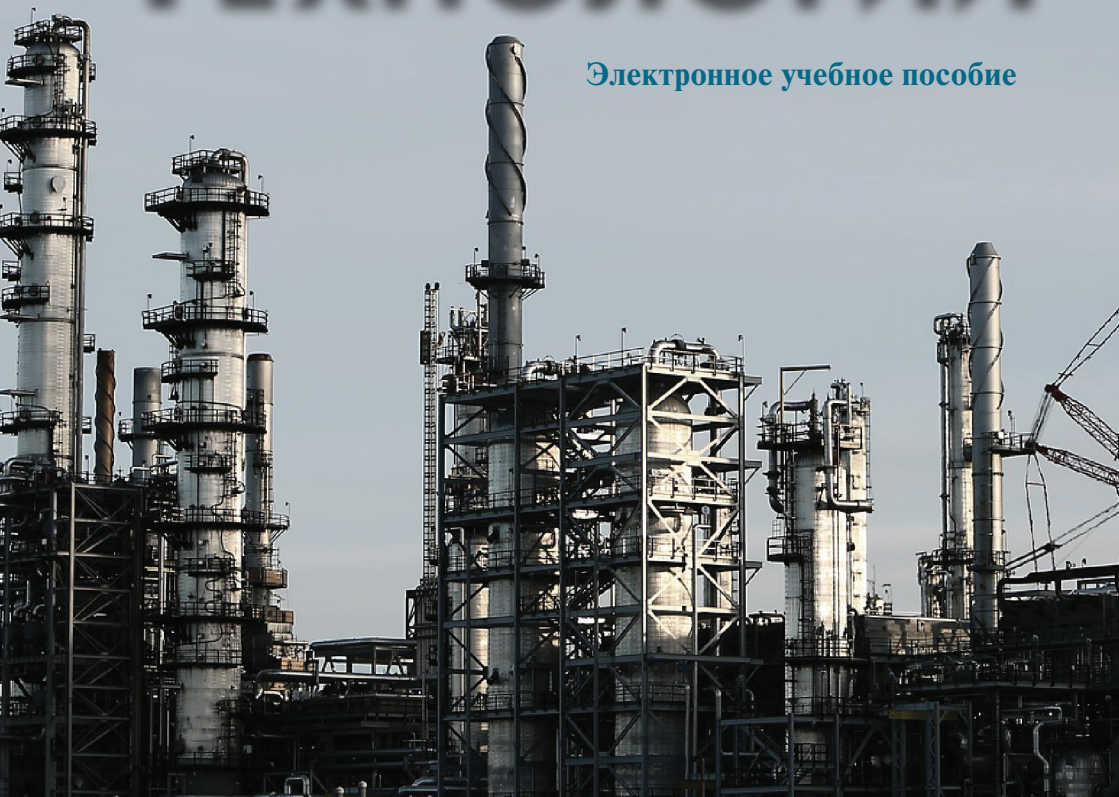


Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Тольяттинский государственный университет  
Институт химии и инженерной экологии  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»



# ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Электронное учебное пособие



УДК 66(075.8)

ББК 35я73

Рецензенты:

д-р хим. наук, профессор кафедры «Химия и химическая технология материалов» Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А. *В.Г. Гоффман*;  
д-р хим. наук, профессор Тольяттинского государственного университета *В.П. Шукин*.

Авторы:

А.А. Голованов и Н.Н. Пономарева (разд. 1, 2.12–2.13);  
Г.И. Остапенко (разд. 2.1–2.11); П.А. Глухов (разд. 3);  
И.В. Цветкова (разд. 4.1–4.4); Ю.Н. Орлов (разд. 4.5)

Под общей редакцией Г.И. Остапенко

Основы химической технологии : электронное учебное пособие / А.А. Голованов [и др.] ; под общ. ред. Г.И. Остапенко. — Тольятти : Изд-во ТГУ, 2018. — 1 оптический диск.


В учебном пособии приведены основные понятия общей химической технологии, физической химии, включая элементы химической термодинамики, кинетики и катализа, общие сведения о процессах и аппаратах химической технологии, а также сведения о некоторых технологиях органических веществ: методах нефте- и газопереработки, промышленного органического синтеза и производстве полимеров.

Предназначено для помощи при подготовке к государственному экзамену студентов направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» (уровень бакалавриата), а также для подготовки к вступительным испытаниям при поступлении в магистратуру по аналогичному направлению 18.04.01 «Химическая технология».

Текстовое электронное издание.

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом Тольяттинского государственного университета.

Минимальные системные требования: IBM PC-совместимый компьютер: Windows XP/Vista/7/8; ПИИ 500 МГц или эквивалент; 128 Мб ОЗУ; SVGA; CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.



Редактор *Е.В. Пилясова*  
Технический редактор *Е.В. Пилясова*  
Компьютерная верстка: *Л.В. Сызганцева*  
Художественное оформление,  
компьютерное проектирование: *И.И. Шишкина*

Дата подписания к использованию 11.09.2018.

Объем издания 14,0 Мб.

Комплектация издания:

компакт-диск, первичная упаковка.

Заказ № 1-41-18.

Издательство Тольяттинского государственного университета  
445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14,  
тел. 8 (8482) 53-91-47, [www.tltsu.ru](http://www.tltsu.ru)

## Содержание

Введение .....	6
1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО .....	7
1.1. Основные понятия .....	7
1.2. Основные закономерности химико-технологического процесса. Общие сведения .....	11
1.3. Химико-технологический процесс и его содержание .....	13
1.4. Понятие и состав химико-технологических систем (ХТС) .....	28
1.5. Качественные и количественные критерии оценки эффективности химического производства .....	37
2. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ .....	47
2.1. Предмет термодинамики, основные понятия и величины .....	47
2.2. Общая и техническая термодинамика .....	60
2.3. Химическая термодинамика .....	71
2.4. Химическое равновесие .....	75
2.5. Фазовые равновесия .....	81
2.6. Жидкие растворы .....	92
2.7. Термодинамика жидких летучих смесей .....	101
2.8. Разделение жидких летучих смесей .....	105
2.9. Основные понятия химической кинетики .....	112
2.10. Теоретические представления химической кинетики .....	120
2.11. Кинетика сложных химических реакций .....	126
2.12. Промышленный катализ .....	134
2.13. Общие сведения о химических реакторах .....	162

3. ТИПОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ .....	204
3.1. Элементы гидромеханики и технической гидравлики .....	208
3.2. Тепловые процессы в химической технологии .....	235
3.3. Массообменные процессы .....	262
4. ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ .....	305
4.1. Первичные (физические) методы переработки нефти .....	305
4.2. Вторичные (физико-химические) методы переработки нефти и нефтепродуктов .....	308
4.3. Газопереработка .....	322
4.4. Промышленный органический синтез .....	332
4.5. Производство высокомолекулярных соединений .....	352

## ВВЕДЕНИЕ

При подготовке к государственному экзамену по химической технологии у студентов бакалавриата возникают определенные трудности. Экзаменационные вопросы касаются многих изученных дисциплин, и информация по этим дисциплинам рассеяна по многим источникам. Поэтому возникла необходимость составления учебного пособия, содержащего всю информацию, достаточную для успешной подготовки к экзамену.

Первая глава настоящего пособия содержит основные сведения из курса общей химической технологии. Дается понятие о химико-технологическом процессе, его основных закономерностях и критериях оценки его эффективности.

Во второй главе представлены основные сведения из курса физической химии, являющегося теоретической базой химико-технологических процессов. Приведены понятия о химической термодинамике, включающие вопросы химического и фазового равновесия, а также закономерностей разделения жидких летучих смесей. Далее рассматриваются основные положения химической кинетики и катализа.

Третья глава посвящена типовым процессам химической технологии с рассмотрением элементов гидростатики и гидродинамики, а также тепловым и массообменным процессам.

