпендикуляр на ось концентраций, получаем значение C_{i2} на выходе из второго реактора (рис. 5.6, а), которую необходимо было найти исходя из заданных условий.

На рис. 5.6, б, представлена зависимость $r = k \cdot f(C_i)$ в несколько иной форме. В этом случае прямая, которая описывается уравнением (5.12), может пересекать кривую более чем в одной точке, например, в точках A , B и S , что отвечает трем возможным концентрациям (C_i) на выходе из каждого последующего реактора. Значения концентраций, соответствующие точкам

A и S , характеризуют устойчивый режим процесса, в то время как режим, отвечающий точке B , неустойчив, поскольку даже при незначительном изменении режима процесс может переходить в точку A или S . Эта схема соответствует реакциям, протекающим в автотермическом режиме. Для этих реакций точка B называется точкой неустойчивого состояния.

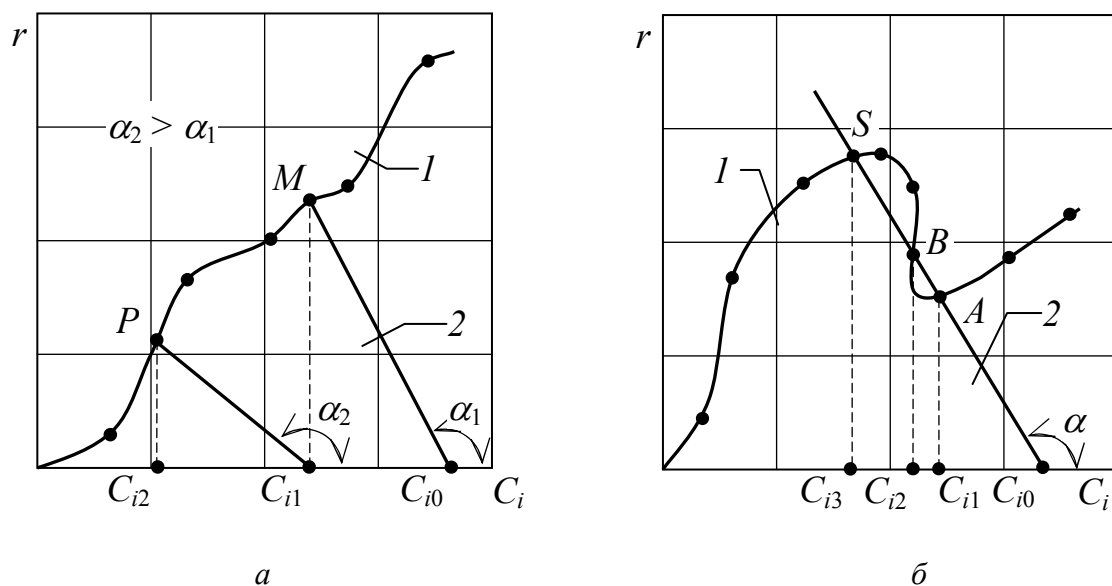


Рис. 5.6. Графический метод расчета каскада реакторов смешения:

a – с различными объемами; b – с двумя стационарными состояниями: 1 – зависимость $r = k \cdot f(C_i)$; 2 – зависимость r от C_i по уравнению (5.12)

На рис. 5.6, b , представлена зависимость $r = k \cdot f(C_i)$ в несколько иной форме. В этом случае прямая, которая описывается уравнением (5.12), может пересекать кривую более чем в одной точке, например, в точках A , B и S , что отвечает трем возможным концентрациям (C_i) на выходе из каждого последующего реактора. Значения концентраций, соответствующие точкам A и S , характеризуют устойчивый режим процесса, в то время как режим, отвечающий точке B , неустойчив, поскольку даже при незначительном изменении режима процесс может переходить в точку A или S . Эта схема соответствует реакциям, протекающим в автотермическом режиме. Для этих реакций точка B называется точкой неустойчивого состояния.

Описанные графические методы расчета каскада реакторов полного смешения с незначительными изменениями могут быть использованы и для реакций, протекающих с изменением объема (плотности) реакционной массы.

2) Однако для схемы, состоящей, например, из проточных реакторов смешения, вытеснения и смешения, соединенных последовательно (рис. 5.7), применительно к каждому из реакторов соответственно можно записать:

$$\frac{V_1}{Y_{N0}} = \frac{x_{i1} - x_{i0}}{r_1}, \quad (5.13)$$

$$\frac{V_2}{Y_{N0}} = \int_{x_{i1}}^{x_{i2}} \frac{dx_i}{r_2}, \quad (5.14)$$

$$\frac{V_3}{Y_{N0}} = \frac{x_{i3} - x_{i2}}{r_3}. \quad (5.15)$$

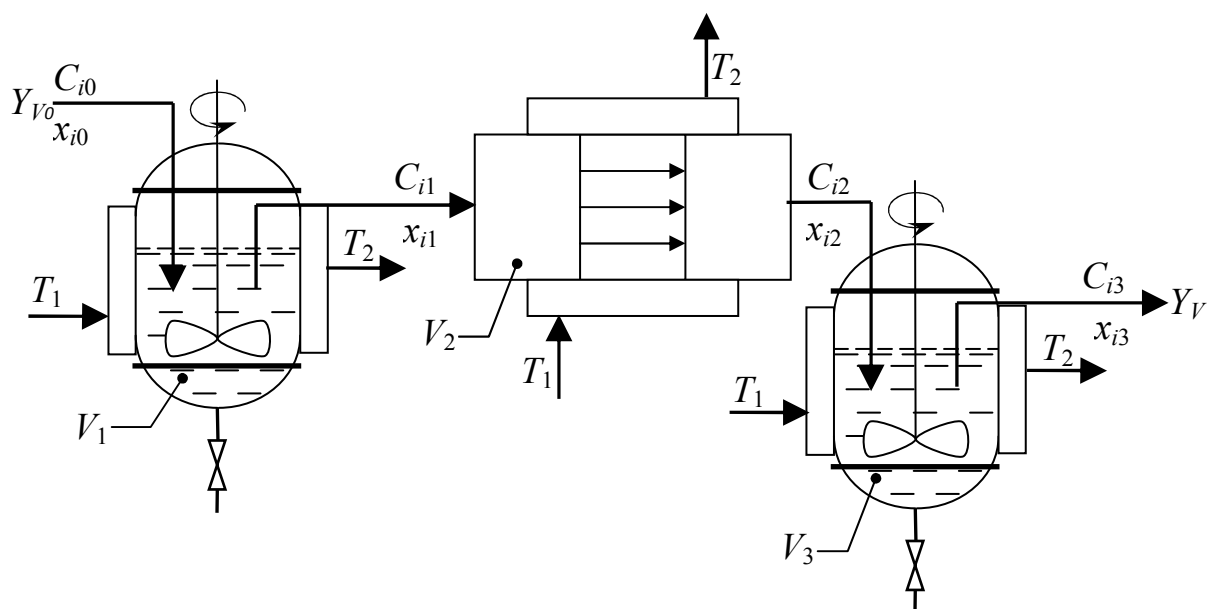


Рис. 5.7. Последовательное соединение реакторов непрерывного действия различного типа:

V_1 , V_2 и V_3 – объемы реакторов; Y_{v0} – объемный расход реагентов по каскаду реакторов;
 $Y_{N0} = Y_{v0} \cdot C_i$ – мольный расход реагента по каскаду реакторов

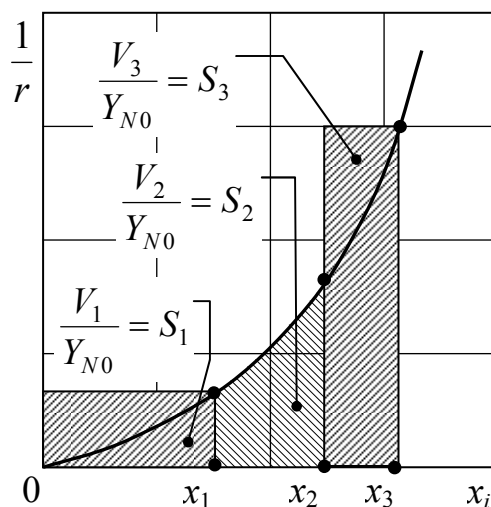


Рис. 5.8. Графический метод расчета каскада реакторов, состоящего из реактора полного смешения, вытеснения и смешения

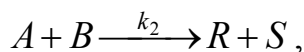
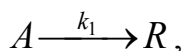
Уравнения (5.13)–(5.15) представлены в графической форме на рис. 5.8. Пользуясь указанным графиком, можно найти как общую степень превращения исходного реагента в цепочке реакторов, так и степень превращения в промежуточных точках между аппаратами.

Этот тип реакторов широко используется в промышленности органического и нефтехимического синтеза, например, для проведения процессов этерификации и переэтерификации органических кислот спиртами, процессов нитрования, сульфирования и алкилирования ароматических соединений, а также их производных.

§ 3. Реакторы для проведения автокаталитических реакций в жидкой гомогенной фазе

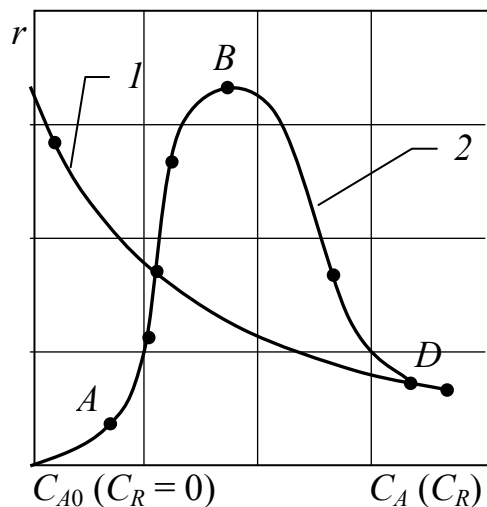
Расчет реакторов для проведения автокаталитических реакций, протекающих в жидкой фазе, заслуживает отдельного рассмотрения, так как их скорость зависит не только от концентраций исходных реагентов, но и от концентраций продуктов. Следовательно, задача оптимизации таких процессов имеет специфические особенности.

В случае обычных реакций первого и второго порядка

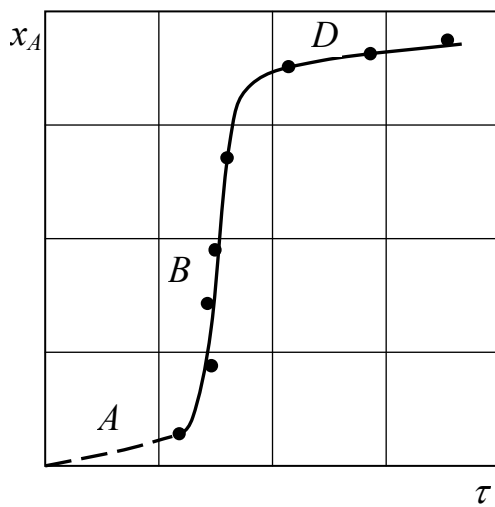


протекающих в реакторах периодического действия (РИС-П), скорость процесса всегда больше в начале (рис. 5.9, *a*), когда высока концентрация исходных реагирующих веществ. Постепенно, в результате расходования исходных веществ, скорость реакции уменьшается.

Скорость автокаталитической реакции в РИС-П вначале невелика (рис. 5.9), так как мало количество целевых продуктов (состояние *A*), один из которых выполняет функцию катализатора. Затем, по мере образования продуктов, скорость реакции возрастает до некоторого максимума (состояние *B*) и снова постепенно снижается, уменьшаясь до нуля (состояние *D*) при полном исчезновении исходного реагента. Поэтому в одиночном РИС-П и РИВ не представляется возможным обеспечить максимальную скорость автокаталитического процесса, от которой напрямую зависит объем реактора. Однако следует отметить, что РИВ всегда является более эффективным реактором, чем РИС-П.



a



б

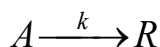
Рис. 5.9. Графики зависимостей:

a – 1 – для некаталитической реакции $r = k \cdot f(C_A)$, 2 – для автокаталитической реакции $r = k \cdot f(C_A)$; *б* – для автокаталитической реакции $x_A = f(\tau)$

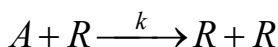
В то же время в проточном реакторе идеального смешения (РИС-Н), как известно, состав реакционной массы в стационарном режиме его работы остается постоянным как в реакционном объеме, так и во времени. Следовательно, при непрерывной подаче исходной смеси в указанный реактор условия, которые соответствуют состоянию (B), можно обеспечить подбором $\bar{\tau}$, при котором исходные вещества будут реагировать с максимальной скоростью, обеспечивая максимальное значение x_A в РИС-Н.

Следовательно, перевод процесса из состояния (A) в состояние (D) можно осуществить в реакторе полного вытеснения, соединенном последовательно с первым реактором полного смешения. Эта комбинация реакторов является оптимальной для проведения автокаталитических реакций.

Рассмотрим в качестве примера реакцию, протекающую по схеме



или



при постоянной мольной плотности реакционной массы. Для нее кинетическое уравнение будет выглядеть следующим образом:

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_R^{n_R}. \quad (5.16)$$

Здесь следует отметить, что общее число молей A и R остается неизменным, в то время как A расходуется. Следовательно, для любого момента времени можно написать:

$$C_0 = C_A + C_R = C_{A0} + C_{R0} = \text{const.} \quad (5.17)$$

Тогда кинетическое уравнение (5.14) принимает вид

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A^{n_A} \cdot (C_0 - C_A)^{n_R}. \quad (5.18)$$

Условия, отвечающие максимальной скорости реакции, можно найти дифференцированием уравнения (5.18) и приравниванием производной нулю:

$$\frac{dr}{dC_A} = n_A \cdot k \cdot C_A^{n_A-1} \cdot (C_0 - C_A)^{n_R} - n_R \cdot k \cdot C_A^{n_A} \cdot (C_0 - C_A)^{n_R-1} = 0 \quad (5.19)$$

или

$$n_A \cdot C_R = n_R \cdot C_A. \quad (5.20)$$

Для проверки действительного соответствия найденных условий максимуму скорости процесса, полученное выражение повторно дифференцируют при $C_R / C_A = n_R / n_A$:

$$\frac{d^2r}{dC_A^2} = -k \cdot C_A^{n_A-1} \cdot C_R^{n_R-1} \cdot (n_A - n_R) < 0. \quad (5.21)$$

В таблице, приведенной ниже, характеристики реакторов полного вытеснения и проточных реакторов полного смешения при различных концентрациях реагентов и катализатора (продукта R).

Оптимальный расчет схем в случае автокаталитических реакций можно проводить и для условий промежуточных превращений с последующим разделением целевых продуктов, выходящих из реактора полного смешения, и рециклом непрореагировавшего вещества. Этим достигается более высокая скорость реакции при данной концентрации. Таким образом, для автокаталитических реакций проточные аппараты смешения оказываются весьма эффективными, а для реакций других типов они уступают реакторам полного вытеснения.

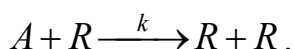
Истинно гомогенные автокаталитические реакции в химической технологии встречаются очень редко, однако многие промышленные реакции имеют аналогичные характеристики. Примером может служить экзотерми-

ческая реакция окисления, когда исходные продукты поступают в реактор при температуре значительно более низкой, чем необходимо для поддержания процесса горения. При такой реакции, называемой *автотермической*, тепло можно рассматривать как продукт, поддерживающий ее протекание. Если попытаться проводить этот процесс в реакторе полного вытеснения, то без дополнительного подвода тепла к аппарату реакция замирает. В то же время в проточном реакторе смешения указанная реакция будет сама себя поддерживать, поскольку за счет выделяющегося тепла исходные вещества нагреваются до температуры, при которой произойдет взаимодействие.

Эффективность проточных реакторов, в которых протекают автокаталитические реакции

Условия реакции	Тип реактора	Примечание
$\frac{C_A}{C_R} > \frac{n_A}{n_R}$	Проточный реактор смешения	Высокая концентрация реагентов
$\frac{C_A}{C_R} = \frac{n_A}{n_R}$	Проточный реактор вытеснения или смешения	Состав соответствует максимальной интенсивности процесса
$\frac{C_A}{C_R} < \frac{n_A}{n_R}$	Проточный реактор вытеснения	Низкая концентрация реагентов

Пример 5.1. Сравнить эффективность работы проточных реакторов вытеснения и смешения по условию времени пребывания реагентов в зоне реакции, протекающей по уравнению



Состав исходной смеси: 99 % *A* и 1 % *R*. Смесь, выходящая из реактора, должна содержать 10 % *A* и 90 % *R*. Активные концентрации вещества остаются постоянными и составляют

$$C_{A0} + C_{R0} = C_A + C_R = C_0 = 1 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3};$$

константа скорости реакции $k = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$.

Решение. Для расчета реактора полного вытеснения в этом случае можно воспользоваться уравнением

$$\bar{\tau} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r}. \quad (\text{a})$$

В этом уравнении скорость реакции для данных условий можно выразить следующим образом:

$$r = k \cdot C_A \cdot (C_0 - C_A). \quad (б)$$

После подстановки уравнения (б) в (а) и последующего интегрирования полученного выражения условное время пребывания реагента в реакторе вытеснения будет равно

$$\bar{\tau} = -\frac{1}{k \cdot C_{A0}} \cdot \ln \frac{C_{A0} \cdot (C_0 - C_A)}{C_A \cdot (C_0 - C_{A0})}. \quad (в)$$

Подставляя численные значения в уравнение (в), находим

$$\bar{\tau} = -\frac{1}{1,66 \cdot 10^{-2} \cdot 0,99} \cdot \ln \frac{0,99 \cdot (1 - C_A)}{C_A \cdot (1 - 0,99)}. \quad (г)$$

Из уравнения (г) время пребывания ($\bar{\tau}$), необходимое для достижения в реакторе вытеснения $C_R = 0,9$ составляет $\bar{\tau} = 413 \text{ м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Для расчета проточного реактора смешения можно применить уравнение

$$\bar{\tau} = \frac{C_{A0} \cdot x_A}{r} = \frac{C_{A0} - C_A}{k \cdot C_A \cdot (C_0 - C_A)}. \quad (д)$$

Подставляя в это уравнение численные значения соответствующих величин, входящих в уравнение (д), при $C_R = 0,9$, получаем

$$\bar{\tau} = \frac{0,99 - 0,1}{1,66 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 \cdot (1 - 0,1)} = 597 \text{ м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (е)$$

Таким образом, условное время пребывания в реакторе смешения в 1,44 раза больше, чем в реакторе вытеснения. Следовательно, реактор вытеснения является более эффективным для проведения реакции $A + R \xrightarrow{k} R + R$ при $n_A = n_R$ по сравнению с реактором проточного смешения.

