

**Кафедра специальной химии и химической технологии  
Национального университета гражданской защиты Украины**

# **ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

**Методические указания к изучению дисциплины и контрольные задания**

**Харьков 2012**

**Кафедра специальной химии и химической технологии  
Национального университета гражданской защиты Украины**

# **ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

**Методические указания к изучению дисциплины и контрольные задания**

**Харьков 2012**

Подготовлено к печати по решению заседания кафедры специальной химии и химической технологии НУГЗ Украины  
Протокол від 15.10.12. № 5

**Составитель** В.В.Дейнека

**Рецензенты:** профессор, доктор технических наук Г.Н. Шабанова, г.н.с кафедры керамики, огнеупоров, стекла и эмалей НТУ «ХПИ»;

**Общая** химическая технология: методические указания к изучению дисциплины и контрольные задания / Составитель В.В.Дейнека. – Х: НУГЗУ, 2012. – 114 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Технологические критерии эффективности химико-технологического процесса.....	5
Вопросы и упражнения для самостоятельной работы .....	14
Глава 2. Термодинамические расчеты химико- технологических процессов .....	16
Вопросы и упражнения самостоятельной работы .....	21
Глава 3. Использование законов химической кинетики при выборе технологического режима и моделировании химических процессов .....	22
Вопросы и упражнения для самостоятельной работы .....	32
Глава 4. Гетерогенно-каталитические процессы .....	35
Вопросы и упражнения самостоятельной работы .....	47
Глава 5. Гетерогенные процессы .....	48
Вопросы и упражнения самостоятельной работы .....	76
Глава 6. Химические реакторы с идеальной структурой потока в изотермическом режиме .....	77
Вопросы и упражнения для самостоятельной работы .....	108
Список литературы .....	113

## ВВЕДЕНИЕ

Под технологией в широком значении этого слова понимают научное описание методов и средств производства в какой-то отрасли промышленности. Например, методы и средства обработки металлов составляют предмет технологии металлов, методы и средства изготовления машин и аппаратов – предмет технологии машиностроения. Процессы механической технологии основаны преимущественно на механическом воздействии, изменяющем внешний вид или физические свойства обрабатываемых веществ, но не влияющем на их химический состав. Процессы химической технологии включают в себя химическую переработку сырья, основанную на сложных по своей природе химических и физико-химических явлениях.

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

Современная химическая технология, используя достижения естественных и технических наук, изучает и разрабатывает совокупность физических и химических процессов, машин и аппаратов, оптимальные пути осуществления этих процессов и управления ими при промышленном производстве различных веществ, продуктов, материалов, изделий. Химическая технология базируется, прежде всего, на химических науках, таких, как физическая химия, химическая термодинамика и химическая кинетика, но в то же время не просто повторяет, а развивает закономерности этих наук в приложении к крупномасштабным промышленным процессам. Поэтому химическая технология немыслима без тесной связи с экономикой, физикой, математикой, кибернетикой, прикладной механикой, другими техническими науками.

Развитие химической технологии как науки неотделимо от ее практических приложений. Химическая промышленность – одна из ведущих отраслей материального производства. Новые открытия и технологические разработки быстро становятся достоянием практики, тесно связывают науку с производством, и эта взаимная связь позволяет более рационально использовать сырье и топливно-энергетические ресурсы, создавать новые безотходные производства, в которых химико-технологические процессы протекают с высокими скоростями в оптимальных условиях, с получением продуктов высокого качества.

Учебный курс «Общая химическая технология» входит в цикл общепрофессиональных дисциплин и представляет собой введение в химическую технологию как науку. Целью курса является знакомство с химическим производством – сложной химико-технологической системой, а также рассмотрение общих проблем анализа и синтеза химических производств. Соответственно, обобщающее начало в курсе преобладает над описательным. В задачи курса входит общее знакомство с химическим производством, его структурой и компонентами, изучение основ химических процессов и химических реакторов, освоение общих методов анализа и синтеза химического производства как химико-технологической системы, знакомство с некоторыми конкретными химиче-

скими производствами, на примере которых предметно демонстрируются теоретические положения курса. Значительное место уделяется физико-химическим и технологическим аспектам анализа процессов в химическом производстве, в основном в химических реакторах, и организации химико-технологических процессов.

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

## ГЛАВА 1

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

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

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

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

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

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

Степень превращения реагента  $J$

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

где  $n_{J,0}$  – количество реагента  $J$  в исходной реакционной смеси;

$n_{J,f}$  – количество реагента  $J$  в реакционной смеси, выходящей из аппарата или находящейся в реакторе;

$\Delta n_J$  – изменение количества реагента  $J$  в ходе химической реакции.

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

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

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

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

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

Из уравнений (1.3) и (1.4) следует

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

или

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

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

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

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

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

$x_A < x_B$ .

Если же 
$$\frac{n_{A,0}}{n_{B,0}} < \frac{a}{b},$$

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

Необходимо помнить, что степень превращения – это доля первоначального количества реагента, т.е. пределы изменения  $x$  определяются соотношением  $0 \leq x \leq 1$ .

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

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

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

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

где  $n_{A,e}$  – количество реагента  $A$  в условиях равновесия;

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

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

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

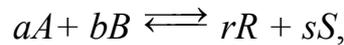
или

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

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

$$\frac{n_{A,0}}{n_{B,0}} \leq \frac{a}{b}.$$

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



рассчитывают как равновесное количество этого продукта  $R$ ,  $e$ :

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

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

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

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

и т.д.

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

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

Обозначим выход продукта  $R$  через  $\Phi_R$ . Тогда

$$\Phi_R = n_R / n_{R,\text{max}}.$$

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

*Необратимая химическая реакция (I).* Максимально возможное количество продукта  $R$  в такой реакции будет получено, если весь реагент  $A$  ( $n_{A,0}$ ) всту-

пит в реакцию [при этом в качестве реагента  $A$  должен быть выбран такой, который удовлетворяет условию (1.8)]

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

В этом случае

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

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

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

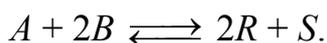
т. е. для простых необратимых реакций выход продукта и степень превращения реагента совпадают. Однако для других типов химических реакций эти два критерия эффективности различаются.

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

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

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

**Пример 1.1.** Пусть протекает реакция



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

Определим выход продукта  $R$  ( $\Phi_R$ ). В соответствии с уравнением

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

Определим степень превращения  $x_A$ , используя уравнение:

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

Равновесная степень превращения

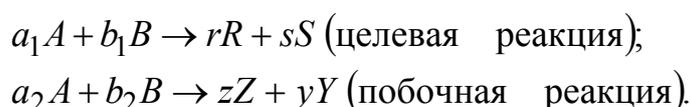
$$\Phi_R = \frac{n_{A,0} - n_{A,e}}{n_{A,0}} = \frac{10 - 2,5}{10} = 0,75.$$

Тогда

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

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

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



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

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

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

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



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

Таким образом, для обратимых сложных реакций

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

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

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

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

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

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

**Мгновенной, или дифференциальной, селективностью  $\phi'$**  называют отношение скорости превращения исходных реагентов в целевой продукт к суммарной скорости расходования исходных реагентов:

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

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

$w_{rA}$  – суммарная скорость расходования реагента  $A$ .

Использование дифференциальной селективности при анализе технологических процессов будет описано далее. Здесь рассмотрим только полную селективность.

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

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

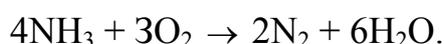
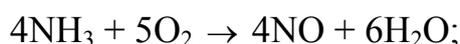
Тогда полная селективность

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

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

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

**Пример 1.2.** Рассмотрим в качестве примера параллельные реакции



Целевой является реакция получения оксида азота NO.

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

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

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

В соответствии с уравнением (1.13) выход продукта  $R$

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

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

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

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

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

Если параллельные реакции обратимы, то максимально возможное количество продукта  $R$ , которое могло бы получиться при отсутствии побочной реакции, определяется условиями равновесия. Тогда для определения выхода

продукта нужно применить уравнение (1.14). Подставляя в него значение количества реально полученного продукта  $R$ , выраженного с помощью уравнения (1.17), будем иметь более общее уравнение связи между выходом, селективностью и степенью превращения:

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

или

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

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

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

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

**Производительность – это количество продукта, полученное в единицу времени:**

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

где  $\Pi$  – производительность;

$n_R$  – количество продукта;

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

$$\Pi = c_R v,$$

где  $c_R$  – концентрация продукта;

$v$  – объемный расход реакционной смеси.

Максимально возможная для данного агрегата, машины производительность (проектная) называется *мощностью*. Одним из основных направлений развития химической промышленности является увеличение единичной мощ-

ности агрегатов, так как оно ведет к снижению удельных капитальных затрат, повышению производительности труда.

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

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

Например,

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

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

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

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

### **Вопросы и упражнения для самостоятельной работы**

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

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

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

а) сгорание в потоке воздуха частицы колчедана;

б) разложение фторапатита  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  серной кислотой;

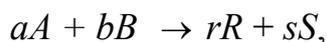
в) получение аммиачной селитры при взаимодействии газообразного аммиака с раствором азотной кислоты.

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

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

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

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



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

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

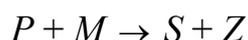
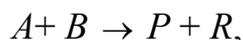
9. В чем различия между действительной и равновесной степенями превращения реагента?

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

11. Определите состав смеси ( $c_A, c_B, c_R, c_S$ ) и степень превращения  $J_{C_B}$  для реакции  $A + 2B \rightarrow 2R + S$ , если  $x_A = 0,6$ ,  $c_{A,0} = 1$  кмоль/м<sup>3</sup>,  $c_{B,0} = 1,5$  кмоль/м<sup>3</sup>.

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

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



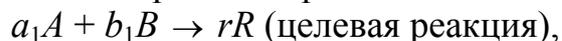
получено 12 моль продукта  $P$ , 4 моль продукта  $S$ , а для проведения реакций было взято по 20 моль реагентов  $A$  и  $B$ .

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

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



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



17. Рассчитайте полную селективность, если при проведении последовательных реакций

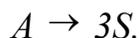
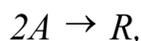


получено 6 моль продукта  $R$  и 2,5 моль продукта  $S$ .

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

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

20. Протекают параллельные реакции



Определите выход продукта  $R$ , степень превращения  $x_A$  реагента  $A$  и полную селективность  $\phi$ , если на выходе из реактора  $c_{A,f} = 2$  кмоль/м<sup>3</sup>,  $c_{R,f} = 3$  кмоль/м<sup>3</sup>,  $c_{S,f} = 3,5$  кмоль/м<sup>3</sup>.

21. Что называется производительностью, мощностью, интенсивностью?

22. Как связаны между собой:

а) производительность и степень превращения реагента;

б) производительность и выход целевого продукта?

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

## ГЛАВА 2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

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

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

Наиболее важные понятия термодинамики – «теплота процесса» и «работа». Преобразование теплоты в работу или работы в теплоту осуществляется обычно в термодинамическом процессе посредством рабочего тела. Термодинамическая система называется однородной, если во всех частях системы свойства одинаковы. Совокупность физических свойств рабочего тела (или термодинамической системы) в рассматриваемых условиях называется состоянием тела (или системы). Величины, характеризующие состояние термодинамической системы, называют *термодинамическими* параметрами. К ним относят температуру, давление, удельный объем, плотность, молярный объем, удельную внутреннюю энергию и др.

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

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

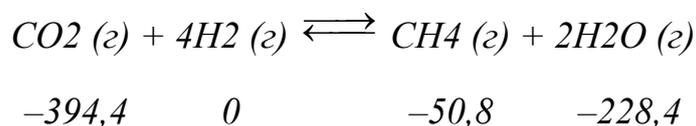
### ***Расчет равновесия по термодинамическим данным***

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

**Определение констант равновесия химических реакций.** В основе расчета констант равновесия для идеальных газов по термодинамическим данным лежат уравнения, которые связывают константу равновесия с изменением энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$ , зависящей от изменения энтальпии  $\Delta H^\circ$  и энтропии  $\Delta S^\circ$ . При этом, поскольку важно не абсолютное значение термодинамических функций отдельных участников реакции, а лишь их изменение, необходимо иметь какую-то точку отсчета. В качестве таковой принято, что для простых веществ (C, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и т.п.) в стандартных условиях и стандартном состоянии (для газов – идеальный газ, для жидкостей – чистая жидкость, для твердого тела – наиболее стабильная при данных условиях модификация)  $\Delta G_{298}^\circ = 0$  и  $\Delta H_{298}^\circ = 0$ . Тогда каждое сложное соединение можно охарактеризовать стандартной энергией

Гиббса  $\Delta G_{298}^0$  энтальпией  $\Delta H_{298}^0$  и энтропией  $\Delta S_{298}^0$  его образования из простых веществ.

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



значения  $\Delta G_{298}^0$  всех участников реакции известны и приведены под уравнением (в кДж/моль).

Тогда для реакции

$$\Delta G_{298}^0 = -50,8 - 2 \cdot 228,4 + 394,4 = -113,2 \text{ кДж/моль.}$$

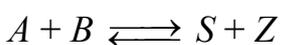
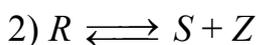
Отсюда легко рассчитать константу равновесия при 298 К:

$$\ln K_{p,298} = -\frac{\Delta G_{298}^0}{RT}$$

и, следовательно, значение константы равновесия при температуре процесса.

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

Так, для последовательных превращений



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

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

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

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

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

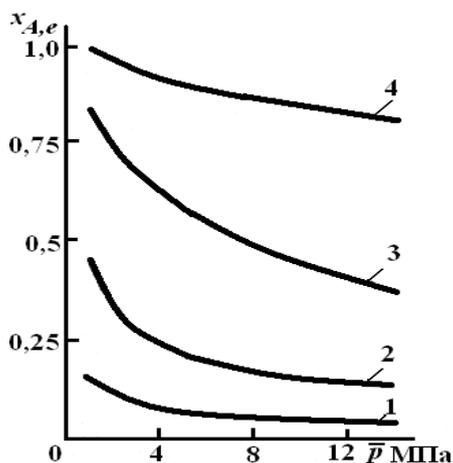
После установления равновесия на 1 моль введенного вещества реакционная смесь будет содержать  $(1 - x_{a,e})$  моль реагента  $A$  и  $2x_{a,e}$  моль продукта  $R$ . Всего в равновесном состоянии будет находиться  $1 - x_{a,e} + 2x_{a,e} = 1 + x_{a,e}$  моль. Если общее давление системы в момент равновесия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

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

Тогда связь между константой равновесия и равновесной степенью превращения выразится уравнением

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

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

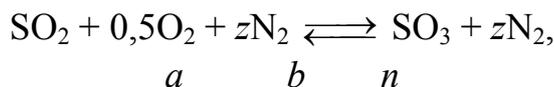


**Рис. 2.1 – Зависимость равновесной степени превращения обратимой реакции  $A \rightleftharpoons 2R$  от давления для разных значений константы равновесия  $K_p$ : 1 – 0,1; 2 – 1,0; 3 – 10,0; 4 – 100,0**

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

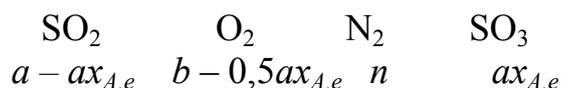
Расчетная формула (2.10) позволяет найти значения  $x_{a,e}$  для разных давлений при постоянной температуре и, следовательно, рассчитать равновесный состав смеси. На рис. 2.1 приведена зависимость равновесной степени превращения реагента  $x_{a,e}$  при протекании реакции  $A \rightleftharpoons 2R$  от относительного давления  $\bar{p} = p/p_0$ , где  $p_0$  – стандартное давление, равное 0,098 МПа.

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



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

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



Общее число молей равновесной смеси

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

Обозначив общее давление через  $p$ , выразим равновесные давления компонентов:

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

Тогда

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

Отсюда

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

Найдем состав равновесной смеси, если в исходной смеси содержится 7 %  $\text{SO}_2$ , 11 %  $\text{O}_2$ , 82 %  $\text{N}_2$ .

При  $T = 650 \text{ K}$  константа равновесия  $K_p = 629$ . Подставляя исходные данные в уравнение (2.11), получим

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

откуда находим  $x_{A,e} = 0,994$  и, следовательно, в равновесной смеси содержится (моль):  $\text{SO}_3 - 0,069$ ,  $\text{SO}_2 - 0,001$ ,  $\text{O}_2 - 0,076$ ,  $\text{N}_2 - 0,82$ .

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

### Вопросы и упражнения самостоятельной работы

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

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

3. Сформулируйте основные условия устойчивого равновесия.

4. Что характеризует химическое равновесие?

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



если при температуре  $580^\circ\text{C}$  найдена  $K_p = 0,20$ , общее давление  $p = 0,005$  МПа.

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

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



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

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

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

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

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

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

### ГЛАВА 3

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

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

### Скорость гомогенных химических реакций

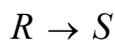
Скорость химической реакции  $w_{rJ}$  принято выражать количеством (моль)  $n_J$  одного из реагентов или продуктов, прореагировавшим (или образовавшимся) в единицу времени  $\tau$  в единице реакционного пространства.

Для гомогенной химической реакции

$$w_{rJ} = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_J}{d\tau},$$

где  $V$  – реакционный объем.

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

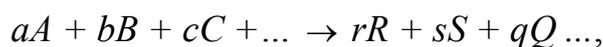


вещество  $R$  является продуктом по отношению к первой стадии и реагентом по отношению ко второй. В этом случае необходимо, чтобы знак перед производной находился в определенном соответствии со знаками в кинетическом уравнении (см. § 3.2).

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

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

Если химическая реакция описывается стехиометрическим уравнением



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### **Зависимость скорости химических реакций от концентрации реагентов. Кинетические уравнения**

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

**скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагентов;**

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

Функциональная зависимость скорости химической реакции от концентраций компонентов реакционной смеси

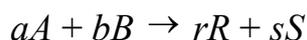
$$w_r = w_r(c_A, c_B, \dots, c_J)$$

называется *кинетическим уравнением реакции*.

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

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

Кинетическое уравнение необратимой элементарной реакции



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

$$w_r = kc_A^a c_B^b.$$

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

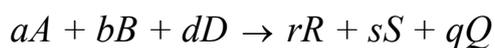
Наряду с понятием «порядок реакции» в химической кинетике используют понятие «молекулярность реакции». *Молекулярность* реакции равняется минимальному числу молекул, одновременно принимающих участие в одном элементарном акте реакции.

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

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

Сложную реакцию иногда удобно рассматривать как *формально простую*, т. е. считать, что она протекает в одну, а не в несколько стадий. Так можно поступить, если в условиях рассматриваемой задачи промежуточные продукты не обнаруживаются.

Для формально простой реакции



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

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

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

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

Простейшими типами сложных реакций являются параллельные и последовательные реакции.

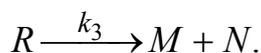
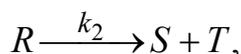
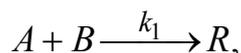
В параллельных реакциях взаимодействие одних и тех же реагентов может протекать по различным реакционным путям с образованием различных продуктов. В качестве примера можно указать на параллельные реакции окисления аммиака, продуктами которых могут быть или оксид азота NO, или оксид диазота N<sub>2</sub>O, или азот N<sub>2</sub>.

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

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

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

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



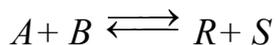
Эта реакция состоит из трех стадий. Вторая и третья стадии являются последовательными по отношению к первой и параллельны по отношению друг к другу. Скорость по компоненту  $R$ , участвующему во всех трех реакциях,

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

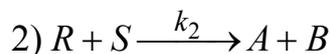
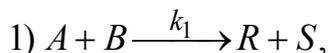
Скорость по исходному реагенту  $A$ , участвующему лишь в первой элементарной стадии,

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

**Пример 3.2.** Обратимую реакцию



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



Поэтому с помощью уравнений

$$w_{rA} = -\frac{dc_A}{d\tau} = w_{rB} = -\frac{dc_B}{d\tau} = -k_1c_Ac_B - k_2c_Rc_S;$$

$$w_{rR} = -\frac{dc_R}{d\tau} = w_{rS} = -\frac{dc_S}{d\tau} = -k_1c_Ac_B + k_2c_Rc_S$$

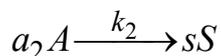
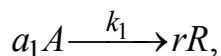
можно записать скорость исчезновения или образования участников этой реакции.

### Способы изменения скорости простых и сложных реакций

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

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

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



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

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

Для анализа соотношения скоростей целевого и побочных процессов пользуются мгновенной, или дифференциальной, селективностью, равной от-

ношению скорости расходования реагента  $A$  на целевую реакцию к общей скорости расходования реагента и на целевую, и на побочные реакции.

Значение дифференциальной селективности в ходе процесса в общем случае не остается постоянным, так как оно определяется отношением скоростей реакций, а скорость реакции по мере ее протекания меняется. Таким образом, дифференциальная селективность характеризует эффективность целевой реакции в некоторый момент времени при некотором значении концентраций реагентов и продуктов и при заданной температуре. Лишь в том случае, когда параметры процесса во времени и пространстве не меняются (это возможно при проведении процесса в стационарном реакторе идеального смешения),  $\phi'$  остается постоянной величиной.

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

Пусть целевая реакция имеет по исходному реагенту  $A$  порядок  $n_1$ ,

$$w_{r(A \rightarrow R)} = k_1 c_A^{n_1};$$

а побочная реакция –  $n_2$ , тогда  $w_{rA} = k_1 c_A^{n_1} + k_2 c_A^{n_2}$ ;

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

Проанализируем зависимость  $\phi'$  от концентрации реагента  $A$ . Для удобства преобразуем выражение:

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

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

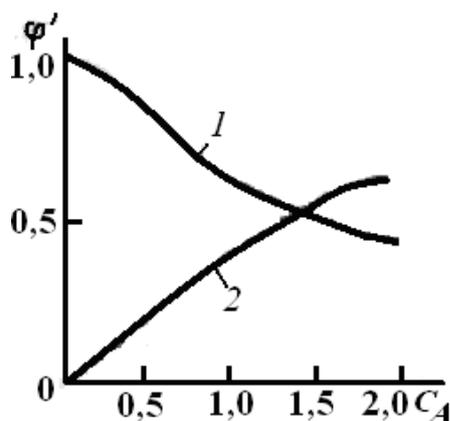
Очевидно, что  $\phi'$  может быть как возрастающей, так и убывающей функцией от концентрации. Определим характер функции  $\phi'(c_A)$  по знаку первой производной:

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

Как видно из уравнения, знак первой производной зависит от знака  $\Delta n \lambda = k_2 / k_1$  – всегда положительного,  $c_A$  в любой степени также положительная

величина. Если  $\Delta n < 0$ , т. е. если  $n_1 > n_2$  (порядок целевой реакции по исходному реагенту больше порядка побочной реакции), то  $\varphi'(C_A)$  – возрастающая функция; скорость целевой реакции с ростом концентрации исходного реагента возрастает значительно быстрее скорости побочной реакции и доля скорости целевой реакции в суммарной скорости возрастает (рис. 3.1, кривая 2).

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



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

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

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

Экспериментально при изучении кинетики химических реакций было обнаружено, что при увеличении температуры на 10 градусов скорость реакции

возрастает в 2–4 раза. Более строго эта зависимость выражается в виде уравнения Аррениуса

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

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

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

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

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

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

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

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

Второй важный вывод вытекает из сравнения температурных зависимостей скоростей реакций с различными значениями энергии активации. Чем вы-

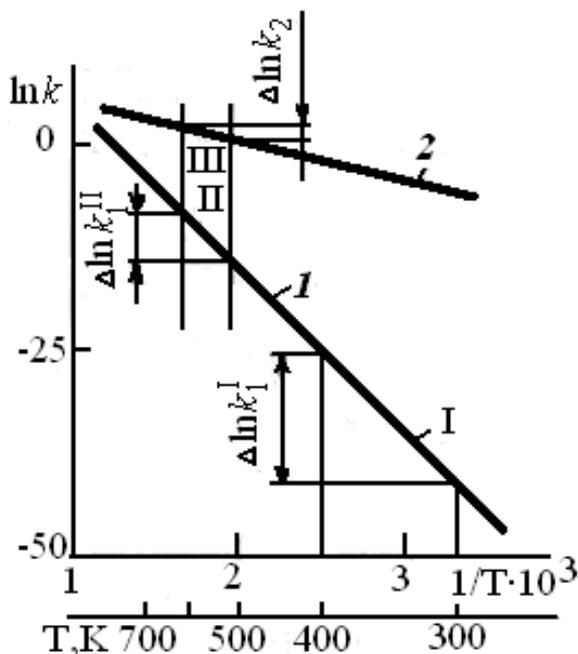
ше энергия активации реакции, тем более чувствительна она к изменениям температуры.

При изменении температуры от 500 до 600 К скорость первой реакции ( $E = 165$  кДж/моль) увеличивается в 820 раз (участок II), а скорость второй реакции ( $E = 40$  кДж/моль) – лишь в 5,3 раза (участок III). Последний вывод чрезвычайно важен при выборе условий проведения сложных (параллельных и последовательных) реакций.

Рассмотрим, например, влияние температуры на дифференциальную селективность для параллельных реакций

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

Для того чтобы выделить только влияние температуры на селективность, примем, что целевая и побочная реакции имеют одинаковый порядок ( $n_1 = n_2$ ).



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

Преобразуем уравнение:

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

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

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

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

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

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

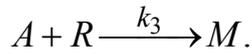
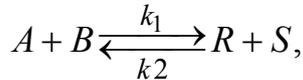
### Вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Чем различаются определения скорости гомогенной и гетерогенной химических реакций?
2. Как взаимосвязаны между собой реальные скорости образования или расходования отдельных участников реакции  $aA + bB \rightarrow rR + sS$ ?
3. В чем заключается различие между микрокинетикой и макрокинетикой?
4. Что такое частный порядок реакции по компоненту  $J$ ? Как взаимосвязаны частные порядки по разным компонентам и общий порядок реакции?
5. Какие реакции называют простыми, формально простыми, сложными?
6. Как составляют кинетические уравнения простых реакций?

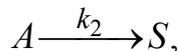
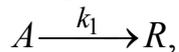
7. Как составляют кинетические уравнения сложных реакций:

- а) с известным механизмом реакции;
- б) с неизвестным механизмом реакции?