В четвертой главе рассматриваются основные производственные процессы, а именно методы переработки нефти, газопереработка, некоторые технологии органических веществ и производство высокомолекулярных соединений, включая производство каучуков.

# 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО

---

## 1.1. Основные понятия

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

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

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

Великий русский ученый Д.И. Менделеев так определял различия между химической и механической технологией: «...начинаясь с подражания, всякое механически-фабричное дело может совершенствоваться в своих даже самых основных принципах, если есть

только внимательность и желание, но при этом одном, без предварительного знания, прогресс химических заводов немислим, не существует и существовать, наверно, никогда не будет... Всё это зависит от того, что химические превращения закрыты, молекулярны, невидимы в своем механизме и требуют для сознательного обладания ими такого знакомства с ними, какое возможно для видимых механических изменений, иначе деятель будет просто слеп для той механики, которая нужна на химическом заводе». Современная химическая технология, используя достижения естественных и технических наук, изучает и разрабатывает совокупность физических и химических процессов, машин и аппаратов, оптимальные пути осуществления этих процессов и управления ими при промышленном производстве различных веществ, продуктов, материалов и изделий. Таким образом, **химическая технология** – наука о наиболее экономичных и экологически обоснованных методах химической переработки сырых природных материалов в предметы потребления и средства производства.

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. Химическая технология немислива без тесной связи с экономикой, физикой, математикой, кибернетикой, прикладной механикой и другими техническими науками.

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

По мере развития химической промышленности содержание химической технологии обогащалось новыми сведениями, новыми закономерностями, новыми обобщениями.



Значительный прогресс в химической технологии в последние годы связан с применением современных вычислительных средств для решения теоретических и прикладных задач. Появилось и успешно развивается новое направление в химической технологии – кибернетика химико-технологических процессов.

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

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

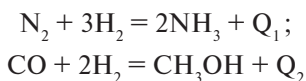
Промышленность *неорганических* веществ включает:

- 1) производство основных химических веществ (кислоты, щелочи, соли, удобрения и др.);
- 2) производство тонких неорганических продуктов (реактивы, редкие элементы, полупроводники, фармацевтические препараты и др.);
- 3) электрохимическое производство (хлор, щелочи, кислород, водород и др.);
- 4) металлургию (черную, цветную, металлургию благородных металлов и др.);
- 5) производство силикатов (стекло, цемент, керамика и др.);
- 6) производство минеральных красок и пигментов.

Промышленность *органических* веществ включает:

- 1) основной (тяжелый) органический синтез (спирты, кислоты, эфиры, переработка  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и др.);
- 2) производство полупродуктов и красителей;
- 3) тонкий органический синтез (фармацевтические препараты);
- 4) производство высокомолекулярных веществ (пластические массы, искусственные и синтетические волокна, каучук и др.);
- 5) переработку горючих материалов (нефти, угля, сланцев и др.);
- 6) производство пищевых продуктов (сахар, жиры и др.).

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



– проходят с выделением тепла и уменьшением объема. Сходны и условия синтеза: аммиак получают при температуре около  $500^\circ\text{C}$  и давлении 30 МПа; синтез метилового спирта проводят при температуре около  $250^\circ\text{C}$  и давлении 25 МПа.

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

Основной задачей современной химической технологии становится не описание химических процессов и аппаратов, а установление точных данных, выраженных в математической форме, о за-

висимости как отдельных стадий, так и всего процесса в целом от различных факторов, т. е. математическое описание химико-технологического процесса.

В настоящее время химическая технология бурно развивается и совершенствуется, используя новейшие достижения в самых разнообразных областях науки и техники. Особый интерес представляют плазменно-химические процессы, при которых под действием высокой температуры исходные вещества превращаются в ионизированные газы и реагируют с образованием различных продуктов. Широкие возможности открываются перед химической технологией в результате применения ультразвука, при котором происходит механическое воздействие упругих колебаний на обрабатываемую среду. Этот метод используется для диспергирования твердых и жидких веществ, коагуляции аэрозолей и эмульсий, обезвоживания, уменьшения кристаллообразования на стенках сосудов, снятия пересыщения, интенсификации некоторых гетерогенных процессов и т. д.

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

## **1.2. Основные закономерности химико-технологического процесса. Общие сведения**

**Химико-технологический процесс** представляет собой совокупность операций, позволяющих получить целевой продукт из исходного сырья. Некоторые из этих операций необходимы для подготовки исходных реагентов к проведению химической реакции, перевода их в наиболее реакционноспособное состояние. Например, извест-

но, что скорость химических реакций сильно зависит от температуры, поэтому часто реагенты до проведения реакции нагревают. Чтобы устранить побочные явления и получить продукт высокого качества, исходное сырье подвергают очистке от посторонних примесей, пользуясь методами, основанными на различии физических свойств (растворимость в различных растворителях, плотность, температуры конденсации и кристаллизации и т. д.). При очистке сырья и реакционных смесей широко применяют явления тепло- и массообмена, гидромеханические процессы. Возможно также использование химических методов очистки, например химических реакций, в результате которых посторонние примеси превращаются в легкоотделимые вещества.

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

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

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

Элементами химико-технологической системы являются названные процессы тепло- и массообмена, гидромеханические, химические и т. д. Их рассматривают как единичные процессы химической технологии. Важной подсистемой сложного химико-технологического процесса является химический процесс. Он представляет собой одну или несколько химических реакций, сопровождаемых тепло- и массообменными явлениями.

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

**Технологическим режимом** называется совокупность параметров, определяющих условия работы аппарата или системы аппаратов. Оптимальные условия ведения процесса – это сочетание основных параметров (температуры, давления, состава исходной реакционной смеси, катализатора и т. д.), позволяющее получить наибольший выход продукта с высокой скоростью или обеспечить наименьшую себестоимость.

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

### **1.3. Химико-технологический процесс и его содержание**

#### **1.3.1. Структура и компоненты химического производства**

**Химико-технологический процесс (ХТП)** – это комплекс физических и химических явлений, которые приводят к коренному изменению химического состава, свойств и внутреннего строения вещества (операций), он складывается из трех основных стадий. На рис. 1.1 изображена структура химического производства продуктов.

Подготовка сырья включает его предварительную обработку: измельчение, очистку от примесей, смешивание компонентов, нагревание и т. д.

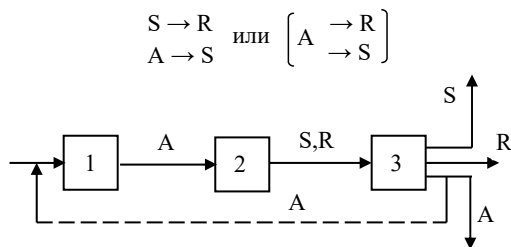


Рис. 1.1. Структура простейшего химико-технологического процесса:  
 1 – подготовка сырья; 2 – химические превращения;  
 3 – выделение целевого продукта

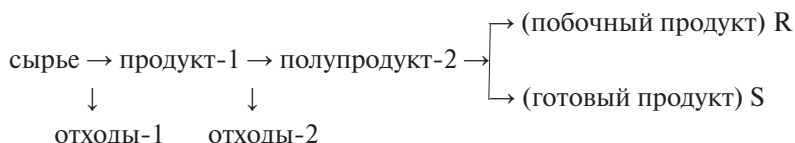
На первой стадии протекают только физические процессы, поэтому исходный реагент А химически неизменным переходит во вторую стадию, где происходит химическая реакция и образуются продукты R и S. Однако обычно реакция не идет до конца и часть реагента А остается без изменения. На третьей стадии химических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

**Целевой продукт (R)** – продукт, ради которого осуществляется данная химическая технология.

**Побочный продукт (S)** – продукт, образующийся наряду с целевым, который образуется в ходе параллельной реакции химической технологии.