Однако если принять условия, представленные на рис. 5.10, то для проточного реактора смешения можно получить

$$\bar{\tau} = \frac{C_{A0} - C_A}{k \cdot C_A \cdot (C_0 - C_A)} = \frac{0,99 - 0,5}{1,66 \cdot 10^{-2} \cdot 0,5 \cdot (1 - 0,5)} = 118 \text{ м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (ж)$$

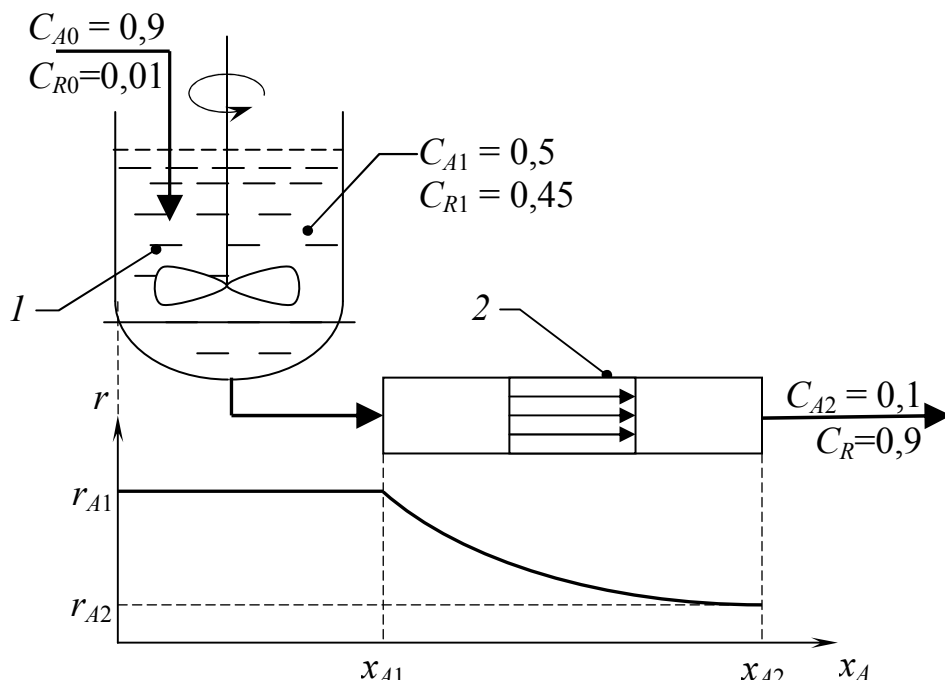


Рис. 5.10. Сочетание РИС-Н (1) и РИВ (2), обеспечивающее оптимальные условия организации автокаталитических процессов $A + R \rightarrow R + R$:

C_{A0} и C_{R0} – концентрации веществ A и R на входе в РИС-Н; C_{A1} и C_{R1} – концентрации веществ A и R в РИС-Н и на выходе из него; C_{A2} , C_{R2} – соответственно концентрации A и R на выходе из РИВ; x_{A0} , x_{A1} и x_{A2} – степень превращения, изменяющаяся по каскаду реакторов

В то же время для реактора вытеснения, используя уравнение (в), получаем

$$\begin{aligned} \bar{\tau} &= \frac{1}{k \cdot C_{A0}} \cdot \ln \frac{C_{A0} - C_A}{C_A \cdot (C_0 - C_{A0})} = \frac{1}{1,66 \cdot 10^{-2} \cdot 0,5} \cdot \ln \frac{0,5 - 0,1}{0,1 \cdot (1 - 0,5)} = \\ &= 127 \text{ м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned} \quad (3)$$

Следовательно, технологическая схема, состоящая из двух реакторов – реактора проточного смешения и вытеснения, соединенных последовательно, – является наиболее эффективной для проведения указанной выше реакции. Это следует из того, что для принятых условий общее условное время пребывания реагента в каскаде реакторов будет равно $245 \text{ м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}$, и оно оказывается всегда меньше, чем в одиночных реакторах полного смешения ($597 \text{ м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}$) и вытеснения ($413 \text{ м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Вопросы для самостоятельного повторения материала

1. Реакция $A_{(ж)} + B_{(ж)} \rightarrow R_{(ж)}$ имеет первый порядок по отношению к каждому веществу. Ее проводят в жидкой фазе в реакторе полного вытеснения объемом $0,14 \text{ м}^3$ при мольном соотношении $M = C_{A0} / C_{B0} = 2$ и $x_A = 90 \%$. Необходимо заменить действующий аппарат на реактор полного смешения непрерывного действия объемом $0,7 \text{ м}^3$. Каково должно быть мольное соотношение M для поддержания тех же значений x_A и производительности при неизменной начальной концентрации вещества A (C_{A0})?

2. Фирма по производству целевого продукта B по схеме $A_{(ж)} \rightarrow B_{(ж)} + C_{(ж)}$ располагала реактором, в котором $x_A = 90 \%$. Для увеличения производительности технологической схемы был приобретен второй реактор, аналогичный первому. При каком соединении (последовательном или параллельном) и при сохранении $x_A = 90 \%$ технологической схемы удельная производительность будет больше? Докажите Ваше решение в общем виде примерами.

3. В технологическую схему установлено два проточных реактора полного смешения, которые предполагалось использовать для получения продукта R по схеме $A_{(ж)} \rightarrow R_{(ж)}$ в гомогенной фазе по механизму первого порядка. Как надо соединить реакторы, чтобы производительность технологической схемы была наибольшей?

4. Каким уравнением определяется объем реакционной зоны реактора смешения периодического действия? От каких параметров, входящих в это уравнение в большей степени зависит объем реакционной зоны (реактора) и каким образом?

5. Жидкофазная реакция первого порядка $A_{(ж)} \rightarrow \text{продукты}$ протекает в реакторе периодического действия при $p = \text{const}$. За время $\bar{\tau}_1 = 120 \text{ с}$ в целевой продукт превращается 20% исходного вещества A . Определить x_A при $\bar{\tau}_2 = 360 \text{ с}$ в реакторе вытеснения и смешения.

6. В реакторе периодического действия протекает жидкофазная реакция второго порядка $A_{(ж)} + B_{(ж)} \rightarrow R_{(ж)} + S_{(ж)}$ при $\varepsilon = 0$ и соотношении начальных концентраций реагентов $C_{A0} : C_{B0} = 0,55 : 0,45$. Известно, что за время $\tau = 80 \text{ с}$ достигается конверсия $x_B = 80 \%$. Необходимо определить x_A и x_B в реакторе полного смешения и вытеснения, если соотношение $C_{A0} / C_{B0} = \text{const}$, а подача реагентов осуществляется совместно с объемной скоростью $Y_V = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

7. Три проточных реактора полного смешения различных размеров, соединенные последовательно, обеспечивают получение целевого продукта. Приведите в общем виде расчет этих реакторов графическим методом.

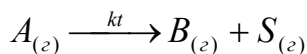
Реакторы для проведения гетерогенно-каталитических процессов (контактные аппараты) можно разделить на три основные группы: реакторы с неподвижным слоем катализатора, реакторы с движущимся слоем катализатора и реакторы с кипящим слоем катализатора. Этот тип реакторов особенно широко используется в промышленности органического и нефтехимического синтеза для проведения таких гетерогенно-каталитических процессов как дегидрирование – гидрирование парафинов и их производных, окисления спиртов различного строения до альдегидов и кетонов, N-алкилирования аминов спиртами до N-алкиламинов и т. д.

§ 1. Проектные уравнения реакторов с неподвижным слоем твердого катализатора

При технологическом оформлении гетерогенно-каталитических процессов, протекающих в газовой фазе на поверхности твердого катализатора, находящегося в неподвижном состоянии, обычно используют три основных типа реакторов (рис. 6.1, а–в).

Здесь следует отметить, что контактные реакторы с неподвижным слоем катализатора по гидродинамическому режиму движения реакционной среды в реакторе приближаются к режиму полного вытеснения. Следовательно, для их расчета можно воспользоваться ранее установленными закономерностями, которые детально были описаны ранее (см. главу 1) при выводе проектных уравнений реакторов полного вытеснения для проведения процессов в гомогенной газовой фазе. Однако они имеют и свои особенности.

Особенности расчета контактных реакторов рассмотрим на примере реакции



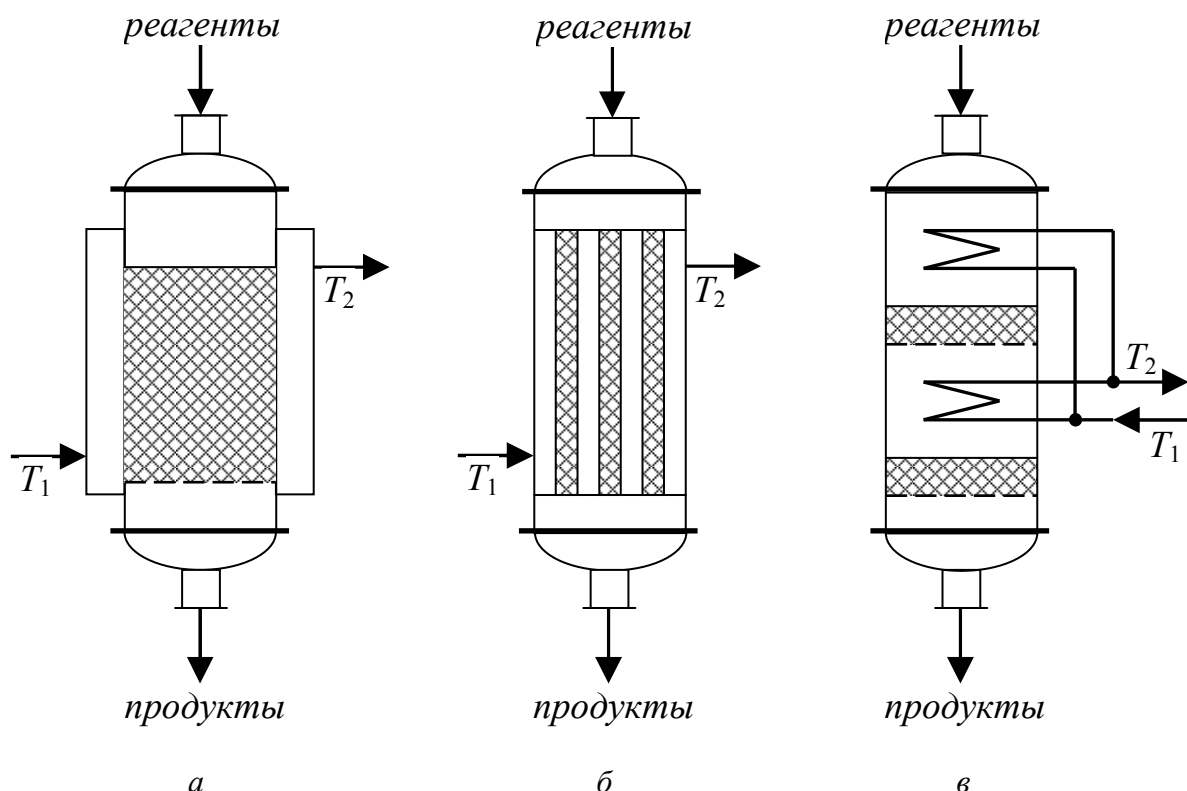


Рис. 6.1. Реакторы с теплообменом для проведения газофазных процессов на твердых катализаторах с неподвижным слоем:

a – однополочный реактор; *б* – трубчатый реактор; *в* – многополочный реактор;
 T_1 и T_2 – температуры теплоносителя на входе и выходе из тепловой рубашки реактора

Допустим, что эта реакция протекает в кинетической области с изменением мольного объема реакционной массы и описывается *степенным уравнением* первого порядка

$$r = k_{\text{эф}} \cdot P_A = k_{\text{эф}} \cdot P_{A0} \cdot \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon x_A} \quad (6.1)$$

Тогда для технологического расчета контактного реактора (определения условного времени пребывания $\bar{\tau}$) можно воспользоваться уравнением

$$\bar{\tau} = \frac{M}{Y_{N0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r} \quad (6.2)$$

Решая это уравнение совместно с уравнением кинетики (6.1) находим

$$\bar{\tau} = \frac{M}{Y_{N0}} = \frac{1}{k_{\text{эф}} P_{A0}} \left[(1 + \varepsilon) \ln \frac{1}{1 - x_A} - \varepsilon x_A \right] \quad (6.3)$$

В уравнениях (6.1)–(6.3) r – инвариантная скорость гетерогенно-каталитического процесса, отнесенная к массе катализатора M ; Y_{N0} – мольный расход реагента A ; $k_{эф} = k_m \alpha_A$ (здесь k_m – константа скорости отнесенная к массе катализатора; α_A – адсорбционный коэффициент реагента A)

Рассмотрим теперь другой случай, когда реакция $A_{(г)} \xrightarrow{kt} B_{(г)}$ протекает в кинетической области без изменения мольного объема реакционной массы и описывается уравнением Ленгмюра–Хиншельвуда, например

$$r = \frac{k_m \alpha_A P_A}{1 + \alpha_A P_A} \quad (6.4)$$

При $P_A = P_{A0}(1 - x_A)$, постоянной температуре и давлении в реакторе уравнение (6.4) принимает вид

$$r = \frac{k_{эф} \cdot P_{A0}(1 - x_A)}{1 + \alpha_A P_{A0}(1 - x_A)} \quad (6.5)$$

Подставляя уравнение (6.5) в проектное уравнение реактора (6.2) получаем

$$\frac{\tau}{\tau} = \frac{M}{Y_{N0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r} = \frac{1}{k_{эф} P_{A0}} \int_0^{x_A} \frac{1 + \alpha_A P_{A0}(1 - x_A)}{1 - x_A} dx_A \quad (6.6)$$

Как было показано ранее, уравнение (6.2) можно решить аналитически. Однако в более сложных случаях, когда реакции являются неизотермическими или имеют сложную зависимость $r = f(k, x)$, как, например, в уравнении (6.5), аналитическое решение проектных уравнений реакторов становится затруднительным. По этой причине наибольшее применение для расчета реакторов нашел графический метод (рис. 6.2)

Исходя из этого метода расчета контактных аппаратов для проведения гетерогенно-каталитических процессов, в начале на модельном реакторе определяют функцию $r = k f(x)$ и далее на основании полученных данных строят графическую зависимость $1/r$ от x_i . Площадь под кривой (рис. 6.2), заключенная между 0 и x_{ik} , равна отношению M / Y_{N0} , из которого, зная одну из входящих в него величин, можно определить другую.

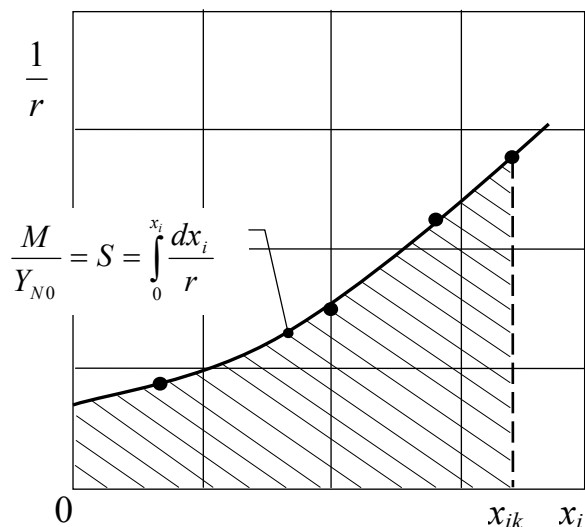


Рис. 6.2. Пример графического интегрирования проектных уравнений реакторов полного вытеснения

В технологический расчет реакторов с неподвижным слоем катализатора наряду с определением отношения M / Y_{N0} всегда входит расчет гидродинамического сопротивления слоя катализатора (Δp). Оно определяется по уравнению

$$\Delta p = \lambda_c \cdot \frac{l}{d_s} \cdot \frac{\bar{\rho} \cdot u^2}{2 \cdot g}, \text{ атм,} \quad (6.7)$$

где λ_c – коэффициент сопротивления, безразмерная величина; d_s – эквивалентный диаметр частиц катализатора, $\text{м}^3/\text{м}^2$; u – скорость газа в пустотах катализатора, м/ч ; $\bar{\rho}$ – плотность газовой среды, кг/м^3 ; l – высота слоя катализатора, м ; g – ускорение, м/ч^2 .

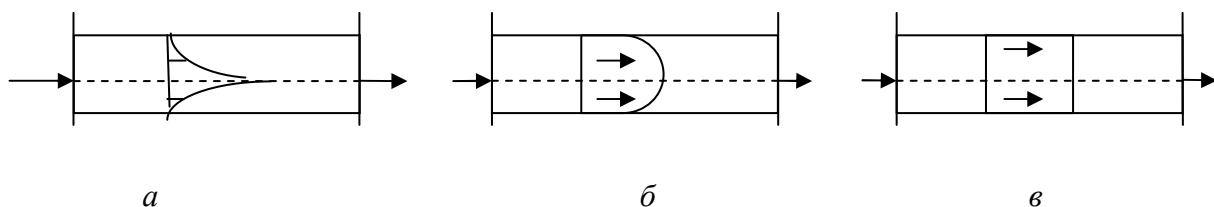
Коэффициент сопротивления λ_c , как известно, зависит от гидродинамического режима движения реакционной среды, который зависит от величины значения критерия Re:

$$\lambda_c = 140 / \text{Re} \text{ при } \text{Re} < 30 \text{ (ламинарный режим);}$$

$$\lambda_c = 16 / \text{Re}^{0,2} \text{ при } \text{Re} = 30\text{--}7000 \text{ (переходный режим);}$$

$$\lambda_c = 0,44 \text{ при } \text{Re} > 7000 \text{ (турбулентный режим).}$$

Этим уравнениям соответствуют ниже приведенные профили линейных скоростей реакционного потока:



Здесь *а* – ламинарный режим; *б* – развитый турбулентный режим; *в* – поршневой (идеальный) режим.