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

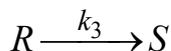
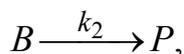
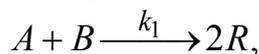


9. При постоянной температуре протекают две параллельные реакции:



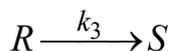
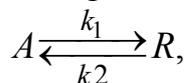
характеризующиеся значениями констант скорости  $k_1 = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Перед началом реакции  $c_{A,0} = 2 \text{ кмоль/м}^3$ ,  $c_{R,0} = c_{S,0} = 0$ . Определите значения скорости химической реакции по исходному реагенту  $A$  ( $w > r_A$ ) и продукту 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

10. Протекает сложная реакция



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

11. Протекает сложная реакция



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

12. От каких микрокинетических факторов зависит скорость химической реакции?

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

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

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

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

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

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

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

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

Определите энергию активации реакции.

20. Для реакции  $n$ -го порядка



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

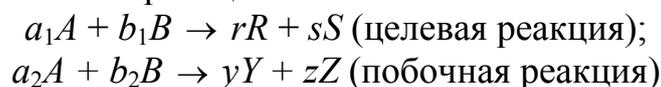
$\tau$ , мин	0	1	2	3	4	5;
$c_A$ , $\text{кмоль/м}^3$	2,00	0,96	0,63	0,47	0,39	0,31.

Определите порядок реакции и вычислите константу скорости.

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

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

23. Две параллельные реакции



характеризуются кинетическими уравнениями

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

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

Проанализируйте зависимость дифференциальной селективности для такой системы реакций:

- а) от концентрации реагента  $A$ ;
- б) от концентрации реагента  $B$ ;
- в) от температуры.

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

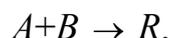
24. Две параллельные реакции характеризуются одинаковым порядком и различными значениями энергии активации: энергия активации целевой реакции равна 84 кДж/моль, энергия активации побочной реакции – 45 кДж/моль. Как повлияет увеличение температуры на дифференциальную селективность? Во сколько раз изменится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

#### Глава 4

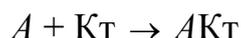
### ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

**Катализаторы** – это вещества, которые, многократно вступая в промежуточное взаимодействие с участниками реакции, изменяют ее механизм и увеличивают скорость реакции. Они восстанавливают свой химический состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.

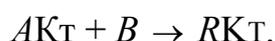
Влияние катализатора на механизм химической реакции можно пояснить на условном примере. Пусть протекает одностадийная реакция с энергией активации  $E_0$



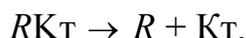
Ход реакции на энергетической диаграмме (см. рис. 8.1) изображен кривой 2. В присутствии катализатора механизм реакции изменяется, она протекает через несколько последовательных стадий (кривая 1). Например, первой стадией может быть образование промежуточного активированного комплекса (АКт):



(здесь Кт – катализатор). Затем активированный комплекс реагирует со вторым реагентом с образованием комплекса катализатора и продукта:



Последней стадией является разложение комплекса  $RK_T$  с образованием продукта  $R$  и высвобождением катализатора для нового каталитического цикла:



Каждая из этих последовательных стадий характеризуется своими значениями энергии активации  $E_1, E_2, E_3$  (кривая 2), но, как правило, высота каждого из этих потенциальных барьеров ниже энергии активации  $E_0$ . Таким образом, в присутствии катализатора реакция протекает по энергетически более выгодному пути, что позволяет проводить процесс с большей скоростью.

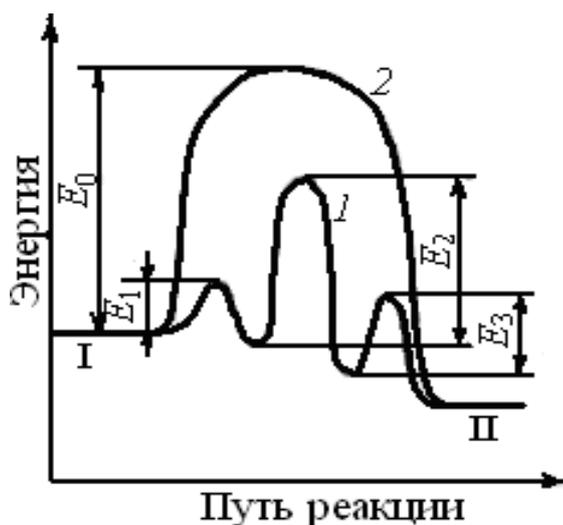


Рис. 4.1 – Энергетические диаграммы каталитической и некаталитической реакций. Энергетический уровень: I – исходных реагентов; II – продуктов реакции; 1 – путь каталитической реакции; 2 – путь реакции без катализатора

Исходное (I) и конечное (II) энергетические состояния реакционной системы в присутствии катализатора и без него остаются одинаковыми. Следовательно, **катализатор не может изменить состояние химического равновесия, которое не зависит от пути реакции.**

В качестве примера рассмотрим реакцию синтеза аммиака, характеризующуюся очень большим значением энергии активации (примерно 280 кДж/моль). Для преодоления такого высокого энергетического барьера реагенты необходимо было бы нагреть до температур выше 1000 °С, при которых равновесная степень превращения даже при очень высоких значениях давления ничтожно мала.

В присутствии катализатора на основе железа энергия активации синтеза аммиака снижается примерно до 160 кДж/моль, что позволяет проводить реально процесс с достаточно высокой скоростью при температурах 400–500 °С и высоких давлениях, достигая 20–35%-ной степени превращения исходного сырья.

Чрезвычайно важна роль катализаторов в осуществлении сложных реакций, так как катализаторы обладают способностью избирательно влиять на скорость только какой-то одной нужной реакции. Так, например, сейчас трудно представить процесс крекинга нефтепродуктов (система сложных последовательных и параллельных реакций) без селективно действующих цеолитных ка-

тализаторов, позволяющих направить процесс в сторону получения высококачественного бензина.

Каталитические процессы подразделяют на две большие группы: *гомогенные* и *гетерогенные*. Наибольшее распространение в промышленности получили *гетерогенно-каталитические* процессы. В свою очередь, при протекании подавляющего большинства гетерогенно-каталитических процессов границей раздела фаз служит поверхность твердого катализатора, находящегося в газообразной или жидкой реакционной среде. Существенным преимуществом таких процессов является простота разделения продуктов реакции и частиц катализатора для повторного использования катализатора.

Нами будут рассмотрены особенности кинетики гетерогенно-каталитических процессов применительно к системе «твердый катализатор – газообразная (жидкая) реакционная среда».

Твердые катализаторы – это, как правило, высокопористые вещества с развитой внутренней поверхностью, характеризующиеся определенной пористой и кристаллической структурой, активностью, селективностью и рядом других технологических характеристик.

Рассмотрим некоторые характеристики твердых катализаторов.

*Активность.* При сравнении разных катализаторов обычно выбирают более активный, если он удовлетворяет основным технологическим требованиям.

**Активность катализатора – мера ускоряющего воздействия по отношению к данной реакции.**

Количественным критерием активности катализатора для данной реакции может служить, например, константа скорости, измеренная для разных катализаторов в сопоставимых условиях (стандартных).

В технологических расчетах часто каталитическую активность определяют скоростью реакции в стандартных для этой реакции условиях, отнесенной к единице объема или массы катализатора.

Если каталитическая реакция имеет такой же порядок, что и некаталитическая, т. е. их константы скорости  $k^{Кт}$  и  $k$  имеют одинаковые единицы измерения, активность катализатора  $A$  можно определить, как отношение констант

$$A = \frac{k^{Кт}}{k} = \frac{k_0^{Кт} \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right)}{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)},$$

где  $E'$  и  $E$  – энергии активации каталитической и некаталитической реакции.

Из уравнения (8.1) следует, что активность тем выше, чем больше снижается активация в присутствии катализатора. Однако следует иметь в виду, что в присутствии катализатора меняется не только энергия активации, но и предэкспоненциальный множитель. Рост активности вследствие снижения энергии ак-

тивации сдерживается уменьшением  $k_0^{K_T}$  по сравнению с  $k_0$  (имеет место так называемый *компенсационный эффект*).

**Температура зажигания.** Наряду с активностью важной технологической характеристикой является температура зажигания катализатора  $T_{\text{заж}}$ .

**Температура зажигания – это минимальная температура, при которой технологический процесс начинает идти с достаточной для практических целей скоростью.**

Понятие «зажигание» означает, что при возрастании температуры выше предельной, равной  $T_{\text{заж}}$ , происходит резкое, скачкообразное увеличение скорости реакции. «Зажигание» может иметь место и в некаталитических реакциях.

Рассмотрим, например, графическое решение системы уравнений материального и теплового балансов проточного реактора при проведении в нем экзотермической реакции (см. рис. 8.2). Если начальная температура реакционной смеси равна  $T_1$ , в реакторе не может быть установлена высокая температура и, следовательно, высокая скорость реакции, при которой глубина превращения за заданное время пребывания будет достаточно высокой. Предположим теперь, что линия 2, описывающая уравнение теплового баланса, будет касательной в точке  $A$  к линии 1 уравнения материального баланса. Тогда совсем небольшое изменение начальной температуры на входе в реактор от  $T_1 - \Delta T$  до  $T_1 + \Delta T$  приведет к скачкообразному изменению достигаемой в реакторе степени превращения от  $x_{A,1}$  до  $x_{A,2}$ . Это означает, что при тех же значениях объема реактора и объемного расхода реагентов через него произошло резкое возрастание скорости реакции (и одновременно скорости тепловыделения).

Следовательно, температура  $T_2$  и является температурой зажигания. Числовое значение  $T_2$  на рис. 8.2 (и соответственно положение точки  $A$ ) определяется в первую очередь кинетическими особенностями реакции, влияющими на положение линии 1 уравнения материального баланса. Так как каждый катализатор характеризуется своими кинетическими параметрами, то и температура зажигания будет различной для разных катализаторов.

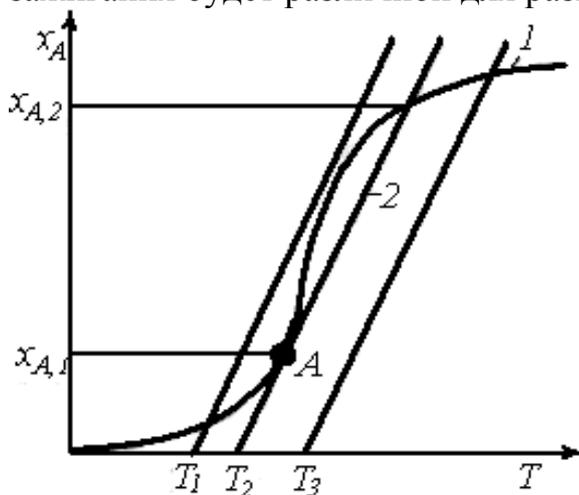


Рис. 4.2 – Уравнения материального и теплового балансов проточного реактора (совместное решение)

С технологической точки зрения лучше использовать катализаторы с низкой температурой зажигания, что позволяет снизить энергетические затраты на предварительный нагрев реакционной смеси.

Для экзотермических реакций понятие «температура зажигания» может быть конкретизировано количественно. Чем меньше температура проведения процесса, тем ниже скорость реакции и тем меньше выделяется теплоты. При некоторой минимальной температуре (температура зажигания) скорость выделения теп-

лоты становится равной скорости отвода теплоты (расходу теплоты на нагрев исходной реакционной смеси и выносу теплоты с продуктами реакции). Таким образом, температура зажигания для экзотермических реакций – это минимальная температура, при которой процесс можно проводить в автотермическом режиме, без подвода теплоты извне.

Особенно важно иметь невысокую температуру зажигания катализатора при проведении обратимых экзотермических реакций, тогда невысокие температуры проведения процесса позволяют сместить равновесие реакции в сторону ее продуктов.

*Селективность.* Сложные каталитические реакции могут протекать по нескольким термодинамически возможным направлениям с образованием большого числа различных продуктов. Преобладающее течение реакции зависит от используемого катализатора, причем не всегда ускоряется процесс, термодинамически самый выгодный из нескольких возможных.

**Селективностью, или избирательностью, катализатора называют его способность избирательно ускорять целевую реакцию при наличии нескольких побочных.**

Количественно селективность катализатора можно оценить как селективность процесса (см. § 1.2) – интегральную или дифференциальную.

Если одновременно протекает несколько параллельных реакций, можно подобрать разные селективные катализаторы для каждой из этих реакций. Например, в присутствии оксида алюминия или оксида тория этанол разлагается преимущественно на этилен и воду:



В присутствии серебра, меди и других металлов практически имеет место только реакция дегидрирования спирта с образованием уксусного альдегида:



В присутствии смешанного катализатора ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ ) с достаточно высокой селективностью идут реакции дегидратации и дегидрирования с образованием бутадиена:



Селективность зависит не только от выбранного катализатора, но и от условий проведения процесса, области протекания гетерогенно-каталитического процесса (кинетической, внешне- или внутренидиффузионной) и т. д.

*Пористая и кристаллическая структура катализатора.* Важным свойством катализатора является пористая структура, которая характеризуется размерами и формой пор, пористостью (отношением свободного объема пор к общему объему), удельной поверхностью катализатора (т. е. приходящейся на единицу массы или объема).

При выборе твердого вещества, которое должно служить активным катализатором для гетерогенных газовых реакций, важную роль играет доступность поверхности катализатора для реагирующих газов. Чем больше для каждого данного катализатора поверхность, доступная для реагирующего газа, тем выше скорость расходования реагентов в единицу времени при использовании того же количества катализатора.

Промышленные катализаторы всегда имеют развитую внутреннюю поверхность, иначе внешняя поверхность, весьма небольшая, быстро подвергалась бы отравлению, и катализатор вскоре утрачивал бы активность. Чем выше пористость катализатора и чем меньше диаметр пор, тем больше внутренняя поверхность. Современные катализаторы характеризуются большими значениями удельной поверхности (до 10–100 м<sup>2</sup>/г).

Однако распределение пор по размерам может оказаться таким, что часть поверхности катализатора окажется совершенно недоступной для реагирующих молекул большого размера и, кроме того, скорость превращения реагентов в конечные продукты может уменьшаться вследствие затруднения диффузии реагентов внутри пор.

Для получения катализаторов с развитой пористой структурой используют специальные методы их приготовления. Стараются применять в качестве катализаторов природные или искусственные высокопористые адсорбенты (алюмосиликаты, цеолиты, силикагель, активированный уголь и т. д.). Эти вещества употребляют также как носители, на поверхность которых наносят активные компоненты.

Наряду с пористой структурой большое значение имеет кристаллическая структура катализаторов. Различные кристаллические модификации одного и того же вещества могут обладать сильно отличающейся каталитической активностью. Например, переход  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в  $\alpha$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на несколько порядков снижает активность этого вещества как катализатора дегидрирования.

*Промотирование и отравление катализаторов.* Часто введение очень небольшого количества (долей процента) какой-либо посторонней добавки к основному катализатору приводит либо к резкому повышению его активности, либо, наоборот, к снижению активности на несколько порядков. В первом случае говорят о промотировании, во втором – об отравлении катализатора.

Механизм промотирования твердых катализаторов может быть различным. Добавки могут вступать с основным катализатором в химическое взаимодействие, образуя на поверхности продукты, обладающие более высокой каталитической активностью. Они могут изменить условия взаимодействия с реагентами в местах контакта основного компонента и промотора, а также увеличить дисперсность или стабилизировать пористую и кристаллическую структуру катализатора и т. п.

Например, каталитическая активность V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> по отношению к реакции окисления диоксида серы повышается в сотни раз при добавлении небольших количеств сульфатов щелочных металлов; введение 2–3 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в катализатор синтеза аммиака позволяет создать стабильную геометрическую структуру, не

меняющуюся под воздействием реакционной среды в течение длительного времени.

Практическому использованию каталитических процессов часто препятствует снижение активности катализатора при воздействии на него веществ, называемых *каталитическими ядами*. Например, если в газе, поступающем для окисления  $\text{SO}_2$  на ванадиевом катализаторе, содержание  $\text{SiF}_4$  составляет 4–5 мг/м<sup>3</sup>, происходит резкое снижение каталитической активности.

Это объясняется теорией активных центров, согласно которой каталитическую активность проявляет не вся поверхность катализатора, а лишь некоторые ее участки, обладающие определенным энергетическим и геометрическим соответствием реагирующим молекулам, – *активные центры*. Каталитические яды блокируют активные центры, образуя с ними поверхностные химические соединения.

Отравление бывает обратимым и необратимым. При *обратимом отравлении* активность катализатора постепенно восстанавливается, если в реакционной смеси больше не содержится каталитического яда. При *необратимом отравлении* действием свежей реакционной смеси активность восстановить не удастся. Одно и то же вещество может вызвать и обратимое и необратимое отравления, в зависимости от продолжительности его действия, концентрации в реакционной смеси, температуры процесса.

Например, для железного катализатора синтеза аммиака каталитическими ядами являются кислород и кислородосодержащие соединения ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). При содержании  $1 \cdot 10^{-2}$  %  $\text{CO}$  в газовой смеси, поступающей на катализатор, работающий при давлении 30 МПа и температуре 450 °С, через 6 сут. активность катализатора уменьшается на 25 %. Его активность можно полностью восстановить за 1 сут. работы с чистым газом. При содержании  $5 \cdot 10^{-2}$  %  $\text{CO}$  в исходном газе через 3 сут. активность катализатора падает на 67 %, а через 4 сут. работы на чистом газе полностью восстанавливается. При температуре 500 °С и содержании  $5 \cdot 10^{-3}$  %  $\text{O}_2$  концентрация в газе на выходе падает на 4 % и применение чистого газа уже не восстанавливает прежнюю активность катализатора.

Для удлинения срока службы катализатора в промышленных условиях в технологических схемах предусматривают тщательную очистку реагирующих веществ от примесей, являющихся каталитическими ядами (например, в производстве серной кислоты – от соединений мышьяка и фтора, в производстве аммиака – от  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , сернистых соединений и т. д.).

В ряде случаев катализатор отравляется побочными продуктами реакции. Так, в реакциях органических соединений (крекинга, дегидрирования, изомеризации) отравление катализаторов часто происходит в результате образования высокоуглеродистой полимерной пленки (так называемого кокса), покрывающей поверхность катализатора. Для ее удаления цикл катализа сменяют циклом регенерации – катализатор продувают при высокой температуре воздухом для перевода кокса в  $\text{CO}_2$ .

## Основные стадии и кинетические особенности гетерогенно-каталитических процессов

Гетерогенно-каталитическая реакция на поверхности твердого катализатора – это сложный многостадийный процесс. Наблюдаемая общая скорость каталитической реакции зависит от относительных скоростей нескольких различных по своей физической и химической природе стадий.

Рассмотрим основные стадии процесса взаимодействия газообразного реагента с зерном пористого катализатора (рис. 8.3).

*1-я стадия.* Как и в гетерогенном некаталитическом процессе, сначала происходит диффузия газообразного реагента из основного потока к внешней поверхности зерна катализатора через газовую пленку, в которой концентрация реагента ниже, а концентрация продукта выше, чем в основном потоке. Эту стадию можно назвать стадией внешней диффузии.

*2-я стадия.* Основная часть молекул газообразного реагента диффундирует внутри пор катализатора (стадия внутренней диффузии). Скорость диффузии молекул через пористую среду во много раз меньше скорости их поступательного движения. Это объясняется тем, что во время прохождения через катализатор молекулы сталкиваются со стенками пор и с другими молекулами, что приводит к совершенно беспорядочному их движению.

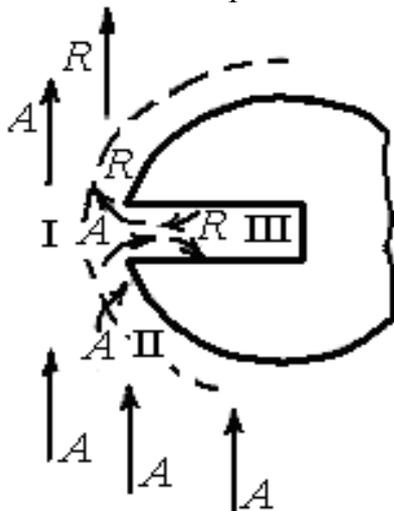


Рис. 4.3 – Схема участка зерна катализатора:

I – поток газа, обтекающий зерно катализатора; II – пограничная газовая пленка; III – пора внутри катализатора; А – исходный реагент; R – продукт реакции

В зависимости от соотношения длины свободного пробега молекул и диаметра пор, а также от перепада давления вдоль поры различают объемное (свободное) течение газов, течение Кнудсена и вынужденное течение. Все эти виды диффузии можно описать уравнениями молекулярной диффузии (законы Фика).

*3-я стадия.* Молекулы реагента адсорбируются на поверхности катализатора. *Адсорбция* представляет собой явление, связанное с уменьшением количества газа при соприкосновении газа (адсорбата) с твердым телом (адсорбентом), и заключается в некотором уплотнении газа на поверхности твердого тела. Различают физическую адсорбцию и хемосорбцию в зависимости от природы сил,

вызывающих это концентрирование молекул адсорбата у поверхности твердого тела. Если эти силы имеют такую же природу, как и молекулярное взаимодействие в газах, жидкостях и твердых телах, говорят о физической адсорбции. При хемосорбции проявляются силы взаимодействия химической природы – молекулы адсорбата теряют свою индивидуальность, образуя поверхностные соединения с адсорбентом.

При протекании каталитических процессов основная роль принадлежит хемосорбции, или активированной адсорбции, результатом которой является образование активированного комплекса адсорбции – неустойчивого промежуточного соединения между реагентом и катализатором. Стадия активированной адсорбции определяет специфичность действия катализаторов в отношении различных реакций. Если химическая связь реагента с адсорбентом слишком сильная, разрушение образовавшегося комплекса, ведущее к образованию продуктов, затрудняется. Если же связь адсорбента и адсорбата слишком слабая, близкая по своей природе к физической адсорбции, в молекуле адсорбата не происходит разрыхления связей, приводящих к снижению энергии активации каталитического процесса по сравнению с некаталитическим процессом.

*4-я стадия.* Вслед за адсорбцией происходит собственно поверхностная химическая реакция, которая заключается либо в перегруппировке активированного комплекса адсорбции, либо во взаимодействии одного адсорбированного реагента с молекулами другого. Механизм этой реакции может быть различным; от него зависит и вид кинетического уравнения. В результате поверхностной реакции образуется адсорбированный продукт.

*5-я стадия.* Следующим этапом процесса является десорбция продукта с поверхности катализатора. На этом этапе также проявляются специфические свойства катализатора: энергия связи адсорбированного продукта и адсорбента должна быть такой, чтобы десорбция в объеме не вызывала затруднений.

Стадии 3, 4, 5 являются центральными в ходе каталитического процесса. Суммарно их можно рассматривать как поверхностную химическую реакцию. Эти стадии могут протекать одновременно с предыдущими – диффузионными – стадиями, причем как на внешней поверхности зерна катализатора, так и на внутренней поверхности пор.

*6-я стадия.* Десорбированные газообразные продукты диффундируют из пор к внешней поверхности катализатора (обратная внутренняя диффузия).

*7-я стадия.* Газообразные продукты диффундируют от поверхности катализатора в газовый поток через пограничную пленку, окружающую зерно катализатора.

Таким образом, гетерогенно-каталитический процесс – это сложная система последовательных и параллельных стадий, имеющих разную природу. Как и в случае некаталитического гетерогенного процесса, одна из стадий может оказывать наиболее сильное тормозящее воздействие на весь процесс, тогда скорости остальных стадий «подстраиваются» под скорость этой наиболее затрудненной стадии, которая может быть названа лимитирующей.

**Влияние массопередачи через газовую фазу.** Исходные реагенты до адсорбции и продукты реакции после десорбции должны транспортироваться из газового потока к поверхности катализатора или от нее в газовый поток. Если реакция происходит в проточной системе, скорость газа обычно достаточно велика, чтобы массопередача происходила по механизму турбулентной диффузии. При этом общая скорость процесса не зависит или зависит слабо от скорости внешней диффузии. При нетурбулентном течении газа скорость массопере-

дачи может быть относительно низкой, возможно внешнедиффузионное торможение каталитической реакции, нежелательное при проведении процесса в промышленном реакторе.

Каталитический процесс протекает во внешнедиффузионной области при большом диаметре зерен катализатора, малой линейной скорости газа относительно катализатора и очень высоких температурах.

При этом концентрация реагентов  $c_{A,s}$  и продуктов  $c_{R,s}$  у внешней поверхности катализатора резко отличается от концентраций в газовом потоке  $c_{A,g}$  и  $c_{R,g}$ :

$$c_{A,s} \ll c_{A,g};$$

$$c_{R,s} \gg c_{R,g}.$$

Перепады концентраций  $\Delta c_A = c_{A,g} - c_{A,s}$  и  $\Delta c_R = c_{R,s} - c_{R,g}$  возникают в пограничном диффузионном слое, толщина которого  $\delta$  зависит от ряда факторов, например в ламинарном потоке,  $\delta = a\text{Re}^{-0,5}$ , где  $a$  – линейный размер;  $\text{Re}$  – число Рейнольдса.

Скорость процесса, протекающего во внешнедиффузионной области, может быть выражена скоростью диффузионного (конвективного) переноса к внешней поверхности с учетом неравенства

$$w_{rA} = w_{kA} = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} \approx \beta_A c_{A,g},$$

где  $S$  – внешняя поверхность катализатора;

$\beta_A$  – коэффициент массоотдачи, зависящий от коэффициента диффузии компонента  $A$  и толщины пограничного диффузионного слоя.

При диффузии разных газообразных веществ уравнение (8.3) относится к наиболее медленно диффундирующему компоненту. Как видно из уравнения (8.3), независимо от механизма каталитической реакции и истинных кинетических закономерностей скорость процесса, протекающего во внешнедиффузионной области, формально описывается уравнением первого порядка (прямо пропорциональна концентрации газообразного реагента).

Энергия активации гетерогенно-каталитического процесса в этой области формально определяется температурной зависимостью коэффициентов диффузии. Так как зависимость эта слабая, энергия активации оказывается очень небольшой и даже иногда равной нулю. Поэтому при повышении температуры скорость реакции возрастает быстрее, чем скорость диффузии, и, как следствие, в области высоких температур скорость диффузии начинает лимитировать процесс.

Реализация каталитического процесса во внешнедиффузионной области может сопровождаться некоторыми нежелательными явлениями. Вследствие подобия явлений массо- и теплопередачи при затрудненной диффузии коэффициенты теплопередачи от поверхности катализатора в газовый объем невелики. Для экзотермических реакций это может привести к сильному разогреву ката-

лизатора, нежелательному для обратимых процессов, так как это приводит к смещению равновесия в обратную сторону. При протекании последовательных реакций торможение транспорта промежуточного продукта способствует более длительному пребыванию его у поверхности и благоприятствует побочным превращениям, что приводит к снижению селективности.