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

В химическом производстве на различных стадиях переработки можно выделить следующие материальные объекты (компоненты): исходное вещество или собственно сырье, промежуточные продукты (полупродукты), побочные продукты и отходы – по схеме:



**Сырье** – один из основных компонентов технологического процесса, который определяет в значительной степени экономичность процесса, выбор технологии.

Сырьем называются вещества и материалы, подвергшиеся ранее воздействию труда и предназначенные для дальнейшей переработки.

**Полупродуктом** называется сырье, подвергшееся обработке на одной или нескольких стадиях производства, но не потребленное в качестве готового целевого продукта. Он может быть использован на последующих стадиях производства. Например, каменный уголь → коксовый газ → водород → аммиак.

**Побочным** продуктом называется вещество, образовавшееся в процессе переработки сырья наряду с целевым продуктом, но не являющееся целью данного процесса. Например, аммиачная селитра и мел в производстве нитроаммофоски, сульфат аммония в производстве капролактама, углекислый газ в производстве аммиака.

**Отход** – конечный продукт, который либо не имеет достаточной материальной ценности, либо не находит применения в данной технологической схеме. Например, фосфогипс в производстве сульфата.

### 1.3.2. Сырьевые ресурсы химического производства

**Сырьевые ресурсы** – источники сырья для переработки в промышленном производстве. Источниками сырья для химической промышленности являются природные материалы, полупродукты и вторичное сырье.

Источником природных материалов является окружающая нас среда – земные недра, гидросфера и атмосфера, растительный и животный мир.

Промышленные природные материалы классифицируют:

- 1) по происхождению: минеральные, растительные и животные;
- 2) по запасам: невозобновляемые и возобновляемые;
- 3) по химическому составу: неорганические и органические;
- 4) по агрегатному состоянию: твердые, жидкие и газообразные.

**Минеральное сырье** – добываемые из земных недр полезные ископаемые для дальнейшей переработки в требуемые продукты. Минеральное сырье принято делить на три вида: рудные, нерудные и горючие ископаемые.

*Рудное минеральное сырье* представляет собой горные породы и минералы, содержащие извлекаемые металлы. В ходе переработки многих видов рудного сырья наряду с металлами производят также химические продукты. Классический пример – получение серной кислоты при производстве меди, цинка, никеля из серосодержащих руд.

*Нерудное минеральное сырье* – не содержащие металлы горные породы или содержащие в количествах, непригодных для получения этих металлов заводским путем. Из этого сырья производят используемые в производстве химические, строительные и другие материалы. Например, галит (поваренная соль NaCl) – нерудное сырье, применяемое в производстве каустической соды NaOH и хлора; апатит и фосфорит (группа фосфорсодержащих минералов, например  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{F}$ ) – в производстве фосфорной кислоты и фосфорных удобрений.

*Горючее минеральное сырье* содержит в своем составе углерод, поэтому его также называют углеродсодержащим. К этому виду сырья относят угли, нефть, горючие сланцы, природный газ. Они способны сгорать в кислородсодержащей среде и поэтому служат источниками тепловой энергии. Из-за этого их называют также топливным сырьем. Горючее минеральное сырье – основа для очень широкой гаммы продуктов химических производств.

Нефть – смесь предельных и непредельных ациклических и ароматических и других углеводородов – является сырьевой базой для нефтеперерабатывающих предприятий, вырабатывающих бензин, масла, моторное и дизельное топливо, а также разнообразные полупродукты, служащие сырьем в производстве каучуков, синтетических волокон, полимеров и т. д.

Природный газ используется как сырье в производстве аммиака, удобрений, пластических масс и других продуктов химической промышленности.

Уголь, сланцы, природный газ перерабатывают в разнообразные продукты в процессах органического синтеза и других химических производств. Значительный интерес в последнее время проявляется к углю как сырью, альтернативному нефти, разработаны технологии его превращения в жидкие углеводороды, моторное топливо.



**Воздух и вода.** Компоненты воздуха — азот (его содержание около 79 %) и кислород (около 21 %) — используют для производства аммиака, а также во многих окислительных процессах (в том числе в процессах горения топлив). Вода не только является непосредственным реагентом во многих химических процессах, но и служит источником получения кислорода и водорода. Воду применяют как вспомогательный материал для приготовления растворов и в качестве абсорбента при очистке газов. Из высококонцентрированных соляных растворов (рапы) морских заливов (лагун) получают йод и бром.

**Растительное и животное сырье** имеет происхождение, соответствующее его названию. Растительное включает древесину, картофель, подсолнечник, сахарную свеклу, хлопок, лен, коноплю, отходы первичной обработки сельскохозяйственной продукции (подсолнечная, хлопковая лузга). Животное сырье — это шерсть, кожа, жиры.

Растительное сырье претерпевает следующие превращения:

- переработка его высокомолекулярных компонентов в неизменном или модифицированном виде (производство пластмасс, волокон);
- пиролиз с получением газообразных и жидких продуктов (оксид углерода, водород, масляные фракции);
- каталитические превращения, в частности ферментативные, расщепление полимерных компонентов с образованием органических продуктов (этанол, фурфурол, кормовой белок и др.).

Растительное и животное сырье перерабатывают в продукты питания (пищевое сырье), в бытовые и технические продукты.

**Полупродукты** — вещества и материалы, являющиеся продуктом в одном производстве и исходным — в другом.

Например, продукт производства аммиак может выступать как в качестве продукта потребления — удобрения, вносимого в почву, так и в качестве полупродукта — сырья для производства азотной кислоты или карбамида. Бензол — продукт переработки нефти — является полупродуктом — сырьем в производстве алкилбензолов.

**Вторичное сырье** — исходные в производстве вещества и материалы, являющиеся отходами других производств и потребления. Их источниками являются отходы производства и отходы потребления.

Основные пути использования отходов производства и потребления в промышленном производстве следующие:

- 1) регенерация непрореагировавшего сырья и материалов с последующим возвратом в производство;
- 2) извлечение ценных компонентов как продуктов производства;
- 3) выделение компонентов и придание им с помощью специальных операций товарной ценности;
- 4) использование отходов в качестве вторичного сырья в других производствах или других отраслях промышленности.

Во всех случаях предполагается одно из двух назначений вторичного сырья как исходного компонента:

- а) вторичное сырье частично или даже полностью заменяет первичное в каком-либо производстве;
- б) на основе вторичного сырья создается новый химико-технологический процесс.

Ценность сырья зависит от уровня развития техники. Например, хлористый калий в XIX веке был используемым отходом при извлечении хлористого натрия из сильвинита. В настоящее время хлористый калий – исходное сырье в производстве минеральных удобрений.

К веществам, используемым в качестве химического сырья, предъявляется ряд общих требований. Сырье для химического производства должно обеспечить:

- малостадийность производственного процесса;
- агрегатное состояние системы, требующее минимальных затрат энергии для создания оптимальных условий протекания процесса;
- минимальное рассеяние подводимой энергии;
- возможно более низкие параметры процесса;
- максимальное содержание целевого продукта в реакционной смеси.

В себестоимости химической продукции доля сырья достигает 70 %. Поэтому весьма актуальна проблема ресурсов и рационального использования сырья при его переработке и добыче.

Высокая доля сырья в себестоимости химической продукции, быстрое истощение запасов сырья, удорожание процессов его добычи (мировая добыча минерального сырья в XX веке выросла

в 3,4 раза, себестоимость добычи нефти выросла в 2 раза, природного газа – в 2,5 раза) выдвинули две задачи:

- 1) разработка объективной оценки скорости истощения запасов химического сырья;
- 2) рациональное использование химического сырья.

Основными направлениями рационального использования химического сырья являются:

- применение более дешевого сырья;
- использование вторичных материальных ресурсов;
- использование менее концентрированного сырья;
- комплексная переработка сырья (комплексное использование сырья приводит к сокращению капитальных вложений в производство, снижению себестоимости продукции);
- замена пищевого сырья на непищевое;
- применение альтернативных материалов;
- рециркуляция сырья, т. е. вторичная переработка выработавших срок эксплуатации, вышедших из строя и морально устаревших изделий. Пример – извлечение ценных металлов из металлолома.