Эквивалентный диаметр $d_э$ частиц катализатора можно найти по уравнению

$$d_э = \frac{4 \cdot \alpha}{\sigma_{y\partial}}. \quad (6.8)$$

Для расчета по этому уравнению $d_э$ необходимо знать порозность катализатора и его удельную поверхность. Порозность катализатора различной формы изменяется от 0,36 до 0,55. Если невозможно экспериментально измерить α , допустимо в среднем принимать α равную 0,4. Удельная поверхность ($\sigma_{y\partial}$), в свою очередь, может быть рассчитана по известным значениям поверхности S_1 и объема V_1 отдельной частицы катализатора

$$\sigma_{y\partial} = \frac{V_1}{S_1} (1 - \alpha) \quad (6.9)$$

Действительная скорость реакционной массы u в пустотах слоя катализатора, которая используется в расчетах Δp по уравнению (6.7), может быть определена по приведенной скорости u_0 , т. е. скорости реакционной массы, отнесенной к полному сечению реактора ($u_0 = Y_{V0}/S$):

$$u = \frac{u_0}{\alpha}, \text{ м/ч.} \quad (6.10)$$

Эти же данные скорости (u) подставляют и в выражение критерия Re при определении λ_c :

$$Re = \frac{u \cdot d_э}{\nu} = \frac{u_0 \cdot d_э}{\alpha \cdot \nu}, \quad (6.11)$$

где ν – кинематическая вязкость среды, $\text{м}^2/\text{ч}$.

§ 2. Проектные уравнения реакторов с кипящим (псевдооживленным) слоем катализатора

Особое положение на практике занимают реакторы с кипящим (псевдооживленным) слоем твердого катализатора. Это связано с тем, что по гидродинамическому режиму реакторы с кипящим слоем катализатора относятся к смешанным процессам, в которых газообразные реагенты обычно находятся в режиме, промежуточном между режимами идеального смешения и вытеснения, а твердый катализатор – в режиме идеального смешения.

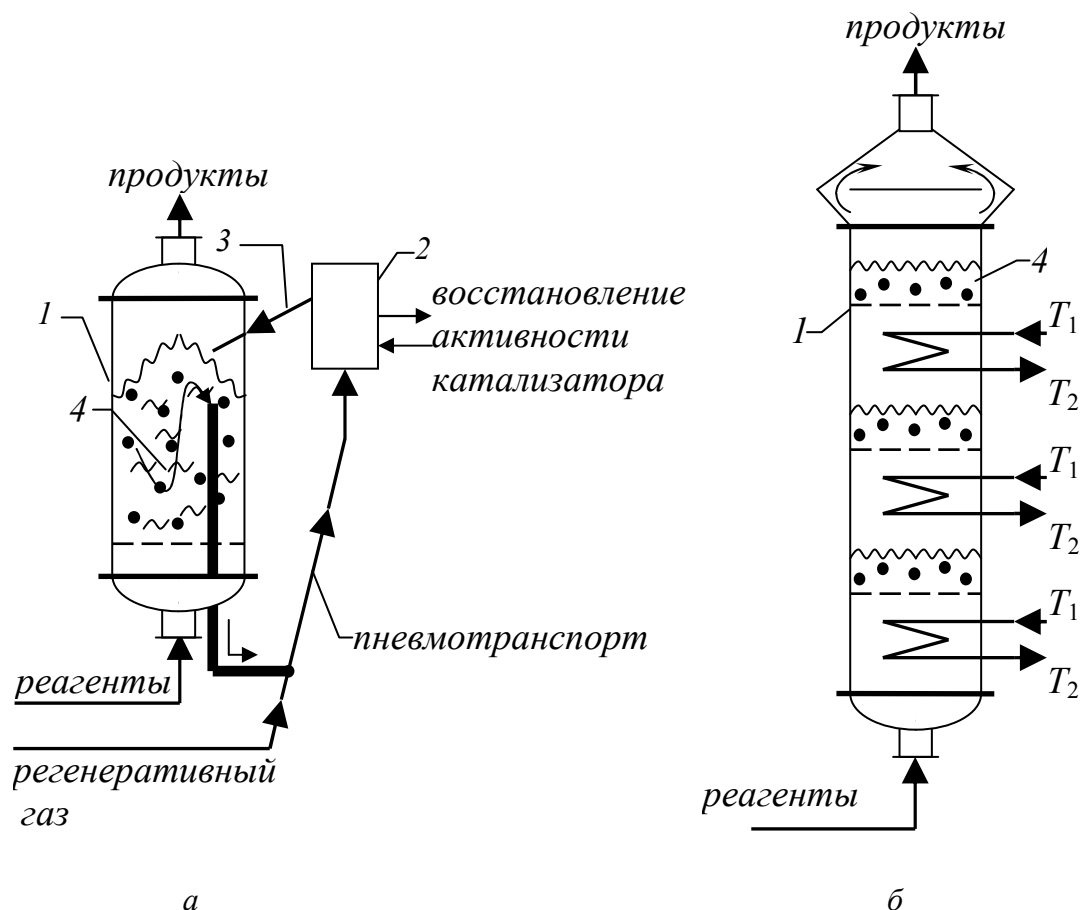


Рис. 6.3. Основные типы реакторов с псевдоожиженным слоем твердого катализатора:

а – аппарат с одним псевдоожиженным слоем катализатора; *б* – полочный многослойный реактор с псевдоожиженными слоями катализатора; 1 – реактор, 2 – регенератор, 3 – регенерированный катализатор, 4 – взвешенный слой катализатора; T_1 и T_2 – температура теплоносителя на входе и выходе внутреннего теплообмена по секциям реактора (*б*)

Тем не менее, для технологического расчета реакторов этого типа в первом приближении можно воспользоваться уравнением материального баланса для РПС-Н, но только помня о том, что химическая реакция, в отличие от предыдущих условий, протекает на поверхности катализатора массой M . Вследствие этого для расчетов реакторов такого типа можно воспользоваться уравнением

$$\frac{M}{Y_{N0}} = \frac{x_i}{r} = \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0} \cdot r}. \quad (6.12)$$

В уравнении (6.12) M – масса твердого катализатора; Y_{N0} – мольный расход i -го реагента; r – инвариантная скорость реакции, выраженная в $\text{моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кг}(kt)^{-1}$.

В расчет реакторов с кипящим слоем, кроме расчета M обязательно входит и расчет скорости газовой фазы (реагентов), поступающей в реактор, которая должна обеспечить состояние кипящего (псевдоожигенного) слоя твердого катализатора в реакционной зоне. Для этого можно воспользоваться следующим универсальным уравнением:

$$Re = \frac{Ar \cdot \alpha^{4,75}}{18 + 0,576 \cdot \sqrt{Ar \cdot \alpha^{4,75}}}, \quad (6.13)$$

где $Re = u \cdot d_q / \nu$ (здесь Re – безразмерный критерий Рейнольдса; d_q – диаметр частицы катализатора; ν – кинематическая вязкость газовой фазы; u – искомая скорость); Ar – это есть безразмерный критерий Архимеда, который определяется по уравнению

$$Ar = \frac{\rho_{kt} - \rho_g}{\rho_{kt}} \cdot \frac{g \cdot d_q^3}{\nu^2}. \quad (6.14)$$

В уравнении (6.14) ρ_{kt} , ρ_g – соответственно плотность катализатора (твердое вещество) и газовой фазы (реагентов, поступающих в реактор); g – ускорение свободного падения.

Таким образом, при технологическом проектировании реакторов с кипящим слоем твердого катализатора для расчета предельной скорости движения газа в реакторе необходимо всегда учитывать физические свойства исходной реакционной смеси и частиц твердого катализатора.

§ 3. Проектные уравнения для расчета реакторов с движущимся слоем твердого катализатора

В реакторе с движущимся слоем твердого катализатора, представленного на рис. 6.4 реакционная масса (реагенты) поступает снизу, а в верхней части реактора происходит распыление твердого катализатора, который, падая, встречает поток реагентов. Катализатор собирается в нижней части реактора, а затем выводится из него и подъемником (2) подается в верхнюю часть реактора. При этом часть катализатора направляется на регенерацию.

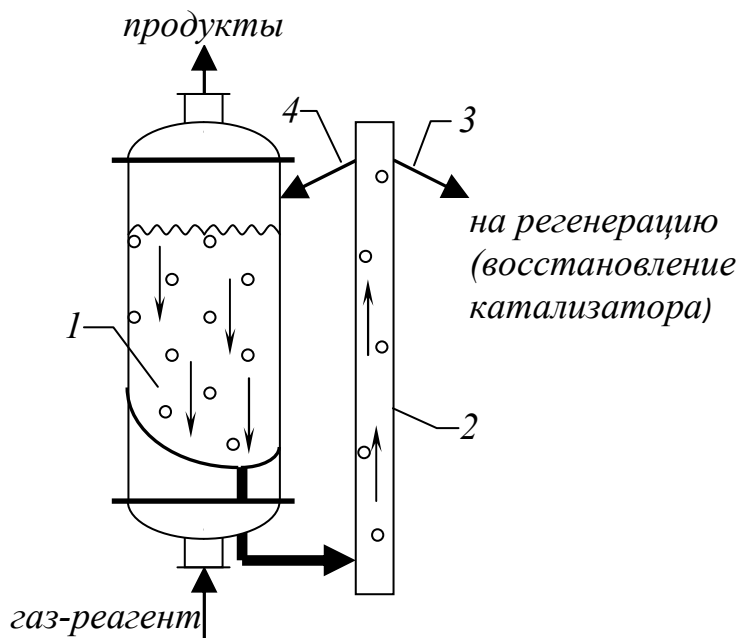


Рис. 6.4. Пример реактора с движущимся слоем твердого катализатора для проведения газофазных процессов:

1 – движущийся слой катализатора; 2 – ковшовый или пневматический подъемник катализатора; 3 – часть потока катализатора в регенератор; 4 – часть потока катализатора в реактор

Следовательно, для расчета его в первом приближении можно воспользоваться уравнениями

$$\frac{M}{Y_{V0}} = C_{i0} \int_0^{x_i} \frac{dx_i}{r} \quad \text{или} \quad \frac{M}{Y_{N0}} = \int_0^{x_i} \frac{dx_i}{r} \quad (6.15)$$

которые в зависимости от исходных условий (сложности процесса и теплового режима) можно решить аналитически или графически.

Здесь следует только отметить, что порозность (α) движущегося катализатора примерно на 10 % больше, чем порозность неподвижного слоя катализатора.

В реакторах, представленных на рис. 6.1–6.4, проводят такие гетерогенно-каталитические процессы, как гидрирование олефинов, карбонильных соединений, ароматических углеводородов; процессы дегидрирования насыщенных углеводородов, спиртов и алкилбензолов в соответствующие целевые продукты.

Замечание к §1–§3. На практике в большинстве случаев применяют реакторы с неподвижным и кипящим слоем катализатора. Однако эти реакторы имеют свои достоинства и недостатки. Рассмотрим наиболее существенные особенности этих реакторов:

1. В реакторах с неподвижным слоем катализатора нельзя применять мелкозернистые частицы катализатора, так как он слеживается и создает большое гидродинамическое сопротивление. В псевдооживленном слое, напротив, успешно применяется мелкозернистый катализатор, так как с уменьшением зерен катализатора возрастает его активность и облегчается возможность организации кипящего слоя.

2. Для реакций, протекающих с большой скоростью, рационально применять реакторы с псевдооживленным слоем катализатора, так как при этом уменьшаются диффузионные сопротивления и увеличивается общая скорость процесса. Для реакций, протекающих медленно, применяются, как правило, реакторы с неподвижным слоем катализатора.

3. В аппаратах с неподвижным слоем катализатора замена катализатора или восстановление его активности связаны с остановкой реактора. В аппаратах с псевдооживленным слоем замена катализатора осуществляется обычно при работающем реакторе.

4. В то же время существенный недостаток реакторов с кипящим слоем состоит в том, что в процессе работы происходит истирание катализатора, и целевой продукт загрязняется катализаторной пылью, что требует дополнительных затрат на очистку от этой пыли.

Соответствующая интерпретация приведенных выше данных и надежные предсказания о протекании каталитических реакций в реакторах различного типа в промышленном масштабе обычно осложняется за счет неизотермических условий (реакторы с неподвижным слоем катализатора с отклонениями от режима идеального вытеснения), которые требуют одновременного рассмотрения тепло- и массопереноса в продольном и радиальном направлениях (это показывает, насколько сложно решить проблему надежных предсказаний степени превращения), а также трудности предсказания изменения активности катализатора и его регенерации.

Следовательно, сталкиваясь с реальными расчетами и проектированием реакторов для проведения газофазных гетерогенно-каталитических процессов, всегда необходимо думать о том, какие параметры технологического режима нужно учитывать и включать в предлагаемую модель процесса и какими факторами можно пренебречь. На эти вопросы могут ответить только здравый смысл и инженерная интуиция в совокупности с использованием компьютерных технологий.

Пример 6.1. Условная каталитическая реакция $A \rightarrow 4R$ протекает в газовой фазе при давлении 3,1 атм и температуре 117 °С в реакторе полного вытеснения, содержащем 10 см³ катализатора. Расход реагента Y_V составляет 20 л·ч⁻¹. Полученные результаты представлены в табл. 6.1.

Результаты кинетических исследований

Концентрация реагента, моль·л ⁻¹	Опыт			
	1	2	3	4
$C_{A_{\text{вх}}}$	0,1	0,08	0,06	0,04
$C_{A_{\text{вых}}}$	0,084	0,07	0,055	0,038

Необходимо предложить уравнение скорости для этой реакции. Найти объем катализатора (V_{kt}), который обеспечивает $x_A = 35\%$ при $Y_{N0} = 2000$ моль·ч⁻¹ и если через реактор пропускают исходную смесь, которая включает частично конвертированный продукт, образующийся из чистого вещества A .

Решение. Рассчитывая C_{A0} по чистому веществу A , имеем

$$C_{A0} = \frac{n_{A0}}{V} = \frac{p_{A0}}{R \cdot T} = \frac{3,1}{0,082 \cdot 390} = 0,1 \text{ моль/л.} \quad (\text{a})$$

Тогда мольный расход A на входе в реактор составит $Y_{N0} = C_{A0} \cdot Y_{V0} = 0,1 \cdot 20 = 2$ моль·ч⁻¹.

В табл. 6.2 приведены детали расчетов для построения функции $r = k \cdot f(\bar{C}_A)$. Степень превращения (x_A) на входе и выходе из реактора рассчитываем по уравнению а скорость химической реакции (r) для каждого опыта находим дифференциальным методом, используя для этих целей выражение (т.к. максимальное отклонение от \bar{C}_A составляет ~8 %)

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} + \varepsilon \cdot C_A}, \quad (\text{б})$$

Таблица 6.2

Расчет исходных данных для построения функции $r = k \cdot f(\bar{C}_A)$

№ опыта	\bar{C}_A , моль/л	$x_{A_{\text{вх}}}$	$x_{A_{\text{вых}}}$	Δx_A	r_A , моль/(ч·л(kt))	$1 / r_A$, ч·л(kt)/моль	\bar{x}_A
1	0,092	0	0,045	0,045	9,1	0,11	0,23
2	0,075	0,059	0,097	0,04	7,6	0,13	0,08
3	0,057	0,14	0,17	0,027	5,4	0,186	0,156
4	0,039	0,27	0,29	0,02	3,4	0,29	0,281

$$r = \frac{\Delta x_A}{V_{kt} / Y_{N0}}. \quad (\text{В})$$

По данным, представленным в табл. 6.2, строят график $r = k \cdot f(\bar{C}_A)$, по которому определяют константу скорости реакции (k). Эти результаты представлены на рис. 6.5, а.

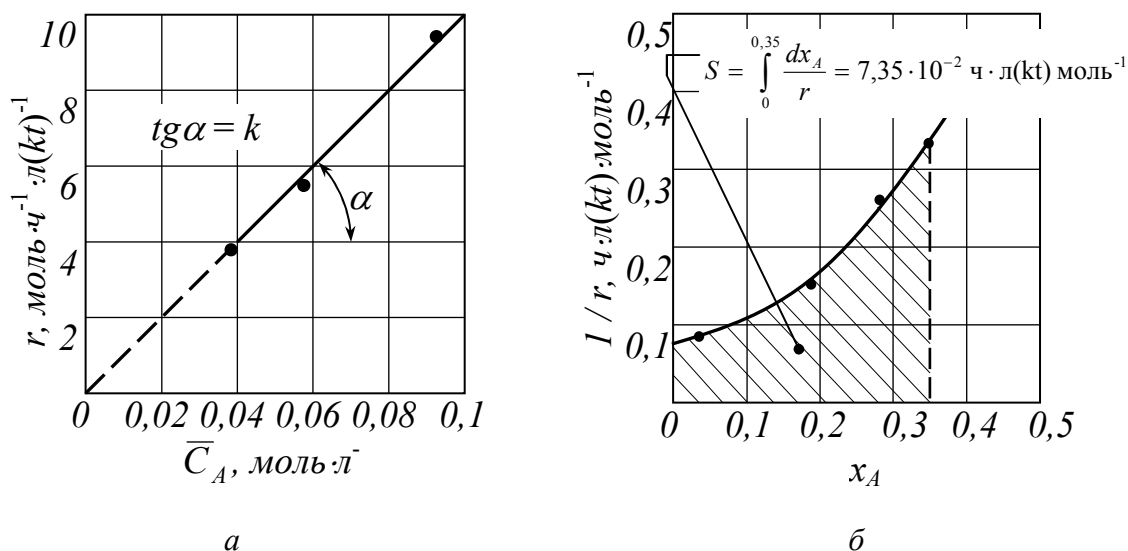


Рис. 6.5. Определение объема катализатора:

а – зависимость $r = k \cdot f(\bar{C}_A)$ для определения формы уравнения скорости реакции и константы k ; б – графический метод расчета V_{kt} / Y_{N0} в реакторе полного вытеснения с неподвижным слоем катализатора

Из графика (рис. 6.5, а) следует, что константа скорости $k = 96 \text{ л}(\text{г}) \cdot \text{л}(\text{кт})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, а полное кинетическое уравнение для реакции $A \rightarrow 4R$ принимает вид

$$r = 96 \cdot \bar{C}_A = 96 \cdot C_{A0} \cdot \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon \cdot x_A}. \quad (\text{Г})$$

Подставляя это выражение в проектное уравнение реактора (6.2), интегрируя его и решая относительно V_{kt} (при $V_{kt} = M/\rho_{kt}$) получаем:

$$V_{kt} = \frac{Y_{N0}}{k \cdot C_{A0}} \left[(1 + \varepsilon) \ln \frac{1}{1 - x_A} - \varepsilon x_A \right]_0^{0.35} = 14 \cdot 10^{-2} \text{ л}(\text{кт}) \quad (\text{Д})$$

Для определения V_{kt} графическим методом можно воспользоваться зависимостью $1/r$ от x_A , представленной на рис. 6.5, б, откуда следует, что

$$V_{kt} = Y_{N0} \cdot S = 2 \cdot 7.35 \cdot 10^{-2} = 14.7 \cdot 10^{-2} \text{ л}(\text{кт}).$$

Вопросы для самостоятельного повторения материала

1. Приведите примеры конструктивного оформления реакторов гетерогенно-каталитических процессов. Поясните их принцип действия.