Скорость процесса при переходе во внешнедиффузионную область очень существенно снижается по сравнению с протеканием реакции в кинетической области; например, скорость окисления аммиака может уменьшиться на 99 %, окисление диоксида серы на 2,5–47 % по сравнению со скоростью в кинетической области.

Переходу процесса из внешнедиффузионной области в кинетическую область способствуют снижение температуры процесса, увеличение линейной скорости газа или интенсивности перемешивания, снижение давления, уменьшение размеров гранул катализатора.

**Влияние массопередачи в порах.** Каталитическая реакция протекает в основном на поверхности пор катализатора, так как внутренняя поверхность катализатора на несколько порядков больше внешней. Условия транспорта реагентов в поры катализатора поэтому могут оказать существенное влияние на протекание химической реакции.

Если диффузия в порах катализатора протекает быстро по сравнению с химической реакцией, очевидно, вся доступная поверхность катализатора принимает участие в реакции, так как реагенты достигают внутренней поверхности пор, прежде чем прореагируют. В таком случае, хотя между наружной и внутренней частями зерна катализатора перепад концентраций и невелик, наблюдается установившийся диффузионный поток, перемещающий реагирующие молекулы внутрь частиц и выводящий из них образовавшиеся молекулы. Для медленных химических реакций полезной оказывается вся внутренняя поверхность катализатора.

Такие медленные реакции можно противопоставить быстрой реакции на очень активном катализаторе, при которой реагирующие вещества превращаются в конечные продукты еще до того, как проникают в глубь пор. Около внешней поверхности зерна возникает резкий градиент концентраций, и молекулы реагентов быстро диффундируют наружу. В результате реакция почти целиком протекает на внешней поверхности катализатора, а внутренняя часть пористой структуры не используется.

Таким образом, в зависимости от соотношения интенсивности двух параллельных протекающих процессов – диффузии в поры и химической реакции – внутренняя поверхность катализатора используется с большей или меньшей степенью эффективности.

*Стадия адсорбции.* Определяющую роль в ходе гетерогенно-каталитического процесса играет стадия адсорбции реагентов на поверхности катализатора. Характер адсорбции в значительной степени влияет на вид кинетических уравнений, необходимых для расчета каталитических реакторов. Рассмотрим поэтому некоторые особенности стадии адсорбции.

При физической адсорбции, как правило, очень быстро устанавливается равновесие между адсорбированными частицами, находящимися в газовой фазе, т. е. равенство скоростей адсорбции и обратного ей процесса десорбции. Считают, что физическая адсорбция вызывается теми же неспецифическими силами межмолекулярного взаимодействия, что и конденсация паров.

Теплота физической адсорбции невелика; она близка к теплоте конденсации и составляет обычно 10–40 кДж/моль. Как правило, физическая адсорбция играет существенную роль при понижении температуры газа ниже критической, т. е. когда газ находится в виде пара.

Хемосорбция может протекать при температуре и выше, и ниже критической температуры адсорбента. От физической адсорбции ее отличает, прежде всего, значительно большая специфичность, т. е. зависимость от химической природы адсорбента и адсорбата. Значения теплоты хемосорбции близки к значениям теплоты химических реакций. Хемосорбированные вещества удалить с поверхности адсорбента значительно труднее, чем при физической адсорбции, причем десорбция может сопровождаться химическими реакциями. Например, при термической десорбции кислорода с угля (кислород хемосорбируется на угле очень прочно) вместо кислорода выделяется смесь CO и CO<sub>2</sub>.

Хемосорбция нередко протекает сравнительно медленно, со скоростью, определяемой наличием активационного барьера (отсюда название «активированная адсорбция»). Процесс хемосорбции может состоять из двух стадий: сначала происходит быстрая физическая адсорбция газа, а затем он вступает в медленную химическую реакцию с поверхностью твердого тела.

При низких температурах скорость хемосорбции так мала, что практически наблюдается только физическая адсорбция. Наоборот, при высоких температурах физическая адсорбция почти незаметна и происходит лишь хемосорбция.

Скорость гетерогенно-каталитических реакций пропорциональна поверхностным концентрациям адсорбированных молекул. Так как на практике часто можно считать, что на поверхности катализатора имеет место адсорбционно-десорбционное равновесие, о поверхностных концентрациях реагентов можно судить по равновесному распределению молекул адсорбата между поверхностью твердого тела и газовой фазой. Это распределение зависит от давления, температуры, природы адсорбента и адсорбата, от площади адсорбента. Принято оценивать равновесное распределение по изотермам адсорбции, показывающим, как количество адсорбированного вещества зависит от равновесного парциального давления данного газа при постоянной температуре.

Существует несколько видов изотерм адсорбции. Рассмотрим вывод изотермы адсорбции Ленгмюра. В основе этого вывода лежит несколько допущений, учет которых приводит к более сложным уравнениям. Допущения эти таковы:

– адсорбированные частицы связаны с определенными локализованными центрами на поверхности адсорбента;

– каждый центр может присоединять только одну адсорбирующуюся частицу;

– энергия адсорбированных частиц на всех центрах поверхности одинакова и не зависит от присутствия или отсутствия других адсорбирующихся частиц на соседних центрах.

*Влияние характера адсорбции на кинетику гетерогенного катализа.* Для расчета каталитического реактора необходимо иметь конкретный вид кинетического уравнения, т. е. зависимость скорости процесса от концентрации участников, температуры и т. д. По аналогии с гомогенными системами скорость каталитической реакции зависит от поверхностных концентраций адсорбированных частиц. На практике известны не поверхностные, а объемные концентрации компонентов в газовой фазе или их парциальные давления. Поэтому обычно кинетические уравнения гетерогенно-каталитических реакций представляют в виде зависимости скорости от концентрации реагентов в газовой фазе (парциальных давлений).

Вывод кинетических уравнений достаточно сложен. Строгий учет всех химических и физических явлений не всегда возможен и поэтому при разработке теории часто прибегают к значительным упрощениям. Наиболее распространенной является *кинетическая модель Ленгмюра – Хиншельвуда*. В рамках этой модели предполагается, что поверхностные концентрации реагирующих веществ являются равновесными по отношению к их объемным концентрациям, а молекулы в адсорбированном слое довольно подвижны и, прежде чем десорбироваться, подвергаются многочисленным столкновениям.

При этих допущениях адсорбционное равновесие описывается изотермой Ленгмюра, а скорость реакции определяется законом действующих поверхностей (аналогом закона действующих масс для химических процессов, протекающих на поверхности твердого тела).

### **Вопросы и упражнения самостоятельной работы**

1. Какие вещества называются катализаторами?
2. В чем заключается природа действия катализаторов?
3. Может ли катализатор сместить равновесие химической реакции?
4. Перечислите основные технологические характеристики твердых катализаторов и дайте их определения.
5. Какая кинетическая модель гетерогенных процессов подходит для описания каталитической реакции на твердом пористом катализаторе?
6. Какие отрицательные последствия может вызвать протекание каталитической реакции на твердом катализаторе во внешне диффузионной области?
7. Что такое коэффициент эффективности использования поверхности катализатора?

## ГЛАВА 5 ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Большинство химических реакций, используемых в химико-технологических процессах, протекает с участием веществ, находящихся в разных фазах. В зависимости от того, в каких фазах находятся участники реакции, различают двух- и трехфазные системы. Несмотря на специфические различия между ними, все они объединены одним общим признаком: прежде чем произойдет химическая реакция, реагенты из ядра потока одной фазы должны перейти к поверхности раздела фаз или в объем другой фазы.

Гетерогенные процессы протекают, как правило, на поверхности раздела фаз. При этом гетерогенными могут быть и такие процессы, в которых все исходные реагенты и продукты реакции находятся в одной фазе. Так, например, синтез аммиака из газообразного азота и водорода протекает на поверхности железа (твердого катализатора, в основе которого металлическое железо), поэтому этот процесс является также гетерогенным.

Характерной чертой любого гетерогенного процесса является его многостадийность – обязательное наличие наряду с одной или несколькими чисто химическими стадиями (т. е. одной или несколькими химическими реакциями) стадий, которые можно было бы назвать физическими (в том смысле, что при их протекании не происходит химических превращений). Последние связаны с переносом вещества от одной фазы к другой, причем концентрация вещества в разных фазах (или же в ядре фазы и на поверхности раздела) различна. Разность концентраций является движущей силой этих процессов переноса (диффузионных).

При протекании гетерогенных процессов собственно химическая стадия может представлять собой как гетерогенную, так и гомогенную химическую реакцию. Например, гетерогенным будет взаимодействие кислорода с сульфидами металлов при обжиге различных сульфидных руд. Однако реакция окисления молекулярным кислородом жидких углеводородов протекает как гомогенная, хотя реагенты и находятся в разных фазах, так как в химическую реакцию вступает не газообразный, а растворенный кислород. Гетерогенной в этом случае будет не химическая реакция, а предшествующая ей диффузионная стадия растворения кислорода.

Итак, гетерогенные процессы многостадийны. В общем случае скорости отдельных стадий, составляющих гетерогенный процесс, могут существенно различаться и по-разному зависеть от изменения параметров технологического режима. Например, температура неодинаково влияет на скорости химической реакции и переноса веществ вследствие диффузии.

Если сложный процесс состоит из параллельных стадий, его скорость равна сумме скоростей этих стадий:

$$w_{\Sigma} = \sum w_i.$$

Взаимосвязь между скоростями отдельных стадий и общей скоростью процесса, состоящего из нескольких последовательных стадий, различна для нестационарного и стационарного режимов протекания этого процесса.

Скорости последовательных стадий в нестационарном режиме различаются между собой, а скорость процесса в целом равна скорости самой медленной стадии.

В стационарном режиме скорости отдельных последовательных стадий «подстраиваются» под скорость самой затрудненной стадии; они равны между собой и равны общей скорости процесса:

$$w_1 = w_2 = \dots = w_i = w_{\Sigma}.$$

В различных моделях гетерогенные процессы рассматриваются как состоящие из последовательных или последовательных и параллельных стадий.

Под скоростью гетерогенного химического процесса будем понимать в соответствии с определением (см. гл. 3) количество одного из реагентов или продуктов реакции, которое прореагирует или образуется в единицу времени на единице поверхности раздела фаз. Скорость гетерогенного процесса по компоненту  $J$  определяется уравнением

$$w_J = \pm \frac{1}{j} \frac{1}{S} \frac{dn_J}{d\tau},$$

где  $j$  – стехиометрический коэффициент реагента (или продукта)  $J$ ;  
 $S$  – реакционная поверхность.

Чтобы можно было сравнивать скорости отдельных стадий гетерогенного процесса и всего процесса в целом, все они должны быть выражены одинаково. Следовательно, скорость химической стадии  $w_{r,J}$  будем определять в соответствии с выражением (7.2) и скорость диффузионных стадий  $w_{d,J}$  также будем определять как количество вещества  $J$ , перенесенное в единицу времени через единицу поверхности раздела фаз.

Иногда скорость гетерогенной химической реакции определяют количеством вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате реакции в единицу времени (т. е. как  $dn_J/dt$ ). Это определение совпадает с понятием производительности (см. гл. 1). Производительность реактора тем выше, чем больше размер реакционного пространства; в данном случае она пропорциональна поверхности раздела фаз.

Для описания скорости гетерогенного процесса будем использовать лишь уравнение (7.2) (иногда такую скорость называют удельной). В соответствии с ним скорость не зависит от размеров общей поверхности раздела фаз.

Так как конечный результат любого химико-технологического процесса – это образование продукта в результате химического превращения, то скорость гетерогенного процесса в любом случае не может быть выше скорости химической реакции. Действительно, как бы быстро ни переносилось вещество от од-

ной фазы к другой, сам по себе этот перенос еще не приводит к образованию продукта.

Однако скорость гетерогенного процесса не может быть больше и скорости диффузионного переноса вещества, так как он предшествует химической реакции.

При анализе гетерогенных процессов выделяют две крайние, принципиально различающиеся ситуации. В первом случае может оказаться, что *скорость химической реакции велика и превышает скорость диффузионных стадий*. Тогда для увеличения производительности и интенсификации процесса нужно стремиться к устранению тормозящего влияния диффузионных стадий. Этот случай соответствует диффузионной области протекания гетерогенного процесса.

Другая ситуация характеризуется тем, что *скорость химической реакции при данном режиме осуществления процесса мала по сравнению со скоростью диффузионных стадий*. Интенсификация гетерогенного процесса в целом может быть достигнута при таком изменении технологического режима, которое приведет к интенсификации химической стадии. Такие гетерогенные процессы принято называть процессами, протекающими в кинетической области.

### **Диффузионные стадии**

В результате протекания гетерогенной химической реакции в разных точках реакционного пространства устанавливаются различные концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции. Например, при взаимодействии газообразного реагента  $A$  с твердым реагентом  $B$  концентрация вещества  $A$  у поверхности реагента  $B$  будет в общем случае меньше, чем в ядре газового потока, обтекающего твердую частицу.

Градиент концентраций реагента  $A$  является причиной возникновения диффузии – самопроизвольного процесса переноса вещества в результате беспорядочного движения молекул до установления равновесного распределения концентраций. Хаотическое тепловое движение частиц вещества вызывает упорядоченный направленный перенос его в области, где возникают градиенты концентрации или где распределение концентраций отличается от равновесного.

При рассмотрении гетерогенных процессов важно знать, какова скорость диффузионных стадий, предшествующих химической реакции, не будут ли диффузионные процессы тормозить химическое взаимодействие.

Скорость диффузии зависит от плотности и вязкости среды, температуры, природы диффундирующих частиц, воздействия внешних сил и т. д. Закономерности диффузионных процессов описываются законами Фика.

Согласно первому закону Фика количество вещества  $A$ , перенесенного вследствие диффузии в единицу времени через поверхность  $S$ , перпендикулярную направлению переноса, пропорционально градиенту концентрации этого вещества в данный момент времени  $\tau$ :

$$-\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = D \left( \frac{dc_A}{dz} \right)_{\tau}.$$

Коэффициент пропорциональности  $D$  называется *коэффициентом молекулярной диффузии*; его единицы измерения (длина)<sup>2</sup>·(время)<sup>-1</sup>, например см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>.

В общем случае концентрация меняется как в пространстве, так и во времени. Изменение концентрации вещества  $A$  во времени в результате молекулярной диффузии описывается вторым законом Фика

$$D \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} = \frac{\partial c_A}{\partial \tau}$$

или для диффузии в трехмерном пространстве

$$\frac{\partial c_A}{\partial \tau} = D \nabla^2 c_A = D \left( \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right).$$

Заменим в уравнении (7.3) градиент концентрации на отношение конечных приращений:

$$w_d = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = D \frac{\partial c_A}{\partial z} \approx \frac{\Delta c_A}{\Delta z},$$

где  $\Delta c_A$  – изменение концентрации на расстоянии  $\Delta z = \delta$  – толщины слоя, через который проходит диффузионный поток. Тогда

$$w_d \approx \beta \Delta c_A,$$

где  $\beta$  – коэффициент пропорциональности (коэффициент массоотдачи),

$$\beta = \frac{D}{\Delta z} = \frac{D}{\delta}.$$

При протекании гетерогенного процесса у поверхности раздела фаз происходят расходование исходных реагентов и образование продуктов реакции. Для стационарного протекания процесса необходимо непрерывное пополнение убыли реагентов у реакционной поверхности и удаление от нее образующихся продуктов. Перенос осуществляется вследствие диффузии при наличии перепада концентраций. Чем быстрее идет реакция, тем выше должна быть и скорость диффузии, иначе химическая реакция будет тормозиться диффузионными процессами.

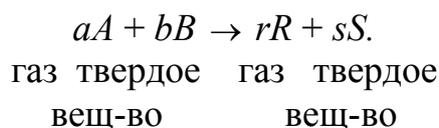
Можно считать, что перепад концентраций возникает в диффузионном подслое, находящемся у поверхности раздела фаз. Внутри этого диффузионного подслоя перенос вещества осуществляется исключительно вследствие моле-

кулярной диффузии. Чем меньше толщина подслоя  $\delta$ , тем больше в соответствии с уравнением (7.4) коэффициент массоотдачи.

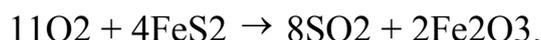
Коэффициент молекулярной диффузии  $D$  (коэффициент пропорциональности в уравнениях скорости диффузии) является функцией молекулярных свойств того вещества, которое диффундирует, и того вещества, в котором происходит диффузия первого. Он слабо возрастает с ростом температуры ( $\sim T - T^{3/2}$ ) и уменьшается с ростом давления. Чаще всего коэффициент  $D$  определяют по опытным данным, а также по эмпирическим или полуэмпирическим зависимостям.

### **Гетерогенные некаталитические процессы в системе «газ – твердое вещество»**

Гетерогенные процессы в системе «газ – твердое вещество» – распространенный вид промышленных химико-технологических процессов. Это процессы обжига различных руд, получения цементного клинкера, поглощения сероводорода оксидом цинка и др. Даже внутри этой группы можно различить определенные разновидности гетерогенных процессов. Наиболее общим случаем является гетерогенная реакция, в которой и среди реагентов, и среди продуктов есть и газообразные, и твердые вещества:

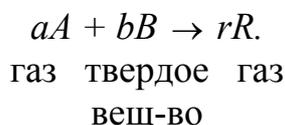


К такому типу реакций относится, например, процесс обжига железного (серного) колчедана:

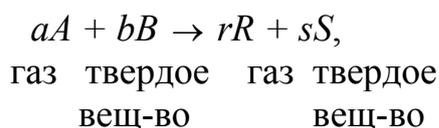


Возможны также реакции, в которых отсутствует или газообразный реагент, или твердый продукт и т. п.

Например:



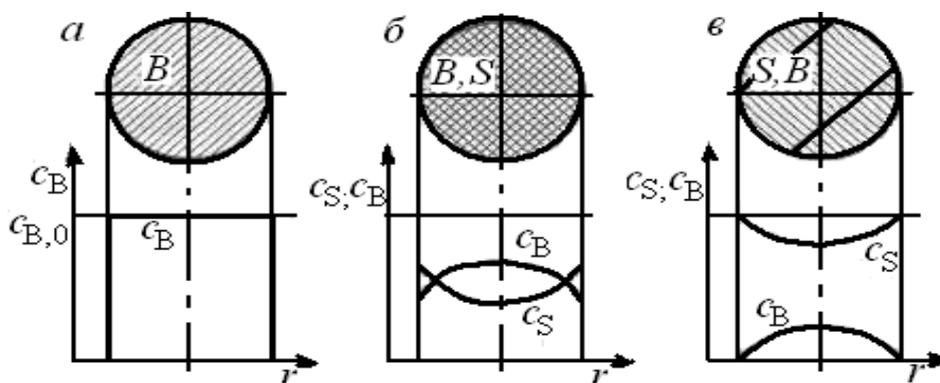
**Кинетические модели гетерогенных процессов в системе «газ – твердое вещество».** Существует ряд кинетических моделей, несколько упрощающих природу гетерогенных процессов, но позволяющих описать их с помощью сравнительно простых уравнений. Наиболее распространенными среди них являются модель с фронтальным перемещением зоны реакции (модель с непрореагировавшим ядром) и квазигомогенная модель. Рассмотрим, в чем отличие этих моделей на примере гетерогенной реакции



при протекании, которой внешние размеры твердой частицы не меняются.

*Квазигомогенная модель* предполагает, что гетерогенный процесс протекает одновременно в любой точке объема твердой частицы. Это возможно, если газообразный реагент может достаточно свободно проникнуть внутрь твердой фазы, т. е. если частица твердого вещества пронизана большим числом пор, а химическая реакция, протекающая на поверхности этих пор, достаточно медленная.

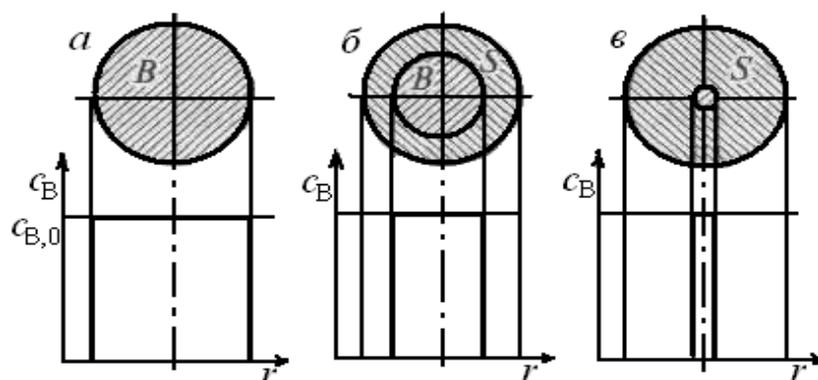
На рис. 7.1 показано, как изменяется по объему твердой фазы в разные моменты времени от начала реакции концентрация твердого реагента  $B$ , если гетерогенный процесс протекает в соответствии с квазигомогенной моделью.



**Рис. 5.1 – Схематическое изображение твердой частицы в ходе гетерогенного процесса, описываемого квазигомогенной моделью:**

а – до реакции; б – в промежуточный момент реакции; в – почти полностью превращенная частица

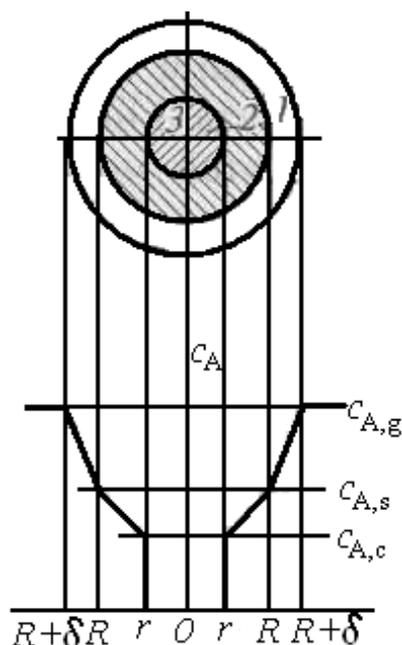
Более распространенной является *модель с фронтальным перемещением зоны реакции*. Согласно этой модели химическая реакция сначала протекает на внешней поверхности частицы, и до тех пор, пока внешний слой твердого реагента полностью не превратится в соответствующие твердые или газообразные продукты реакции, более глубинные слои в реакцию не вступают. Постепенно зона химической реакции продвигается внутрь, оставляя за собой твердый продукт реакции и инертную часть исходного твердого реагента (золу). В произвольный момент времени твердая частица представляет собой внутреннее ядро, окруженное внешней оболочкой. Ядро состоит из непрореагировавшего реагента (поэтому эту модель называют иногда *моделью с непрореагировавшим ядром*). Окружающая его оболочка состоит из твердого продукта и инертных веществ. Развитие гетерогенного процесса по этой модели показано на рис. 7.2.



**Рис. 5.2 – Профиль изменения концентрации твердого реагента  $B$  по мере протекания гетерогенного процесса, описываемого моделью с фронтальным перемещением зоны реакции:**

$a$  – до реакции;  $b$  – в промежуточный момент реакции;  $v$  – почти полностью превращенная частица

Рассмотрим более детально особенности гетерогенного процесса, описываемого моделью с фронтальным перемещением зоны реакции. Объектом рассмотрения будет одиночная твердая частица с неизменяющимися во времени внешними размерами, обтекаемая потоком газообразного реагента  $A$ . Об отдельных этапах процесса будем судить по концентрации реагента  $A$  в разных точках пространства (рис. 7.3).



**Рис. 5.3 – Профиль изменения концентрации газообразного реагента при взаимодействии с твердой частицей (модель с фронтальным перемещением зоны реакции):**

$I$  – пограничная газовая пленка с концентрацией реагента  $A$  ниже, чем в газовом потоке;  $2$  – слой твердых продуктов реакции (слой золы);  $3$  – ядро непрореагировавшего реагента  $B$

Гетерогенный процесс, описываемый моделью с фронтальным перемещением зоны реакции, можно разделить на пять основных стадий:

1. Внешняя диффузия – подвод реагента  $A$  к поверхности твердой частицы через слой газа, обедненный этим компонентом.

2. Внутренняя диффузия – проникновение газообразного реагента через поры твердого продукта реакции к ядру твердого реагента.

3. Химическая реакция на поверхности непрореагировавшего ядра.

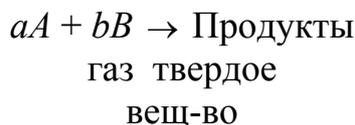
4. Внутренняя диффузия газообразных продуктов через слой твердых продуктов.

5. Внешняя диффузия газообразных продуктов в ядро газового потока.

Стадии 4 и 5 в ряде случаев из рассмотрения можно исключить, в частности, тогда, когда протекающая химическая реакция является необратимой.

*Основные стадии процесса, описываемого моделью с фронтальным перемещением зоны реакции.* Рассмотрим стадии внешней и внутренней диффузии, поверхностной химической реакции.

*Внешняя диффузия.* В результате протекания химической реакции



концентрация газообразного реагента  $A$  у поверхности твердой частицы ниже, чем в ядре газового потока. Нельзя точно установить пространственное расположение границы, на которой начинается снижение концентрации газообразного реагента, так как при постоянном обтекании частицы газообразным потоком могут происходить колебания этой границы. Однако условно можно принять, что граница проходит на некотором расстоянии  $\delta$  от поверхности твердой частицы. Тогда можно условно зафиксировать поверхностную газовую пленку толщиной  $\delta$ , характеризующуюся тем, что за ее пределами концентрация газообразного реагента постоянна и равна  $c_{A,g}$  (индекс «g» – gas), а внутри пленки  $c_A$  уменьшается от  $c_{A,g}$  до концентрации на поверхности твердой частицы  $c_{A,s}$  (индекс «s» – от англ. surface – поверхность).

Вещество  $A$  переносится из ядра газового потока к поверхности частицы через пограничную газовую пленку как вследствие молекулярной диффузии, механизм которой рассмотрен выше, так и вследствие движения с газовой средой в направлении, совпадающем с направлением потока, т. е. вследствие конвективного переноса. Суммарный перенос вещества вследствие молекулярной диффузии и конвективного переноса называется *конвективной диффузией*.

Процесс конвективной диффузии может быть описан дифференциальным уравнением

$$-u_x \frac{\partial c_A}{\partial x} - u_y \frac{\partial c_A}{\partial y} - u_z \frac{\partial c_A}{\partial z} + D \left( \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial c_A}{\partial \tau}$$

или в более краткой записи:

$$-u \cdot \text{grad } c_A + D \nabla^2 c_A = \frac{\partial c_A}{\partial \tau},$$

где  $u_x, u_y, u_z$  – линейные скорости потока в направлении осей соответственно  $x, y, z$ .