### 1.3.3. Энергетические ресурсы химического производства

**Энергетическими ресурсами** химико-технологической системы являются: топливные ресурсы, электроэнергия, теплота экзотермических процессов.

Современная химическая промышленность – один из крупнейших потребителей топлива и электроэнергии; она широко использует тепловую, электрическую и механическую энергию.

**Энергоемкость химического производства** – расход энергии на единицу получаемой продукции – один из важнейших показателей эффективности производства. Энергию выражают в различных величинах (кДж, кВт·ч и других), в том числе в условных единицах массы (1 кг твердого топлива или 1 м<sup>3</sup> газообразного с теплотой сгорания 29,3 МДж).

Структура потребления энергии характеризуется следующими данными (в %): тепловая – 48, электрическая – 44, топливо прямого использования – 8.

**Тепловая энергия.** Тепловые процессы расходуют теплоту различных температурных процессов. По видам используемой тепловой энергии они подразделяются на высоко- ( $> 773$  К), средне- (423–723 К), низкотемпературные (373–423 К) и криогенные процессы.

Тепловая энергия применяется:

- для обеспечения теплового режима технологического процесса, например для проведения эндотермических превращений;
- для осуществления самых разнообразных тепловых процессов (нагрев, плавление, сушка, выпарка, дистилляция, тепловая десорбция);
- для получения механической энергии в паровых и газовых турбинах.

Основными энергоносителями, обеспечивающими тепловой энергией средне- и низкотемпературные процессы, являются пар и горячая вода. Их доля в составе энергоносителей достигает 80–85 % потребления тепловой энергии среднего и низкого потенциала. Более 80 % потребляемой химической промышленностью тепловой энергии расходуется на технологические нужды.

К тепловой энергии относится холод – энергия охлаждающих потоков. Он вырабатывается при испарении жидкостей (в холодильнике) или резком расширении газов (в детандере). Криогенные процессы протекают при температуре ниже 120 К (сжижение и отверждение газов), их используют для осуществления процессов криохимической технологии (криокристаллизации, криоэкстрагирования, криоизмельчения и криозакалки и т. п.).

На химических предприятиях тепловую энергию получают непосредственно в производстве или из посторонних источников.

**Электрическая энергия** применяется для проведения электрохимических (электролиз растворов и расплавов) и электротермических (нагревание, плавление, возгонка, синтеза при высоких температурах и др.) процессов. В химической промышленности применяют также процессы, связанные с электромагнитными (в дуговых и индукционных печах, отделение магнитопроницаемых веществ от магнито непроницаемых и т. п.) и электростатическими явлениями (электроосаждение пылей и туманов, электрокрекинг и др.). Электроионные и фотоэлектрические явления применяют для контроля

процессов, телеуправления ими, сигнализации. Автоматизация химико-технологических процессов требует широкого использования электроники. Электрическая энергия используется также для освещения и получения механической энергии.

Электрическая энергия обычно поступает от постороннего источника и частично может вырабатываться в электрогенераторах, установленных на производстве.

**Механическая энергия** необходима главным образом для физических операций: дробления, измельчения, смешения, центрифугирования, работы насосов и вентиляторов, а также для различных вспомогательных операций (транспортировка грузов и т. п.).

**Световая энергия**, преобразуемая в большинстве случаев из электрической, в последнее время приобретает все большее значение для реализации фотохимических реакций. Также она расходуется для автоматического контроля и управления технологическими процессами, в которых происходят фотоэлектрические явления, протекающие с превращением световой энергии в электрическую.

**Энергию других видов излучений и атомных превращений** используют для проведения радиационно-химических превращений и ядерно-химических реакций.

Из массовых видов продукции химической промышленности наиболее энергоемкими являются аммиак, пластмассы и синтетические смолы, метанол, каустическая сода, кальцинированная сода, искусственные волокна, карбид кальция, желтый фосфор, серная кислота, синтетический каучук. На их производство расходуется до 55 % электро- и теплоэнергии и 95 % топлива.

Значительно снизить расход энергетических ресурсов позволяет использование **вторичных энергетических ресурсов (ВЭР)** – энергии, получаемой в ходе любого технологического процесса в результате недоиспользования первичной энергии или в виде побочного продукта основного производства и не применяемой в этом технологическом процессе. Утилизация ВЭР позволяет получить большую экономию топлива и существенно снизить капитальные затраты на создание соответствующих энергосберегающих установок.

В современной химической технологии принципиальное значение имеет создание энерготехнологических процессов и схем,

в которых используется энергия, получаемая за счет теплоты химических реакций. Наиболее эффективными энерготехнологически схемами являются схемы крупнотоннажных производств аммиака, азотной кислоты и карбамида. В результате использования этих схем в производстве аммиака удельные расходы электроэнергии снизились почти в 8 раз (с 6840 до 900 МДж/кг). В установках производства карбамида на 40 % снизился расход пара, получаемого со стороны, на 35–40 % сократились удельные капитальные вложения, на 10 % уменьшилась себестоимость продукции. В производстве слабой азотной кислоты в несколько раз сократился расход электроэнергии, а также вырабатывается свыше 5 ГДж тепловой энергии, которая может быть передана другим потребителям.

#### **1.3.4. Вода в химическом производстве**

Химическая промышленность является одним из крупнейших потребителей воды. Современные химические предприятия расходуют до 1 млн м<sup>3</sup> воды в сутки.

Превращение воды в один из важнейших элементов химического производства объясняется:

- наличием комплекса ценных свойств (высокая теплоемкость, малая вязкость, низкая температура кипения);
- доступностью и дешевизной (затраты исключительно на извлечение и очистку);
- нетоксичностью;
- удобством использования в производстве и транспортировке.

Вода применяется для получения водорода и кислорода, используется в качестве растворителя твердых, жидких и газообразных веществ, в качестве реакционной среды, в качестве экстрагента и абсорбента, транспортирующего агента, для нагревания и охлаждения веществ и аппаратуры, для образования пульп и суспензий, для промывки разных продуктов, очистки оборудования и т. п. Кроме того, вода широко используется в качестве рабочего тела в гидравлических, тепловых и атомных электростанциях.

Масштабы потребления воды химической промышленностью зависят от типа производства. Так, расходный коэффициент по воде (м<sup>3</sup>/т продукции) составляет: для азотной кислоты – 200, аммиака – 1500, синтетического каучука – 1600. Например, завод капронового

волокна расходует такое же количество воды, как город с населением 400 тыс. человек.

Общее количество воды на Земле составляет  $1,386 \cdot 10^{18} \text{ м}^3$ , большая ее часть содержится в морях и океанах. Доступное для использования количество пресных вод в реках, озерах, каналах и водохранилищах составляет  $2 \cdot 10^{14} \text{ м}^3$ .

Используемая в производстве техническая вода делится на несколько разновидностей.

1. *Охлаждающая вода* служит для охлаждения жидких и газообразных продуктов в теплообменных аппаратах. Она не соприкасается с технологическими потоками.

2. *Технологическая вода*, в свою очередь, делится на средообразующую (используется для растворения и образования суспензий, перемещения продуктов и отходов), промывающую (для промывки продуктов) и реакционную (используется в качестве реагента). Технологическая вода непосредственно контактирует с материальными потоками.

3. *Энергетическая вода* используется для получения пара и как рабочее тело при передаче теплоты от источника к потребителю.

Природная вода не может быть использована в промышленном производстве без соответствующей обработки. В природных водах содержится значительное количество разных солей (в среднем 1 г/л), в том числе соли кальция и магния, определяющие жесткость воды. Кроме того, в природных водах содержатся сложные органические соединения (гумус), твердые взвеси, коллоидные вещества и примеси биологического происхождения (микроорганизмы, водоросли) и растворенные газы. Состав воды влияет на кислотность, например, рН рек и озер колеблется в пределах  $5,0 \div 8,5$ . Содержание в природных водах различных примесей является причиной образования отложений накипи и шлама на поверхности теплообменной аппаратуры и парогенераторов, что приводит к их коррозии и ухудшению теплообмена.