2. Разложение газообразного реагента A на твердом катализаторе протекает согласно схеме $2A \rightarrow R + S$. Эта реакция описывается уравнением кинетики $r = k \cdot C_A^2$. В трубчатый реактор пилотной установки, содержащей $0,1 \text{ м}^3$ катализатора, подают $15 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ чистого вещества A при 300°C и давлении 20 атм. Степень превращения реагента составляет 65 %. Рассчитать объем катализатора, если в реальной установке необходимо при 300°C и давлении 40 атм переработать $230 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ исходной смеси, содержащей 60 % A и 40 % растворителя, и обеспечить превращение вещества A на 85 %.

3. Приведите методику расчета гидродинамического сопротивления слоя катализатора (Δp). Какие факторы имеют наибольшее влияние на Δp ?

4. Рассчитайте условное время пребывания реагентов в реакторе и массу катализатора, которую нужно загрузить в реактор полного смешения при проведении реакции $A_{(г)} \rightarrow R_{(г)}$, если $x_A = 0,9$, константа скорости $k_{эф} = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ л(г)} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}(\text{кг})$, объемный расход реагентов $Y_{V0} = 50,2 \text{ моль}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, а $C_{A0} = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

5. Объясните, какими преимуществами и недостатками обладают реакторы с неподвижным и кипящим слоем катализатора? Какой реактор будет предпочтительней для проведения быстро протекающих реакций?

6. От чего зависит скорость псевдоожижения катализатора в реакторе с кипящим слоем? Напишите все уравнения, по которым можно рассчитать эту скорость.

Очень большая часть химических реакций промышленного назначения протекают между реагентами, находящимися в системе «газ – жидкость» или в системе «жидкость – жидкость», которые частично смешиваются. Для этих процессов в основном используются реакторы колонного и емкостного типов. Здесь следует только отметить, что реакторы колонного типа в основном используются для проведения процессов в системе «газ – жидкость», а реакторы емкостного типа для проведения процессов в системе «жидкость – жидкость» и «газ – жидкость».

§ 1. Реакторы колонного типа непрерывного действия для проведения реакций в системе газ-жидкость.

На рис. 7.1 в качестве примера приведены основные типы колонных аппаратов, работающих в режиме противотока реагентов, находящихся в системе «газ – жидкость». Однако в колонных аппаратах движение реагентов можно организовать не только в режиме противотока, но и прямотока. Последний режим организации гетерофазных процессов в аппаратах колонного типа менее предпочтителен.

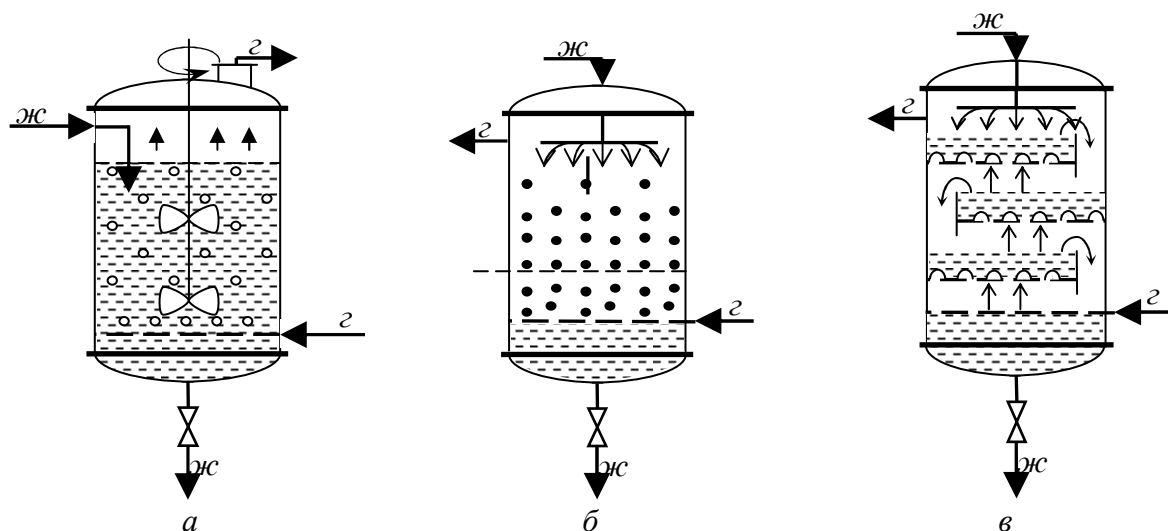


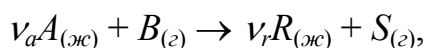
Рис. 7.1. Примеры реакторов колонного типа для проведения гетерофазных процессов в системе «газ – жидкость»:

- а* – полый реактор противоточного типа с механическим перемешивающим устройством; *б* – реактор с насадкой, работающий в режиме противотока реагентов; *в* – тарельчатая колонна с противотоком реагентов

Расчет колонных аппаратов непрерывного действия для проведения процессов в системе «газ – жидкость» включает в себя расчет высоты (длины) колонны, которая зависит от скорости химической реакции, и ее диаметра, от которого зависит производительность аппарата.

Материальный баланс и высота колонны

Расчет материального баланса и высоты колонны рассмотрим на примере реакции



которая протекает в реакторе колонного типа в режиме противотока реагентов (рис. 7.2).

Материальный баланс для реагентов B и A составим исходя из предположений: 1) вещество B находится, главным образом, в потоке газовой фазы, а вещество A в потоке жидкой фазы; 2) каждый моль реагента B взаимодействует с ν_a моль реагента A ; 3) обе фазы будут состоять только из растворимых реагентов и продуктов реакции.

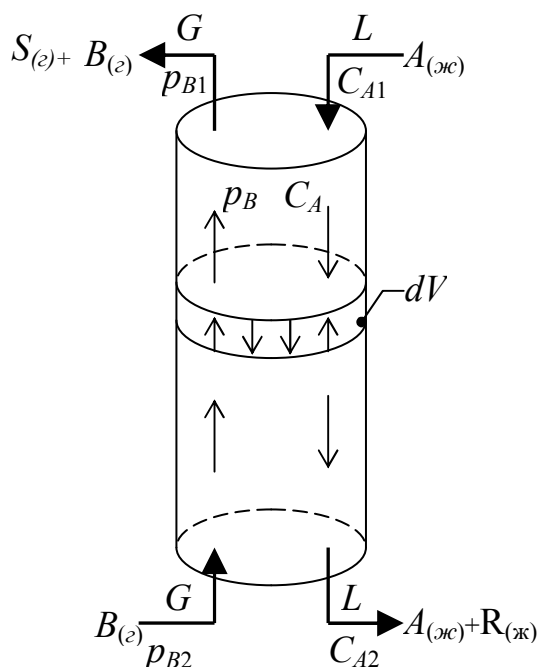


Рис. 7.2. Модель противоточной колонны непрерывного действия и ее основные характеристики:

p_{B1}, p_{B2} — соответственно парциальные давления реагента $B_{(г)}$ на выходе и входе из реактора; C_{A1} и C_{A2} — концентрация вещества $A_{(ж)}$ на входе и выходе из реактора; G и L — мольный расход газовой и жидкой фазы отнесенный к сечению реактора, $\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}$

Тогда обращаясь к рис. 7.2 для элементарного объема реактора (dV) уравнение материального баланса можно записать в следующем виде:

$$\begin{pmatrix} \text{Количество} \\ \text{вещества..B} \\ \text{потерянное} \\ \text{газовой} \\ \text{фазой} \end{pmatrix} = -\frac{1}{v_a} \cdot \begin{pmatrix} \text{Количество} \\ \text{вещества..A} \\ \text{потерянное} \\ \text{жидкой} \\ \text{фазой} \end{pmatrix} \quad (7.1)$$

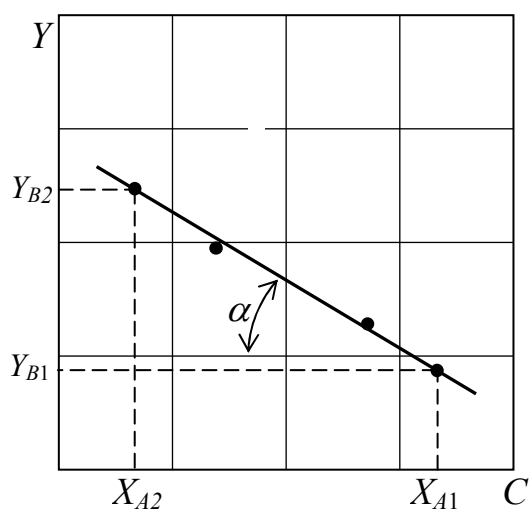
или в дифференциальной форме это равенство будет выглядеть следующим образом:

$$G \cdot dY_B = -\frac{L}{v_a} \cdot dX_A \quad (7.2)$$

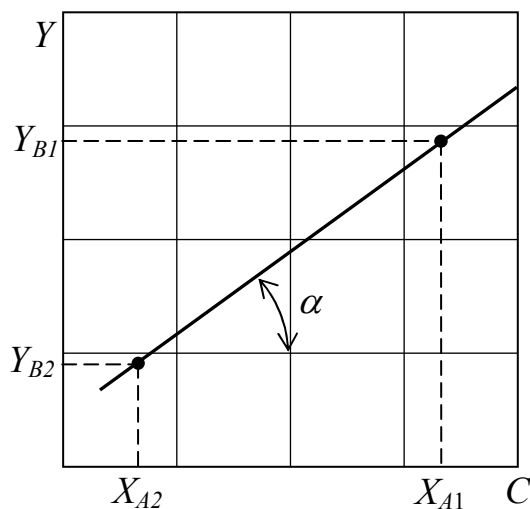
В уравнении (7.2) Y_B и X_A – мольные доли вещества В и А соответственно в газовой и жидкой фазе; G и L мольный расход газовой и жидкой фазы, отнесенных к сечению колонны, моль·ч⁻¹·м⁻².

Состав смеси в любой точке колонны можно найти, интегрируя уравнение (7.2) в пределах граничных концентраций на концах колонны, то есть

$$G \cdot (Y_B - Y_{B1}) = -\frac{L}{v_a} \cdot (X_A - X_{A1}) \quad (7.3)$$



а



б

Рис. 7.3. Рабочие линии колонн непрерывного действия, работающих в режиме полного вытеснения, построенные с использованием уравнения 7.3:

а – рабочая линия для противоточной колонны ($\alpha = -L/v_a G$);

б – рабочая линия для колонны с параллельным током реагентов ($\alpha = +L/v_a G$)

Уравнение (7.2) можно переписать в несколько ином виде, если принять, что $Y_B = p_B/P$ и $X_A = C_A/C_m$ (здесь p_B - парциальное давление вещества В в газовой фазе; C_A - концентрация вещества А в жидкой фазе; $P = p_B + p_S + \dots$, $C_m = C_A + C_R + \dots$).

С учетом этого замечания получаем:

$$\frac{G}{P} \cdot dp_B = -\frac{L}{v_a \cdot C_m} \cdot dC_A \quad (7.4)$$

или в интегральной форме

$$\frac{G}{P} \cdot (p_B - p_{B1}) = -\frac{L}{v_a \cdot C_m} \cdot (C_A - C_{A1}) \quad (7.5)$$

Если реагенты В и А реагируют в прямотоке, то во всех выше приведенных уравнениях G заменяется на $(-G)$.

Приведённые уравнения материального баланса справедливы для процессов в которых массопередача сопровождается мгновенной химической реакцией или скорость процесса определяется скоростью химической реакции.

Расчет высоты колонны для проведения реакций в системе «газ-жидкость», в общем случае, можно провести путем совместного решения уравнения материального баланса и уравнения скорости этого процесса

$$G \cdot dY_B = -\frac{L}{v_a} \cdot dX_A = r \cdot dl \quad (7.6)$$

В уравнении (7.6) $r \cdot dl$ – инвариантная скорость химического процесса, отнесенная к сечению колонны, моль·ч⁻¹·м⁻².

Разделяя переменные и интегрируя уравнение (7.6), находим расчетное уравнение для определения высоты колонны:

$$l = G \cdot \int_{Y_{B1}}^{Y_{B2}} \frac{dY_B}{r} = -\frac{L}{v_a} \cdot \int_{X_{A1}}^{X_A} \frac{dX_A}{r} \quad (7.7)$$

Выражение (7.7) в зависимости от конкретной физической ситуации в аппарате колонного типа, а так же от того, в каком виде удобно представить уравнение материального баланса, может быть записано в различных

формах.

Рассмотрим в качестве примера колонный реактор, в котором происходит взаимодействие вещества A , растворенного в разбрызгиваемой жидкости, с веществом B , присутствующим в газовой фазе. Допустим, что эта реакция протекает в жидкой фазе и описывается уравнением кинетики:

$$r = k \cdot C_A \cdot C_B = \frac{k_2}{\psi_B} \cdot C_A \cdot p_B, \quad (7.8)$$

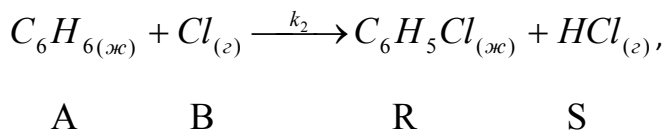
где r – инвариантная скорость реакции, отнесенная к объему жидкой фазы; C_A и C_B – концентрация реагентов A и B в жидкой фазе; k_2 – константа скорости реакции; p_B – парциальное давление вещества B в газовой фазе; ψ_B – коэффициент Генри вещества B .

Если условия протекания процесса таковы, что концентрация вещества B в жидкости приблизительно одинакова, то уравнение (7.7) приобретает вид:

$$\begin{aligned} l &= \frac{L}{v_A} \cdot \int \frac{d\left(\frac{C_A}{C_m}\right)}{k_2 \cdot C_A \cdot C_B} = - \frac{L}{v_A \cdot C_B \cdot C_m \cdot k_2} \cdot \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{C_A} = \\ &= - \frac{L \cdot \psi_B}{v_A \cdot p_B \cdot C_m \cdot k_2} \cdot \ln \frac{C_{A2}}{C_{A1}} \end{aligned} \quad (7.9)$$

В тоже время приведенный ниже пример иллюстрирует расчет высоты реактора с использованием другой формы уравнения (7.7), отвечающей иной модификации уравнения материального баланса.

Допустим, что жидкий бензол хлорируют газообразным хлором в колонном реакторе, работающем в режиме противотока. При этом в жидкой фазе медленно протекает необратимая реакция:



которая описывается уравнением кинетики вида:

$$r = k_2 \cdot C_A \cdot C_B = \frac{k_2}{\psi_B} \cdot C_A \cdot p_B \quad (7.10)$$

Для составления материального баланса этого процесса примем сле-

дующие допущения: 1) мольная плотность жидкости, давление в газовой фазе и величина ψ_B постоянны; 2) оба потока движутся в режиме идеального вытеснения; 3) растворимость Cl_2 и HCl в жидкой фазе мала.

Обратим также внимание на то, что в замен 1 моль Cl_2 ушедшего из газовой фазы, в нее возвращается 1 моль HCl . Не меняется также и суммарная мольная скорость жидкой фазы, так как на 1 моль израсходованного C_6H_6 приходится 1 моль $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.

Опираясь на эти допущения уравнение материального баланса этого процесса можно записать так:

$$\frac{G}{P} \cdot dp_B = -\frac{L}{C_m} dC_A \quad (7.11)$$

Комбинируя выражение материального баланса процесса хлорирования бензола со скоростью химической реакции, которое отнесено к единице объема жидкой фазы, получаем:

$$\frac{G}{P} \cdot dp_B = -\frac{L}{C_m} \cdot dC_A = \frac{k_2}{\psi_B} \cdot C_A \cdot p_B. \quad (7.12)$$

После преобразования и интегрирования этого выражения находим следующее уравнение для расчета высоты колонны:

$$l = \frac{G \cdot \psi_B}{P \cdot k_2} \cdot \int_{p_{B1}}^{p_{B2}} \frac{dp_B}{C_A \cdot p_B} = -\frac{L \cdot \psi_B}{C_m \cdot k_2} \cdot \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{C_A \cdot p_B}, \quad (7.13)$$

причем p_B и C_A можно определить из уравнения материального баланса.

Интегрируя дифференциальное уравнение материального баланса (7.11) для конечных точек колонны, получаем

$$\frac{G}{P} \cdot (p_B - p_{B1}) = -\frac{L}{C_m} (C_A - C_{A1}). \quad (7.14)$$

Отсюда следует, что если возникает необходимость определения высоты колонны по жидкой фазе, то из уравнения необходимо найти зависимость $p_B = F(C_A)$, т. е.

$$p_B = p_{B1} - \frac{L \cdot P}{G \cdot C_m} (C_A - C_{A1}) \quad (7.15)$$

С учетом уравнения (7.15) выражение для расчета высоты колонны (l) принимает вид:

$$l = \frac{L \cdot \psi_B}{k_2 \cdot C_m} \cdot \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{\left[p_{B1} - \frac{L \cdot P}{G \cdot C_m} \cdot (C_A - C_{A1}) \right] \cdot C_A} . \quad (7.16)$$

Уравнение (7.16) в этом виде можно решить аналитическим или графическим методами. Аналогичным образом можно рассчитать высоту колонны и по газовой фазе.

Диаметр колонны и предельная скорость движения фаз

В расчет аппаратов колонного типа кроме определения их высоты (l) в обязательном порядке входит расчет диаметра колонны, который определяет ее производительность. Расчет диаметра колонны (D) обычно проводят, используя изначально уравнение «неразрывности»

$$Y_{V0} = S \cdot u = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot u, \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}. \quad (7.17)$$

Однако в некоторых случаях (например, в тарельчатых колоннах) не все сечение реактора используется полностью. Поэтому в уравнение (7.17) вводят коэффициент φ , который учитывает долю рабочего сечения аппарата. Тогда

$$Y_{V0} = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot u \cdot \varphi. \quad (7.18)$$

Из этого следует, что диаметр колонны (D) в общем случае можно считать следующим образом:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot Y_{V0}}{\pi \cdot u \cdot \varphi}}. \quad (7.19)$$

В уравнениях (7.17)–(7.19) Y_{V0} – объемный расход газовой или жидкой фазы; u – предельная скорость движения той фазы по которой определяется диаметр колонны; D – диаметр колонны.

Для определения предельной скорости движения газа (жидкости) в аппарате (u), которая не должна превышать значений, при которых происходит нарушение потоков движения фаз, можно воспользоваться приведенными ниже эмпирическими уравнениями.