Так как в этом уравнении переменными величинами являются и концентрация газообразного реагента, и линейная скорость потока, то решать его нужно совместно с дифференциальными уравнениями гидродинамики. В результате получается система дифференциальных уравнений, не имеющая аналитического решения.

Обычно для определения скорости конвективной диффузии пользуются уравнением

$$w_k = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = \beta(c_{A,g} - c_{A,s}),$$

где  $w_k$  – скорость конвективной диффузии, т. е. количество газообразного реагента  $A$ , перенесенное вследствие конвективной диффузии через единицу поверхности в единицу времени;

$\beta$  – коэффициент массоотдачи, зависящий от гидродинамики потока.

Принимают, что у поверхности твердой частицы существует неподвижный диффузионный подслой толщиной  $\delta_1$ , внутри которого перенос вещества осуществляется исключительно вследствие молекулярной диффузии. Скорость внешней диффузии (конвективной) через реальную газовую пленку толщиной  $\delta$  можно приравнять тогда скорости молекулярной диффузии через диффузионный подслой толщиной  $\delta_1$ . В соответствии с уравнением (7.4)

$$\beta = D/\delta_1,$$

где  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии.

Повысить скорость внешней диффузии можно, увеличивая движущую силу, которая равна разности концентраций  $c_{A,g}$  и  $c_{A,s}$ , либо коэффициент массоотдачи.

Для увеличения  $\beta$  нужно: если это, возможно, повысить коэффициент молекулярной диффузии  $D$ ; уменьшить толщину газовой пленки  $\delta_1$ .

Как было показано выше, коэффициент молекулярной диффузии определяется в основном молекулярной природой веществ, участвующих в процессе диффузии, а также слабо зависит от температуры и давления.

Так, например, коэффициент молекулярной диффузии реагентов в газовую пленку при росте температуры с 700 до 800 К увеличивается лишь в  $(800/700)^{1,5} = 1,22$  раза. Таким образом, рост температуры проведения процесса не может служить надежным способом интенсификации диффузии.

Значительно больший эффект может быть достигнут при уменьшении толщины пленки  $\delta_1$ . Хотя в рамках принятой модели нельзя точно сказать, чему численно равна  $\delta_1$ , можно с уверенностью утверждать, что все способы уменьшения толщины пленки приведут к увеличению коэффициента массоотдачи. Такими способами являются: увеличение линейной скорости газового потока, обтекающего твердую частицу, приводящее к срыванию пленки; проведение процесса при интенсивном перемешивании частиц твердой фазы, например применение аппаратов с псевдооживленным слоем твердой фазы.

*Внутренняя диффузия.* Если в результате гетерогенного взаимодействия газообразного и твердого реагентов наряду с газообразными образуются и твердые продукты реакции, стадией, предшествующей собственно химической реакции и следующей за внешней диффузией, будет стадия внутренней диффузии – проникновения газообразного реагента через слой твердых продуктов реакции к поверхности ядра, на которой осуществляется химическое взаимодействие.

Скорость внутренней диффузии

$$w_d = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = D_{\text{эф}} \frac{dc_A}{dr},$$

где  $D_{\text{эф}}$  – эффективный коэффициент диффузии, учитывающий пористость твердого вещества, извилистость пор и т. д.

Так как слой твердых продуктов реакции представляет собой определенное сопротивление переносу реагента  $A$  из пограничной газовой пленки к поверхности ядра, то концентрация этого реагента по мере движения к поверхности ядра будет уменьшаться от  $c_{A,s}$  на внешней поверхности твердой частицы до  $c_{A,c}$  (индекс «с» от англ. core – ядро) на поверхности ядра (см. рис. 7.3).

Если толщина слоя золы невелика, можно условно считать, что

$$\frac{dc_A}{dr} = \frac{\Delta c_A}{\Delta r} = \frac{c_{A,s} - c_{A,c}}{R - r},$$

где  $R$  – внешний радиус твердой частицы – постоянная величина в рамках рассматриваемого случая частицы с не изменяющимися внешними размерами;  
 $r$  – радиус ядра, уменьшающийся по мере протекания процесса.

Тогда скорость внутренней диффузии можно представить в виде уравнения

$$w_d = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = \frac{D_{\text{эф}}}{\Delta r} (c_{A,s} - c_{A,c}) = \beta' (c_{A,s} - c_{A,c}),$$

т. е. по своей структуре уравнение скорости внутренней диффузии аналогично уравнению скорости внешней диффузии: произведение разности концентраций на коэффициент массоотдачи  $\beta' = \frac{D_{\text{эф}}}{\Delta r}$ . Повысить скорость внутренидиффу-

зионной стадии возможно в основном увеличением коэффициента массоотдачи  $\beta'$ . Существенно повысить коэффициент диффузии, как это было показано, достаточно сложно. Следовательно, нужно идти по пути уменьшения толщины слоя твердых продуктов реакции, равной  $R - r$ . Максимальная толщина этого слоя равна  $R$  (при  $r = 0$ ) – внешнему радиусу твердой частицы. Уменьшение размеров твердой частицы (измельчение) автоматически приводит и к уменьшению толщины слоя твердых продуктов, т. е. к увеличению коэффициента

массоотдачи  $\beta'$ . Таким образом, измельчение твердых частиц – основной путь интенсификации внутренней диффузии.

*Поверхностная химическая реакция.* Главной стадией гетерогенного химического процесса является поверхностная реакция, в результате которой и происходят все те изменения, которые составляют природу гетерогенного процесса.

Если химическая реакция необратима (а это распространенный класс химических реакций, например реакции горения твердых тел), концентрация газообразного реагента на поверхности ядра уменьшится от концентрации  $c_{A,c}$ , достигнутой после стадии внутренней диффузии, до нуля, т. е. до его полного расходования.

Скорость поверхностной реакции может быть описана законами химической кинетики

$$w_r = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = k_s c_{A,c}^n,$$

где  $k_s$  – константа скорости поверхностной химической реакции;  $n$  – порядок реакции.

При проведении количественных расчетов следует иметь в виду, что так как скорость поверхностной реакции измеряется количеством вещества, расходуемого в единицу времени на единице реакционной поверхности, например кмоль/( $\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ), то это отразится на единицах измерения константы скорости  $k_s$

$$[k_s] = [w_r] / [c_{A,c}].$$

Например, для реакции первого порядка

$$[k_s] = [\text{кмоль}(\text{м}^2 \cdot \text{ч})] / (\text{кмоль}/\text{м}^3) = \text{м}/\text{ч}$$

в отличие от единиц константы скорости реакции, протекающей в объеме ( $[k] = \text{ч}^{-1}$ ).

Скорость химической стадии может быть, как и в случае предыдущих стадий, увеличена либо вследствие возрастания концентрации газообразного реагента  $c_{A,c}$  (для этого нужно, очевидно, увеличивать концентрацию  $c_{A,g}$  в потоке, обтекающем частицу), либо же главным образом вследствие роста константы скорости химической реакции  $k_s$ . Так как в соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости химической реакции с ростом температуры увеличивается по экспоненциальной зависимости, то основной путь интенсификации гетерогенного процесса, протекающего в кинетической области, – повышение температуры.

*Константа скорости гетерогенного процесса. Лимитирующая стадия.* Уравнения (7.5), (7.6) и (7.7) позволяют рассчитать скорости отдельных стадий гетерогенного процесса. Однако эти стадии протекают не изолированно, а во взаимодействии друг с другом. Поэтому для расчета скорости гетерогенного процесса нужно иметь уравнение, которое учитывает особенности всех стадий.

Было бы удобно выразить скорость гетерогенного процесса, по аналогии с законом действующих масс, как произведение некоторой константы скорости  $K$  на концентрацию газообразного реагента в газовом потоке  $c_{A,g}$ :

$$wa = kc_{A,g}.$$

Это оказывается вполне выполнимым для стационарных условий проведения гетерогенного процесса, включающего в себя реакцию первого порядка. При этом используется условие (7.1) о равенстве скоростей последовательных стадий в стационарном режиме.

Выпишем уравнения скоростей отдельных стадий:

$$w_{kA} = \beta(c_{A,g} - c_{A,s}),$$

$$w_{dA} = D \frac{dc_A}{dr} \approx \frac{D}{\Delta r}(c_{A,s} - c_{A,c}) = \beta'(c_{A,s} - c_{A,c}),$$

$$w_{rA} = k_s c_{A,c}.$$

Представим уравнения (7.8)–(7.10) таким образом, чтобы в их правых частях остались только концентрации реагентов, а затем почленно сложим их с учетом того, что в стационарных условиях  $w_{rA} = w_{dA} = w_{kA} = w_A$ :

$$w_{kA} \frac{1}{\beta} = c_{A,g} - c_{A,s},$$

$$w_{dA} \frac{1}{\beta'} = c_{A,s} - c_{A,c},$$

$$w_{rA} \frac{1}{k_s} = c_{A,c}$$

---


$$w_A \left( \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta'} + \frac{1}{k_s} \right) = c_{A,g}$$

Получаем

$$w_A = \frac{1}{\left( \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta'} + \frac{1}{k_s} \right)} c_{A,g} = K c_{A,g}.$$

Таким образом, скорость гетерогенного процесса представлена в виде произведения константы скорости гетерогенного процесса  $K$  на концентрацию реагента  $A$  в газовой фазе  $c_{A,g}$ .

Проанализируем структуру константы скорости гетерогенного процесса  $K$ . В знаменателе дроби стоит сумма величин, обратных коэффициентам интенсивности отдельных стадий. По аналогии с коэффициентом теплопередачи в теории теплопереноса эту сумму можно рассматривать как сумму сопротивлений на отдельных стадиях гетерогенного процесса.

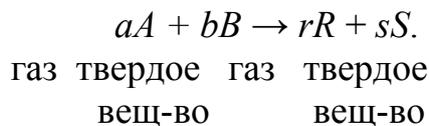
Возможны ситуации, когда сопротивление одной из стадий существенно превышает сопротивление двух других стадий, т. е. одна стадия затруднена по сравнению с другими. Тогда константа скорости гетерогенного процесса с достаточным хорошим приближением будет равна коэффициенту интенсивности данной стадии.

Например, если  $1/\beta \gg 1/\beta'$  и  $1/\beta \gg 1/k_s$ , то  $K \approx \beta$ , а  $w_A = Kc_{A,g} = \beta c_{A,g}$ , (7.12)

т. е. скорость процесса определяется скоростью конвективной диффузии газообразного реагента  $A$  через пограничную газовую пленку. Уравнение (7.12) может быть получено из уравнения скорости конвективной диффузии (7.8) при  $c_{A,s} = 0$ . Действительно, если сопротивление со стороны внешней диффузии существенно превышает сопротивление со стороны внутренней диффузии, а поверхностная химическая реакция протекает с высокой скоростью, то практически наблюдаемая концентрация  $c_{A,s}$  реагента  $A$  на поверхности твердой частицы будет равна нулю, так как все молекулы реагента  $A$ , преодолев значительное внешнедиффузионное сопротивление и далее уже не встречая сопротивления, пройдут через слой твердых продуктов и практически мгновенно вступят в реакцию. Таким образом, на этой стадии происходит максимальное изменение концентрации газообразного реагента.

Если такая затрудненная стадия существует, ее называют *лимитирующей*. Лимитирующая стадия определяет скорость гетерогенного процесса в целом, поэтому ее называют также скоростью определяющей стадией.

**Расчетные зависимости времени протекания гетерогенной реакции от степени превращения твердого реагента.** Рассмотрим взаимодействие одиночной твердой частицы реагента  $B$  с обтекающим ее потоком газообразного реагента  $A$  по реакции



Примем, что твердая частица имеет сферическую форму и во время протекания гетерогенного процесса внешние размеры частицы не меняются. Пусть радиус частицы равен  $R$ , радиус ядра –  $r$ .

Для установления зависимости между  $x_B$  и  $\tau$  необходимо знать, какова скорость процесса и какими факторами она определяется. Если гетерогенный процесс лимитируется одной из последовательных стадий, то скорость всего процесса равна скорости этой стадии. Тогда вывод зависимости  $x_B(\tau)$  существенно упрощается.

Рассмотрим случаи лимитирования процесса со стороны внешней диффузии, внутренней диффузии и химической реакции.

Процесс лимитируется внешней диффузией. Основное сопротивление сосредоточено на стадии проникновения газообразного реагента  $A$  через пограничную газовую пленку, обедненную этим реагентом. Скорость гетерогенного процесса, равная в этом случае скорости конвективной диффузии, определяется уравнением

$$w_A = w_{kA} = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = \beta(c_{A,g} - c_{A,s}).$$

На рис. 7.4, *a* приведен профиль изменения концентрации газообразного реагента, отвечающий протеканию процесса во внешнедиффузионной области. Так как при этом стадии, следующие за диффузией реагента  $A$  через пограничную газовую пленку, не оказывают сопротивления дальнейшему проникновению  $A$  через слой твердых продуктов реакции и взаимодействию с ядром реагента  $B$ , то можно принять, что концентрация  $c_{A,s}$  реагента  $A$  на поверхности твердой частицы равна нулю.

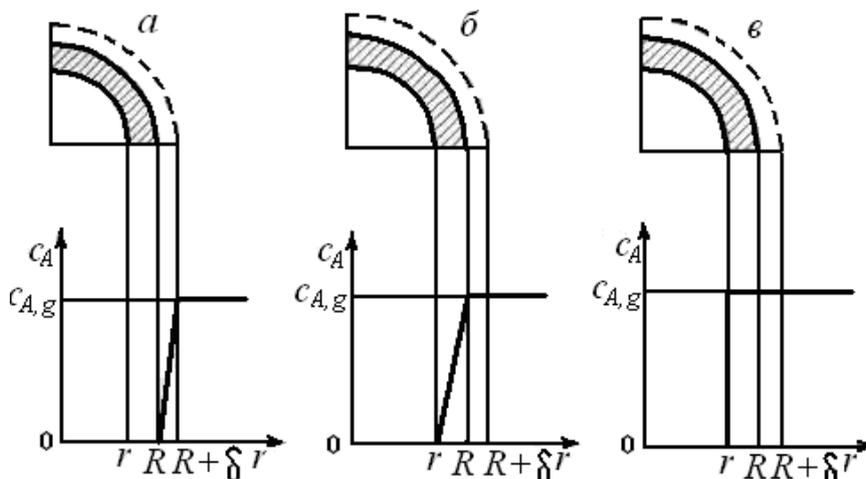


Рис. 5.4 – Профиль изменения концентрации газообразного реагента при лимитировании гетерогенного процесса внешней (*a*), внутренней (*б*) диффузиями и химической реакцией (*в*)

С учетом этого уравнение упрощается:

$$w_A = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = \beta c_{A,g}.$$

Скорость гетерогенной реакции можно выразить через изменение во времени количества газообразного реагента  $A$  и твердого реагента  $B$ :

$$w_A = w_B = -\frac{1}{bS} \frac{dn_B}{d\tau} = \beta c_{A,g}.$$

Количество реагента  $B$  в твердой частице можно представить как произведение объема ядра  $V_B$  на молярно-объемную плотность  $\rho_B$  (это, по сути, мо-

лярная концентрация реагента  $B$  в кмоль/м<sup>3</sup>);  $n_B = V_B \rho_B$ . Так как твердая частица имеет сферическую форму, то  $V_B = (4/3)\pi r^3$ . Тогда

$$dn_B = d(V_B \rho_B) = d[(4/3)\pi r^3 \rho_B] = 4\pi r^2 \rho_B dr.$$

Поверхность  $S$ , к которой отнесена скорость внешней диффузии, — это внешняя поверхность твердой частицы с радиусом  $R$ :

$$S = 4\pi R^2.$$

Подставляя  $dn_B$  и  $S$  в уравнение получим

$$-\frac{1}{b} \frac{1}{4\pi R^2} 4\pi r^2 \rho_B \frac{dr}{d\tau} = \beta c_{A,g}.$$

Решим дифференциальное уравнение при начальном условии  $r = R$ , если  $\tau = 0$ :

$$\int_0^\tau d\tau = \frac{-\beta_B}{b\beta c_{A,g} R^2} \int_R^r r^2 dr;$$

$$\tau = \frac{\rho_B}{b\beta c_{A,g} R^2} \left( \frac{R^3}{3} - \frac{r^3}{3} \right) = \frac{\rho_B R^3}{3b\beta c_{A,g} R^2} \left( 1 - \frac{r^3}{R^3} \right).$$

Отношение  $r^3/R^3$  можно заменить на отношение объема ядра к объему всей твердой частицы ( $V_B/V_0 = r^3/R^3$ ) и, умножив числитель и знаменатель на  $\rho_B$ , получим

$$\frac{r^3}{R^3} = \frac{V_B}{V_0} = \frac{V_B \rho_B}{V_0 \rho_B} = \frac{n_B}{n_{B,0}} = 1 - x_B,$$

где  $V_0$  — полный объем твердой частицы неменяющихся размеров.  
С учетом формулы (7.18)

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3b\beta c_{A,g}} [1 - (1 - x_B)] = \frac{\rho_B R}{3b\beta c_{A,g}} x_B.$$

При  $x_B = 1$  (весь реагент  $B$  прореагировал) уравнение (7.19) позволит определить время полного превращения твердой частицы  $\tau_n$ , если гетерогенный процесс лимитируется внешней диффузией:

$$\tau_n = \frac{\rho_B R}{3b\beta c_{A,g}}.$$

Следовательно, для внешнедиффузионной области протекания гетерогенного процесса зависимость между  $\tau$  и  $x_B$  имеет линейный характер:

$$\tau = \tau_n x_B.$$

При проведении гетерогенной реакции в промышленном реакторе можно условно рассматривать каждую твердую частицу как самостоятельный микро-реактор. Для увеличения производительности реактора нужно стремиться к уменьшению времени полного превращения твердой частицы  $\tau_n$ . При протекании гетерогенного процесса во внешнедиффузионной области это возможно при уменьшении радиуса частицы и повышении концентрации газообразного реагента  $c_{A,g}$ , а также увеличении коэффициента массоотдачи. Последнее возможно, как это указывалось выше, при возрастании линейной скорости газа и турбулизации потока.

*Процесс лимитируется внутренней диффузией.* Если гетерогенный процесс лимитируется внутренней диффузией, то на этой стадии сосредоточено основное сопротивление и, как следствие, концентрация газообразного реагента меняется от  $c_{A,g}$  до нуля на пространстве от внешней оболочки частицы до ядра (см. рис. 5.4, б).

Скорость гетерогенного процесса в этом случае может быть приравнена к скорости диффузии через пористый слой твердых продуктов:

$$w_A = -\frac{1}{bS} \frac{dn_A}{d\tau} = -\frac{1}{bS} \frac{dn_B}{d\tau} = D \frac{dc_A}{dr}.$$

Поверхность  $S$ , к которой отнесена скорость гетерогенного процесса при лимитировании его внутренней диффузией, – это поверхность ядра с радиусом  $r$  при сферической форме частицы:

$$S = 4\pi r^2.$$

Исходя из физических соображений, можно несколько упростить математический аппарат решения уравнения (7.22), приняв допущение о квазистационарности условий диффузии вещества  $A$  по отношению к перемещению границы ядра реагента  $B$  к центру частицы.

Одновременно с диффузией реагента  $A$  от периферии частицы к поверхности непрореагировавшего ядра происходит и перемещение границы ядра к центру частицы.

Примем на первом этапе интегрирования, что скорость изменения размеров ядра (она определяется производной  $dn_B/d\tau = \rho_B dV_B/d\tau$ ) постоянна (квазистационарна) по отношению к скорости диффузии газа, определяемой градиентом концентрации  $dc_A/dr$ . Тогда уравнение можно записать так:

$$-\frac{dn_B}{d\tau} \int_R^r \frac{dr}{r^2} 4\pi D b \int_{c_{A,s}=c_{A,g}}^{c_{A,c}=0} dc_A.$$

Откуда

$$\frac{dn_B}{d\tau} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) = -4\pi D b c_{A,g}.$$

На втором этапе интегрирования будем считать, что размеры ядра меняются. Так как в соответствии с уравнением (7.15)  $dn_B = 4\pi r^2 \rho_B dr$ , то уравнение (7.24) примет вид

$$-4\pi r^2 \rho_B \frac{dr}{d\tau} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D b c_{A,g}.$$

Проинтегрируем уравнение (7.25) по времени от  $\tau = 0$  (когда размер ядра равен размеру частицы, т. е.  $r = R$ ) до текущего времени  $\tau$ , при котором непрореагировавшее ядро имеет радиус  $r$ :

$$\begin{aligned} \int_0^\tau d\tau &= -\frac{\rho_B}{b D c_{A,g}} \left[ \int_R^r r dr - \frac{1}{R} \int_R^r r^2 dr \right] = \\ &= -\frac{\rho_B}{b D c_{A,g}} \left[ \left( \frac{r^2}{2} - \frac{R^2}{2} \right) - \frac{1}{R} \left( \frac{r^3}{2} - \frac{R^3}{2} \right) \right]. \end{aligned}$$

Если дроби в квадратных скобках уравнения (7.26) привести к общему знаменателю и вынести за скобки  $R^3$ , получим

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6 b D c_{A,g}} \left( 1 - 3 \frac{r^2}{R^2} + 2 \frac{r^3}{R^3} \right).$$

С учетом соотношения (7.18)

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6 b D c_{A,g}} [1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)].$$

При  $x_B = 1$  уравнение (7.27) позволит рассчитать время полного превращения твердой частицы  $\tau_n$  при протекании гетерогенного процесса во внутренне-диффузионной области:

$$\tau_n = \frac{\rho_B R^2}{6 b D c_{A,g}}.$$

Итак, для внутренне диффузионной области некаталитического гетерогенного процесса

$$\tau = \tau_n [1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)].$$

Уравнение (7.28) можно записать и в таком виде:

$$\tau_n = \frac{\rho_B R^2}{3b\beta' c_{A,g}},$$

где  $\beta'$  – коэффициент массоотдачи на стадии внутренней диффузии;

$$\beta' = \frac{D}{\Delta r} \approx \frac{D}{R/2}$$

(принято, что средняя толщина слоя продуктов реакции равна половине внешнего радиуса частицы).

В таком виде уравнение для определения времени полного превращения твердой частицы при протекании гетерогенного процесса во внутреннедиффузионной области аналогично уравнению, выведенному для внешнедиффузионной области.

Основной путь интенсификации гетерогенного процесса, протекающего во внутреннедиффузионной области, – увеличение коэффициента массоотдачи  $\beta'$ . Этот коэффициент тем выше, чем больше коэффициент диффузии  $D$  и чем меньше толщина слоя продуктов реакции  $\Delta r$ . Коэффициент диффузии  $D$  слабо зависит от температуры и определяется характером пористой структуры (пористостью и коэффициентом извилистости пор). Легче повлиять на величину  $\Delta r$ . Из уравнения видно, что толщину слоя можно принять равной половине первоначального радиуса твердой частицы. Чем меньше размер частиц, тем меньше  $\Delta r$  и тем больше коэффициент  $\beta'$ . Следовательно, чтобы уменьшить сопротивление внутренней диффузии, нужно измельчить твердый материал.

*Процесс лимитируется химической реакцией.* Если стадии внешней и внутренней диффузии не оказывают сопротивления процессу (отсутствует диффузионное торможение), то на химическую реакцию не накладывается никаких дополнительных ограничений и скорость всего гетерогенного процесса зависит только от чисто кинетических факторов. С учетом того, что при лимитировании химической реакцией  $c_{A,c} = c_{A,s} = c_{A,g}$  (см. рис. 5.4, в),

$$w_A = -\frac{1}{bS} \frac{dn_B}{d\tau} = k_s c_{A,c}^n = k_s c_{A,g}^n.$$

В частности, для поверхностной химической реакции первого порядка

$$w_A = -\frac{1}{b4\pi r^2} \frac{dn_B}{d\tau} = k_s c_{A,g}.$$

Заменяя, как и в предыдущих случаях, в уравнении скорость расхода реагента  $dn_B/d\tau$  на скорость продвижения границы ядра  $dr/d\tau$ , получаем

$$-\frac{1}{b4\pi r^2} \rho_B 4\pi r^2 \frac{dr}{d\tau} = k_s c_{A,g}.$$

Откуда

$$\tau = \frac{\rho_B}{bk_s c_{A,g}} \int_R^r dr = \frac{\rho_B}{bk_s c_{A,g}} (R - r) = \frac{\rho_B}{bk_s c_{A,g}} \left(1 - \frac{r}{R}\right).$$

С учетом зависимости уравнение примет вид

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{A,g}} [1 - (1 - x_B)^{1/3}]$$

При  $x_B = 1$  из уравнения получим время полного превращения  $\tau_n$  твердой частицы, имеющей радиус  $R$ , при протекании гетерогенного процесса в кинетической области:

$$\tau_n = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{A,g}}.$$

Итак, для кинетической области гетерогенного взаимодействия

$$\tau = \tau_n [1 - (1 - x_B)^{1/3}].$$

Величина  $\tau_n$  в значительной степени определяет производительность и интенсивность реактора для проведения гетерогенного процесса и зависит от значений  $R$  и  $c_{A,g}$ , входящих также и в уравнения расчета времени полного превращения твердых частиц при протекании процесса в диффузионных областях. Зависит она также и от константы скорости поверхностной химической реакции  $k_s$ . Увеличение  $k_s$  приведет к резкому росту интенсивности процесса, протекающего в кинетической области. Так как  $k_s$  зависит в основном от температуры, то наиболее целесообразным способом управления гетерогенным процессом, лимитируемым химической реакцией, является именно изменение температуры.

**Способы определения лимитирующей стадии.** Расчет реакторов для проведения гетерогенных процессов в системе «газ – твердое вещество» удобно вести, если известна лимитирующая стадия процесса, так как в этом случае зависимость между временем пребывания частицы в реакторе и степенью превращения твердого реагента выражается однозначными уравнениями. Ясны и способы управления таким процессом. Поэтому важно определить лимитирующую стадию гетерогенного процесса.