Качество воды определяется совокупностью физических и химических характеристик, к которым относятся: цвет, прозрачность, запах, общее солесодержание, жесткость, рН, окисляемость. Для промышленных вод важнейшими из этих характеристик являются солесодержание, жесткость, рН, содержание взвешенных веществ.

Требования, предъявляемые к технической воде, связаны с особенностями проводимых процессов и указываются в технологических регламентах конкретных производств.

Вредное влияние примесей, содержащихся в промышленной воде, зависит от их химической природы, концентрации, дисперсного состояния, а также использования воды в технологии конкретного производства. Все вещества, присутствующие в воде, могут находиться в виде истинного раствора (соли, газы, некоторые органические соединения в коллоидном состоянии) и во взвешенном состоянии (глинистые, песчаные, известковые частицы).

Растворенные в воде вещества образуют при нагревании накипь на стенках аппаратуры и вызывают ее коррозионное разрушение. Коллоидные примеси вызывают загрязнение диафрагмы электролизеров, вспенивание воды. Грубодисперсные взвеси засоряют трубопроводы, снижают их производительность, могут вызвать их закупорку. Всё это вызывает необходимость предварительной подготовки воды, поступающей на производство, — водоподготовки.

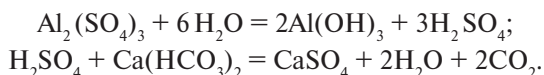
**Промышленная водоподготовка** представляет собой комплекс операций, обеспечивающих очистку воды — удаление из нее вредных примесей, находящихся в молекулярно-растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. Основные операции водоподготовки: очистка от взвешенных веществ отстаиванием и фильтрованием (осветление), умягчение, в отдельных случаях — обесцвечивание, нейтрализация, дегазация и обеззараживание.

Процесс *отстаивания* позволяет осветлять воду вследствие удаления из нее грубодисперсных веществ, оседающих под действием силы тяжести на дно отстойника. Отстаивание воды проводится в непрерывно действующих отстойных бетонированных резервуарах (осветлителях). Для достижения полноты осветления и обесцвечивания декантируемую из отстойника воду подвергают коагуляции с последующим фильтрованием.

*Коагуляция* — высокоэффективный процесс разделения гетерогенных систем, в частности выделение из воды мельчайших глинистых частиц и белковых веществ. Осуществляют коагуляцию введением в очищаемую воду небольших количеств электролитов  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  и других соединений, называемых коагулянтами.



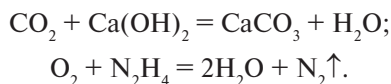
Физико-химическая сущность этого процесса в упрощенном виде состоит в том, что коагулянт в воде превращается в агрегат несущих заряд частиц, которые, взаимодействуя с противоположно заряженными частицами примесей, обуславливают выпадение нерастворимого коллоидного осадка. Так,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в результате гидролиза и взаимодействия с солями кальция и магния, растворенными в воде, образует хлопьевидные положительно заряженные частицы  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :



Взаимодействие положительно заряженных частиц гидроокси алюминия и несущих отрицательный заряд примесей приводит к быстрой коагуляции. Одновременно идет процесс адсорбции на поверхности осадка органических красящих веществ, в результате чего вода обесцвечивается.

*Обеззараживание* воды обеспечивается ее хлорированием или озонированием.

*Дегазация* – удаление из воды растворенных газов – достигается физическими способами – термической деаэрацией на воздухе или в вакууме, или химическим способом, при котором газы поглощаются химическими реагентами. Например, в случае диоксида углерода:



Одной из основных и обязательных операций водоподготовки технологической воды является ее умягчение.

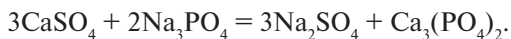
Умягчением называется обработка воды для понижения ее жесткости, т. е. уменьшения концентрации ионов кальция и магния различными физическими, химическими и физико-химическими методами.

При физическом методе воду нагревают до кипения, в результате чего растворимые гидрокарбонаты кальция и магния превращаются в их карбонаты, выпадающие в осадок:

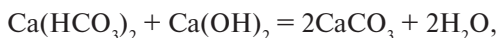


Этим методом удаляется только временная жесткость.

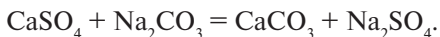
К химическим методам умягчения относятся фосфатный и извести-содовый, заключающийся в обработке тринатрийфосфатом или смесью гидроксида кальция и карбоната натрия. В первом случае протекает реакция образования нерастворимого трикальцийфосфата, выпадающего в осадок:



Во втором случае протекают две реакции. Бикарбонаты кальция и магния реагируют с гидроксидом кальция, чем устраняется временная жесткость:

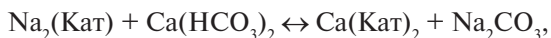


а сульфаты, нитраты и хлориды – с карбонатом натрия, чем устраняется постоянная жесткость:



*Обессоливание* применяется в тех производствах, где к воде предъявляются особо жесткие требования по чистоте, например при получении полупроводниковых материалов, химически чистых реактивов, фармацевтических препаратов. Обессоливание воды достигается методом ионного обмена, дистилляцией, электродиализом.

*Метод ионного обмена* основан на свойстве некоторых твердых тел (ионитов) поглощать из раствора ионы в обмен на эквивалентное количество других ионов того же знака. Иониты подразделяются на катиониты и аниониты. Катиониты содержат подвижные катионы натрия или водорода, а аниониты – подвижные ионы гидроксила. В качестве катионитов применяют сульфогли, алюмосиликаты, искусственные смолы, в качестве анионитов – синтетические смолы. Соответственно, процессы ионного обмена подразделяются на  $\text{H}(\text{Na})$ -катионирование, например:



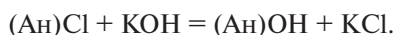
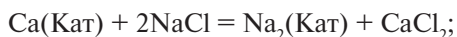
и анионирование, например:



где (Кат) и (Ан) – не участвующая в обмене матрица ионита.

Поскольку процесс ионного обмена обратим, установление равновесия в системе означает прекращение процесса обессоливания. Поглощающая способность ионита характеризуется его обменной

емкостью, равной количеству ионов кальция и магния, которое может поглотить единица объема или массы ионита, выраженному в грамм-эквивалентах: г-экв/м<sup>3</sup> или г-экв/кг. От величины обменной емкости при данном объеме ионита зависит время рабочего цикла ионитовых фильтров. После насыщения ионита он может быть регенерирован для Н-катионитов промывкой растворами кислоты, для Na-катионитов – хлоридом натрия и для анионитов – раствором щелочи. В приведенных выше примерах работы анионитов при этом протекают реакции:



Полное обессоливание воды обеспечивается ее дистилляцией (термическое обессоливание) обычно после того, как вода предварительно очистится с помощью ионитовых фильтров.

*Водооборотные циклы (ВОЦ)* химико-технологических производств являются важным фактором рационального использования водных ресурсов. В ВОЦ осуществляется многократное использование воды без выброса загрязненных стоков в водоемы, а потребление свежей воды для ее восполнения ограничено только технологическими превращениями и естественными потерями. В химических производствах используются три схемы водооборота в зависимости от технологических изменений, которые вода претерпевает в процессе производства (рис. 1.2):

- 1) вода только нагревается и должна быть перед возвратом охлаждена в бассейне или градирне;
- 2) вода только загрязнена и должна быть перед возвращением очищена в специальных очистных сооружениях;
- 3) вода нагревается и загрязнена – это комбинация 1-го и 2-го типов ВОЦ.