Для *насадочной колонны* (рис. 7.1, б):

$$\frac{u^2 \cdot f_n}{g \cdot \alpha_n} \cdot \left(\frac{\rho_z}{\rho_{жс}} \right) \cdot \mu_{жс}^{0,16} = 1,2 \cdot \exp \left(-4 \cdot \left(\frac{L}{G} \right)^{1/4} \cdot \left(\frac{\rho_z}{\rho_{жс}} \right)^{1/8} \right). \quad (7.20)$$

В этом уравнении u – предельная скорость газа в реакторе; f_n – удельная поверхность насадки; ρ_z и $\rho_{жс}$ – плотность; $\mu_{жс}$ – динамическая вязкость; L и G – соответственно массовые расходы жидкой и газовой фаз; α_n – порозность насадки.

Для *тарельчатой колонны* (рис.7.1, в):

$$u = K \cdot \sqrt{\frac{\rho_{жс} - \rho_z}{\rho_z}}, \quad (7.21)$$

Где константа K , изменяется в зависимости от расстояния между тарелками и высоты жидкости на тарелке. Эти данные можно найти в специальной литературе.

Однако в случае *полной колонны* (рис. 7.1, а) с барботажем газа через слой жидкости, ее диаметр обычно рассчитывают по жидкой фазе, используя для этих целей уравнения

$$u \leq u_z \cdot (1 - \alpha_z), \quad (7.22)$$

$$u_z = \frac{d_o^2 \cdot (\rho_{жс} - \rho_z)}{12 \cdot \mu_{жс}}. \quad (7.23)$$

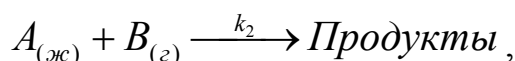
В этих уравнениях u – предельная скорость жидкости в аппарате; u_z – скорость всплытия пузырьков газа; $\alpha_z = u_0 / u_z$ – газосодержание (здесь u_0 – скорость газа, отнесенная к сечению аппарата); d_o – диаметр отверстия в барботажном устройстве.

§ 2. Реакторы полупериодического действия для проведения реакций в системе газ- – жидкость

В реакторах полупериодического действия, в отличии от аппаратов колонного типа непрерывного действия, жидкая фаза всегда находится в стационарном состоянии через которую непрерывно барбатировать газ (рис. 7.4 а). В связи с этим расчет реакторов полупериодического действия имеет свои

особенности.

В качестве примера рассмотрим реакцию



которая медленно протекает в жидкой фазе.

Допустим, что часть газообразного вещества $B_{(г)}$, которое непрерывно подается в реактор полупериодического действия, в соответствии с законом Генри ($C_B = p_B/\psi_B$) быстро растворяется в жидкой фазе. (рис. 7.4, б) и вступает в реакцию с веществом A .

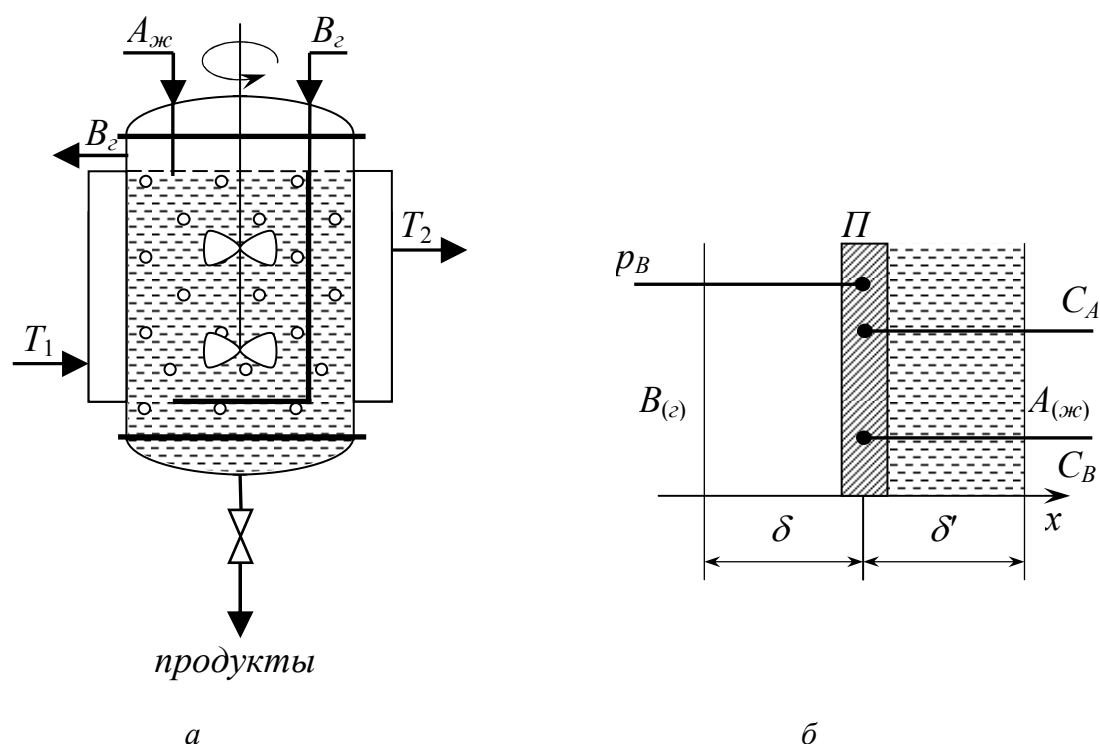


Рис.7.4. Полупериодический процесс в системе «газ-жидкость» для реакции, протекающей по схеме $A_{(ж)} + B_{(г)} \xrightarrow{k_2} \text{продукты}$:

а – реактор емкостного типа полупериодического действия;

б – профиль термодинамического равновесия концентрации (давления) для реакции, медленно протекающей в жидкой фазе

Концентрация вещества B при этом в жидкой фазе в течение всего процесса будет оставаться постоянной (это возможно только в том случае, если на 1 моль вступившего в реакцию вещества B в жидкой фазе возвращается такое же количество из газовой фазы), а концентрация вещества A постоянно снижается (рис. 7.5) от C_{A0} до $C_{Ак}$.

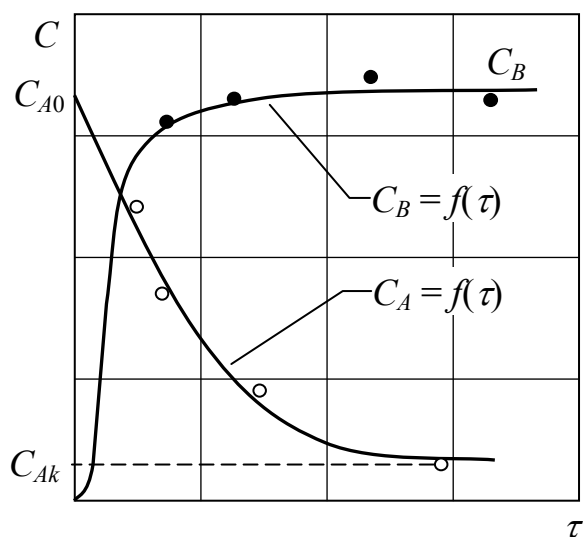


Рис. 7.5 Зависимость концентраций реагентов А и В в жидкой фазе от времени реакции τ

Если оба вещества взаимодействуют по реакции второго порядка и скорость реакции отнесена к объему жидкой фазы ($V_{ж}$), то получим:

$$r = -\frac{1}{V_{ж}} \frac{dn_A}{d\tau} = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_2 C_A C_B \quad (7.24)$$

После преобразования и интегрирования с учетом того, что $C_B = \text{const}$, находим:

$$\tau = \frac{1}{k_2 C_B} \int_{C_{A0}}^{C_{Ak}} \frac{dC_A}{C_A} = \frac{1}{k_{эф}} \ln \frac{C_{A0}}{C_{Ak}} = \frac{1}{k_{эф}} \ln \frac{1}{1 - x_{Ak}}, \quad (7.25)$$

В этом уравнении $k_{эф} = k_2 C_B$; C_{A0} и C_{Ak} соответственно концентрация вещества А в начале процесса и в его конце; x_{Ak} – конечная степень превращения вещества А.

При известных значениях τ и производительности установки (П) объем реактора можно найти по уравнению:

$$V_P = \frac{\Pi \cdot (1 + z)}{24 \cdot \varphi \cdot m} \cdot \tau_{пол}. \quad (7.26)$$

которое ранее было использовано для расчета V_P реакторов полного смешения периодического действия (см. глава 5).

Реакторы полупериодического действия в химической промышленности широко применяются для проведения таких гетерофазных процессов,

как окисление кислородом воздуха и хлорирование алифатических и ароматических соединений различного строения.

§ 3. Реакторы емкостного типа для проведения реакций в системе жидкость – жидкость (н)

Для проведения реакций в системе жидкость-жидкость (н), например, сульфирование и нитрование насыщенных углеводородов и ароматических соединений, как правило, используют реакторы периодического и непрерывного действия полного смешения (рис. 7.6).

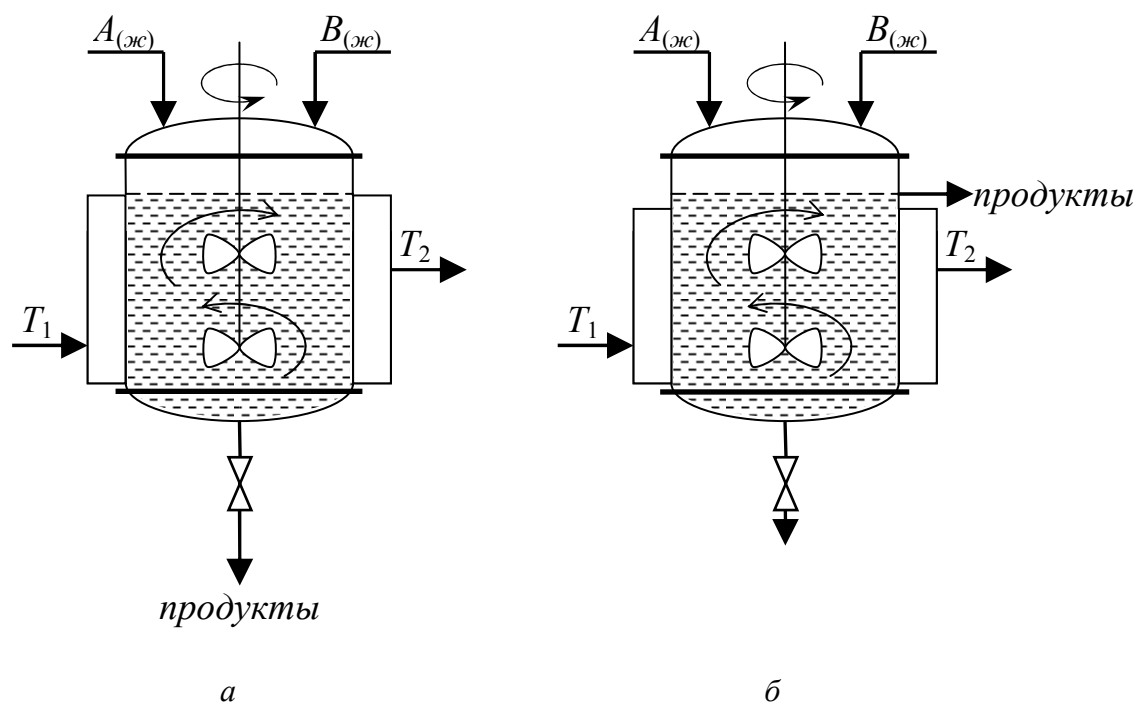
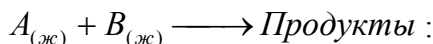


Рис. 7.6. Реактора емкостного типа для проведения реакций



a – периодического действия; *б* – непрерывного действия

Применение этих реакторов в химической промышленности оправдано тем, что хорошее перемешивание значительно уменьшает диффузионное сопротивление переноса массы реагирующих веществ *A* и *B* из одной фазы в другую. В результате этого процесс переходит из диффузионной в кинетическую область, которая обладает наивысшей скоростью процесса. При этом реакционную смесь, состоящую из вещества *A* и *B* можно рассматривать не только как гетерофазную, но и как *гомогенную*.

Тогда для расчета реакторов *периодического действия*, в которых протекают реакции в системе жидкость – жидкость (н), можно воспользовать-

ся уравнениями (7.27) и (7.28):

$$\tau = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r}, \quad (7.27)$$

$$V_p = \frac{\Pi \cdot (1 + Z)}{24 \cdot \varphi \cdot m} \cdot \tau_{пол}, \quad (7.28)$$

В случае применения реакторов *полного смешения непрерывного действия* для проведения тех же реакций, находящихся в том же фазовом и гидродинамическом состоянии их расчет, в первом приближении, можно провести с использованием уравнений:

$$\frac{V}{Y_{N0}} = \frac{x_A}{r} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} \cdot r}, \quad (7.29)$$

или

$$\frac{V}{Y_{V0}} = \frac{C_{A0} \cdot x_A}{r} = \frac{C_{A0} - C_A}{r} \quad (7.30)$$

Здесь следует только отметить, что в выше приведенных уравнениях r есть инвариантная скорость, отнесенная к *единице объема реакционной смеси*.

Процесс многостадийного смешения в системе с последовательным движением реагирующих фаз, схема которого показана в главе 5, также может быть рассчитан при помощи методов описанных ранее для каскадных реакторов идеального смешения.

Замечание. Необходимо отметить, что количество систем, поддающихся расчету изложенными методами, ограничено. Однако на основе этих теоретических представлений могут быть построены модели для анализа широкого круга процессов с быстро или медленно протекающими реакциями. Для этого только необходимо иметь точные экспериментальные данные о таких параметрах, как β , D и k .

Вопросы для самостоятельного повторения материала

1. Какие реакторные системы используют для проведения гетерофазных процессов? Приведите примеры и объясните их принцип действия.

2. В противоточной колонне протекает реакция $A_{(г)} + B_{(ж)} \rightarrow R_{(г)} + S_{(ж)}$. Выведите в общем виде уравнение для определения высоты колонны, принимая разумные допущения.

3. Приведите уравнение для расчета диаметра аппаратов колонного типа непрерывного действия. Как будет изменяться диаметр колонны при изменении объемного расхода газа и его предельной скорости в реакторе?

4. Реакция между двумя частично смешивающимися жидкостями $A_{(ж)} + B_{(ж)} \rightarrow \text{продукты}$ протекает в реакторе периодического действия полного смешения при $C_{A0} = C_{B0} = 1,2$ кмоль/м³. Степень превращения по веществу A $x_A = 0,6$. Порядок реакции – второй. На основании этих данных определите время реакции, которое необходимо для обеспечения в конце процесса $C_B = 0,5$ кмоль/м³.

5. Напишите уравнение материального баланса для аппарата колонного типа, работающего в режиме противотока реагирующих фаз, в котором протекает реакция $A_{(ж)} + B_{(ж)} \rightarrow \text{продукты}$. Постройте графики $p_B = f(C_A)$ для противоточной и прямоточной колонн.

6. Как влияет коэффициент Генри и коэффициент растворимости на время протекания гетерофазных процессов в реакторах полупериодического и периодического действия?

7. Поясните особенности работы реактора полупериодического действия для проведения реакций в системе «газ – жидкость». Если реакция протекает в кинетической области, от чего будет зависеть время (τ) этого процесса?

Кинетические уравнения, полученные ранее (см. часть 1) для описания химических процессов, протекающих в реакторах различного типа используются и для выбора оптимальных и устойчивых режимов их работы.

§ 1. Удельная производительность и выбор реактора

Одной из важнейших характеристик реактора является его *удельная производительность (интенсивность)*, под которой понимают съем целевого продукта, например B , с единицы реакционного объема в единицу времени. В химической технологии ее выражают в кг или молях на 1 л и 1 м³ в час. Однако в дальнейшем мы будем пользоваться только размерностью моль (или кмоль) на 1 л или м³ в час, так как она непосредственно связана с кинетикой процесса. Для гетерогенно-каталитических процессов удельную производительность необходимо относить к единице массы катализатора (M).

Для непрерывно действующих реакторов в стационарных условиях работы удельная производительность (J) определяется выражением:

$$J = \frac{Y_B}{V} \text{ или } J = \frac{Y_B}{M}. \quad (8.1)$$

В периодическом реакторе, как известно, часть времени при каждой операции тратится на загрузку и выгрузку, подогрев или охлаждение и т. д. поэтому к чистому времени реакции τ необходимо добавить некоторое время непроизводительных затрат $\tau_{всп}$:

$$J = \frac{n_B}{V \cdot (\tau + \tau_{всп})}. \quad (8.2)$$

Для простой реакции $\nu_a A \xrightarrow{k} \nu_b B + N$, не сопровождающейся образованием побочных веществ, в предыдущих формулах можно выразить Y_B или n_B через степень конверсии, например:

$$J = \frac{Y_B}{V} = \frac{\nu_b}{\nu_a} \cdot \frac{Y_{A0} \cdot x_A}{V}, \quad (8.3)$$

а для сложных реакций приходится учитывать селективность, умножая правую часть уравнения (8.3) на Φ_B .

Удельная производительность идеальных реакторов зависит не только от кинетики процесса, но и от типа аппарата. Сравним, прежде всего, реакторы периодического действия и идеального вытеснения, взяв для примера реакцию первого порядка $A \xrightarrow{k} B$. Для этого в формулы удельной производительности (8.3) подставим вместо V / Y_{A0} или τ их выражения:

$$J_{(IB)} = \frac{\nu_b}{\nu_a} \cdot \frac{Y_{A0} \cdot x_A}{V} = \frac{\nu_b}{\nu_a} \cdot \frac{k \cdot C_{A0} \cdot x_A}{-\ln(1 - x_A)}, \quad (8.4)$$

$$J_{(ПЕР)} = \frac{\nu_b}{\nu_a} \cdot \frac{n_{A0} \cdot x_A}{V(\tau + \tau_{всп})} = \frac{\nu_b}{\nu_a} \cdot \frac{C_{A0} \cdot x_A}{-\frac{1}{k} \ln(1 - x_A) + \tau_{всп}}. \quad (8.5)$$

Из этих уравнений нетрудно увидеть, что различие в удельной производительности рассматриваемых реакторов состоит только в дополнительном слагаемом $\tau_{всп}$, зависящем от периодичности процесса. Влияние $\tau_{всп}$ проявляется сильнее для быстро протекающих реакций, когда член $-\ln(1 - x_A)$ или аналогичный ему для других порядков близок к $\tau_{всп}$ или меньше его. В этих случаях использовать *периодические* аппараты явно не выгодно. Для медленно протекающих реакций, идущих в течение многих часов, удельные производительности рассматриваемых реакторов различаются незначительно. Для таких реакций периодические аппараты имеют довольно большое распространение, особенно при малом объеме производства. В случае многотоннажных процессов преимущество имеют непрерывные аппараты – из-за стационарности всех параметров они легче управляются и автоматизируются.