Если известны коэффициенты массоотдачи  $\beta$  и  $\beta'$  и константа скорости  $k_s$ , то, сравнивая их числовые значения, можно определить, есть ли в данных условиях проведения гетерогенного процесса лимитирующая стадия, и если она есть, то какая именно. Лимитирующая стадия, как указывалось, обладает максимальным сопротивлением. Например, если лимитирует внешняя диффузия,

$$1/\beta \gg 1/\beta' \text{ и } 1/\beta \gg 1/k_s$$

или

$$\beta \ll \beta' \text{ и } \beta \ll k_s.$$

Если же коэффициенты интенсивности разных стадий – величины одного порядка, то лимитирующей стадии нет, и тогда говорят, что гетерогенный процесс протекает в переходной области.

Однако чаще всего точные значения коэффициентов  $\beta$ ,  $\beta'$  и  $k_s$  неизвестны, расчетные формулы, позволяющие их определить, отсутствуют или справедливы лишь для узкого интервала изменения параметров процесса. В связи с этим наиболее пригодны экспериментальные методы определения лимитирующей стадии. Эти методы можно условно разбить на две группы.

*Методы, основанные на изучении влияния параметров гетерогенного процесса на его скорость.* Лимитирующую стадию можно экспериментально определить, изучая зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры  $T$ , линейной скорости газового потока  $u$  и степени измельчения  $1/R$ .

Если гетерогенный процесс в некотором диапазоне изменения параметров его проведения ( $T$ ,  $u$ , размеры частиц) лимитируется химической реакцией, то скорость его определяется в основном константой скорости поверхностного химического взаимодействия. Константа скорости  $k$  экспоненциально увеличивается с ростом температуры, в то время как коэффициенты массоотдачи на диффузионных стадиях  $\beta$  и  $\beta'$  зависят от температуры лишь очень слабо ( $\sim T^{1/2}$ ).

Следовательно, если при постоянстве линейной скорости потока  $u$  и размера частиц  $R$  с увеличением температуры наблюдается резкий рост скорости процесса, то он протекает в кинетической области.

Кинетическая область характерна для сравнительно низких температур проведения процесса. Если рассмотреть зависимость от температуры скорости гетерогенного процесса в широком (несколько сотен градусов) интервале температур (рис. 7.5), можно выделить три характерных участка:

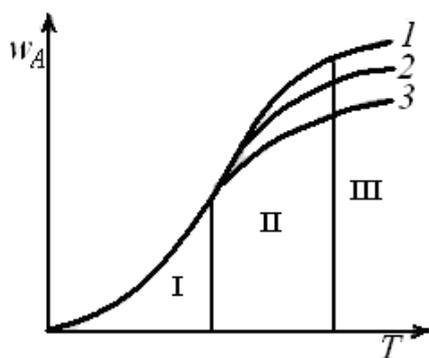
1) участок сильной зависимости от температуры, характер которой приближается к экспоненциальной. Очевидно, что в этом температурном интервале процесс лимитируется химической реакцией (кинетическая область);

2) участок очень слабой зависимости от температуры. Процесс лимитируется либо внешней, либо внутренней диффузией (диффузионная область);

3) переходный участок между кинетической и диффузионной областями, характеризующийся соизмеримым сопротивлением со стороны всех стадий (переходная область).

Если при изучении влияния температуры на скорость гетерогенного процесса окажется, что интересующий нас температурный интервал совпадает с диффузионной областью, нужно решить, какая диффузионная стадия (внешняя или внутренняя диффузия) является лимитирующей.

Скорость конвективной диффузии (внешней) очень сильно зависит от гидродинамической обстановки. Следовательно, увеличение линейной скорости газового потока относительно твердых частиц при неизменных  $R$  и  $T$  приведет к резкому возрастанию скорости процесса, если он лимитируется внешней диффузией. На рис. 5.5 показана зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры при различных значениях линейной скорости  $u$ .



**Рис. 5.5 – Зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры при постоянном размере твердых частиц  $R$  и различных постоянных значениях линейной скорости газа  $u$ :**

$1 - u_1; 2 - u_2; 3 - u_3$  ( $u_1 > u_2 > u_3$ ); I – кинетическая область; II – переходная область; III – диффузионная область

Скорость внутренней диффузии должна резко увеличиться в случае измельчения твердой фазы (так как  $\beta' = D/(R/2)$ ). Если изучение влияния температуры и линейной скорости потока не позволило определить лимитирующую стадию, а измельчение твердого материала вызвало существенный рост скорости гетерогенного процесса, то это значит, что он лимитируется диффузией в поры твердого вещества (протекает во внутренидиффузионной области).

*Методы, основанные на сравнении экспериментальных и теоретических зависимостей  $x_B(\tau)$ .* Эта группа методов основана на сравнении экспериментально полученной кинетической зависимости степени превращения твердого реагента от времени пребывания в реакторе  $x_B(\Delta\tau)$  и теоретических зависимостей  $x_B(\Delta\tau)$  для разных областей протекания гетерогенного процесса.

Теоретические зависимости  $x_B(\tau)$  имеют вид: для внешнедиффузионной области в соответствии с уравнением

$$x_B = \tau/\tau_n;$$

для кинетической области в соответствии с уравнением

$$x_B = 1 - \left(1 - \frac{\tau}{\tau_n}\right)^3,$$

а для внутренне диффузионной области в соответствии с уравнением зависимость  $x_B(\tau)$  определяется функцией, заданной в неявном виде:

$$1 - \frac{\tau}{\tau_n} = 3(1 - x_B)^{2/3} - 2(1 - x_B).$$

Штриховая, сплошная и штрихпунктирные линии (рис. 5.6) отвечают уравнениям соответственно. К сожалению, разница в положениях сплошной и штрихпунктирной линий, соответствующих внутреннедиффузионной и кинетической областям, мала и сопоставима с ошибками эксперимента.



Рис. 5.6 – Зависимость доли превращенного твердого реагента от времени пребывания твердой частицы в реакторе при лимитировании процесса внешней диффузией (штриховая линия), поверхностной химической реакцией (сплошная); внутренней диффузией (штрихпунктирная)

Еще один метод обработки экспериментальных зависимостей  $x_B(\tau)$  и сопоставления их с теоретическими уравнениями состоит в том, что на основе опытных данных о величинах  $x_B$  в разные моменты времени  $\tau$  рассчитывают время полного превращения твердой частицы по уравнениям:

$$\tau_n = \tau / x_B(\tau)$$

(в предположении, что лимитирует внешняя диффузия);

$$\tau_n = \frac{\tau}{1 - 3[1 - x_B(\tau)]^{2/3} + 2[1 - x_B(\tau)]}$$

(в предположении, что лимитирует внутренняя диффузия);

$$\tau_n = \frac{\tau}{1 - [1 - x_B(\tau)]^{1/3}}$$

(в предположении, что лимитирует химическая реакция).

По своему физическому смыслу для данных условий осуществления гетерогенного процесса  $\tau_n$  – константа, не зависящая от действительного времени пребывания частиц в реакторе.

Поэтому, если лимитирующая стадия существует, то обработка экспериментальных данных по одному из вышеприведенных уравнений должна показать, что  $\tau_n$  остается постоянным при любых  $\tau$ .

## Гетерогенные процессы в системе «газ – жидкость»

Газожидкостные реакции – гетерогенные процессы, включающие в себя химическое взаимодействие между реагентами, один из которых находится в газовой фазе, а другой – в жидкой. Жидкость может представлять собой раствор вещества, химически взаимодействующего с газообразным реагентом; в ряде случаев происходит взаимодействие растворяющегося газа с самим растворителем.

Газожидкостные реакции широко используют в химической технологии. Примеры их применения как самостоятельных процессов получения необходимых продуктов: абсорбция аммиака растворами азотной кислоты при производстве аммиачной селитры или растворами серной кислоты при производстве сульфата аммония (производство удобрений); хлорирование жидких ароматических углеводородов (органический синтез). Примеры их применения в качестве вспомогательных процессов очистки газовых смесей: абсорбция диоксида углерода  $\text{CO}_2$  водными растворами моноэтаноламина или карбоната калия для очистки синтеза газа в производстве аммиака; абсорбция диоксида серы  $\text{SO}_2$  растворами сульфита и гидросульфита аммония при санитарной очистке газов.

Газожидкостные реакции принято рассматривать как процессы абсорбции, сопровождающиеся химическим взаимодействием. Такой подход позволяет применить к этой группе химических процессов закономерности массопередачи. При этом считают, что протекание химической реакции на границе раздела газовой и жидкой фаз или в глубине жидкой фазы приводит к ускорению процесса абсорбции.

Возможность таким образом ускорить процесс массопередачи широко используется в практике. Добавляя к растворителю реагенты, вступающие в быстрые химические реакции с компонентами, извлекаемыми из газовой фазы, удается существенно интенсифицировать процесс абсорбции. Например, диоксид углерода  $\text{CO}_2$  можно извлечь из газовой смеси абсорбцией водой под давлением. Применение вместо воды растворов этаноламинов или карбонатов, вступающих в химическое взаимодействие с  $\text{CO}_2$ , позволяет во много раз повысить интенсивность абсорбции.

**Массопередача между газом и жидкостью.** Растворимость газа в жидкости во многих случаях, когда концентрация растворенного газа невелика, а температура и давление далеки от критических, подчиняется закону Генри, согласно которому равновесное парциальное давление растворенного газа  $p_{A,e}$  над раствором прямо пропорционально его концентрации в жидкой фазе  $c_{A,L}$ :

$$p_{A,e} = H_A c_{A,L},$$

где коэффициент пропорциональности  $H_A$  называется константой Генри, или константой фазового равновесия.

Скорость массоотдачи от газа к жидкости пропорциональна движущей силе – разности парциальных давлений компонента  $A$  в ядре газового потока  $p_A$  и на границе раздела фаз  $p_{A,b}$  (см. рис. 5.7):

$$w_A = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = \beta_g (\rho_A - \rho_{A,L}),$$

где  $\beta_g$  – коэффициент массоотдачи со стороны газовой фазы.  
В свою очередь скорость массоотдачи от жидкости к газу

$$w_A = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = \beta_L (\rho_{A,b} - \rho_{A,L}),$$

где  $\beta_L$  – коэффициент массоотдачи со стороны жидкой фазы;  
 $c_{A,b}$  – концентрация растворенного реагента  $A$  на границе раздела фаз;  
 $c_{A,L}$  – концентрация растворенного компонента  $A$  в основной массе жидкой фазы.



Рис. 5.7 – Распределение парциального давления и концентрации растворимого газообразного вещества  $A$  в фазах при массопередаче

Обычно при расчете процессов массопередачи принимают, что на границе раздела фаз достигается равновесие. Это предположение равносильно допущению о том, что сопротивлением переносу через границу раздела фаз можно пренебречь, а все сопротивление массопередачи сосредоточено, с одной стороны, в слое газа, примыкающем к поверхности раздела фаз, с другой – в граничащем с ним слое жидкости.

При равновесии в соответствии с законом распределения

$$c_{A,b} = -\frac{1}{H_A} \rho_{A,b}.$$

Для вывода уравнения скорости массопередачи, учитывающего сопротивление со стороны жидкой и газовой фаз, запишем уравнения в следующем виде:

$$\frac{w_A}{\beta_g} = \rho_A - \rho_{A,b};$$

$$\frac{w_A}{\beta_L / H_A} = \rho_{A,b} - H_A c_{A,L}.$$

В уравнении концентрация растворенного реагента на границе раздела фаз  $c_{A,b}$  выражена через парциальное давление этого вещества на границе раздела фаз в соответствии с уравнением.

В условиях равновесия скорости массоотдачи от газовой фазы к жидкой или от жидкой фазы к газовой равны между собой и равны скорости массопередачи  $w_A$  в целом.

Почленно складывая уравнения, получим уравнение, не содержащее неизвестного значения парциального давления  $p_{A,b}$  на границе раздела фаз:

$$w_A \left( \frac{1}{\beta_g} + \frac{H_A}{\beta_L} \right) = p_A - H_A c_{A,L}$$

или

$$w_A = \frac{1}{1/\beta_g + H_A/\beta_L} (p_A - H_A c_{A,L}).$$

Уравнение (7.45) для расчета скорости массопередачи содержит лишь экспериментально определяемые величины  $p_A$  (парциальное давление растворимого компонента в газовой фазе) и  $c_{A,L}$  (концентрация этого компонента в основной массе жидкости), а также коэффициент массопередачи

$$K_m = \frac{1}{1/\beta_g + H_A/\beta_L}.$$

В уравнение (7.46) для определения коэффициента массопередачи  $K_m$  входят коэффициенты массоотдачи  $\beta_g$  и  $\beta_L$ , которые, как правило, могут быть определены с помощью критериальных уравнений, описывающих абсорбционные процессы в различных аппаратах. Константа фазового равновесия  $H_A$  определяется по равновесным данным о растворимости газов.

При протекании процессов массопередачи сопротивление может быть равномерно распределено в жидкой или газовой фазе. Возможны также случаи, когда преобладает сопротивление в жидкой фазе или, наоборот, в газовой.

Например, если сопротивление сосредоточено в основном в газовой фазе, т. е.  $1/\beta_g \gg H_A/\beta_L$ , уравнение примет более простой вид:

$$w_A = \beta_g (p_A - H_A c_{A,L}).$$

Если же вещество  $A$ , растворившись, вступает в быструю химическую реакцию с компонентами, находящимися в жидкой фазе, его концентрация в основной массе жидкости будет пренебрежимо мала и тогда

$$w_A = \beta_g p_A.$$

Наличие или отсутствие лимитирования процесса массоотдачей в одной из фаз в значительной степени зависит от числового значения константы Генри

$H_A$ . При малых значениях  $H_A$ , что отвечает высокой растворимости газа в жидкости

$$K_m \approx \beta_g,$$

т. е., как и в описанном выше случае, процесс абсорбции лимитируется массоотдачей в газовой фазе.

При больших значениях  $H_A$

$$K_m \approx \beta_L / H_A,$$

т. е. сопротивление массопередаче сосредоточено в жидкой фазе.

**Кинетические модели газожидкостных реакций.** В промышленных условиях взаимодействие газообразных и жидких реагентов происходит, как правило, в проточных реакторах, где на процесс абсорбции значительное влияние оказывает интенсивность перемешивания. Перемешивание газожидкостной системы ведет к увеличению и обновлению поверхности контакта фаз и тем самым способствует росту производительности реактора.

Перемешивание может осуществляться разными методами. Одним из вариантов перемешивания является применение барботажа газа через жидкость (например, в тарельчатых колоннах), когда его пузырьки служат своеобразными перемешивающими агентами. Жидкость может перемешиваться и механическими мешалками, в том числе и при одновременном использовании пузырьков газа. Перемешиванию жидкости способствует турбулентный характер движения потока при ее стекании по вертикальной или наклонной стенке. Возможно, также распределение жидкости в виде капель или струи в газовом потоке.

Во всех этих случаях для абсолютно строгого описания процесса абсорбции необходимо совместно решить уравнения диффузионного и конвективного переноса, химической кинетики и т. д. Часто затруднительно не только решить, но и правильно составить такую систему уравнений. Поэтому на практике используют упрощенные модели, которые, однако, достаточно хорошо подтверждаются экспериментальными данными. Наиболее распространены пленочная модель и модели обновления поверхности.

*Пленочная модель* основывается на предположении о том, что у поверхности жидкости, граничащей с газом, имеется неподвижная пленка (диффузионный слой) толщиной  $\delta$ . В пределах этой пленки газообразный реагент переносится исключительно вследствие молекулярной диффузии при полном отсутствии конвективного переноса. Принимается, что состав основной массы жидкости за пределами пленки однороден вследствие перемешивания, а изменение концентрации растворяемого реагента от величины  $c_{A,g}$  (постоянная концентрация в газовой фазе) до  $c_{A,L}$  (концентрация в основной массе жидкости) происходит внутри пленки (см. рис. 5.8, а, б). При отсутствии химической реакции между растворяемым компонентом  $A$  и растворителем профиль концентрации

компонента  $A$  будет линейным (линия 1). Массоотдача от газа к жидкости через пограничную пленку описывается законом Фика для молекулярной диффузии:

$$w_A = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{dt} = D \frac{dc_A}{dz}.$$

В стационарном режиме поток через поверхность будет постоянным, следовательно, при постоянстве коэффициента молекулярной диффузии

$$\frac{dc_A}{dz} = \text{const} = \frac{c_{A,g} - c_{A,L}}{\delta}.$$



Рис. 5.8 – Схема пленочной модели (а) и профиль изменения концентрации растворяемого компонента  $A$  (б): 1, 2 – соответственно при отсутствии и наличии химической реакции

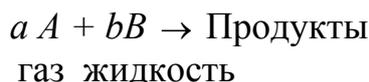
Тогда

$$w_A = \frac{D}{\delta} (c_{A,g} - c_{A,L}) = \beta_L (c_{A,g} - c_{A,L}),$$

где  $\beta_L$  – коэффициент массоотдачи в диффузионной пленке.  
Коэффициент массоотдачи

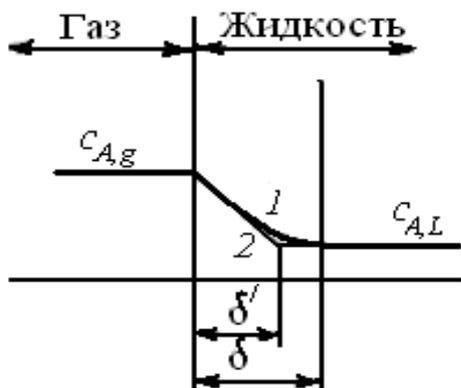
$$\beta_L = D/\delta.$$

При химической реакции между растворяемым реагентом  $A$  и веществом  $B$ , находящимся в жидкой фазе,



уменьшение концентрации реагента  $A$  в пограничной пленке происходит не только вследствие диффузионных процессов, но и в связи с расходом его на реакцию. Профиль концентрации в пограничном слое вследствие этого искривляется (кривая 2). Это приводит к увеличению градиента концентрации реагента у границы раздела фаз (растет числовое значение тангенса угла наклона касательной к кривой  $c_A(z)$  в точке  $M$ , равное  $\text{grad } c_A$ ). В результате произой-

дет увеличение скорости переноса вещества из газовой фазы в жидкую  $w_A = D \text{ grad } c_A$ , что, как указывалось, и является характерной чертой газожидкостных реакций.



**Рис. 5.9 – Аппроксимация нелинейного концентрационного профиля при наличии химической реакции:**

1 – реальный (нелинейный); 2 – приближенный

Формально в рамках пленочной модели можно ввести и коэффициент ускорения абсорбции под влиянием химической реакции. Криволинейный профиль концентрации реагента  $A$  внутри пограничной пленки при наличии реакции можно условно изобразить ломаной линией (рис. 5.9). В соответствии с этим приближением изменение концентрации реагента происходит в пленке, имеющей толщину  $\delta'$ . «Уменьшение» толщины пленки приведет к росту коэффициента массоотдачи

$$\beta'_L = \frac{D}{\delta'} = \varepsilon \frac{D}{\delta} = \varepsilon \beta_L,$$

где  $\beta'_L$  – коэффициент массоотдачи при наличии химической реакции;  
 $\varepsilon$  – коэффициент ускорения абсорбции при наличии химической реакции, показывающий, во сколько раз увеличится скорость абсорбции при наличии химической реакции в жидкой фазе ( $\varepsilon = \beta'_L / \beta_L$ ).

С учетом уравнения выражение примет вид

$$K_m = \frac{1}{1/\beta_g + H_A/(\varepsilon\beta_L)}.$$

Если модель *двухпленочная*, считают, что пограничный диффузионный слой, примыкающий к границе раздела фаз, имеется со стороны не только жидкой фазы, но также и газовой фазы.

Пленочная модель газожидкостных реакций лишь приближенно описывает гетерогенный процесс в системе «газ – жидкость». В действительности, конечно, изменение концентрации растворяемого реагента происходит не только внутри очень тонкой пленки, имеющей к тому же везде одинаковую толщину, но и в основной массе потока. Однако, как показала практика, количественные расчеты на основе пленочной модели, как правило, мало отличаются от результатов, полученных с использованием более сложных моделей. Поэтому применение пленочной модели, опирающейся на сравнительно простой математический аппарат, часто является оправданным.

*Модели обновления поверхности* (или модели проникания) основываются на предположении о том, что через некоторые промежутки времени происходит замещение элементов жидкости у поверхности раздела фаз жидкостью из глу-

бинных слоев, состав которой такой же, как и средний состав основной массы. Пока элемент жидкости находится у поверхности и соприкасается с газом, абсорбция газа жидкостью происходит при таких условиях, как если бы этот элемент был неподвижен и имел бесконечную глубину. Скорость абсорбции является в такой модели функцией предполагаемого «времени пребывания» элемента жидкости у поверхности раздела фаз. В начальный период, когда  $\tau = 0$ , скорость велика, а по мере увеличения времени пребывания уменьшается.

Таким образом, абсорбцию газа жидкостью в соответствии с моделями обновления поверхности рассматривают как нестационарный процесс, когда условия абсорбции непостоянны во времени.

В первоначальном варианте модели обновления поверхности принимали, что каждый элемент жидкости у поверхности соприкасается с газом перед заменой другим элементом жидкости основного состава в течение одного и того же промежутка времени  $\tau$ . За это время элемент жидкости абсорбирует единицей своей поверхности одно и то же количество  $Q$  газа, соответствующее сделанным предположениям о неподвижности жидкости. Средняя скорость абсорбции составит  $Q/\tau$ .

В действительности время пребывания отдельных элементов жидкости у поверхности раздела фаз неодинаково. В разных вариантах моделей обновления поверхности принимают различные виды распределения времени пребывания отдельных элементов жидкости.

Модели обновления поверхности для случая абсорбции газов перемешиваемыми жидкостями представляются более реалистичными. Однако математический аппарат, используемый в них, существенно сложнее, чем у пленочной модели. В то же время количественные прогнозы, сделанные на основе пленочной модели, как правило, мало отличаются от расчетов, выполненных на основе моделей обновления поверхности.

### **Вопросы и упражнения самостоятельной работы**

1. В чем заключается главная кинетическая особенность гетерогенных химических процессов?
2. Какие кинетические модели обычно используют для описания гетерогенных процессов в системах «газ – твердое», «газ – жидкость»?
3. Какой смысл вкладывается в понятия «кинетическая область гетерогенного процесса» и «диффузионная область»?
4. Как увеличить коэффициент массоотдачи на стадии внешней диффузии?
5. Выведите уравнение для расчета константы скорости гетерогенного процесса в системе «газ – твердое», включающего химическую реакцию первого порядка.
6. Изобразите профиль изменения концентрации газообразного реагента, при протекании гетерогенного процесса, описываемого моделью с фронтальным перемещением зоны реакции в случаях:

а) когда гетерогенный процесс лимитируется внешней диффузией;  
б) когда гетерогенный процесс лимитируется внутренней диффузией;  
в) когда гетерогенный процесс лимитируется химической реакцией;  
г) когда гетерогенный процесс не имеет лимитирующей стадии (протекает в переходной области).

7. Сформулируйте основные свойства лимитирующей стадии.

8. Как определить лимитирующую стадию гетерогенного процесса, экспериментально изучая влияние температуры на скорость образования продуктов в ходе этого процесса?

9. Как определить лимитирующую стадию гетерогенного процесса в системе «газ – твердое», используя теоретические зависимости между временем пребывания в реакторе и степенью превращения твердой фазы для различных областей протекания гетерогенного процесса?

10. В чем заключаются различия в расчете реакторов для проведения гетерогенных процессов в системе «газ – твердое» в случаях, когда твердая фаза состоит из частиц одного размера и когда она характеризуется каким-то распределением частиц по размерам?

11. Какая величина называется коэффициентом ускорения абсорбции? Почему можно говорить об ускорении абсорбции, если в жидкой фазе протекает химическая реакция?

12. Сравните достоинства и недостатки пленочной модели и моделей обновления поверхности, используемых при описании газожидкостных реакций.

## **ГЛАВА 6. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ С ИДЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ ПОТОКА В ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ**

Химическими реакторами называют аппараты, в которых осуществляются химические превращения с целью получения определенного вещества в рамках одного технологического процесса. Конструкции их многообразны, а химические превращения часто сложны.

Химические реакторы классифицируются:

- по фазовому составу реагирующих веществ (гомогенные, гетерогенные, гетерогенно – каталитические);

- по структуре потоков (идеального перемешивания, идеального вытеснения, реальные, с комбинированной структурой потока);

- по конструктивным признакам (трубчатые, емкостные, полочные, комбинированные);

- по тепловому режиму (изотермические, адиабатические, политропические);

- по характеру питания реагентами и удаления продуктов реакции (периодического действия и непрерывного действия);

- по назначению (лабораторные, опытные, пилотные, полупромышленные и промышленные).

При всем многообразии реакторов, их математическое описание представлено материальным и тепловым балансами и позволяет решить две задачи:

1) по заданным конструкции аппарата и параметрам входного потока определить параметры процесса и характеристики выходного потока;

2) по заданным параметрам входного и выходного потока подобрать конструкцию аппарата и параметры процесса.

Решение этих задач позволяет осуществить анализ, синтез, оптимизацию технологических процессов и возможно только при наличии:

- адекватной математической модели реактора;
- алгоритмов решения прямых и обратных задач различного типа в их компьютерной реализации;
- эффективных оптимизационных процессов, обеспечивающих решение обратных задач.

В работе рассматриваются наиболее распространенные типы реакторов:

гомогенные, идеального перемешивания (емкостные) и идеального вытеснения (трубчатые), изотермические, адиабатические политропические, лабораторные и промышленные, реакторы непрерывного действия.

Анализ химических реакторов, в которых протекают гомогенные реакции, состоит из следующих этапов:

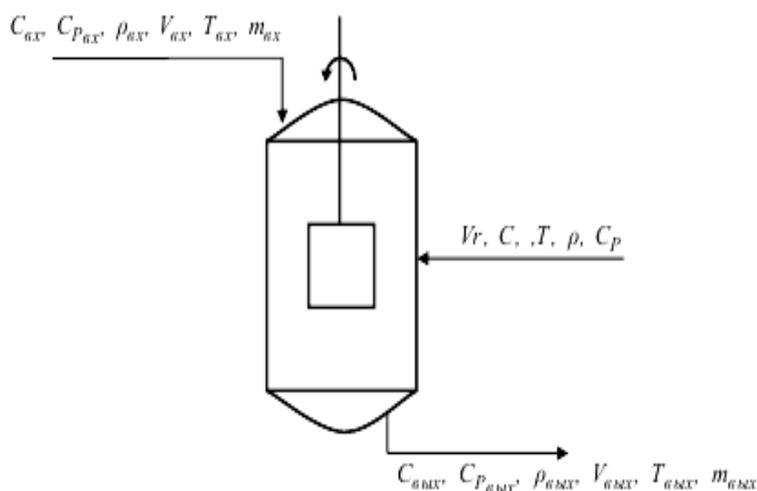
- предварительный анализ, связанный с расчетом физико-химических свойств, стехиометрии и термодинамики;
- кинетический анализ реакции;
- гидродинамический анализ, связанный с выбором структуры потока;
- составление детерминированной математической модели реактора;
- выбор алгоритма и решение математического описания реактора;
- сбор информации о реальных параметрах работы реактора в различных условиях;
- определение параметров модели реактора и их коррекция.