За счет использования оборотной воды водопотребление химической промышленности снижается на 85–90 %, тем не менее расход свежей воды на производство 1 т продукции составляет 50–130 м<sup>3</sup>. Поэтому одной из задач химической технологии является дальнейшее снижение водоёмкости производств путем внедрения систем оборотного водоснабжения с последующим использованием воды и перехода на водосберегающие (бессточные) технологии.

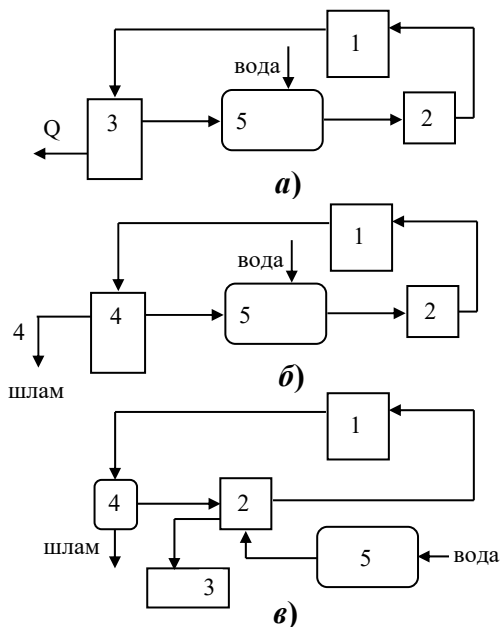


Рис. 1.2. Системы производственного оборотного водоснабжения:  
*а)* цикл с охлаждением оборотной воды; *б)* цикл с очисткой оборотной воды; *в)* цикл с очисткой и охлаждением оборотной воды;  
 1 – технологическая установка; 2 – насосная станция; 3 – градирня;  
 4 – очистное сооружение; 5 – камера для восполнения потерь воды

#### 1.4. Понятие и состав химико-технологических систем (ХТС)

**Химическое производство (ХП)** – совокупность машин, аппаратов и других устройств, связанных между собой трубо-, газо- и паропроводами, а также электрическими, транспортными и телекоммуникационными (для информации и управления) линиями связи для совместного функционирования, результатом которого является получение продукции и выполнение других функций производства. Такой объект также называется системой.

**Система** – совокупность элементов и связей между ними, функционирующих как единое целое.

Элемент изменяет свойства и состояние входящих в него потоков. Выходящие потоки передаются по связям в другие элементы,

в которых происходят их последующие изменения. Система элементов, перерабатывая входящие и выходящие из неё потоки, функционирует как единое целое.

В химическом производстве элементы образуют машины и аппараты; связями являются трубо-, газо- и паропроводы. В элементах происходит изменение состояния потоков – разделение, смешение, сжатие, нагрев, химические превращения и прочее, а по связям материальные, тепловые, энергетические потоки передаются из одного элемента в другой. Это позволяет представить химическое производство как химико-технологическую систему.

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

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

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

Химическое производство состоит из десятков и сотен различных аппаратов и устройств, связанных между собой разнообразными потоками. Исследовать его в целом при огромном многообразии его составных частей – задача не только сложная, но и малоэффективная.

Представив химическое производство как химико-технологическую систему, проведем дальнейшую систематизацию частей производства, представленных в структуре ХТС.

**Химико-технологическая система (ХТС)** – совокупность аппаратов, машин и других устройств (элементов) и материальных, тепловых, энергетических и других потоков (связей) между ними, функционирующая как единое целое, предназначенная для переработки исходных веществ (сырья) в продукты и взаимодействующая с окружающей средой.

Химико-технологические системы, соответствующие химическим производствам (или отдельным их цехам), обладают характерными признаками:

- 1) существование общей цели функционирования – выпуск продукции;
- 2) большие размеры системы – велико число элементов, входящих в систему, число связей между ними;
- 3) большое число параметров, характеризующих работу системы;
- 4) сложность поведения системы – изменение режима в одном аппарате может повлиять на работу всего производства;

- 5) высокая степень автоматизации процессов управления производством;
- 6) необходимость создания потоков осведомительной и управляющей информации между элементами ХТС и управляющими устройствами.

Наличие этих признаков позволяет рассматривать химическое производство как сложную систему – ХТС.

Представление химического производства в виде системы предполагает подразделение его на взаимосвязанные функциональные подсистемы, которые обеспечивают выполнение функций производства и его функционирование в целом.

**Технологическая подсистема** – часть производства, где осуществляется собственно переработка сырья в продукты – химико-технологический процесс (ХТП).

**Энергетическая подсистема** – часть производства, служащая для обеспечения энергией химико-технологического процесса. В зависимости от вида энергии: тепловая, силовая, электрическая – может быть представлена соответствующая подсистема.

**Подсистема управления** – часть производства для получения информации о его функционировании и для управления им. Обычно это автоматизированная система управления технологическим процессом (АСУТП).

Примерно так же функциональные подсистемы представлены в технической документации по производству. Напомним, что в зависимости от цели исследований каждая из подсистем может быть представлена несколькими видами. Совокупность функциональных подсистем образует состав ХТС.

В химико-технологической системе выделяют масштабные подсистемы, выполняющие определенные функции в последовательности процессов переработки сырья в продукты, как отдельные части химико-технологического процесса. Масштабные подсистемы ХТС также можно систематизировать в виде их иерархической последовательности – иерархической структуры ХТС (рис. 1.3).

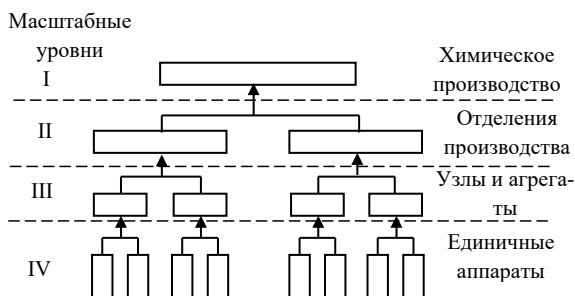


Рис. 1.3. Иерархическая структура химико-технологической системы

Элементом минимального масштаба в структуре ХТС является отдельный аппарат (реактор, абсорбер, ректификационная колонна, насос и прочее) – **химико-технологический аппарат (ХТА)**. Это низший масштабный уровень IV. Несколько аппаратов, выполняющих вместе какое-то преобразование потока, – элементы подсистемы III масштабного уровня (реакционный узел, система разделения многокомпонентной смеси и т. д.). Совокупность подсистем второго уровня как элементы образуют подсистему II уровня (отделения или участки производства, например, в производстве серной кислоты – отделения обжига серосодержащего сырья, очистки и осушки сернистого газа, контактное, абсорбционное, очистки отходящих газов). К этим же подсистемам могут относиться водоподготовка, регенерация отработанных вспомогательных материалов, утилизация отходов. Совокупность отделений, участков образует ХТС производства в целом. Описанное выделение подсистем условно. В каких-то задачах выделение подсистем и элементов может быть иным.

Иерархическая структура ХТС позволяет на каждом этапе сократить размерность исследуемой задачи (т. е. число одновременно учитываемых элементов и процессов), а результаты изучения подсистемы одного производства использовать в исследованиях другого. Иерархическую структуру масштабных подсистем можно представить также для функциональных подсистем.

Отличительной особенностью иерархической структуры химического предприятия является не только наличие отношений соподчиненности между уровнями (подсистемами) иерархии, но и существование взаимосвязи между подсистемами одного и того же уровня.



**Элементы и связи химико-технологической системы.** Рассмотрим элементы, находящиеся на нижней ступени иерархической структуры и предназначенные для определенного изменения состояния потока.

**Классификация элементов ХТС** проводится по их назначению.

**Механические и гидромеханические элементы** производят изменение формы и размера материала и его перемещение, объединение и разделение потоков. Эти операции осуществляются дробилками, грануляторами, смесителями, сепараторами, фильтрами, циклонами, компрессорами, насосами.