Сравним теперь непрерывные реакторы идеального вытеснения и полного смешения, взяв для примера реакции нулевого, первого и второго порядка при $\varepsilon = 0$ (см. таблицу).

Относительная эффективность реакторов непрерывного действия полного смешения и вытеснения ($J_{(НПС)} / J_{(ИБ)}$) графически изображена на рис. 8.1. Из этого рисунка видно, что для реакций выше нулевого порядка она меньше 1. При этом различие в удельной производительности рассматриваемых реакторов тем больше, чем выше степень превращения и суммарный порядок реакции.

Тип реактора и его относительная эффективность

Порядок реакции	Тип реактора		$J_{(НПС)} / J_{(ИВ)}$
	идеального вытеснения (ИВ)	непрерывного действия полного смешения (НПС)	
0	$\frac{v_b}{v_a} \cdot k_A = k_B$	$\frac{v_b}{v_a} \cdot k_A = k_B$	1
1	$\frac{v_b}{v_a} \cdot \frac{k_A \cdot C_{A0} \cdot x_A}{-\ln(1-x_A)}$	$\frac{v_b}{v_a} \cdot k_A \cdot C_{A0} \cdot (1-x_A)$	$-\frac{(1-x_A) \cdot \ln(1-x_A)}{x_A}$
2	$\frac{v_b}{v_a} \cdot k_A \cdot C_{A0}^2 \cdot (1-x_A)$	$\frac{v_b}{v_a} \cdot k_A \cdot C_{A0}^2 \cdot (1-x_A)^2$	$1-x_A$

В большинстве случаев *аппараты идеального вытеснения* являются самыми высокопроизводительными, и естественно стремление осуществлять непрерывные процессы в близких к ним моделях реакторов. К таким аппаратам можно отнести трубчатые, выполненные в виде змеевиков или изогнутых труб большой длины, но малого диаметра, трубчатые реакторы, кожухотрубчатые аппараты и шахтные (колонные) аппараты с одним или несколькими сплошными слоями насадки или гетерогенного катализатора, препятствующего перемешиванию.

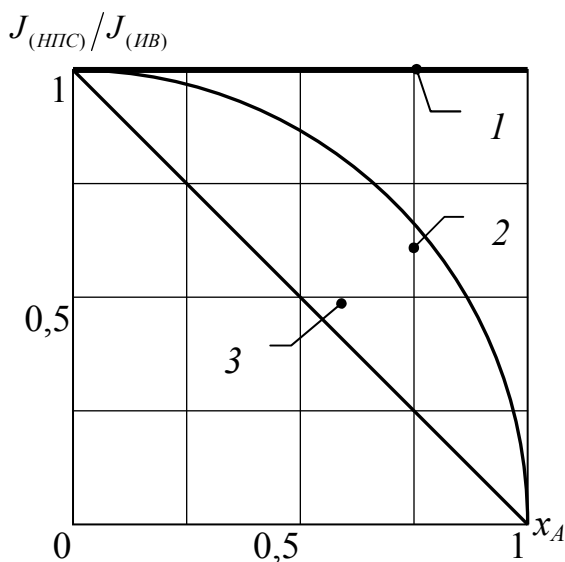


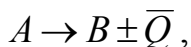
Рис. 8.1. Относительная эффективность аппаратов непрерывного действия полного смешения и вытеснения:

1 — для реакций нулевого порядка; 2 — для реакций первого порядка;
3 — для реакций второго порядка

§ 2. Выбор температуры для оптимального осуществления процессов в химических реакторах

Как было показано ранее, температура является одним из мощных факторов, влияющих на скорость химических реакций, протекающих в реакторах и, следовательно, на эффективность их работы.

Рассмотрим в начале простые необратимые эндо- и экзотермическую реакции



скорость которых будет выражаться уравнением

$$r = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot C_{A0} \cdot (1 - x_A). \quad (8.6)$$

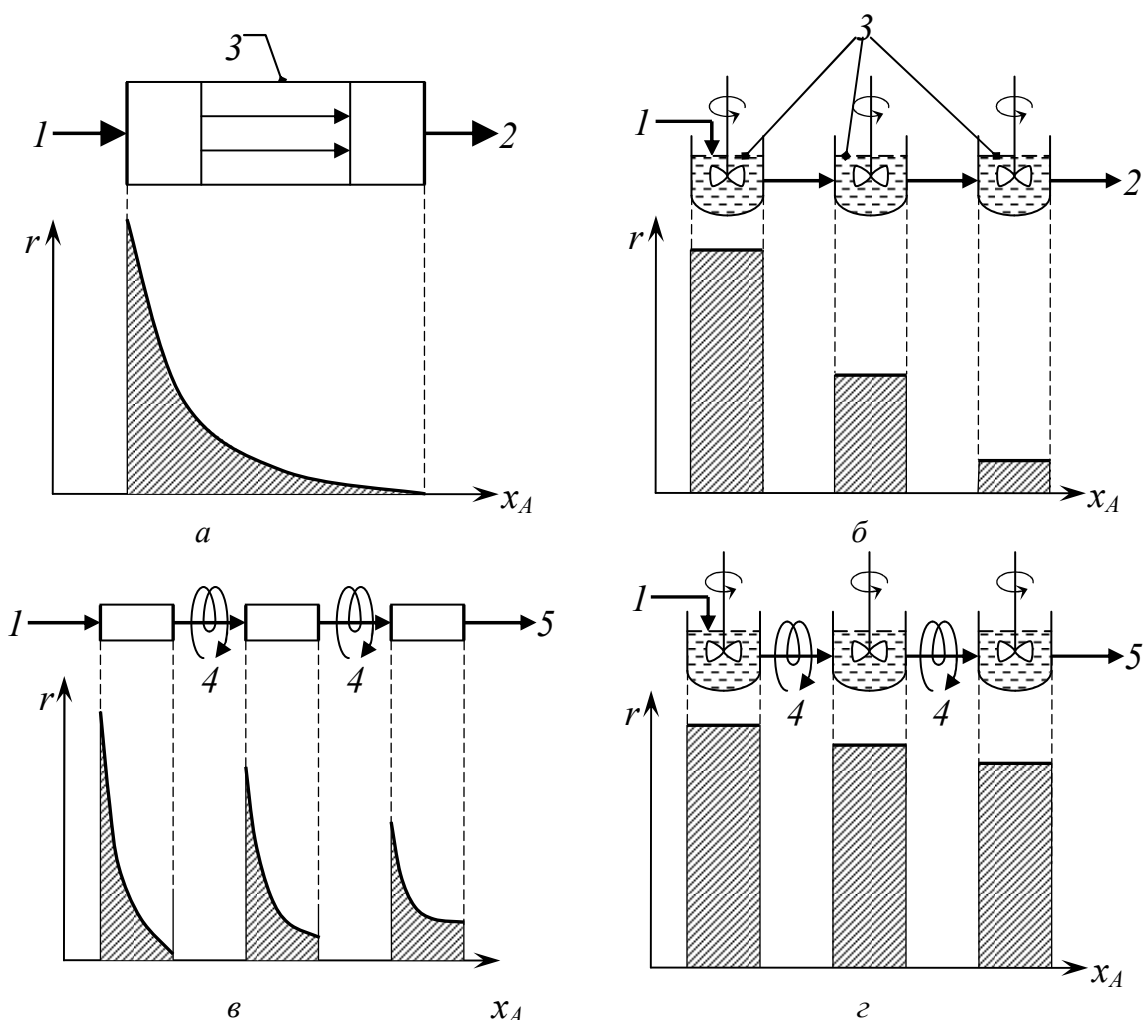


Рис. 8.2. Зависимость скорости эндотермической реакции от x_A

в реакторах различного типа:

$a, б$ – без промежуточного теплообмена; $в, г$ – с промежуточным теплообменом; 1 – нагретые реагенты; 2 – охлажденные продукты; 3 – адиабатический процесс; 4 – подвод тепла; 5 – нагретый продукт

Из уравнения (8.6) следует, что скорость химической реакции является функцией двух переменных: T и x_A . Следовательно, для организации оптимальных тепловых режимов в реакторах необходимо в первую очередь учитывать именно эти факторы.

Эндотермические реакции. В случае эндотермических реакций, как известно, температура реакционной массы снижается по мере того, как реагенты вступают во взаимодействие. Такие процессы невыгодно проводить в адиабатических реакторах, так как при протекании реакции ее скорость будет падать за счет увеличения степени превращения (x_A) и вследствие уменьшения температуры (рис. 8.2, а, б).

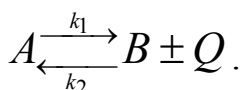
В этом случае более разумно этот процесс проводить в нескольких последовательно соединенных реакторах вытеснения или смешения с промежуточным теплообменом (рис. 8.2, в, г), когда на каждой стадии создается адиабатический режим, а в целом он приближается к политропному режиму и эффективность таких реакторных систем увеличивается.

Экзотермические реакции. Этот тип реакций всегда сопровождается выделением тепла и, следовательно, это со временем приводит к росту температуры реакционной массы. Уменьшение скорости в этом случае за счет увеличения x_A частично компенсируется увеличением r с увеличением температуры. Следовательно, такие процессы целесообразно проводить в реакторах периодического действия или в проточных реакторах полного вытеснения (смешения) с отводом тепла реакции (при высоких тепловых эффектах) или в адиабатических условиях (в случае умеренных тепловых эффектов).

В случае, когда тепла, выделяющегося в результате реакции, достаточно, чтобы нагреть реагенты до нужной температуры, поддержать тем самым протекание процесса и, следовательно, исключить необходимость подвода тепла извне, процесс называют *автотермическим*.

На рис. 8.3, а, изображен реактор полного вытеснения, который часто используют для проведения *автотермических реакций* в газовой фазе, а на рис. 8.3, б – каскад реакторов полного смешения для проведения процессов в жидкой фазе.

Для *обратимых химических реакций* условия обеспечения оптимального температурного режима можно проанализировать на примере реакции



Общая скорость такой реакции определяется уравнением:

$$\begin{aligned} r &= k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B = k_1 \cdot C_{A0} \cdot (1 - x_A) - k_2 \cdot C_{A0} \cdot x_A = \\ &= k_1 \cdot C_{A0} \cdot \left(1 - \frac{k_1 + k_2}{k_1} x_A \right). \end{aligned} \quad (8.7)$$

В условиях равновесия скорость прямой реакции будет равна скорости обратной реакции $\vec{r} = \bar{r}$, следовательно,

$$k_1 \cdot C_{A0} \cdot (1 - x_A^*) = k_2 \cdot C_{A0} \cdot x_A^*, \quad (8.8)$$

откуда

$$x_A^* = \frac{k_1}{k_1 + k_2}. \quad (8.9)$$

С учетом уравнения (8.9) уравнение (8.7) принимает вид:

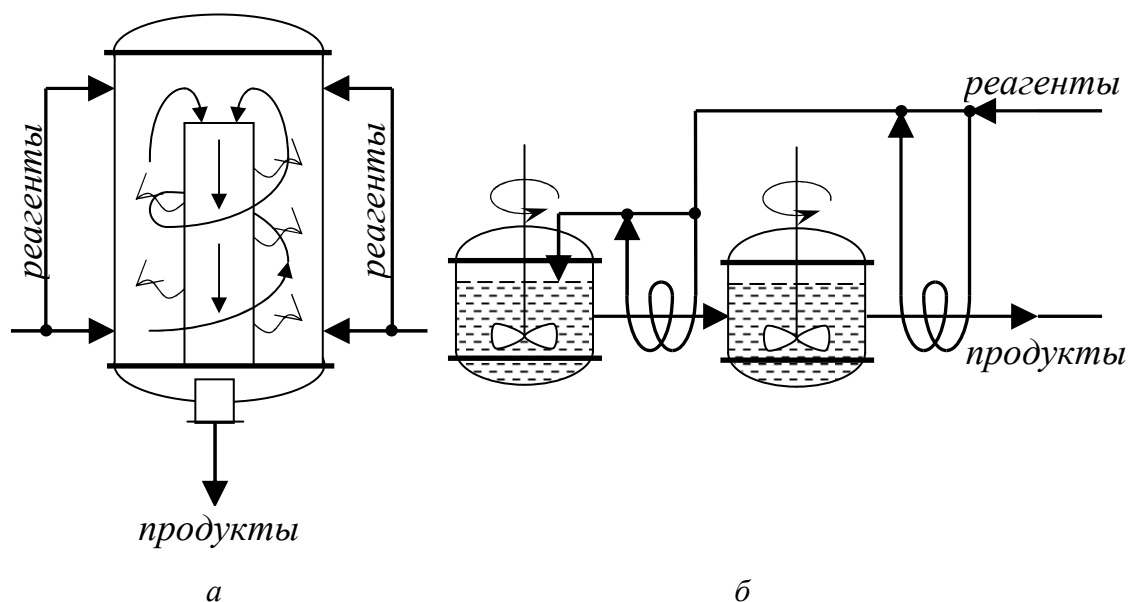


Рис. 8.3. Примеры оформления реакционных узлов для проведения экзотермических реакций без подвода тепла извне:
а – реактор полного вытеснения; б – каскад реакторов полного смешения

$$r = k_1 \cdot C_{A0} \cdot \left(1 - \frac{x_A}{x_A^*} \right). \quad (8.10)$$

Из уравнения (8.10) следует, что с одной стороны, скорость этой реакции будет зависеть от k_1 и глубины химического превращения (x_A), с другой – определяется степенью приближения реакционной системы к состоянию равновесия (x_A^*). Следовательно, характер изменения r с ростом температуры будет различным для эндо- и экзотермических реакций.

Повышение температуры в реакторе для *обратимых эндотермических реакций* приводит одновременно к росту k_1 и увеличению x_A . Отсюда, 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 в случае необратимых реакций (обычно используются реакторы с теплообменом).

Иначе обстоит дело с *обратимыми экзотермическими реакциями*. Так как в этом случае скорость есть функция нескольких переменных, по меньшей мере двух: $r = f(T, x_A)$, то для анализа этой функции удобно использовать ее сечение при постоянстве всех переменных, кроме одной. В качестве примера, рассмотрим функцию $r = f(T, x_A)$ при постоянном значении x_A . Выберем некоторое значение x_{A1} ($0 < x_{A1} < 1$), и допустим, что $x_{A1} < x_A^*$. Для этих условий, как следует из уравнения (8.10), с ростом температуры увеличивается константа скорости прямой реакции (растет сомножитель $k_1 \cdot C_{A0}$), но одновременно уменьшается скорость реакции за счет уменьшения множителя $1 - x_A/x_A^*$ (с увеличением температуры x_A^* уменьшается). Таким образом, налицо два противоположных влияния.

В начале равновесного процесса $A \leftrightarrow B + \bar{Q}$ с увеличением температуры преобладает влияние сомножителя $k_1 \cdot C_{A0}$ по сравнению с $1 - x_A/x_A^*$, и скорость монотонно возрастает, достигая максимального значения. При дальнейшем увеличении температуры в этом процессе множитель $1 - x_A/x_A^*$ будет изменяться интенсивнее, чем первый — $k_1 \cdot C_{A0}$. Общая скорость обратимой реакции на этом этапе процесса начинает достаточно быстро падать (рис. 8.4).

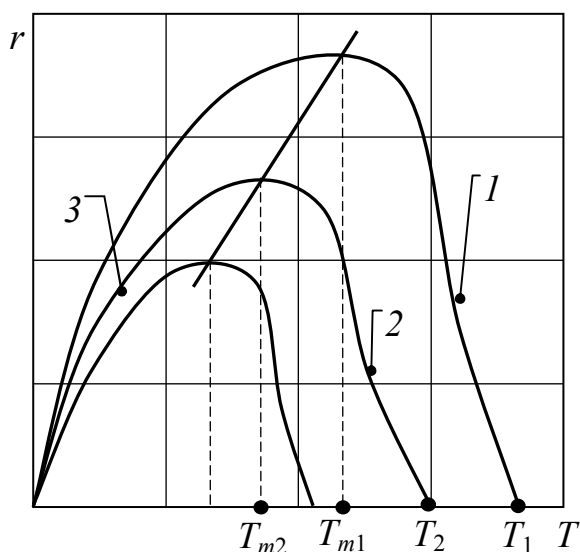


Рис. 8.4. Сечения функции $r = f(T, x_A)$ при постоянных степенях превращения: 1, 2, 3 — зависимость $r = f(T)$ для степеней превращения x_{A1} , x_{A2} и x_{A3} ($x_{A1} < x_{A2} < x_{A3}$)

При некоторой температуре, например, T_1 , x_A^* будет равной x_{A1} ($x_A^* = x_{A1}$) и тогда скорость обратимой экзотермической реакции становится равной нулю.

Для того, чтобы найти оптимальную температуру T_m , при которой достигается максимальное значение скорости реакции (r) необходимо воспользоваться методом математического анализа. Это можно сделать следующим образом. Скорость обратимой экзотермической реакции $A \leftrightarrow B + \bar{Q}$ можно описать следующим кинетическим уравнением

$$r = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{R \cdot T}\right) \cdot C_A - A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{R \cdot T}\right) \cdot C_B. \quad (8.11)$$

Дифференцируя это уравнение по температуре и считая концентрации C_A и C_B постоянными, получаем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{C_A C_B} &= C_A \cdot A_1 \cdot \frac{E_1}{R \cdot T^2} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{R \cdot T}\right) - \\ &- C_B \cdot A_2 \cdot \frac{E_2}{R \cdot T^2} \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{R \cdot T}\right) = 0. \end{aligned} \quad (8.12)$$

Приравняв производную (8.12) к нулю и принимая, что $T = T_{m1}$, после логарифмирования и несложных преобразований находим

$$T_{m1} = \frac{E_2 - E_1}{R \cdot \ln \frac{A_2 \cdot C_B \cdot E_2}{A_1 \cdot C_A \cdot E_1}} = \frac{E_2 - E_1}{R \cdot \ln \frac{A_2 \cdot x_A \cdot E_2}{A_1 \cdot (1 - x_A) \cdot E_1}}. \quad (8.13)$$

Уравнение (8.13) позволяет определить оптимальную температуру для любой степени превращения (кроме $x_A = 0$ и $x_A = 1$, когда функция $r = f(T)_{x_A=x_{A1}}$ не имеет максимума). Следовательно, при $x_A = x_{A1}$ зависимость r от T будет описываться кривой 1 (рис. 8.4).