Результатом анализа является адекватная математическая модель реактора, схемы решения прямых, обратных, оптимизационных задач и их компьютерная реализация.

## РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

### 1.1. Составление математического описания

Исследуется химическая реакция в реакторе идеального перемешивания (РИП). Предполагается знание механизма реакции в результате предварительных исследований и кинетического анализа.



$C_{вх}, C, C_{вых}$  – концентрация вещества, моль/м<sup>3</sup>,  
 $T_{вх}, T, T_{вых}$  – температура потока, К,  
 $V_{вх}, V_{вых}$  – объемная скорость потока, м<sup>3</sup>/с,  
 $m_{вх}, m_{вых}$  – мольный поток вещества, моль/с,  
 $V_r$  – объем реактора, м<sup>3</sup>,  
 $\rho_{вх}, \rho, \rho_{вых}$  – плотность смеси, кг/м<sup>3</sup>,  
 $C_{p_{вх}}, C_{p}, C_{p_{вых}}$  – теплоемкость смеси, Дж/(кг · К).

**Рис. 1 – Аппарат идеального перемешивания**

Полное математическое описание (детерминированная математическая модель) процесса будет представлено покомпонентным материальным балансом и тепловым балансом всего реактора. Параметры потока одинаковы по всему объему аппарата для малого промежутка времени  $dt$ . На выходе из аппарата идеального смешения параметры те же, что в объеме.

### Материальный баланс реактора идеального перемешивания

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Приход} \\ \text{вещества } i \\ \text{с потоком} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{Расход} \\ \text{вещества } i \\ \text{с потоком} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Изменение} \\ \text{количества } i \\ \text{в реакции} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Накопление} \\ \text{вещества } i \\ \text{в объёме} \end{array} \right], \text{ моль}$$

$$m_{вх i} \cdot dt - \text{приход вещества с потоком}, \quad m_{вх i} \cdot dt = V_{вх} \cdot C_{вх i} \cdot dt$$

$$m_{вых i} \cdot dt - \text{расход вещества с потоком}, \quad m_{вых i} \cdot dt = V_{вых} \cdot C_i \cdot dt$$

$$V_r \cdot r_i \cdot dt - \text{изменение вещества в химической реакции}$$

$$dM - \text{накопление вещества}, \quad dM = V_r \cdot dC_i$$

$$m_{вх i} \cdot dt - m_{вых i} \cdot dt + V_r \cdot r_i \cdot dt = dM$$

$$V_{вх} \cdot C_{вх i} \cdot dt - V_{вых} \cdot C_i \cdot dt + V_r \cdot r_i \cdot dt = V_r \cdot dC_i,$$

где  $r_i$  – скорость изменения концентрации вещества  $i$  в результате химического превращения, моль/ (м<sup>3</sup>·с).

После преобразований баланс реактора идеального перемешивания для вещества и имеет вид

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{V_{\text{вх}} \cdot C_{\text{вх}i} - V_{\text{вых}} \cdot C_i}{Vr} + R_i,$$

где  $R_i$  - скорость реакции.

В случае стационарного режима работы реактора  $\frac{dC_i}{dt} = 0$ , и уравнение будет

$$\frac{V_{\text{вх}} \cdot C_{\text{вх}i} - V_{\text{вых}} \cdot C_i}{Vr} + R_i = 0$$

Если  $V_{\text{вх}} = V_{\text{вых}} = V$  и  $\tau = \frac{Vr}{V}$ , то имеем

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (C_{\text{вх}i} - C_i) + R_i$$

Для стационарного режима  $\frac{1}{\tau} \cdot (C_{\text{вх}i} - C_i) + R_i = 0$

### Тепловой баланс реактора идеального перемешивания

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Теплосодержание} \\ \text{входного потока} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{Теплосодержание} \\ \text{выходного потока} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{Тепло, выделяющееся} \\ \text{в реакции} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{Теплоперенос} \\ \text{через стенку} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{Накопление тепла} \\ \text{в аппарате} \end{array} \right], \text{ Дж}$$

$V_{\text{вх}} \cdot \rho_{\text{вх}} \cdot C_{P_{\text{вх}}} \cdot (T_{\text{вх}} - T_{\text{нУ}}) \cdot dt$  – теплосодержание входного потока,

$V_{\text{вых}} \cdot \rho \cdot C_P \cdot (T - T_{\text{нУ}}) \cdot dt$  – теплосодержание выходного потока,

$\sum_{j=1}^m (\Delta H_{P_j} \cdot r_j) \cdot Vr \cdot dt$  – тепло химического превращения,

$K_F \cdot F \cdot (T - T_S) \cdot dt$  – теплоперенос через стенку,

$Vr \cdot d(\rho \cdot C_P \cdot T)$  – накопление тепла в аппарате,

$j = 1, m$  – количество стадий реакции,

$\Delta H_{P_j}$  – энтальпия химического превращения (тепловой эффект стадии с обратным знаком), Дж/моль,

$K_F$  – коэффициент теплопередачи через стенку, Дж/(м<sup>2</sup> · с · К),

$F$  – поверхность теплообмена, м<sup>2</sup>,

$T_S$  – температура хладагента, К.

Тепловой баланс реактора:

$$V_{\text{вх}} \cdot \rho_{\text{вх}} \cdot C_{P_{\text{вх}}} \cdot (T_{\text{вх}} - T_{\text{нУ}}) \cdot dt - V_{\text{вых}} \cdot \rho \cdot C_P \cdot (T - T_{\text{нУ}}) \cdot dt - \sum_{j=1}^m (\Delta H_{P_j} \cdot r_j) \cdot Vr \cdot dt - K_F \cdot F \cdot (T - T_S) \cdot dt = Vr \cdot d(\rho \cdot C_P \cdot T)$$

Преобразуя, поделим все члены уравнения на  $(Vr \cdot dt)$ :

$$\frac{d(\rho \cdot C_P \cdot T)}{dt} = \frac{V_{\text{вх}} \cdot \rho_{\text{вх}} \cdot C_{P_{\text{вх}}} \cdot (T_{\text{вх}} - T_{\text{НУ}}) - V_{\text{вых}} \cdot \rho \cdot C_P \cdot (T - T_{\text{НУ}})}{Vr} - \sum_{j=1}^m (\Delta H_{P_j} \cdot r_j) - K_F \cdot F' \cdot (T - T_S),$$

где  $F' = \frac{F}{Vr}$ ,  $\text{м}^2/\text{м}^3$  – поверхность теплообмена на единицу объема реактора.

$$\frac{\rho_{\text{вх}} \cdot C_{P_{\text{вх}}}}{\rho \cdot C_P} = a$$

Поделим все члены уравнения на  $(\rho \cdot C_P)$ , обозначим

Общее уравнение теплового баланса политропического реактора имеет вид

$$\frac{dT}{dt} = \frac{a \cdot V_{\text{вх}} \cdot (T_{\text{вх}} - T_{\text{НУ}}) - V_{\text{вых}} \cdot (T - T_{\text{НУ}})}{Vr} - \frac{\sum_{j=1}^m (\Delta H_{P_j} \cdot r_j)}{\rho \cdot C_P} - \frac{K_F \cdot F'}{\rho \cdot C_P} \cdot (T - T_S)$$

$$\frac{dT}{dt} = 0$$

В случае стационарного режима работы реактора , и уравнение.5) будет

$$\frac{a \cdot V_{\text{вх}} \cdot (T_{\text{вх}} - T_{\text{НУ}}) - V_{\text{вых}} \cdot (T - T_{\text{НУ}})}{Vr} - \frac{\sum_{j=1}^m (\Delta H_{P_j} \cdot r_j)}{\rho \cdot C_P} - \frac{K_F \cdot F'}{\rho \cdot C_P} \cdot (T - T_S) = 0 \quad (1.6)$$

Уравнение упрощается для адиабатического реактора при  $K_F = 0$  (футеровка, теплоизоляция) или  $T = T_S$  (специально созданный температурный режим

$$\frac{K_F \cdot F'}{\rho \cdot C_P} \cdot (T - T_S) = 0$$

у внешней поверхности реактора). При этом

Если  $V_{\text{вх}} = V_{\text{вых}} = V$ ,  $\rho_{\text{вх}} = \rho$ ,  $C_{P_{\text{вх}}} = C_P$  и  $\tau = V/Vr$ , то имеем

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (T_{\text{вх}} - T) - \frac{\sum_{j=1}^m (\Delta H_{P_j} \cdot r_j)}{\rho \cdot C_P}$$

$$\frac{1}{\tau} \cdot (T_{\text{вх}} - T) - \frac{\sum_{j=1}^m (\Delta H_{P_j} \cdot r_j)}{\rho \cdot C_P} = 0$$

Таким образом, для практических расчетов протекания химических реакций в реакторах идеального перемешивания могут быть использованы системы алгебраических уравнений для стационарного режима; системы дифференциальных уравнений для динамического режима.

## 1.2. Решение математического описания

Прямая задача решения формулируется следующим образом: по заданным параметрам входного потока реактора идеального перемешивания с использованием кинетической модели реакции и математического описания реактора определить характеристики реакционной смеси в реакторе и параметры выходного потока.

### 1.2.1. Стационарный режим работы

В адиабатическом (или политропическом) реакторе идеального перемешивания в стационарном режиме проводится газофазная гомогенная химическая реакция. Заданы механизм реакции, параметры математического описания реактора:

$k_j$  – константы скорости стадий,

$C_{\text{вх}i}$  – концентрации компонентов смеси на входе в реактор,

$Hr_j$  – энтальпии химических превращений,

$V_{\text{вх}}$  – объемная скорость входного потока,

$T_{\text{вх}}$  – температура на входе в реактор.

Определить параметры выходного потока  $C_{\text{вых}}$ ,  $V_{\text{вых}}$ ,  $T_{\text{вых}}$ .

На практике возможны следующие характерные ситуации:

I.  $T_{\text{вх}} = T = T_{\text{вых}}$  – лабораторные реакторы с малым объемом или специально организованным тепловым режимом,  $V_{\text{вх}} = V_{\text{вых}} = V$  – мономолекулярная химическая реакция в газовой фазе или реакция в жидкой фазе. В этом случае тепловой баланс исключается, материальный баланс составляется аналогично уравнениям (1.4). Примеры решения: 1 и 2.

II.  $T_{\text{вх}} = T = T_{\text{вых}}$  – лабораторные реакторы с малым объемом или специально организованным тепловым режимом,  $V_{\text{вх}} = V_{\text{вых}}$  – реакция с изменением числа молекул в газовой фазе. В этом случае тепловой баланс исключается, материальный баланс – уравнения (1.2). Примеры решения: 3 и 4.

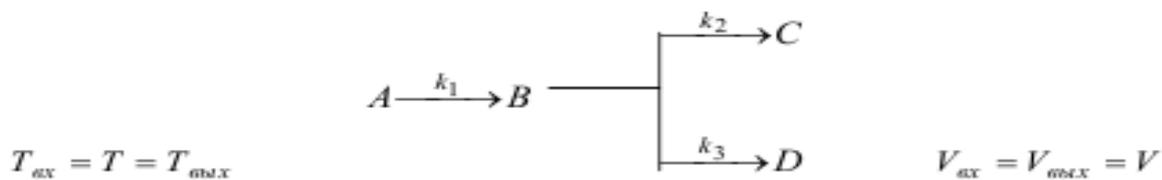
III.  $T_{\text{вх}} = T = T_{\text{вых}}$  – адиабатические (или политропические) реакторы,  $\square\square x_{\text{вх}} V_{\text{вх}} = V_{\text{вых}} V_{\text{вых}}$  – например, реакция в жидкой фазе. В этом случае тепловой баланс составляется по уравнению (1.8), материальный баланс – уравнение (1.4). Пример решения: 5.

IV.  $T_{\text{вх}} = T_{\text{вых}} = T$  – адиабатические (или политропические) реакторы,  $\square V_{\text{вх}} x_{\text{вх}} = V_{\text{вых}} x_{\text{вых}}$  – реакция с изменением числа молекул в газовой фазе. В этом случае тепловой баланс – уравнение (1.6), материальный баланс – уравнение (1.2). Пример решения: 6.

Алгоритмы «Прямая задача» используют результаты предшествующих этапов анализа химико-технологического процесса (ХТП) (например, входные сопряжения модуля для примера 5) и, в свою очередь, служат основой для решения более сложных обратных и оптимизационных задач.

Таким образом, постановка и решение прямой задачи для стационарного режима работы реактора идеального перемешивания (гомогенные реакции) – это формирование и решение систем алгебраических уравнений различной сложности. Метод решения выбирается в зависимости от сложности уравнений.

**Пример 6.1.** В лабораторном реакторе идеального перемешивания в стационарном режиме проводится газофазная гомогенная мономолекулярная реакция известного механизма:



Заданы:

$k_j$  ( $i = 1, 2, 3$ ) - константы скорости стадий (результат кинетического анализа),  $\text{с}^{-1}$ ,

$C_{\text{вх}i}$  ( $i = A, B, C, D$ ) - концентрации компонентов смеси на входе в реактор,  $\text{моль/м}^3$ ,

$V_{\text{вх}}$  - объемная скорость входного потока,  $\text{м}^3/\text{с}$ .

Определить состав смеси на выходе из реактора  $C_{\text{вых}i}$  ( $i = A, B, C, D$ ).

*Решение.* Тепловой баланс из рассмотрения исключается. Основа покомпонентного материального баланса - уравнение

$$\frac{1}{\tau} \cdot (C_{\text{вх}i} - C_i) + R_i = 0$$

Скорости стадий реакции:

$$r_1 = k_1 \cdot C_A$$

$$r_2 = k_2 \cdot C_B$$

$$r_3 = k_3 \cdot C_B$$

Скорость реакций по компонентам:

$$R_A = -r_1$$

$$R_B = r_1 - r_2 - r_3$$

$$R_C = r_2$$

$$R_D = r_3$$

Математическое описание реактора:

$$\begin{cases} \frac{1}{\tau} \cdot (C_{\text{вх}A} - C_A) - k_1 \cdot C_A = 0 \\ \frac{1}{\tau} \cdot (C_{\text{вх}B} - C_B) + k_1 \cdot C_A - (k_2 + k_3) \cdot C_B = 0 \\ \frac{1}{\tau} \cdot (C_{\text{вх}C} - C_C) + k_2 \cdot C_B = 0 \\ \frac{1}{\tau} \cdot (C_{\text{вх}D} - C_D) + k_3 \cdot C_B = 0 \end{cases}$$

Система (1.9) представляет собой простые алгебраические уравнения, решением которых являются концентрации компонентов реакционной смеси на выходе

$$C_A = \frac{C_{axA}}{1 + k_1 \cdot \tau}$$

$$C_B = \frac{C_{axB} + k_1 \cdot C_A \cdot \tau}{1 + \tau \cdot (k_2 + k_3)}$$

$$C_C = C_{axC} + k_2 \cdot C_B \cdot \tau$$

$$C_D = C_{axD} + k_3 \cdot C_B \cdot \tau$$

$$k_j = k_j^0 \cdot e^{-\frac{E_j}{R \cdot T}}, \quad j = 1, 2, 3$$

$$\tau = \frac{V_r}{V}$$

На основе полученного решения составляется расчетный модуль прямой задачи. Модуль позволяет получить зависимости состава выходного потока от времени пребывания (или объемной скорости входного потока) и от температуры реакции, а также подобрать условия ( $m, T$ ) для достижения заданной степени превращения исходного вещества или максимального выхода целевых продуктов. Этот модуль можно использовать в обратных задачах, при подборе  $k^0, E_j$ , а также в оптимизационных задачах при определении оптимальных условий проведения реакции



Рис. 6.2 – Расчетный модуль компьютерного решения прямой задачи для примера 1

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

В реакторе протекает реакция второго порядка  $2A \rightarrow R + S$ , скорость которой описывается при постоянной температуре кинетическим уравнением  $w_{rA} = 2,5 \frac{2}{A}$ . Начальная концентрация реагента  $A$  на входе в реактор  $c_{A,0} = 4$  кмоль/м<sup>3</sup>.

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

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

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

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

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

$$\bar{\tau} = \frac{c_{A,0}x_{A,f}}{kc_{A,f}}$$

получим

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

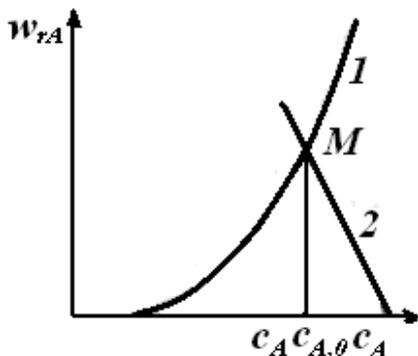
Зачастую скорость сложных реакций с невыясненным до конца механизмом выражают в виде кинетических уравнений дробного порядка. В этом случае аналитическое решение оказывается невозможным и приходится прибегать к численным методам расчета. В качестве примера рассмотрим весьма наглядный графический метод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

Запишем уравнение материального баланса в следующем виде:

$$w_{rA} = \frac{c_{A,0}}{\bar{\tau}} = \frac{1}{\bar{\tau}} c_{A,f}.$$

Уравнение представляет собой равенство двух разных функций от концентрации. В левой части уравнения записана функция  $w_{rA}(c_A)$ , представляющая собой кинетическое уравнение реакции. В соответствии с законом действующим

щих масс скорость химических реакций пропорциональна концентрациям реагентов, следовательно,  $w_{rA}(c_A)$  – это возрастающая функция, которую легко представить графически (рис. 5.3, линия 1). Она пересекает ось абсцисс в точке, соответствующей равновесной концентрации  $c_{A,e}$  для обратимых реакций, или исходит из начала координат в случае необратимых реакций.



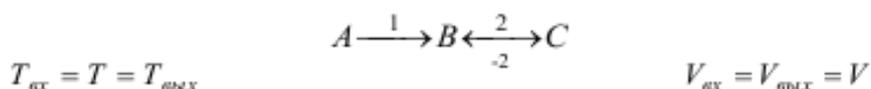
**Рис. 6.3** – Зависимость скорости реакции от концентрации реагента на выходе из проточного реактора идеального смешения, используемая для определения конечной концентрации

Иначе – такие концентрации, при которых графики этих функций пересекаются. Как видно, линии 1 и 2 пересекаются в единственной точке M. Абсцисса этой точки и есть искомая концентрация реагента на выходе из реактора идеального смешения.

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

Уравнению удовлетворяют такие значения концентраций  $c_A$ , при которых значения функций, стоящих в левой и правой частях этого уравнения, равны.

**Пример 6.2.** В лабораторном реакторе идеального перемешивания в стационарном режиме проводится газофазная гомогенная мономолекулярная обратимая реакция известного механизма:



$k_i (i = 1, 2)$  - константы скорости стадий (результат кинетического анализа),  $\text{с}^{-1}$ ,

$Kp_2 = k_2/k_{-2}$  - константа равновесия как функция температуры и давления (результат термодинамического анализа),

$C_{\text{вх}i}$  ( $i = A, B, C$ ) - концентрации компонентов смеси на входе в реактор,  $\text{моль}/\text{м}^3$ ,

$V_{\text{вх}}$  - объемная скорость входного потока,  $\text{м}^3/\text{с}$ .

Определить состав смеси на выходе из реактора  $C_{\text{вых}i}$  ( $i = A, B, C$ ).

**Решение.** Основа покомпонентного материального баланса - уравнение. Скорости стадий реакции:

$$r_1 = k_1 \cdot C_A \quad r_2 = k_2 \cdot C_B \quad r_{-2} = k_{-2} \cdot C_C \quad \text{или} \quad r_{-2} = \frac{k_2}{K_{P2}} \cdot C_C$$

Скорость реакции по компонентам:

$$R_A = -r_1 \quad R_B = r_1 - r_2 + r_{-2} \quad R_C = r_2 - r_{-2}$$

Математическое описание реактора

$$\begin{cases} \frac{1}{\tau} \cdot (C_{\alpha A} - C_A) - k_1 \cdot C_A = 0 \\ \frac{1}{\tau} \cdot (C_{\alpha B} - C_B) + k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot \left( C_B - \frac{C_C}{K_{P2}} \right) = 0 \\ \frac{1}{\tau} \cdot (C_{\alpha C} - C_C) + k_2 \cdot \left( C_B - \frac{C_C}{K_{P2}} \right) = 0 \end{cases} \quad (1.11)$$

Решение математического описания:

$$C_A = \frac{C_{\alpha A}}{1 + k_1 \cdot \tau}$$

Из третьего уравнения системы следует выражение:

$$C_C = \frac{C_{\alpha C} + k_2 \cdot C_B \cdot \tau}{1 + \frac{k_2 \cdot \tau}{K_{P2}}}$$

После подстановки его значения во второе уравнение системы и преобразований получим:

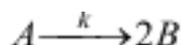
$$\begin{cases} C_B = \frac{k_2 \cdot C_{\alpha C} \cdot \tau + (K_{P2} + k_2 \cdot \tau) \cdot (C_{\alpha B} + k_1 \cdot C_A \cdot \tau)}{(1 + k_2 \cdot \tau) \cdot (K_{P2} + k_2 \cdot \tau) - (k_2 \cdot \tau)^2} \\ k_j = k_j^0 \cdot e^{-\frac{E_j}{R \cdot T}} \\ \tau = \frac{Vr}{V} \end{cases} \quad (1.12)$$

На основе полученного решения составляется расчетный модуль прямой задачи:



Рис. 6.4 – Расчетный модуль компьютерного решения прямой задачи для примера 2

**Пример 6.3.** В лабораторном реакторе идеального перемешивания в стационарном режиме проводится газофазная гомогенная реакция известного механизма:



$$T_{вх} = T = T_{вых}$$

$$V_{вх} \neq V_{вых}$$

В смеси присутствует вещество С, не участвующее в реакции.

Заданы:

$k$  - константа скорости стадии (результат кинетического анализа),  $c^{-1}$ ,

$C_{вхi}$  ( $i = A, B, C$ ) - концентрации компонентов смеси на входе в реактор, моль/ $M^3$ ,

$V_{вх}$  - объемная скорость входного потока,  $m^3/c$ .

Определить состав смеси на выходе из реактора  $C_{выхi}$  ( $i = A, B, C$ ) и объемную скорость на выходе реактора  $V_{вых}$ .

**Решение.** Тепловой баланс исключается. Основа покомпонентного материального баланса - уравнение (1.2).

Скорость стадии реакции:

$$\underline{r_1 = k \cdot C_A}$$

Скорость реакции по компонентам:

$$R_A = -r_1$$

$$R_B = 2 \cdot r_1$$

$$R_C = 0$$

Математическое описание реактора:

$$\begin{cases} \frac{V_{\text{вх}} \cdot C_{\text{вх}A} - V_{\text{вых}} \cdot C_A}{V_T} - k \cdot C_A = 0 \\ \frac{V_{\text{вх}} \cdot C_{\text{вх}B} - V_{\text{вых}} \cdot C_B}{V_T} + 2 \cdot k \cdot C_A = 0 \\ \frac{V_{\text{вх}} \cdot C_{\text{вх}C} - V_{\text{вых}} \cdot C_C}{V_T} = 0 \end{cases} \quad (1.13)$$

Данная система из трех алгебраических уравнений связывает четыре неизвестные величины  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$ ,  $V_{\text{вых}}$ . Уравнение, связывающее  $V_{\text{вх}}$  и  $V_{\text{вых}}$ , для смеси идеальных газов можно вывести из уравнения Менделеева-Клайперона:

$$\underline{P \cdot V = n \cdot R \cdot T},$$

где  $V$  - объем, м<sup>3</sup>;  $P$  - давление, Па;  $n$  - количество молей вещества;  $T$  - температура, К;  $R = 8,314$  Дж/(моль·К) - универсальная газовая постоянная.

вход в реактор:

$$V_{\text{вх}} \cdot P = sm_{\text{вх}} \cdot R \cdot T_{\text{вх}}$$

выход из реактора:

$$\frac{V_{\text{вых}} \cdot P}{V_{\text{вх}} \cdot P} = \frac{sm_{\text{вых}} \cdot R \cdot T_{\text{вых}}}{sm_{\text{вх}} \cdot R \cdot T_{\text{вх}}}, \quad (1.14)$$

где  $sm_{\text{вх}} = m_{\text{вх}A} + m_{\text{вх}B} + m_{\text{вх}C} = (C_{\text{вх}A} + C_{\text{вх}B} + C_{\text{вх}C}) \cdot V_{\text{вх}}$  - входной мольный поток;

$sm_{\text{вых}} = m_{\text{вых}A} + m_{\text{вых}B} + m_{\text{вых}C} = (C_A + C_B + C_C) \cdot V_{\text{вых}}$  - выходной мольный поток.

Математическое описание реактора представлено системой из четырех алгебраических уравнений (1.13) и (1.14), содержащих четыре искомые переменные  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$ ,  $V_{\text{вых}}$ . Решение математического описания:

$$\begin{aligned}
C_A &= \frac{C_{ex A} \cdot V_{ex}}{V_{облх} + k \cdot Vr} \\
C_B &= \frac{C_{ex B} \cdot V_{ex} + 2 \cdot k \cdot C_A \cdot Vr}{V_{облх}} \\
C_C &= \frac{C_{ex C} \cdot V_{ex}}{V_{облх}} \\
V_{облх} &= \frac{V_{ex} \cdot sm_{облх}}{sm_{ex}}
\end{aligned}
\tag{1.15}$$

Решение уравнений подстановкой невозможно, так как  $V_{вх}$ , входящая в первые три уравнения, зависит от величины  $V_{вых}$ , которая, в свою очередь, определяется концентрациями  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$ .

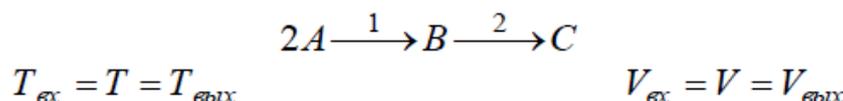
### 1.2.2. Динамический режим работы

Химические реакторы непрерывного действия эксплуатируются, как правило, в стационарном режиме, при постоянных технологических параметрах процесса. Динамический (переходный, нестационарный) режим - это работа реактора в условиях, когда параметры процесса ( $C_{вх}$ ,  $V_{вх}$ ,  $T_{вх}$ ) изменяются во времени. Это происходит в период пуска и остановки реактора, при изменении технологического режима (переключение).