**Теплообменные элементы** изменяют температуру потока, его теплосодержание, переводят вещества в другое фазовое состояние. Эти операции осуществляют в теплообменниках, испарителях, конденсаторах, сублиматорах.

**Массообменные элементы** осуществляют межфазный перенос компонентов, изменение компонентного состава потоков без появления новых веществ. Эти операции проводят в дистилляторах, абсорберах, адсорберах, ректификационных колоннах, экстракторах, кристаллизаторах, сушилках.

**Реакционные элементы** осуществляют химические превращения, кардинально меняют компонентный состав потоков и материалов. Эти процессы происходят в химических реакторах.

**Энергетические элементы** осуществляют преобразование энергии и получение энергоносителей. К ним относят турбины, генераторы, приводы для выработки механической энергии, котлы-утилизаторы для выработки энергетического пара.

**Элементы контроля и управления** позволяют измерить параметры состояния потоков, контролировать состояние аппаратов и машин, а также управлять процессами, меняя условия их протекания. К ним относятся датчики (температуры, давления, расхода, состава и т. д.), исполнительные механизмы (вентили, задвижки, выключатели и т. д.), а также приборы для выработки и преобразования сигналов, информационные и вычислительные устройства. Как правило, это устройства сигнализации, системы автоматического регулирования, автоматическая система управления химико-технологическим процессом.

В каждом из перечисленных элементов могут протекать разнообразные процессы, и в каждый из них могут входить как составные части различные по назначению устройства. В реакционный узел, кроме реактора, входят теплообменные аппараты и гидромеханические устройства (смесители, распределители потоков). Классифицировать такой агрегат следует по его основному назначению – реакционный элемент технологической подсистемы. Но в энергетической подсистеме возможна утилизация теплоты реакции для подогрева воды в общей системе выработки энергетического пара. Тогда в энергетической подсистеме реакционный узел будет теплообменным элементом, источник тепла которого – результат химической реакции (сравните: в огневом подогревателе тоже протекает химическая реакция – горение, или окисление, топлива).

Таким образом, в зависимости от изучаемой подсистемы один и тот же элемент может иметь разное назначение. Котел-утилизатор охлаждает поток в технологической подсистеме, он является теплообменным элементом. В энергетической подсистеме котел-утилизатор вырабатывает пар, и потому он – энергетический элемент.

Элементы ХТС, классифицированные по их назначению, могут быть совмещены в одном устройстве, например в реакторе-ректификаторе, где одновременно происходят и химическое превращение (реакционный элемент), и разделение смеси на компоненты (массообменный элемент).

Несмотря на относительность признаков назначения элементов ХТС, проведенная классификация элементов позволяет проводить исследования более систематично.

**Классификация связей (потоков).** Потоки между аппаратами (связи между элементами) классифицируют по их содержанию.

**Материальные потоки** переносят вещества и материалы по трубопроводам различного назначения, транспортерами и другими механическими устройствами.

**Энергетические потоки** переносят энергию в любом ее проявлении – тепловую, механическую, электрическую, топливо. Тепловая энергия и топливо для энергетических элементов передаются обычно по трубопроводам (пар, горячие потоки, горючие газы и жидкости), механическая энергия – также по трубопроводам (в виде газов

под давлением) или через вал двигателей и другие элементы привода. Провода, силовые кабели передают электрическую энергию.

**Информационные потоки** используются в системах контроля и управления процессами и производством. Используются электрические провода и тонкие, капиллярные, трубки в пневматических системах.

**Структура связей.** Последовательность прохождения потоков через элементы ХТС определяет структуру связей и обеспечивает необходимые условия работы элементов системы. Основные типы структуры связей показаны на рис. 1.4. Здесь прямоугольники представляют элементы, линии со стрелками — связи и направления потоков.

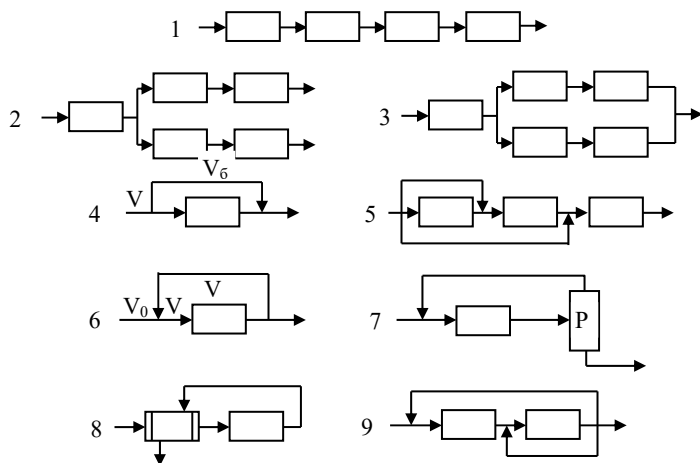


Рис. 1.4. Связи в химико-технологической системе:

1 – последовательная; 2 – разветвленная; 3 – параллельная; 4, 5 – обводная (байпас): простая (4) и сложная (5); 6–9 – обратная (рециркуляционная): рецикл полный (6, 9) и фракционный (7, 8), простой (6) и сложный (9); P – система разделения

**Последовательная связь** (схема 1 на рис. 1.4). Поток проходит аппараты поочередно. Применение: последовательная переработка сырья в разных операциях, более полная переработка сырья последовательными воздействиями на него, управление процессом путем необходимого управляющего воздействия на каждый элемент.

**Разветвленная связь** (схема 2 на рис. 1.4). После некоторой операции поток разветвляется, и далее отдельные потоки перерабаты-

ваются различными способами. Такая схема используется для получения различных продуктов.

**Параллельная связь** (схема 3 на рис. 1.4). Поток разветвляется, отдельные части его проходят через разные аппараты, после чего потоки объединяются. Если мощность некоторых аппаратов ограничена, то устанавливают несколько аппаратов параллельно, обеспечивая суммарную производительность всей системы. Другое применение такой связи – использование периодических стадий в непрерывном процессе. В этом случае поочередно работает один из параллельных аппаратов. После завершения рабочего цикла одного аппарата поток переключают на другой аппарат, а отключенный подготавливают к очередному рабочему циклу. Так включены адсорберы с коротким сроком службы сорбента. Пока в одном из них происходит поглощение, в другом сорбент регенерируют. Еще одно назначение параллельной схемы – резервирование на случай выхода из строя одного из аппаратов, когда такое нарушение может привести к резкому ухудшению работы всей системы и даже к аварийному состоянию. Такое резервирование называют «холодным» («горячее» резервирование обусловлено периодичностью процесса).

**Обводная связь, или байпас** (схемы 4 и 5 на рис. 1.4). Часть потока, не поступая в аппарат, «обходит» его. Такая схема используется в основном для управления процессом. Например, условия передачи теплоты в теплообменнике со временем меняются (загрязнение поверхности, изменение нагрузки), но необходимые температуры потоков поддерживают байпасирование их мимо теплообменника. Величину байпаса  $\beta$  определяют как долю основного потока, проходящего мимо аппарата:  $\beta = V_6/V_0$  (обозначения потоков показаны на рис. 1.4). Различают простой (схема 4) и сложный (схема 5) байпасы.

**Обратная связь, или рецикл** (схемы 6–9 на рис. 1.4). Часть потока после прохождения очередного элемента ХТС возвращается в него. Через аппарат, в который направляется рецикл  $V_p$ , проходит больший поток  $V$ , чем основной  $V_0$ , так что  $V = V_0 + V_p$ . Отношение приращенного и основного потоков называют кратностью циркуляции:  $K_p = V/V_0$ .

Если выходящий из аппарата поток разветвляется и одна его часть образует обратную связь (схема 6), то такая связь совершает

*полный рецикл* — составы выходящего потока и рециклирующего одинаковы. Такую схему используют для управления процессом, создания благоприятных условий для его протекания. Например, в цепных реакциях скорость превращения возрастает по мере накопления промежуточных активных радикалов и, если часть выходного потока, содержащего активные радикалы, вернуть на вход реактора, то превращение будет интенсивным с самого начала.