Для другой степени превращения $x_{A2} > x_{A1}$ график функции $r = f(T)_{x_A=x_{A2}}$ также имеет вид кривой с максимумом. В этом случае точка T_2 на оси абсцисс будет находиться левее, чем T_1 . Это связано с тем, что у обратимых экзотермических реакций большая равновесная степень превращения достигается при меньшей температуре (при меньшей температуре наступает равенство $x_{A2} = x_A^*$). Из уравнения (8.13) в тоже время вытекает, что с ростом x_A оптимальная температура (T_m) также уменьшается, потому что функция $x_A / (1 - x_A)$ в знаменателе уравнения (8.13) является

возрастающей. Таким образом, кривая $r = f(T)_{x_A=x_{A2}}$ (рис. 8.4, кривая 2) и ее максимум будут сдвинуты влево, что соответствует на оси абсцисс точке T_{m2} . Соединив точки максимумов на сечениях $r = f(T)_{x_A}$, получим линию оптимальных температур. Проведение процесса $A \leftrightarrow B + \bar{Q}$ по линии оптимальных температур предполагает, что по мере увеличения x_A температуру в реакторе (каскаде реакторов) нужно уменьшать для того, чтобы скорость реакции и, следовательно, эффективность работы оставались всегда максимально возможными.

§ 3. Влияние параметров технологического режима на удельную производительность и устойчивую работу реакторов

Ранее было показано, что при необратимых реакциях с простыми кинетическими уравнениями удельная производительность при прочих равных условиях зависит от начальных концентраций (или парциальных давлений) в степени, равной суммарному порядку реакции. Поэтому для увеличения производительности начальные параметры (C_{i0} или p_{i0}) выгодно выбирать возможно более высокими. В этом отношении, однако, имеются ограничения, обусловленные недостаточной растворимостью реагентов, трудностями в осуществлении теплообмена при чрезмерном росте скорости, увеличении энергетических затрат на сжатие газов и т. д.

Для некоторых реакций повышение концентраций (парциальных давлений) не дает необходимого эффекта и даже может привести к снижению скорости, а тем самым и производительности реакторов (рис. 8.5).

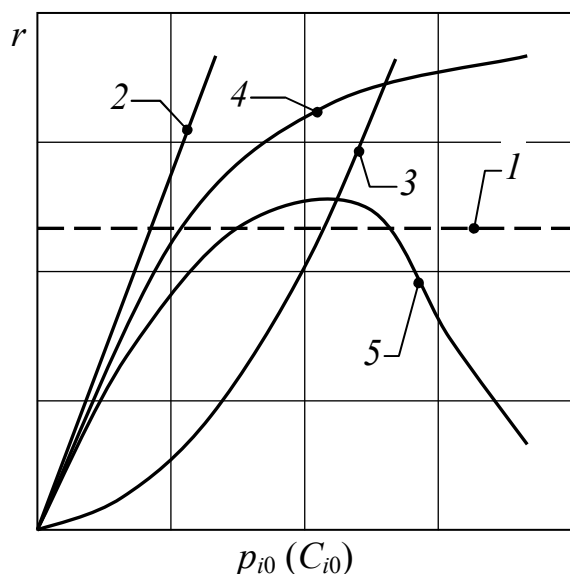


Рис. 8.5. Зависимость начальных скоростей реакций различных порядков от парциального давления исходного реагента:
1 – для реакций нулевого порядка; 2 – для реакций первого порядка; 3 – для реакций второго порядка; 4 – для реакций дробного порядка; 5 – для реакций с квадратом знаменателя

Из рис. 8.5 следует, что скорость может не зависеть от парциального давления исходного реагента (нулевой порядок), и зависеть линейно (первый порядок) и экспоненциально (для реакций с $n > 1$). Кроме того, существуют по крайней мере еще два случая. Первый относится к реакциям дробного порядка (кривая 4) или процессам (особенно гетерогенно-каталитическим), скорость которых описывается, например, уравнением

$$r = k \cdot \frac{P_i}{1 + \alpha_i \cdot p_i}. \quad (8.14)$$

Они имеют затухающую зависимость скорости от начального парциального давления, что делает невыгодным его повышение сверх некоторой величины, чтобы не увеличивать затраты на сжатие газов. Во втором случае всегда имеется максимум начальной скорости при определенном давлении (рис. 8.5, кривая 5). Это типично для гетерогенно-каталитических реакций, подчиняющихся кинетическому уравнению типа:

$$r = k \cdot \frac{P_i}{(1 + \alpha_i \cdot p_i)^2}. \quad (8.15)$$

Для них существует оптимальное начальное давление, которое можно найти, решая кинетическое уравнение для данного типа реактора и находя, таким образом, условия для максимальной производительности.

Параметры технологического режима существенное влияние оказывают и на устойчивую работу реакторов. Однако это влияние связано не только с кинетикой процесса, но и с теплообменом в реакторах.

Уравнения тепловых балансов реакторов дают возможность не только рассчитать поверхность теплообмена (F), но и найти переменные параметры, при которых будет соблюдаться равенство между приходом и расходом тепла. Однако в производственных условиях обычно необходимо, чтобы это равенство соблюдалось при возможно более высокой степени превращения и при условии обеспечения устойчивой работы реактора.

Понятие устойчивости при этом можно сформулировать следующим образом: работа реактора считается устойчивой, если после наложения возмущения на него он самопроизвольно возвращается в прежнее состояние при снятии этого возмущения.

Вначале рассмотрим организацию устойчивого режима процессов в реакторах на примере РИС-Н-А при проведении в нем реакции $A \rightarrow R + Q$. Тепловой баланс этого реактора при стационарном режиме может быть выражен в следующем виде:

$$C_{A0} \cdot \bar{Q} \cdot x_A = \rho \cdot c_p \cdot (T - T_0) \quad (8.16)$$

или

$$\bar{Q} \cdot x_A = \frac{\rho \cdot c_p}{C_{A0}} \cdot (T - T_0). \quad (8.17)$$

Если в уравнении (8.17) обозначить через $q_r = \bar{Q} \cdot x_A$, а через $q_K = \frac{\rho \cdot c_p}{C_{A0}} \cdot (T - T_0)$, тогда на графике в координатах $q_r = f(T)$ и $q_K = f(T)$ эти функции будут представлять собой соответственно S-образную кривую и прямую линию с $\operatorname{tg} \alpha = \rho \cdot c_p / C_{A0}$.

Так как количество выделяющегося тепла q_r пропорционально x_A , а при установившемся процессе $q_r = q_K$, то на осях ординат рисунка 8.6 показана также величина x_A , но с учетом соответствующего масштаба.

Если S-образную кривую на рис. 8.6, а, совместить с прямой $q_K = f(T)$, изображенной на рис. 8.6, б, то в зависимости от значения параметров, входящих в приведенные выше уравнения, взаимное расположение кривой и прямой может быть различным. На рис. 8.7 показаны некоторые наиболее характерные варианты такого расположения.

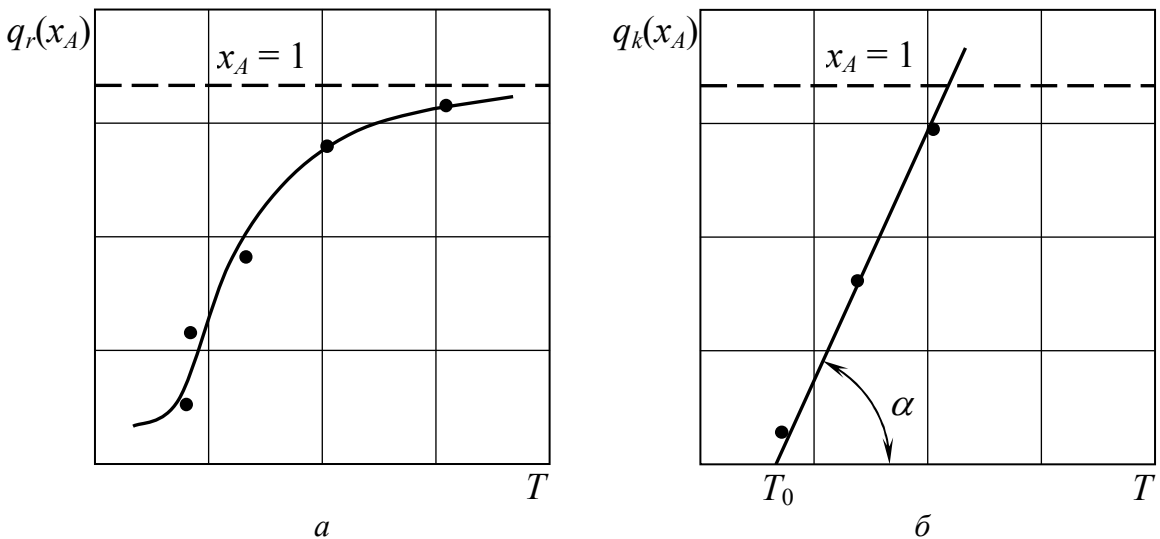


Рис. 8.6. Диаграммы для реактора идеального смешения непрерывного действия, работающего в адиабатическом режиме:
а – $q_r = f(T)$; б – $q_K = f(T)$

Все точки пересечения кривой и прямой, показанные на рис. 8.7 (А, М, К), соответствуют тепловому равновесию, когда скорость прихода тепла равна скорости расхода тепла. Однако не все режимы, соответствующие этим точкам пересечения, равноценны и не все могут быть рекомендованы для промышленных

условий. Режим работы реактора, показанный на рисунке 8.7, б (кривая и прямая пересекаются в точке A), соответствует низкой степени превращения. Следовательно, этот режим практического интереса не представляет.

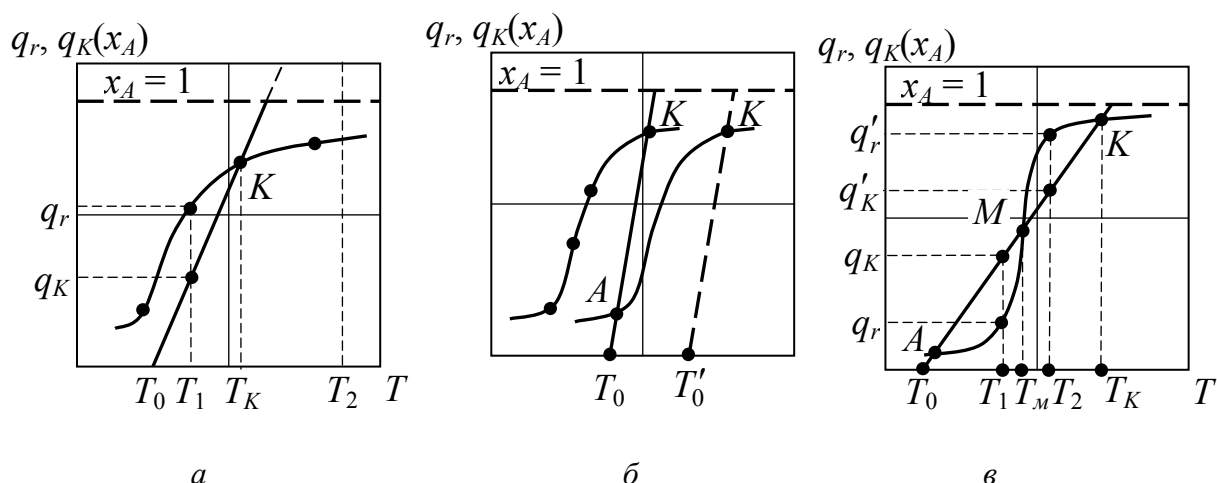


Рис. 8.7. Различные режимы работы РИС-Н-А:
a – режим, представляющий практический интерес;
б, в – режимы, не представляющие практического интереса

В режиме, показанном на рис. 8.7, *в*, тепловое равновесие достигается в трех точках – A , K , M , – где пересекаются прямая и кривая. Однако все эти режимы не представляют практического интереса: точка A соответствует низкой степени превращения, а точка M – неустойчивому режиму (так как после повышения или понижения температуры процесс не возвращается в точку M после снятия возмущения).

Последнее можно проиллюстрировать примером. Так, при понижении температуры от T_m до T_1 возникает неравенство $q_r < q_K$, поэтому после снятия возмущения режим не восстановится (не возвратится в точку M), а перейдет в стационарное состояние, соответствующее точке A , характеризующееся низкой степенью превращения.

При повышении температуры от T_m до T_2 возникает неравенство $q'_r > q'_K$, поэтому после снятия возмущения процесс не возвратится в состояние, соответствующее точке M , а перейдет в состояние, соответствующее точке K . Хотя точка K на рис. 8.7, *в*, и соответствует высокой степени превращения, однако этот режим обладает малым запасом устойчивости. Действительно, снижение температуры от T_K до T_m приводит режим в неустойчивую область, а затем неизбежно в точку A , для которой характерна малая величина x_A .

Только режим, показанный на рис. 8.7, *а* (кривая и прямая пересекаются в точке K), соответствует высокой степени превращения и обеспечивает устойчивую работу реактора, поэтому такой режим представляет практический интерес. Устойчивость режима в этом случае может быть подтверждена следующими примерами.

При снижении температуры от T_K до T_1 возникает неравенство $q_r > q_K$, поэтому после снятия возмущения процесс возвращается в прежнее состояние, то есть в точку K (это объясняется тем, что в результате снятия возмущения приход тепла становится больше расхода и реакционная смесь нагревается). При повышении температуры от T_K до T_2 возникает неравенство $q_r < q_K$, поэтому после снятия возмущения процесс также возвратиться в положение, характеризуемое точкой K (поскольку отвод тепла в этом случае будет больше прихода, и реакционная смесь охлаждается).

Чтобы перевести процесс из невыгодного режима в оптимальный, соответствующий точке K , обычно изменяют параметры технологического процесса и тем самым изменяют взаимное расположение прямой и S -образной кривой.

Так, например, если сохранить все условия, соответствующие рис. 8.7, *б*, но увеличить условное время пребывания реагентов в реакторе ($\bar{\tau}$), то количество выделяющегося тепла q_r возрастает. Соответственно, S -образная кривая сместится влево, в положение, показанное на этом же рисунке, когда кривая и прямая пересекаются в точке K .

Возможно, не изменяя положение S -образной кривой, перемещать линию теплоотвода вправо или влево от ее первоначального положения, либо изменять угол ее наклона. Для перемещения прямой вправо повышают температуру реакционной смеси T_0 на входе в реактор до T'_0 . Тогда в соответствии с уравнением (8.16) прямая перемещается в положение, показанное на рис. 8.7, *б*, пунктиром, при этом прямая и кривая пересекаются в точке K .

Для уменьшения угла наклона прямой (α) можно увеличить концентрацию реагента A , поступающего в реактор. Как видно из рис. 8.8, при уменьшении угла наклона от α_1 до α_2 точка пересечения кривой и прямой перемещается из точки A в точку K , соответствующую большему значению x_A и устойчивому режиму.

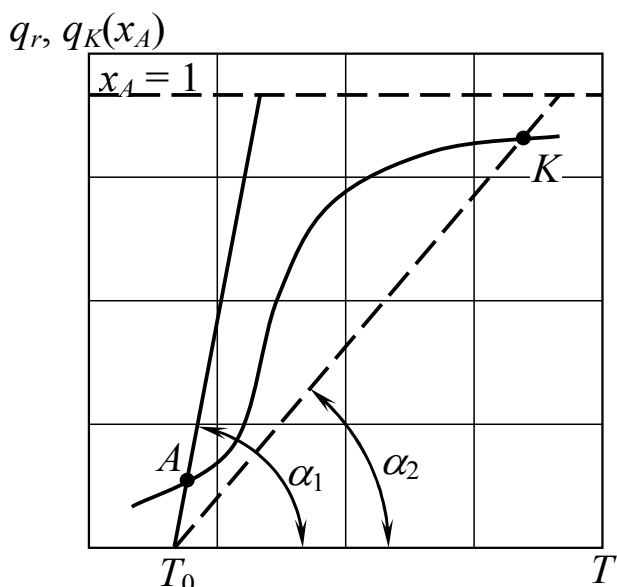


Рис. 8.8. Функции $q_r = f(T)$ и $q_K = f(T)$ при различных значениях концентрация вещества A (C_{A0}) на входе в реактор; $\operatorname{tg} \alpha = \rho \cdot c_p / C_{A0}$

При проведении *обратимых экзотермических реакций* $A \leftrightarrow B + \bar{Q}$ условия осложняются, так как при этом изменяется вид S-образной кривой (рис. 8.9). Это объясняется тем, что для обратимых экзотермических реакций равновесная степень превращения (x_A^*) уменьшается при увеличении температуры.

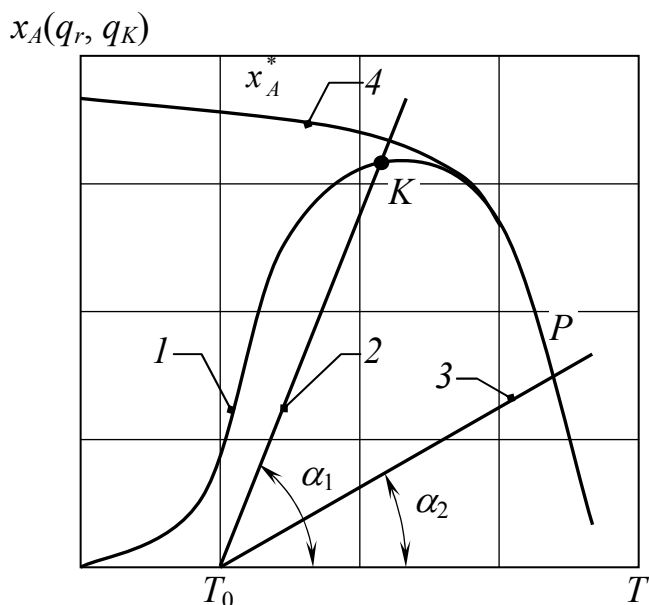


Рис. 8.9. Диаграмма $x = f(T)$ для обратимых экзотермических реакций:

1 – кривая изменения x_A от T (или $q_r = x_A \cdot \bar{Q}_r$); 2 – прямая отвода тепла; 3 – то же при проведении процесса ступенчато; 4 – $x_A^* = f(T)$

Однако с увеличением T кривая $x_A = f(T)$ вначале возрастает, достигает максимального значения в точке K , а затем снижается, располагаясь вдоль равновесной кривой x_A^* . Поэтому на практике процесс ведут так, чтобы прямая линия теплоотвода проходила либо через точку K на кривой 1 ($x_A - \max$), либо через точку P , когда прямая образует меньший угол наклона α_2 . Это обычно достигается повышением концентрации исходного реагента C_{A0} . В этом случае для увеличения конечной степени превра-

щения процесс ведут в несколько стадий; при этом реакционную смесь после первой стадии охлаждают, выделяют из нее целевой продукт, а затем реакционную смесь вновь нагревают и направляют в реактор второй и последующих стадий.