Отклонения от статического режима возможны из-за неизбежных внешних возмущений, например, изменении состава сырья, условий подвода или отвода тепла. Они могут быть незначительными или существенными, приводящими к изменениям качества продукта, производительности реактора или даже к авариям.

Динамические режимы реакторов непрерывного действия описываются дифференциальными уравнениями в обыкновенных (реактор идеального перемешивания) или частных (реактор идеального вытеснения) производных.

В лабораторном реакторе идеального перемешивания в динамическом режиме проводится газофазная гомогенная реакция:



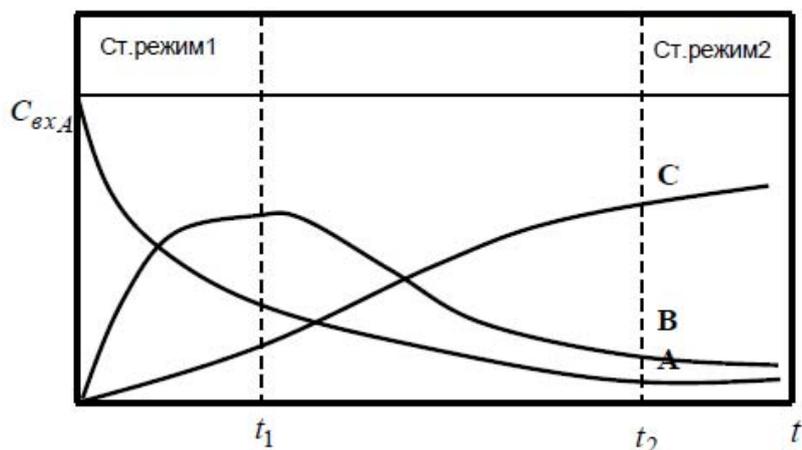


Рис. 9. Зависимость состава смеси от времени

Выделяют три стационарных состояния объекта:

- «холодный» реактор: продувка реактора смесью исходного состава с объемной скоростью  $V_1$  и температурой  $T_{OC}$  (окружающей среды);
- стационарный режим 1:  $T_{вх} = T = T_{вых}$ ,  $V_{вх1} = V_{вых1} = V$ ,  $\tau = V_r/V_1$ ;
- стационарный режим 2:  $T_{вх} = T = T_{вых}$ ,  $V_{вх2} = V_{вых2} = V$ ,  $\tau = V_r/V_2$ ;

При этом пуск «холодного» реактора и вывод его на стационарный режим 1 сводится к ступенчатому подъему температуры реактора  $T_{OC} \rightarrow T$  в момент времени  $\tau = 0$  (рис. 10). Состав смеси в реакторе и, следовательно, на выходе из реактора в момент  $\tau = 0$  начинает изменяться и через промежуток времени  $\tau_k$  стабилизируется на значениях, соответствующих стационарному режиму 1.

Переключение с режима 1 на режим 2 - ступенчатое изменение расхода  $V_1 \rightarrow V_2$  в момент времени  $\tau = 0$  и вызванное этим изменение состава реакционной смеси показано на рис. 6.5.

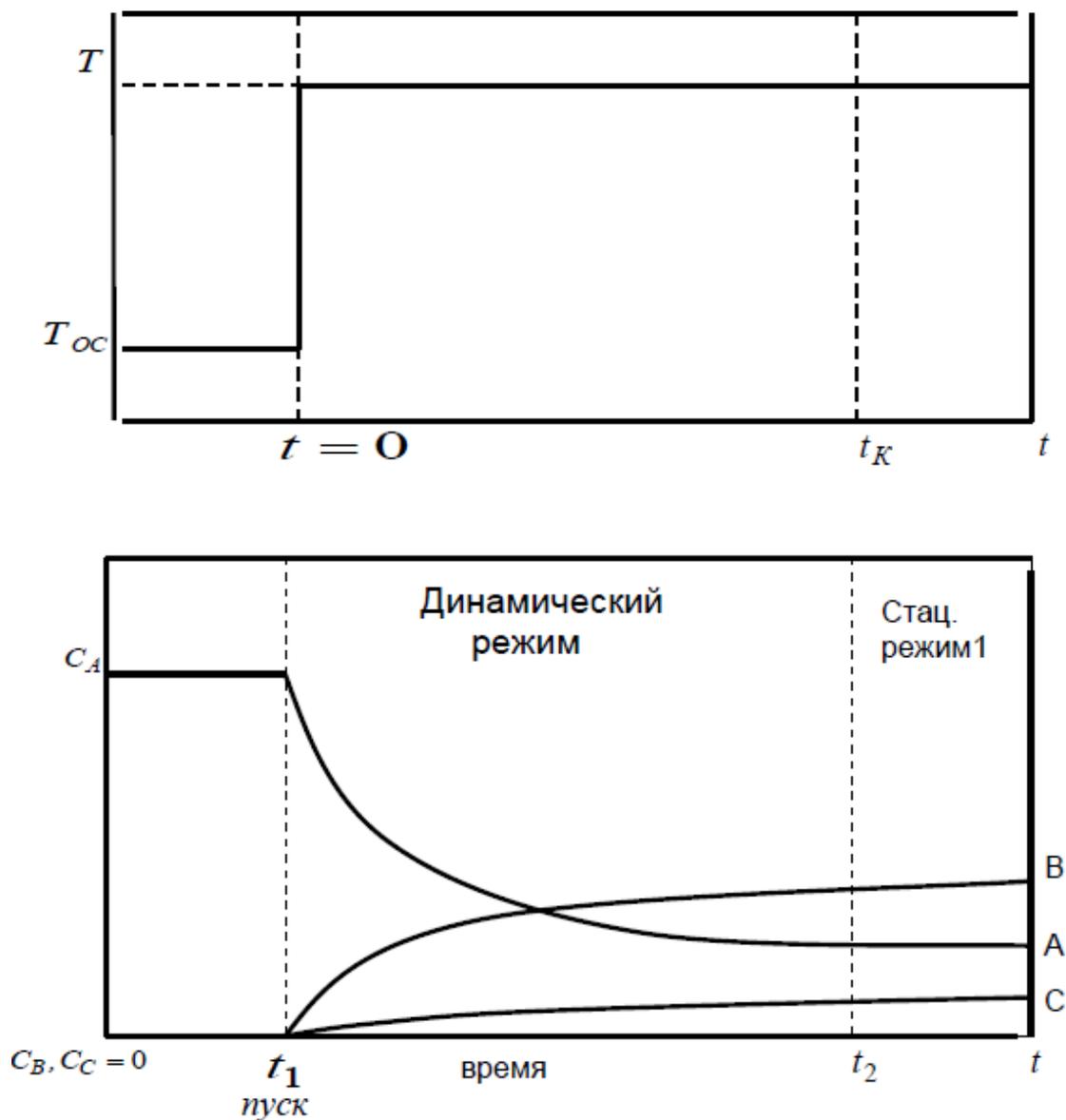
Время переходного процесса равно  $\tau_{k2}$ . Предполагается, что в лабораторном реакторе тепловой режим достаточно хорошо контролируется и устойчиво поддерживается, поэтому динамика изменения температуры здесь не рассматривается.

Дифференциальные уравнения, описывающие динамический режим работы реактора идеального перемешивания, представленный на рис. 10 и 11, приведены ранее - уравнения (1.1) и (1.5) или (1.3) и (1.7).

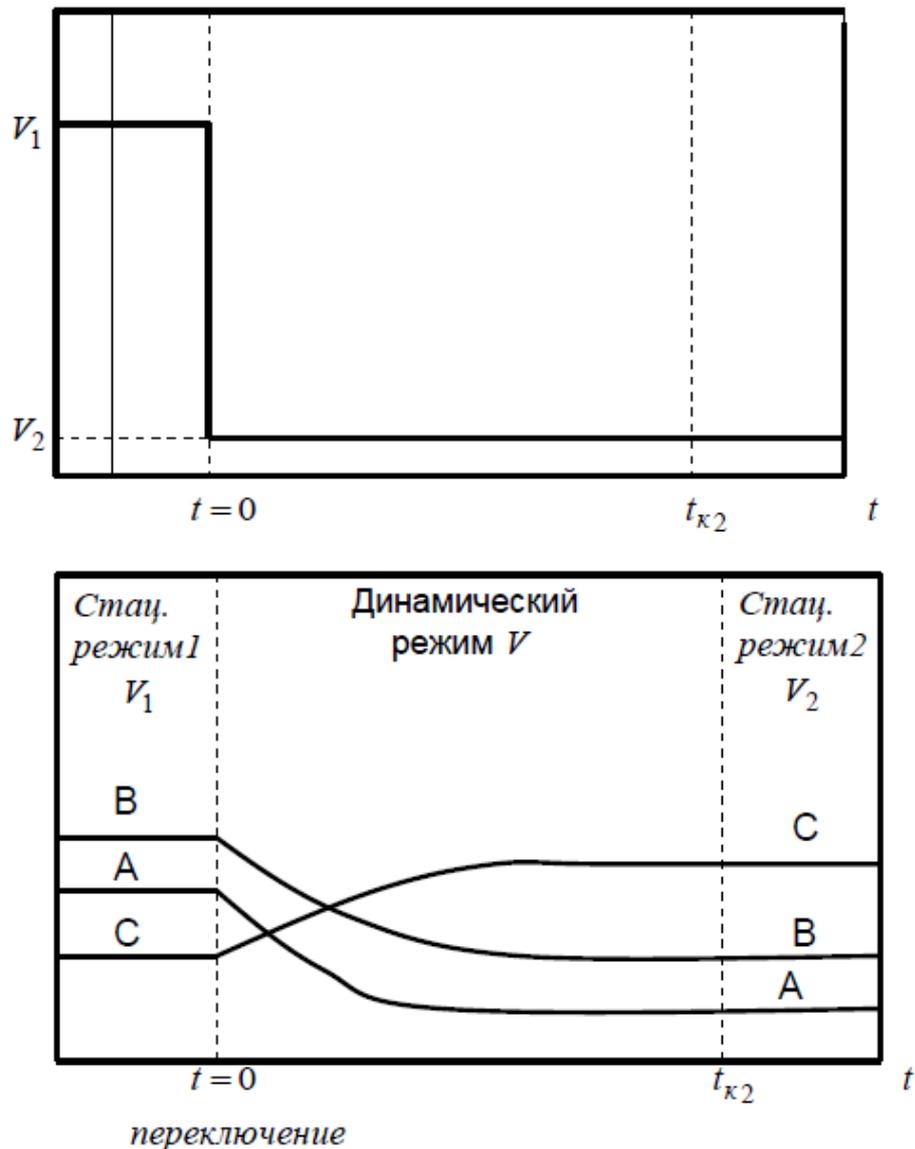
Возможные области использования математического описания химических реакторов и его решения:

- прямые задачи - решение математического описания с произвольно выбранными параметрами используется при определении принципиальной возможности решения модели, при выборе метода решения, для определения первого приближения параметров модели;
- обратные задачи - выбор формы адекватного математического описания и определение его параметров; алгоритм прямой задачи при этом используется в качестве модуля;

- анализ ХТП - прямые задачи на адекватных моделях, исследование влияния технологических параметров на процессы в реакторе; оптимизационные задачи - определение технологических параметров, соответствующих максимальной эффективности процесса, выбор конструкции аппарата; алгоритм анализа ХТП при этом используется в качестве модуля.



**Рис. 10. Пуск реактора идеального перемешивания**



**рис. 11. Изменение режима работы реактора идеального перемешивания**

Таким образом, основная область использования моделей - компьютерный анализ и оптимизация динамических режимов работы реактора.

Прямая задача решения формулируется следующим образом: в адиабатическом (или политропическом) реакторе идеального перемешивания проводится гомогенная химическая реакция (рис. 9).

Заданы:

ГУ - граничные условия  $C_{ВХ\ i}, V_{ВХ}, T_{ВХ}$ ,

НУ - начальные условия  $C_{ВЫХ\ i}, V_{ВЫХ}, T_{ВЫХ}$ , при  $\tau = 0$

$k_j^\circ, E_j$  ( $i=1, 2$ ) - результат кинетического анализа,

$K_{рj}, \Delta H_{рj}$  - соответственно константы равновесия и тепловые эффекты (результат термодинамического анализа),

$V_r$  - объем реактора.

Требуется получить модельные зависимости ( $C_j$ ,  $V$ ,  $T$ ) от времени переходного процесса (рис. 9 и 10).

Математическая модель реактора в динамическом режиме представлена системой дифференциальных уравнений (1.1) и (1.5) или (1.3) и (1.7). Решение этих уравнений - функции  $C_j$ ,  $V$ ,  $T$  от независимого аргумента  $i$ . В компьютерном анализе химических реакторов часто используется метод Эйлера.

**Пример 6.4.** В лабораторном реакторе идеального перемешивания проводится гомогенная реакция:



$$T_{\text{вх}} = T = T_{\text{вых}}$$

$$V_{\text{вх}} = V_{\text{вых}} = V$$

Для описания динамического режима используется дифференциальное уравнение (1.3). Результаты кинетического анализа

$$r_1 = k_1 \cdot C_A \quad r_2 = k_2 \cdot C_B \quad R_A = -r_1 \quad R_B = r_1 - r_2 \quad R_C = r_2$$

**Решение.** Математическое описание реактора:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (C_{\text{вх}A} - C_A) - k_1 \cdot C_A \\ \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (C_{\text{вх}B} - C_B) + k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B \\ \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (C_{\text{вх}C} - C_C) + k_2 \cdot C_B \end{cases} \quad (1.36)$$

$$\text{ГУ: } C_{\text{вх}A}, C_{\text{вх}B}, C_{\text{вх}C} \quad \tau = \frac{Vr}{V}$$

$$\text{НУ: } C_{A1}, C_{B1}, C_{C1} \quad \text{при } t_1 = 0$$

Алгоритм решения системы дифференциальных уравнений

1. Задание ГУ:  $C_{\text{вх}A}, C_{\text{вх}B}, C_{\text{вх}C}, V, T, Vr$

2. Задание НУ:  $C_{A1}, C_{B1}, C_{C1}, \tau_1$

3. Задание  $k_j^0, E_j, j = 1, 2$

$$\tau = \frac{Vr}{V}$$

4. Расчет

$$k_j = k_j^0 \cdot \exp\left(\frac{-E_j}{R \cdot T}\right), (j=1, 2)$$

5. Расчет

6. Выбор шага численного интегрирования  $\Delta \tau$ , задание малой величины  $\epsilon$

7. Численное интегрирование системы (1.36), циклические вычисления

$$t_{i+1} = t_i + \Delta t$$

$$r_1 = k_1 \cdot C_{A_i}$$

$$r_2 = k_2 \cdot C_{B_i}$$

$$C_{A_{i+1}} = C_{A_i} + \Delta t \cdot \left( \frac{1}{\tau} \cdot (C_{axA} - C_{A_i}) - r_1 \right)$$

$$C_{B_{i+1}} = C_{B_i} + \Delta t \cdot \left( \frac{1}{\tau} \cdot (C_{axB} - C_{B_i}) + r_1 - r_2 \right)$$

Если  $\frac{C_{C_{i+1}} - C_{C_i}}{C_{C_i}} < \varepsilon$ , то выход из цикла

Результаты решения:

- зависимость  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$  от времени переходного процесса
- время переходного режима  $\tau_k = \tau_{i+1}$
- параметры установившегося режима  $V$ ,  $T$ ,  $C_{AK} = C_{A_{i+1}}$ ,  $C_{BK} = C_{B_{i+1}}$ ,  $C_{CK} = C_{C_{i+1}}$

Задавая соответствующие ГУ и НУ, с помощью данного алгоритма можно рассчитать режим пуска, переключения и остановки лабораторного реактора идеального перемешивания.

## РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

### 2.1. Составление математического описания

Исследуется химическая реакция в аппарате идеального вытеснения (РИВ):

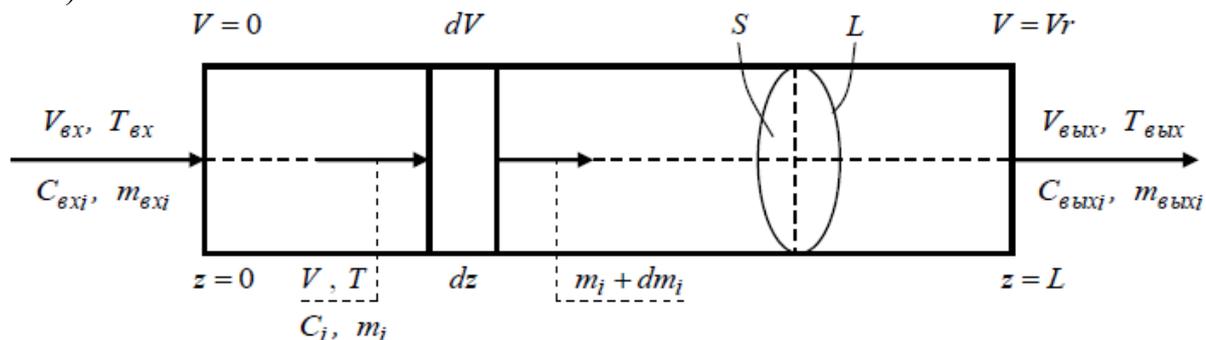


Рис. 12. Аппарат идеального вытеснения

Полное математическое описание (детерминированная математическая модель) процесса будет представлено покомпонентным материальным балансом и тепловым балансом элементарной ячейки с объемом  $dV$  для малого про-

межутка времени  $dt$ , так как параметры потока меняются по длине аппарата и во времени.

**Материальный баланс элементарной ячейки реактора идеального вытеснения**

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Приход} \\ \text{вещества } i \\ \text{в эл. ячейку} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{Расход} \\ \text{вещества } i \\ \text{из эл. ячейки} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{Изменение} \\ \text{количества } i \text{ в} \\ \text{реакции} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{Накопление} \\ \text{вещества } i \\ \text{в объеме } dV \end{array} \right], \text{ моль}$$

$m_i \cdot dt$  – приход вещества с потоком,  $m_i \cdot dt = V_{\text{вх}} \cdot C_i \cdot dt = u \cdot S \cdot C_i \cdot dt$ ,

$(m_i + dm_i) \cdot dt$  – расход вещества с потоком,

$$(m_i + dm_i) \cdot dt = (V_{\text{вх}} \cdot C_i + d(V_{\text{вх}} \cdot C_i)) \cdot dt,$$

$dV \cdot r_i \cdot dt$  - изменение вещества в химической реакции,

$dM_i$  - накопление вещества,  $dM_i = dC_i \cdot dV$ ,

$$m_i \cdot dt - (m_i + dm_i) \cdot dt + dV \cdot r_i \cdot dt = dC_i \cdot dV,$$

где  $r_i$  - скорость изменения концентрации вещества  $i$  в результате химического превращения, моль/(м<sup>3</sup> с),

$$m_i = V_{\text{вх}} \cdot C_i = u \cdot S \cdot C_i$$

- мольный поток вещества  $i$ , моль/с,

$u$  - линейная скорость потока, м/с.

Преобразуя, поделим все члены уравнения на  $(dV \cdot dt)$ . Конечный вид уравнения материального баланса реактора идеального вытеснения для вещества  $i$  в размерности моль/(м<sup>3</sup> с) имеет вид:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{dm_i}{dV} + r_i \quad (2.1)$$

Решением этого уравнения будет являться функция  $C_i = f(V_{\text{вх}}, \tau)$ .

В случае стационарного режима работы реактора  $\left( \frac{dC_i}{dt} = 0 \right)$ :

$$\frac{dm_i}{dV} = r_i$$

Решение его – функция  $C_i = f(V_{\text{вх}})$ .

При  $T_{\text{вх}} = T = T_{\text{вых}}$  и  $V_{\text{вх}} = V_{\text{вых}} = V$  (мономолекулярная реакция):

$$\frac{dC_i}{dz} = \frac{r_1}{u} \quad \text{или} \quad \frac{dC_i}{d\tau} = r_1,$$

$$d\tau = \frac{dz}{u}, \quad \tau = \frac{1}{u} = \frac{Vr}{V}$$

где при  $u, V = \text{const}$  по длине реактора.

Решение уравнения – функции  $C_i = f(z)$  и  $C_i = f(\tau)$ .

**Тепловой баланс элементарной ячейки реактора идеального вытеснения**

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Теплосодержание} \\ \text{входного потока} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{Теплосодержание} \\ \text{выходного потока} \end{array} \right] -$$

$$- \left[ \begin{array}{c} \text{Тепло,} \\ \text{выделяющееся} \\ \text{в реакции} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{Теплоперенос} \\ \text{через стенку} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Накопление} \\ \text{тепла} \\ \text{в объеме } dV \end{array} \right] \quad , \text{ Дж}$$

$V_{\text{вх}} \cdot \rho \cdot C_P \cdot (T - T_{\text{HV}}) \cdot dt$  - теплосодержание входного потока,

$[V_{\text{вх}} \cdot \rho \cdot C_P \cdot (T - T_{\text{HV}}) + d(V_{\text{вх}} \cdot \rho \cdot C_P \cdot T)] \cdot dt$  - теплосодержание выходного потока (аналогично  $(m_i + dm_i) \cdot dt$  в материальном балансе),

$\sum_{j=1}^m (\Delta H_{Pj} \cdot r_j) \cdot dV \cdot dt$  - тепло химического превращения,

$K_F \cdot (T - T_S) \cdot L \cdot dz \cdot dt$  - теплоперенос через стенку,

$d(\rho \cdot C_P \cdot T) \cdot dV$  - накопление тепла (аналогично  $dC_i \cdot dV$  в материальном балансе),

где  $(\rho \cdot C_P \cdot T)$ , Дж/м<sup>3</sup> - аналог концентрации  $C_i$ , моль/м<sup>3</sup>,

$(V_{\text{вх}} \cdot \rho \cdot C_P \cdot T)$ , Дж/с - аналог мольного потока  $m_i$ , моль/с

$j = 1, m$  - количество стадий реакции

$\Delta H_P$  - энтальпия химического превращения (тепловой эффект стадии с обратным знаком), Дж/моль

$K_F$  - коэффициент теплопередачи через стенку, Дж/(м<sup>2</sup> с К),

$L \cdot dz$  - поверхность теплообмена, м<sup>2</sup>,

$T_S$  - температура хладагента, К.

Тепловой баланс элементарной ячейки:

$$V_{\text{вх}} \cdot \rho \cdot C_P \cdot (T - T_{\text{HV}}) \cdot dt - [V_{\text{вх}} \cdot \rho \cdot C_P \cdot (T - T_{\text{HV}}) + d(V_{\text{вх}} \cdot \rho \cdot C_P \cdot T)] \cdot dt -$$

$$- \sum_{j=1}^m (\Delta H_{Pj} \cdot r_j) \cdot dV \cdot dt - K_F \cdot (T - T_S) \cdot L \cdot dz \cdot dt = d(\rho \cdot C_P \cdot T) \cdot dV$$

Преобразуя, поделим все члены уравнения на  $(dV \cdot dt)$ . Конечный вид уравнения теплового баланса реактора идеального вытеснения в размерности Дж/(м<sup>3</sup>·с):

$$\frac{d(\rho \cdot C_P \cdot T)}{dt} = - \frac{d(V_{\text{вх}} \cdot \rho \cdot C_P \cdot T)}{dV} - \sum_{j=1}^m (\Delta H_{Pj} \cdot r_j) - K_F \cdot (T - T_S) \cdot \frac{L}{S}$$

Уравнение для адиабатического реактора упрощается за счет того, что:

$$K_F \cdot (T - T_S) \cdot \frac{L}{S} = 0$$

Практически это возможно при  $K_F = 0$  (футеровка, теплоизоляция) или  $T = T_S$  (специально организованный температурный режим у внешней поверхности реактора).

Параметры потока  $V_{вх}$ ,  $\rho$ ,  $C_P$ ,  $T$ ,  $C_i$ , согласно уравнению (2.5), меняются по длине реактора идеального вытеснения и во времени.

В практических расчетах можно пользоваться упрощенной формой уравнения теплового баланса адиабатического реактора:

$$\begin{cases} \rho \cdot C_P \cdot \frac{dT}{dt} = -V_{вх} \cdot \rho \cdot C_P \cdot \frac{dT}{dV} - \sum_{j=1}^m (\Delta H_{Pj} \cdot r_j) \\ \frac{dT}{dt} = -V_{вх} \cdot \frac{dT}{dV} - \frac{\sum_{j=1}^m (\Delta H_{Pj} \cdot r_j)}{\rho \cdot C_P} \end{cases}$$

Решением этого уравнения является функция  $T = f(V_{вх}, \tau)$ .

Стационарный режим работы  $\left( \frac{dT}{dt} = 0 \right)$ :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\sum_{j=1}^m (\Delta H_{Pj} \cdot r_j)}{\rho \cdot C_P \cdot V_{вх}}$$

Его решением является функция  $T = f(V_{вх})$ .

При использовании в качестве независимой переменной линейной координаты уравнение (2.6) преобразуется к виду:

Решением этого уравнения является функция  $T = f(z, \tau)$ .

Стационарный режим работы  $\left( \frac{dT}{dt} = 0 \right)$ :

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\sum_{j=1}^m (\Delta H_{Pj} \cdot r_j)}{\rho \cdot C_P \cdot u}$$

Решение его – функция  $T = f(z)$ .

## 2.2. Решение математического описания

Прямая задача решения формулируется следующим образом: по заданным параметрам входных тепловых и материальных потоков и конструкции реактора определить профили требуемых параметров потока по длине реактора (чаще всего профили температуры и концентраций) и параметры выходного потока. На практике возможны такие же характерные ситуации, как и для реактора идеального перемешивания.

### Пример 1

Для трубчатого реактора, работающего без внешнего теплообмена, соответствующего модели РИВ, определить профиль изменения температуры потока от достигаемой конверсии при следующих условиях:

Уравнение реакции  $A + 2B \leftrightarrow C + 3D$ , температура потока на входе в реактор  $T_0 = 100^\circ\text{C}$ , табличные значения теплоемкостей:

$$C_{pA} = C_{p1} = 112,3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}; C_{pB} = C_{p2} = 100,0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$C_{pC} = C_{p3} = 85,0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}; C_{pD} = C_{p4} = 72,0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Избыток второго реагента (B)  $\beta = 1,5$ .

Степень превращения на выходе из реактора  $x = 0,8$ .

Тепловой эффект реакции  $\Delta H = 9150 \text{ Дж/моль}$

### Решение

По (4) изменение температуры потока составит

$$T_x = T_0' \cdot C_{p0} / C_p + \Delta H \cdot \Delta x / C_p,$$

а) выбираем шаг по конверсии  $\Delta x = 0,2$  тогда при  $x = 0$   $T_0' = 273,16 \text{ К}$ ;

б) делаем первый шаг  $x = 0,2$ .

$$C_{p0} = 112,3 + 2 \cdot 1,5 \cdot 100,0 = 412,3,$$

$$C_p = (1 - 0,2) \cdot 112,3 + 2 \cdot (1,5 - 0,2) \cdot 100,0 + 1 \cdot 0,2 \cdot 85,0 + 3 \cdot 0,2 \cdot 72,0 = 410,0$$

$$T_1 = 273,16 \cdot 412,3 / 410 + 9150 \cdot 0,2 / 410 = 379,68 \text{ К};$$

в) делаем второй шаг  $x = 0,4$ .

$$C_{p0} = (1 - 0,2) \cdot 112,3 + 2 \cdot (1,5 - 0,2) \cdot 100,0 + 1 \cdot 0,2 \cdot 85,0 + 3 \cdot 0,2 \cdot 72,0 = 410,0,$$

$$C_p = (1 - 0,4) \cdot 112,3 + 2 \cdot (1,5 - 0,4) \cdot 100,0 + 1 \cdot 0,4 \cdot 85,0 + 3 \cdot 0,4 \cdot 72,0 = 407,78,$$

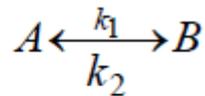
$$T_1 = 379,68 \cdot 410 / 407,78 + 9150 \cdot 0,2 / 407,78 = 386,272 \text{ К};$$

г) аналогично назначаются  $x = 0,6$  и  $x = 0,8$  и производится расчет соответствующих температур. Получим следующие значения:  $T_3 = 392,937$  и  $T_4 = 399,677 \text{ К}$ .

### 2.2.1. Стационарный режим работы

Для решения прямой задачи стационарного режима работы реактора идеального вытеснения применяется метод Эйлера.

**Пример 6.5.** В лабораторном реакторе идеального вытеснения в стационарном режиме проводится газофазная гомогенная химическая реакция:



$$T_{\text{ex}} = T = T_{\text{ввх}}$$

$$V_{\text{ввх}} = V = V_{\text{ex}}$$

**Решение.** Математическое описание реактора:

Скорости стадий реакции:

$$r_1 = k_1 \cdot C_A \quad r_2 = k_2 \cdot C_B = \frac{k_1}{K_P} \cdot C_B$$

Скорости реакции:

$$R = r_1 - r_2 = k_1 \cdot \left( C_A - \frac{C_B}{K_P} \right)$$

Скорость реакции по компонентам:

$$R_A = -R \quad R_B = R$$

Уравнения покомпонентного материального баланса:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dz} = \frac{1}{u} \cdot R_A \\ \frac{dC_B}{dz} = \frac{1}{u} \cdot R_B \end{cases}$$

Алгоритм решения методом Эйлера.

Исходные данные:

Параметры входного потока  $C_{\text{вх}A}$ ,  $C_{\text{вх}B}$ ,  $Y_{\text{вх}} = V$ ,  $T_{\text{вх}} = T$

Параметры аппарата  $V_T$ ,  $L$ ,  $S$

НУ:  $z_0 = 0$ ,  $C_{A0} = C_{\text{вх}A}$ ,  $C_{B0} = C_{\text{вх}B}$

**Пример 6.6.** Определить среднее время пребывания реагентов в проточном реакторе идеального вытеснения для условий примера 5.1 (реакция второго порядка  $2A \rightarrow R + S$ , кинетическое уравнение  $w_{rA} = 2,5c_A^2$ ,  $c_{A0} = 4$  кмоль/м<sup>3</sup>,  $x_{A,f} = 0,8$ ).

*Решение.* Используем для расчета уравнение

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

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

**Пример 6.7.** Уравнения материального баланса могут быть использованы не только для определения среднего времени пребывания  $\bar{\tau}$  и размеров реакционного пространства при заданной глубине химического превращения (проектный расчет). Но и для решения обратной задачи (поверочного расчета) при заданных размерах аппарата для определения реакционного состава на выходе из него.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Интеграл может быть записан в таком виде:

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

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

Из последнего выражения

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

или 
$$e^{-(k_1+k_2)\bar{\tau}} = \ln \frac{(k_1+k_2)c_A - k_2c_{A,0}}{k_1c_{A,0}},$$

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

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

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

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

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

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

Выражение скорости по компоненту  $R$

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

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

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

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

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

### 2.2.2. Сопоставление расчетов элементарного объема РИВ и РИП

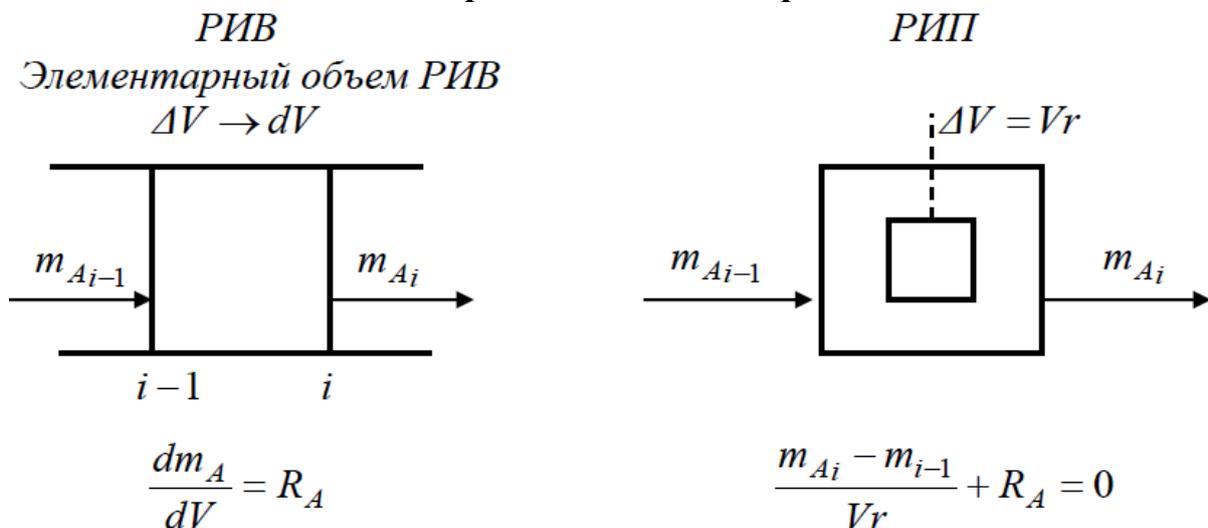


Рис. 6.7 – Материальный баланс РИВ и РИП

Условные обозначения:

$m_{A_{i-1}}$ ,  $m_{A_i}$  - мольные потоки вещества А на входе и выходе

$i = 1, n$  - число сечений

$R_A$  - скорость изменения концентрации вещества А

### Уравнения материального баланса

Явный метод Эйлера:

$$\text{РИВ: } m_{A_i} = m_{A_{i-1}} + \Delta V \cdot R_A(C_{A_i})$$

Аналог неявного метода Эйлера:

$$\text{РИП: } m_{A_i} = m_{A_{i-1}} + \Delta V \cdot R_A(C_{A_i})$$

РИВ: Скорость изменения  $m_A$  между сечениями  $i$  и  $(i-1)$  одинакова и равна скорости изменения  $m_A$  в сечении  $(i-1)$ .

РИП: Скорость изменения  $m_A$  между сечениями  $i$  и  $(i-1)$  одинакова и равна скорости изменения  $m_A$  в сечении  $i$ .

Формула (2.13) - основа расчета РИВ. Формула (2.14) - основа расчета ячеечной модели реактора. При увеличении числа сечений (при уменьшении  $\Delta V$ ) различия в результатах расчета по формулам (2.13) и (2.14) уменьшаются. Этому соответствует утверждение, что при увеличении числа ячеек ячеечная модель переходит в модель идеального вытеснения.

### Каскад реакторов идеального смешения

Каскад представляет собой несколько последовательно соединенных проточных реакторов (секций) идеального смешения (рис. 6.8). Реакционная смесь проходит через все секции. Можно рассматривать в качестве примера такой модели не только систему последовательно расположенных отдельных аппаратов, но и проточный реактор, тем или иным образом разделенный внутри на секции, в каждой из которых осуществляется перемешивание реакционной смеси. Например, близка к такому типу аппарата тарельчатая барботажная колонна.

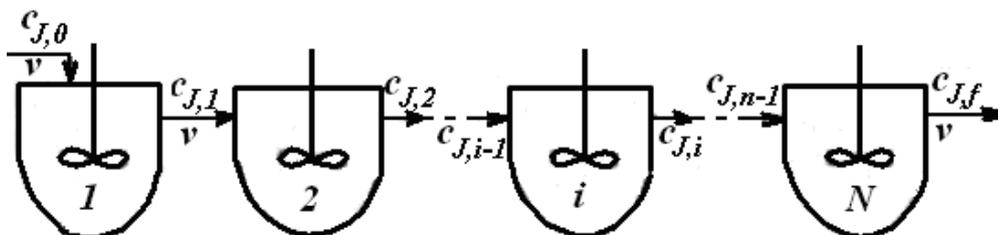


Рис. 6.8 – Схема каскада реакторов идеального смешения

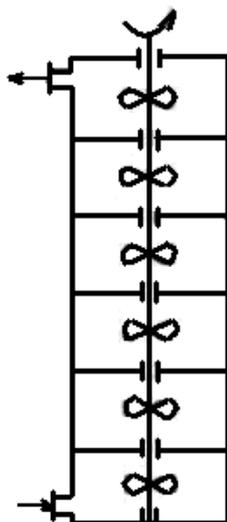


Рис. 6.9 – Схема секционного аппарата с перемешиванием

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

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

На рис. 6.10 сравнивается характер изменения концентрации исходного реагента при прохождении реакционной смеси через различные реакторы.

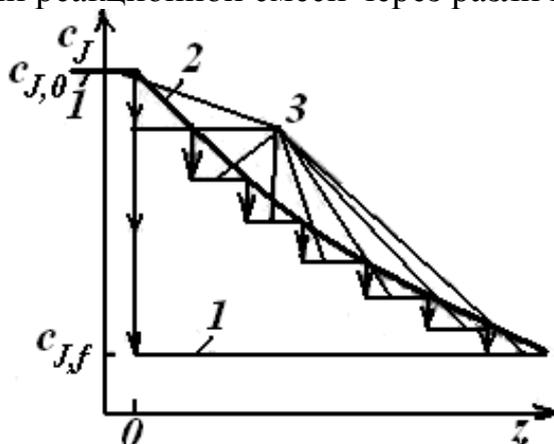


Рис. 6.10 – Изменение концентрации реагента при прохождении реакционной смеси через последовательные секции единичного реактора идеального смешения (1), реактора идеального вытеснения (2) и каскада реакторов идеального смешения (3)

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

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

$$v c_{J,i-1} - v c_{J,i} - w_{rJ}(c_{J,i}) V_i = 0$$

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

где  $\bar{\tau}_i$  – среднее время пребывания реакционной смеси в  $i$ -й секции;  
 $V$  – реакционный объем  $i$ -й секции;

$c_{J,i-1}$  – концентрация участника реакции  $J$  на входе в  $i$ -ю секцию, равная концентрации на выходе из  $(i-1)$ -й секции;  $c_{J,i}$  – концентрация компонента  $J$  на выходе из  $i$ -й секций.

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

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

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

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

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

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

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

из него определяем

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

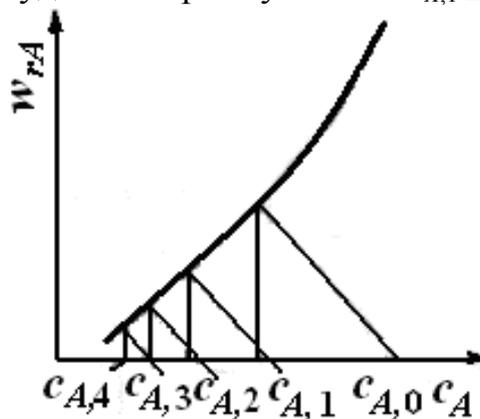


Рис. 6.11 – Зависимости скорости реакции от концентрации для расчета каскада реакторов идеального смешения, состоящего из секций одинакового объема

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

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

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

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

Точка пересечения этих линий  $M_1$  (см. рис. 6.12), позволяет определить концентрацию на выходе из первой секции каскада. Проводя параллельные прямые

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

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

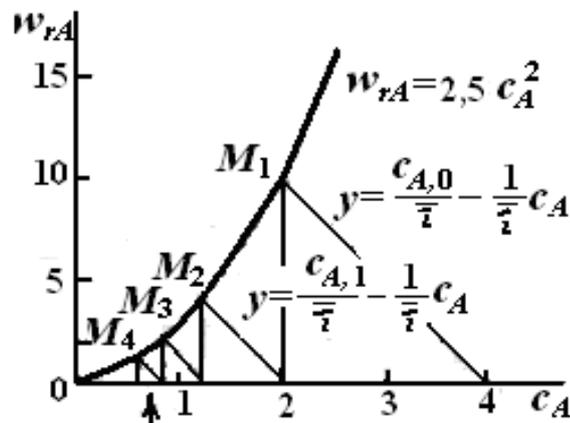


Рис. 6.12 – Зависимости скорости реакции от концентрации для расчета числа секций каскада реакторов идеального смешения

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

### Вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Сформулируйте допущения модели идеального смешения.
2. Каковы основные причины отклонения от идеальности в реальных реакторах смешения?
3. Почему при составлении балансовых уравнений для реактора идеального смешения в качестве элементарного объема может быть принят полный объем реактора?

4. Составьте уравнение материального баланса для периодического реактора идеального смешения.

5. Проанализируйте основные недостатки и достоинства реактора периодического действия. В каких производствах чаще встречаются такие реакторы?

6. Составьте уравнение материального баланса для стационарного проточного реактора идеального смешения.

7. В чем заключается различие между действительным и средним временем пребывания реагентов в проточном реакторе? Для какого типа проточных реакторов действительное и среднее время пребывания совпадают?

8. Определите объем проточного реактора идеального смешения, необходимый для достижения степени превращения исходного реагента  $x_A = 0,85$  при проведении реакции  $2A \xrightarrow{k} R + S$ , если  $c_{A,0} = 2,5$  кмоль/м<sup>3</sup>,  $k = 18,2$  м<sup>3</sup>/(кмоль·ч), реагенты подают в реактор с объемным расходом  $v = 1,2$  м<sup>3</sup>/ч.

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

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

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

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

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

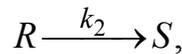
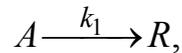
Определите объем реактора, необходимый для достижения степени превращения  $x_A = 0,8$ .

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

14. Определите концентрацию реагента  $A$  на выходе из проточного реактора идеального смешения объемом  $1,2$  м<sup>3</sup>, если для проведения реакции  $A \longrightarrow R + S$ , кинетика которой описывается уравнением  $w_{rA} = 3c_A^{1,5}$ , подают реа-

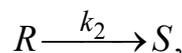
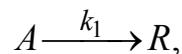
гент  $A$  с начальной концентрацией  $c_{A,0} = 1,5$  кмоль/ $\text{м}^3$  и объемным расходом  $v = 3$   $\text{м}^3/\text{ч}$ .

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



если  $k_1 = 0,14$   $\text{ч}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,2$   $\text{ч}^{-1}$ ,  $c_{A,0} = 0,7$  кмоль/ $\text{м}^3$ .

16. Определите максимально возможную производительность по промежуточному продукту  $R$  при проведении в изотермическом реакторе идеального смешения последовательных реакций



если  $k_1 = 0,4$   $\text{ч}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,15$   $\text{ч}^{-1}$ , объемный расход  $v = 0,5$   $\text{м}^3/\text{ч}$ ,  $c_{A,0} = 0,7$  кмоль/ $\text{м}^3$ . Какой объем реактора для этого потребуется? Какая селективность будет достигнута?

17. Сформулируйте допущения модели идеального вытеснения. При каких условиях можно приблизиться в реальном реакторе к идеальному вытеснению?

18. Почему при ламинарном течении реакционного потока в проточном реакторе режим идеального вытеснения не может быть достигнут?

19. Составьте уравнение материального баланса реактора идеального вытеснения в дифференциальной форме. Какие явления переноса (импульса, теплоты, массы) отражены в этом уравнении?

20. Определите объем реактора идеального вытеснения для проведения реакции  $2A \xrightarrow{k} R + S$ , если  $k = 5$   $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$ ,  $c_{A,0} = 2$  кмоль/ $\text{м}^3$ , объемный расход  $v = 12$   $\text{м}^3/\text{ч}$ , необходимая степень превращения  $x_A = 0,75$ .

21. Определите объем реактора идеального вытеснения для проведения обратимой реакции  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$  с целью достижения степени превращения, составляющей 70 % равновесной, если  $k_1 = 0,18$   $\text{ч}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,24$   $\text{ч}^{-1}$ , объемный расход  $v = 1$   $\text{м}^3/\text{ч}$ .

22. В реакторе идеального вытеснения проводят реакцию  $A + B \longrightarrow R + S$ . Определите производительность по продукту  $R$ , если  $c_{A,0} - c_{B,0} = 2$  кмоль/ $\text{м}^3$ , объем реактора  $V = 1,4$   $\text{м}^3$ , объемный расход  $v = 28$   $\text{м}^3/\text{ч}$ , константа скорости  $k = 18$   $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$ .

23. Определите степень превращения на выходе из реактора идеального вытеснения объемом 1  $\text{м}^3$  при проведении реакции,  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$  если объемный

расход  $v = 2 \text{ м}^3/\text{ч}$ , константа скорости прямой реакции  $k_1 = 4,6 \text{ ч}^{-1}$ , константа равновесия  $K_c = 4$ .

24. В реакторе идеального вытеснения проводят реакцию  $A + 2B \longrightarrow R + 2S$ , кинетика, которой описывается уравнением  $w_{rA} = kc_A^{0,25}c_B^{0,75}$ . Определите объем реактора для достижения степени превращения реагента  $x_A = 0,6$ , если  $k_1 = 1,0 \text{ ч}^{-1}$ ,  $c_{B,0} = 0,8 \text{ кмоль/м}^3$ ,  $c_{A,0} = 0,6 \text{ кмоль/м}^3$ , объемный расход  $v = 0,01 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

25. Назовите основную причину, по которой для достижения той же степени превращения при одинаковых условиях проведения реакции в проточном реакторе идеального смешения требуется существенно большее время пребывания реакционной смеси, чем в реакторе идеального вытеснения или в периодическом реакторе идеального смешения?

26. Проанализируйте достоинства и недостатки проточного реактора, режим которого близок к идеальному смешению, по сравнению с реактором, режим в котором близок к идеальному вытеснению.

27. В проточном реакторе идеального смешения при проведении реакции первого порядка  $A \rightarrow R$  достигнута степень превращения реагента  $A$   $x_A = 0,8$  при температуре, когда константа скорости  $k = 0,2 \text{ ч}^{-1}$ .

Во сколько раз меньший объем реактора идеального вытеснения потребуется для проведения этой же реакции при прочих равных условиях (объемный расход и температура)?

28. В реакторе идеального вытеснения при проведении реакции  $2A \rightarrow R + S$  получена степень превращения  $x_A = 0,75$  при условии, что  $c_{A,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$ , среднее время пребывания в реакторе  $\bar{\tau} = 0,5 \text{ ч}$ . Определите, какая степень превращения будет достигнута в реакторе идеального смешения при тех же значениях  $c_{A,0}$  и  $\bar{\tau}$ .

29. Реакция  $A + B \rightarrow R$  описывается кинетическим уравнением второго порядка. При ее проведении в реакторе идеального вытеснения объемом  $V$  достигается степень превращения  $x_A = 0,9$ , если  $c_{B,0} : c_{A,0} = 2$ . Каким должно быть отношение начальных концентраций исходных реагентов, чтобы в реакторе идеального смешения равного объема  $V$  при равном объемном расходе реакционной смеси достигалась та же степень превращения?

30. Сформулируйте основные допущения модели каскада реакторов идеального смешения.

31. Докажите, что модель каскада реакторов идеального смешения является промежуточной между моделями идеального вытеснения и идеального смешения.

32. Определите степень превращения реагента  $A$  при проведении реакции  $A + B \xrightarrow{k} R + S$  в двух последовательно соединенных реакторах идеального смешения равного объема  $V_1 = V_2 = 0,5 \text{ м}^3$ , если  $c_{A,0} = c_{B,0} = 2,2 \text{ кмоль/м}^3$ , объемный расход  $v = 3 \text{ м}^3/\text{ч}$ ,  $k = 2,5 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$ .

33. Определите производительность по продукту  $R$  при проведении обратимой реакции  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$  в каскаде из двух реакторов идеального смешения

равного объема  $V_1 = V_2 = 0,3 \text{ м}^3$ , если  $c_{A,0} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$ , объемный расход  $V = 1 \text{ м}^3/\text{ч}$ ,  $k_1 = 0,32 \text{ ч}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,18 \text{ ч}^{-1}$ .

34. В каскаде из двух реакторов идеального смешения проводят реакцию первого порядка  $A \xrightarrow{k} R$ . Какой объем ( $V_1 = V_2$ ) должны иметь секции каскада для достижения степени превращения  $x_A = 0,75$ , если  $k = 2 \text{ ч}^{-1}$ , объемный расход  $v = 2,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ ?

35. В каскаде реакторов идеального смешения равного объема ( $V_i = 1 \text{ м}^3$ ) проводят реакцию первого порядка  $A \xrightarrow{k} R$ . Определите число секций каскада для достижения степени превращения  $x_A = 0,9$ , если объемный расход  $v = 1 \text{ м}^3/\text{ч}$ ,  $k = 0,32 \text{ ч}^{-1}$ .

36. Определите число секций каскада реакторов идеального смешения равного объема, необходимых для достижения степени превращения  $x_A = 0,65$ , при проведении реакции  $2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R + 2S$ , если

$c_{A,0} = 20 \text{ кмоль/м}^3$ ,  $k_1 = 1 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{ч})$ ,  $k_2 = 0,8 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{ч})$ , среднее время пребывания в каждой секции  $\bar{\tau} = 0,05 \text{ ч}$ .

37. Определите число секций каскада реакторов идеального смешения равного объема  $V = 0,5 \text{ м}^3$ , необходимых для достижения степени превращения  $x_A = 0,65$  при проведении реакции  $A + 2B \rightarrow R + 2S$ , кинетика которой описывается уравнением  $w_{rA} = kc_A^{0,5}c_B^{1,5}$ , если  $k = 2,5 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{ч})$ ,  $c_{A,0} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ ,  $c_{B,0} = 2 \text{ кмоль/м}^3$ , объемный расход  $v = 10 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

38. В каскаде реакторов идеального смешения проводят реакцию  $A + 2B \xrightarrow{k} R + 2S$  до достижения 80 %-ной степени превращения реагента  $A$ . Определите число секций и суммарный объем каскада реакторов для следующих условий осуществления процесса:  $c_{A,0} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ ,  $c_{B,0} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ ,  $k = 0,2 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{ч})$ , объем каждой секции  $V_i = 1 \text{ м}^3$ , объемный расход  $v = 0,2 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Определите также объем единичного реактора идеального смешения и объем реактора идеального вытеснения для тех же условий проведения процесса.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. – М.: Химия, 1970.
2. Бесков В. С., Сафронов В. С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. – М.: Химия, 1999.
3. Биомасса как источник энергии / под ред. С. Соуфера, О. Заборски. – М.: Мир, 1985.
4. Биотехнология / под ред. А. А. Баева. – М.: Наука, 1984.
5. Васильев Б. Т., Отвагина М. И. Технология серной кислоты. – М.: Химия, 1985.
6. Данквертс П. В. Газожидкостные реакции. – М.: Химия, 1972.
7. Закгейм А. Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. – М.: Химия, 1982.
8. Караваев М. М., Мастеров А. П. Производство метанола. – М.: Химия, 1973.
9. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975.
10. Катализ в промышленности: в 2 т. / Б. Лич, Ю. Сандерс, Э. Шлюсмахер и др.; под ред. Б. Лича. – М.: Мир, 1986. – Т. 1–2.
11. Кафаров В. В., Макаров В. В. Гибкие автоматизированные производственные системы в химической промышленности. – М.: Химия, 1990.
12. Кузнецов И. Г., Троицкая Т. М. Защита воздушного бассейна от загрязнений вредными веществами химических предприятий. – М.: Химия, 1979.
13. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1975.
14. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. – М.: Химия, 1969.
15. Лейтес И. Д., Сосна М. Х., Семенов В. П. Теория и практика химической энерготехнологии. – М.: Химия, 1988.
16. Общая химическая технология: в 2 ч. / под ред. И. П. Мухленова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – Ч. 1–2.
17. Позин М. Е. Технология минеральных удобрений. – 5-е изд. перераб. – Л.: Химия, 1983.
18. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / под ред. В. М. Олевского. – М.: Химия, 1985.
19. Процессы и аппараты химической технологии: в 5 т. Т. 1: Основы теории процессов химической технологии / под ред. А. М. Кутепова. – М.: Логос, 2000.
20. Синтез аммиака/Л. Д. Кузнецов, Л. М. Дмитренко, П. Д. Рабина и др. – М.: Химия, 1982.
21. Смирнов М. Н., Волжинский А. И. Химические реакторы в примерах и задачах. – Л.: Химия, 1986.
22. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений / Е. Я. Мельников, В. П. Сатганова, А. М. Наумова и др. – М.: Химия, 1983.

23. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987.
24. Химия нефти и газа/ под ред. В. А. Проскурякова и А. Е. Драбкина. – Л.: Химия, 1981.
25. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984.
26. Кутепов А. М., Бондарева Т. И., Беренгартен М. Г. Общая химическая технология: учебник для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003.
27. Бесков В. С. Общая химическая технология. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005.

Подп. к печати 15.11.12. Формат 60x84 1/16.

Условн.-печ. лист.7,1.

Изд. № 41/12.

Отделение редакционно-издательской деятельности  
Национального университета гражданской защиты Украины  
61023 г. Харьков, ул. Чернишевская, 94.