При *обратимых эндотермических реакциях* происходит поглощение тепла, в этом случае температура реакционной среды на входе в РИС-Н-А будет выше температуры реакционной среды на выходе из него. Тогда $q_K = -\rho \cdot c_p \cdot (T - T_0) / C_{A0}$ и $\text{tg} \alpha$ становится отрицательным, а угол наклона будет больше 90° . При таких условиях прямая всегда будет иметь только один вариант пересечения с S -образной кривой (рис. 8.10) в точке A . Перемещение точки пересечения в область высокой степени превращения (из точки A в точку M) обычно достигается передвижением прямой вправо. Для этого повышают температуру реакционной смеси на входе в реактор от T_0 до T'_0 при постоянном угле наклона α_1 или уменьшают угол наклона от α_1 до α_2 при постоянной температуре T_0 за счет уменьшения C_{A0} ; соответственно пересечение кривой и прямой перемещается в точку M .

Приведенный графический метод определения оптимальных условий работы РИС-Н-А можно применять и для расчета других режимов работы реактора. Например, для РИС-Н-И, для которого $q_K = 0$, можно записать следующее уравнение теплового баланса

$$\bar{Q}_r \cdot x_A = \frac{F \cdot K \cdot \Delta T}{n_{A0}} = \frac{F \cdot K}{n_{A0}} \cdot (\bar{T} - \bar{T}_{xl}). \quad (8.18)$$

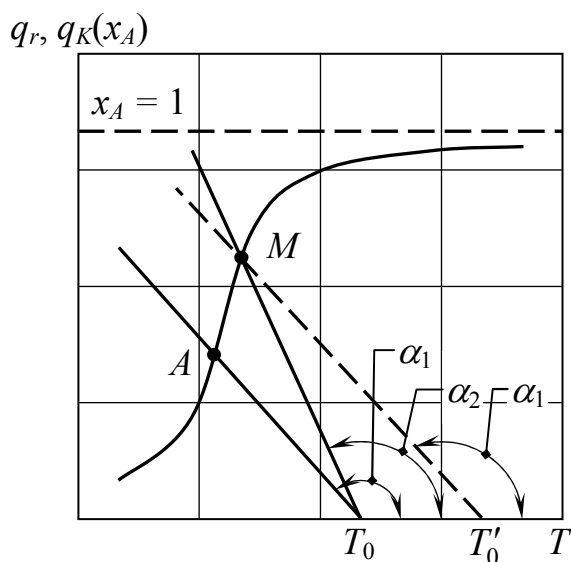


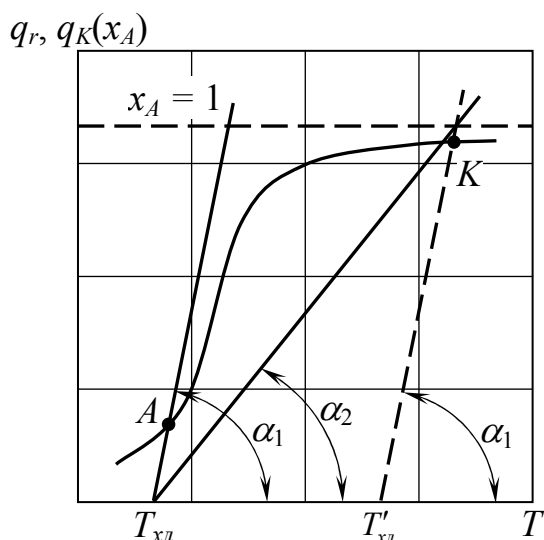
Рис. 8.10. Диаграмма $q_r = f(T)$ и $q_K = f(T)$ для эндотермических реакций:
 T_0 и T'_0 — температура реакционной массы на входе в реактор ($T_0 < T'_0$); α_1 и α_2 — угол наклона прямой теплоотвода

В этом уравнении \bar{T} и \bar{T}_{xl} — соответственно средняя температура реакционной массы и теплового агента (в данном случае хладагента) в рубашке

реактора. Графически это уравнение представлено на рис. 8.11. Как видно из этого уравнения, приход тепла (q_r) выражается S-образной кривой, а отвод тепла изображается прямой $q_F = F \cdot K \cdot (\bar{T} - \bar{T}_{xA})/n_{i0}$ с углом наклона

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{F \cdot K}{n_{A0}}. \quad (8.19)$$

Рис. 8.11. Зависимость $q_r = f(T)$ и $q_F = f(T)$ для РИС-Н-И и примеры вывода процесса $A \rightarrow R + Q$ на оптимальный режим:
 α_1 и α_2 – угол наклона прямой теплоотвода;
 $T'_{xl} > T_{xl}$



Из уравнения (8.19) следует, что этот наклон можно менять путем изменения F и n_{A0} , а перемещение прямой вправо достигается повышением температуры хладагента от T_{xl} до T'_{xl} .

В то же время для РИС-Н-П можно записать следующее уравнение:

$$\bar{Q}_r \cdot x_A = \frac{\rho \cdot c_p}{C_{A0}} \cdot (T - T_0) + \frac{F \cdot K}{n_{A0}} \cdot (T_{xl} - T'_{xl}), \quad (8.20)$$

где приход тепла определяется как $q_r = \bar{Q}_r \cdot x_A$ и может быть изображен в виде S-образной кривой, а отвод тепла в виде прямой. При этом отвод тепла, в соответствии с уравнением (8.20), складывается из конвективного переноса тепла и тепла, которое отводится от реакционной массы хладагентом через рубашку реактора. Следует отметить, что в этом случае наклон прямой определяется значениями $\rho \cdot c_p / C_{A0}$ и $F \cdot K / n_{A0}$.

Для параллельного перемещения прямой вправо можно изменять температуру реакционной смеси на входе в реактор T_0 или температуру хладагента T_{xl} (рис. 8.11).

Таким образом, для каждого практического случая существует оптимальный, наиболее выгодный режим работы реактора, который должен быть установлен с учетом ряда факторов, влияющих на экономичность про-

цесса. Этот режим устанавливают путем подбора соответствующих параметров технологического режима для каждого процесса и реактора, в котором осуществляется данный процесс отдельно с учетом их особенностей.

Вопросы для самостоятельного повторения материала

1. Выведите формулу удельной производительности изотермических реакторов полного смешения и идеального вытеснения для реакции $A \rightarrow B$ с кинетическим уравнением $r = k_A \cdot p_A / (1 + \alpha_A \cdot p_B)$.

2. Какая величина выбирается в качестве критерия оптимизации при разработке оптимального температурного режима? Обоснуйте сделанный выбор.

3. Постройте линию оптимальных температур для проведения реакции $A \leftrightarrow R$, характеризующейся следующими кинетическими параметрами:

$$k_1 = 7 \cdot 10^4 \cdot \exp(-40000 / (R \cdot T)) \text{ с}^{-1},$$

$$k_2 = 1,2 \cdot 10^5 \cdot \exp(-52000 / (R \cdot T)) \text{ с}^{-1}.$$

4. Дайте определение автотермическим процессам. Какие реакторные системы используют для проведения автотермических процессов? Приведите примеры.

5. Найдите графическое решение системы уравнений материального и теплового балансов реактора идеального смешения, работающего в изотермическом режиме при протекании в нем обратимой эндотермической реакции.

6. Используя графическое решение системы уравнений материального и теплового балансов адиабатического реактора идеального смешения, проанализируйте возможности увеличения достигаемой в реакторе степени превращения (конверсии) в случае проведения в нем:

а) необратимой экзотермической реакции;

б) обратимой экзотермической реакции;

в) обратимой эндотермической реакции.

7. Как влияет температура (T) и степень превращения (x_i) на скорость реакции $A \rightarrow R + \bar{Q}$. Какие типы реакторов можно рекомендовать для проведения этих процессов?

8. Как выглядят графики для S -образной кривой (подвод тепла за счет химической реакции) и прямой теплоотвода? Какие приемы Вы знаете для того, чтобы перевести процесс из не оптимального в устойчивый и с высокой степенью превращения?

9. Продумайте все возможные варианты повышения удельной производительности реактора для следующих обратимых реакций: $A + C \leftrightarrow B + S$; $A + C \leftrightarrow B$; $A \leftrightarrow B + Z$.

10. Реакция $A \rightarrow B$ подчиняется кинетическому уравнению $r = k_A \cdot p_A / (1 + \alpha_A \cdot p_A)$? Найдите выражение для относительной эффективности реакторов полного смешения и идеального вытеснения; проанализируйте влияние на относительную эффективность каждого реактора параметров p_{A0} , α_A и x_A .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Общая химическая технология / под ред. А. Г. Амелина / – М. : Химия, 1977.
2. Общие основы химической технологии / перевод с польского под ред. П. Г. Романкова и М. Н. Курочкиной / – М. : Химия, Ленинградское отделение, 1977.
3. Лебедев, Н. Н. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев, М. Н. Манаков, В. Ф. Швец. – М. : Химия, 1975.
4. Кутепов, А. М. Общая химическая технология / А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. – М. : Высшая школа, 1990.
5. А. С. Казанская, В. А. Скобло. Расчеты химических равновесий / А. С. Казанская, В. А. Скобло. – М. : Высшая школа, 1974.
6. О. Левеншпиль. Инженерное оформление химических процессов / О. Левеншпиль; пер. с англ. под ред. М. Г. Слинько / – М. : Химия, 1969.
7. Рейхсфельд, В. О. Реакционная аппаратура и машины заводов / В. О. Рейхсфельд, В. С. Шеин, В. И. Ермаков. – М. : Ленинградское отделение, 1975.
8. Альперт, Л. З. Основы проектирования химических установок / Л. З. Альперт. – М. : Изд-во МГУ, 1971.
9. Еремин, Е. Н. Основы химической кинетики в газах и растворах / Е. Н. Еремин. – М. : Высшая школа, 1989.
10. Бендек, П. Научные основы химической технологии / П. Бендек, А. Ласло ; пер. под ред. П. Г. Романкова и М. И. Курочкиной / – Л. : Химия, Ленинградское отделение, 1970.
11. Мехайл, Р. Реакторы в химической промышленности / Р. Мехайл, К. Кырлогану пер. с румынского под ред. П. Г. Романкова и Н. Н. Смирнова / – Л. : Химия, Ленинградское отделение, 1968.
12. Попов, Ю. В. Инженерная химия / Ю. В. Попов, Б. И. Но. – Волгоград. : РПК «Политехник», 2003.
13. Панченков, Г. Н. Химическая кинетика и катализ / Г. Н. Панченков, В. П. Лебедев. – М. : Химия, 1985.
14. Смирнов, Н. Н. Химические реакторы в примерах и задачах / Н. Н. Смирнов, А. И. Волжинский. – Л. : Химия, Ленинградское отделение, 1986.
15. Паушкин, Я. М. Технология нефтехимического синтеза. Ч. 1 / Я. М. Паушкин, С. В. Адельсон, Т. П. Вишнякова. – М. : Химия, 1973.
16. Кутепов, А. Н. Общая химическая технология / А. Н. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. – М. : ИКО, Академкнига, 2003.
17. Плановский, А. Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии / А. Н. Плановский, Т. И. Николаев. – М. : Химия, 1987.
18. Петьков, В. И. Химические реакторы / В. И. Петьков, А. К. Корытцева. – Нижний Новгород : Нижегородский госуниверситет, 2012.
19. Сутягин, В. М. Основы проектирования и оборудование производств органического синтеза : учебное пособие / В. М. Сутягин, В. В. Бочкарев. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2009.

20. Тимофеев, В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза : учеб. пособие по направлению «Хим. технология и биотехнология» / В. С. Тимофеев, Л. А. Серафимов, А. В. Тимошенко. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – Москва : Высшая шк., 2010.

21. Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки : учебник для вузов / В. М. Потехин, В. В. Потехин. – СПб : ХИМИЗДАТ, 2007.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
ЧАСТЬ 1. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В РЕАКТОРАХ.....	6
§ 1. Классификация химических реакций.....	6
§ 2. Основные характеристики веществ, принимающих участие в химических процессах.....	8
§ 3. Критерии эффективности химико-технологического процесса и безразмерные характеристики материального баланса.....	13
<i>Глава 1. ЭНЕРГЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....</i>	20
§ 1. Энергетика химических процессов.....	
1.1. Тепловой эффект химических реакций.....	20
1.2. Зависимость ΔH_r^0 от температуры.....	22
1.3. Термодинамическая вероятность протекания химических реакций.....	25
§ 2. Равновесие химических реакций.....	29
2.1. Закон действующих масс. Кинетическая константа равновесия.....	30
2.2. Зависимость кинетической константы равновесия от температуры.....	32
2.3. Расчет химического равновесия по ΔG_r^0 . Термодинамическая константа равновесия.....	34
§ 3. Экспериментальное определение кинетической константы равновесия.....	41
§ 4. Расчет равновесного состава обратимых химических реакций по константе равновесия.....	44
<i>Глава 2. КИНЕТИКА ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В РЕАКТОРАХ.....</i>	51
§ 1. Скорость гомогенных химических реакций. Основной закон кинетики.....	51
§ 2. Исследование кинетики гомогенных химических процессов.....	55
2.1. Изотермические реакторы периодического действия с постоянным объемом.....	55
2.2. Изотермические реакторы идеального смешения периодического действия с переменным объемом реакционной массы.....	67
2.3. Изотермические реакторы непрерывного действия, работающие по принципу идеального вытеснения.....	70
§ 3. Особенности исследования кинетики гомогенных каталитических процессов.....	72
§ 4. Зависимость скорости химической реакции от температуры. Общее кинетическое уравнение.....	78

<i>Глава 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ.....</i>	83
§ 1. Массопередача при отсутствии химической реакции.....	84
§ 2. Диффузионная область при наличии быстрой химической реакции.....	86
§ 3. Кинетическая область гетерофазных процессов.....	90
§ 4. Переходная область гетерофазных процессов без учета химической реакции в пограничной пленке.....	93
§ 5. Переходная область с учетом реакции в пограничной области.....	96
§ 6. Определение лимитирующих стадий гетерофазных процессов в системах «жидкость – жидкость» (н) и «газ – жидкость».....	98
 <i>Глава 4. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....</i>	102
§ 1. Особенности сорбции веществ на поверхности твердых тел-катализаторов.....	104
§ 2. Основные стадии, области протекания и кинетика гетерогенно-каталитического процесса.....	108
2.1. Кинетика внешне- и внутридиффузионной области.....	110
2.2. Кинетика сорбционной области.....	116
2.3. Кинетика реакций на поверхности твердых катализаторов.....	118
§ 3. Экспериментальное исследование кинетики гетерогенно-каталитических процессов.....	123
§ 4. Определение лимитирующих стадий.....	128
 ЧАСТЬ 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ.....	131
 <i>Глава 1. ПРОЕКТНЫЕ УРАВНЕНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ РЕАКТОРОВ, РАБОТАЮЩИХ В ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ.....</i>	135
§ 1. Реакторы идеального смешения периодического действия.....	136
§ 2. Реакторы идеального вытеснения.....	138
§ 3. Реакторы идеального смешения непрерывного действия.....	140
 <i>Глава 2. ОСНОВЫ РАСЧЕТА МОДЕЛЕЙ РЕАКТОРОВ С НЕИДЕАЛЬНЫМ ПОТОКОМ ДВИЖЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ.....</i>	143
§ 1. Использование ячеечной и диффузионной моделей для расчета реальных реакторов.....	144
§ 2. Экспериментальное определение параметров ячеечной и диффузионной модели.....	147
§ 3. Функции распределения времени пребывания в идеальных проточных реакторах.....	151
§ 4. Функции распределения времени пребывания для ячеечной и диффузионной модели.....	154
§ 5. Применение функций распределения для расчета степени превращения.....	157
 <i>Глава 3. РАСЧЕТ ИДЕАЛЬНЫХ РЕАКТОРОВ, РАБОТАЮЩИХ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМАХ.....</i>	161
§ 1. Реакторы, работающие в политропном режиме.....	162
§ 2. Реакторы, работающие в адиабатическом и изотермическом режимах.....	166

<i>Глава 4.</i> РЕАКТОРЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ.....	169
§ 1. Изотермические реакторы.....	169
§ 2. Адиабатические реакторы.....	172
<i>Глава 5.</i> РЕАКТОРЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ.....	176
§ 1. Реакторы полного смешения периодического действия.....	176
§ 2. Реакторы полного смешения непрерывного действия.....	179
§ 3. Реакторы для проведения автокаталитических реакций в жидкой гомогенной фазе.....	186
<i>Глава 6.</i> РЕАКТОРЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ.....	193
§ 1. Проектные уравнения реакторов с неподвижным слоем твердого катализатора.....	193
§ 2. Проектные уравнения реакторов с кипящим (псевдооживленным) слоем катализатора.....	197
§ 3. Проектные уравнения для расчета реакторов с движущимся слоем твердого катализатора.....	199
<i>Глава 7.</i> РЕАКТОРЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ГЕТЕРОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМАХ «ГАЗ – ЖИДКОСТЬ» ИЛИ «ЖИДКОСТЬ – ЖИДКОСТЬ».....	205
§ 1. Реакторы колонного типа непрерывного действия для проведения реакций в системе газ – жидкость.....	205
§ 2. Реакторы полупериодического действия для проведения реакций в системе газ – жидкость.....	213
§ 3. Реакторы емкостного типа для проведения реакций в системе жидкость – жидкость (н).....	215
<i>Глава 8.</i> ВЫБОР ТИПА РЕАКТОРОВ И ОПТИМАЛЬНОГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ В НИХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	218
§ 1. Удельная производительность и выбор реактора.....	218
§ 2. Выбор температуры для оптимального осуществления процессов в химических реакторах.....	221
§ 3. Влияние параметров технологического режима на удельную производительность и устойчивую работу реакторов.....	226
Библиографический список.....	235

Учебное издание

Юрий Васильевич Попов
Татьяна Константиновна Корчагина
Виктория Сафиулловна Лобасенко

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ
(теория химических процессов и расчет реакторов)

Учебное пособие

Редактор Л. И. Громова

Темплан 2015 г. (учебники и учебные пособия). Поз. № 57.
Подписано в печать 19.01.2016 г. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,95. Уч.-изд. л. 15,33.
Тираж 100 экз. Заказ .

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 7.

Ю. В. ПОПОВ, Т. К. КОРЧАГИНА
В. С. ЛОБАСЕНКО

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

(теория химических процессов
и расчет реакторов)