Возможен возврат (*рецикл*) части компонентов после системы разделения *P* (схема 7). Это — *фракционный рецикл* (возвращается фракция потока), который широко применяется для более полного использования сырья. В синтезе аммиака в реакторе превращается около 20 % азотодородной смеси. После отделения продукта непрореагировавшие азот и водород возвращают в реактор, таким образом достигается полное превращение исходного вещества. Фракционный рецикл применяют также для полного использования вспомогательных материалов. В производстве аммиака азотодородная смесь получается с большим содержанием  $\text{CO}_2$ . Его абсорбируют раствором моноэтаноламина (МЭА), который быстро насыщается диоксидом углерода. Насыщенный раствор МЭА рециркулирует через десорбер, где отделяется  $\text{CO}_2$ , и восстановленный моноэтаноламин возвращается в абсорбер. К фракционному рециклу можно отнести схему 8. Свежая смесь нагревается в теплообменнике теплом выходящего из реактора потока. Рециркулирует тепловая фракция потока (а не компонентная, как в схеме 7).

Схемы 6–8 представляют собой простой рецикл, а схема 9 — сложный.

Приведенные выше типы связей присутствуют практически во всех ХТС, обеспечивая необходимые условия их функционирования.

## **1.5. Качественные и количественные критерии оценки эффективности химического производства**

Определение полезности и эффективности химического производства и технологического процесса в нем проводится по разным показателям, которые выделяют в основные группы.

### 1.5.1. Технологические показатели

Технологические показатели определяют качество химико-технологического процесса. Показателем, характеризующим эффективность работы машин, аппаратов, цехов и заводов в целом, служит производительность.

**Производительность** — это количество выработанного продукта или переработанного сырья в единицу времени  $\tau$ :

$$П = \frac{В}{\tau}, \quad (1.1)$$

где  $П$  — производительность;  $В$  — количество продукта.

Производительность измеряется в килограммах в час (кг/ч), тоннах в сутки (т/сут) или кубических метрах в сутки ( $\text{м}^3/\text{сут}$ ) и т. д. Максимально возможная производительность называется **мощностью**. Производительность за длительный срок работы (один год) учитывает плановые остановки производства. Поэтому на химических производствах для связи часовой или суточной производительности с годовой принимают, что производство работает 8000 часов, или 330 суток в году.

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

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

$$И = \frac{П}{V_r} = \frac{В}{V_r \cdot \tau}, \quad (1.2)$$

где  $V_r$  — объем аппарата (реактора).

Интенсивность может измеряться количеством продукта, получаемого в течение единицы времени с единицы объема аппарата ( $\text{кг}/\text{ч} \cdot \text{м}^3$ ) или с единицы сечения аппарата ( $\text{т}/\text{сут} \cdot \text{м}^2$ ) и т. д. Этот показатель характеризует интенсивность протекания процесса в технологическом аппарате и совершенство его организации.

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

**Степень превращения** — это отношение количества реагента, вступившего в реакцию, к его исходному количеству. Например, для простой необратимой реакции типа  $A \rightarrow R$  степень превращения выражается уравнением

$$X_A = \frac{N_{A,0} - N_A}{N_{A,0}}, \quad (1.3)$$

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

Степень превращения выражают в долях единицы или в процентах:

$$X_A = \frac{N_{A,0} - N_A}{N_{A,0}} \cdot 100\%. \quad (1.4)$$

Из уравнения (1.4) следует, что

$$N_A = N_{A,0} (1 - X_A). \quad (1.5)$$

Если реакция протекает без изменения объема, то

$$X_A = \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A,0}}, \quad (1.6)$$

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

Из уравнения (1.6) находим, что

$$C_A = C_{A,0} (1 - X_A). \quad (1.7)$$

**Выход продукта** — это отношение количества полученного целевого продукта к его количеству, которое должно быть получено по стехиометрическому уравнению. Например, на получение 1 т  $\text{HNO}_3$  реально расходуется 290–296 кг  $\text{NH}_3$ , хотя теоретически его требуется 270 кг. Выход продукта составляет 91–93 %. Неполнота выхода продукта зависит от неполноты превращения, потерь, наличия примесей. Выход определяет эффективность использования сырья.

Для необратимой реакции  $A \rightarrow R$  имеем

$$\Phi_R = \frac{N_R}{N_{R,\max}}, \quad (1.8)$$

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

Однако в данном случае

$$N_{R,\max} = N_{A,0}; N_R = N_{A,0} - N_A,$$

поэтому для необратимых процессов

$$\Phi_R = \frac{N_R}{N_{R,\max}} = \frac{N_{A,0} - N_A}{N_{A,0}} = X_A. \quad (1.9)$$

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

$$X_A^* = \frac{N_{A,0} - N_A^*}{N_{A,0}}, \quad (1.10)$$

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

Для обратимых реакций

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

поэтому

$$\Phi_R = \frac{N_R}{N_R^*}, \quad (1.11)$$

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

Но  $N_R = N_{A,0} - N_A$ , а  $N_R^* = N_{A,0} \cdot X_A^*$ , поэтому из уравнения (1.11) следует, что для обратимой реакции

$$\Phi_R = \frac{X_A}{X_A^*}. \quad (1.12)$$

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



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

$$\varphi_R = \frac{N_R}{N_R + N_S}, \quad (1.13)$$

где  $\varphi_R$  – селективность;  $N_R$  и  $N_S$  – количество продукта R и S.



Между выходом, степенью превращения и селективностью существуют определенные зависимости. Для простой необратимой реакции ( $A \rightarrow R$ ):

$$\Phi = X;$$

простой обратимой реакции ( $A \leftrightarrow R$ ):

$$\Phi = X/X^*;$$

для сложной реакции:

$$\Phi = X \cdot \varphi.$$

В производственных условиях с целью уменьшения расходных коэффициентов сырья стремятся иметь возможно более высокие значения  $X$ ,  $\varphi$ ,  $\Phi$ .

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

$$\beta = \frac{Q}{B}, \quad (1.14)$$

где  $Q$  – расход сырья реагента и др.

Расходные коэффициенты выражают в тоннах на тонну (т/т), кубических метрах на тонну ( $\text{м}^3/\text{т}$ ), киловатт-часах на тонну (кВт·ч/т) и т. п. Расходный коэффициент показывает затраты на производство продукта, но не отражает эффективности использования расходующихся компонентов.

### 1.5.2. Экономические показатели

Экономические показатели определяют экономическую эффективность производства. К ним относят себестоимость продукции, производительность труда. К экономическим показателям эффективности производства иногда относят производительность и мощность, о которых упоминалось выше.

**Себестоимость продукции** – суммарные затраты на получение единицы продукции. Себестоимость складывается из следующих расходов: затраты на сырье, энергию, вспомогательные материалы; единовременные, капитальные затраты, распределяемые равномерно на срок эксплуатации оборудования; затраты на оплату труда работников. Общая структура себестоимости  $C$  определяется формулой

$$C = (\sum \Pi_i G_i + kZ_k + Z_T) / G_{\Pi},$$

где  $\Pi_i$  и  $G_i$  – цена и количество израсходованных сырья, энергии, материалов на производство продукта в количестве  $G_{\Pi}$ ;  $Z_k$  – капитальные затраты;  $k$  – коэффициент окупаемости капитальных затрат (их доля, отнесенная на время производства продукта; в среднем для химических производств  $k = 0,15$  в расчете на годовую производительность);  $Z_T$  – затраты на оплату труда.

Себестоимость имеет денежное выражение.

**Производительность труда** – количество продукции, произведенной в единицу времени в пересчете на одного работающего, характеризует эффективность производства относительно затрат труда.

Экономические показатели рассчитываются на основе технологических показателей. Некоторые из них (производительность, расходные коэффициенты, удельные капитальные затраты) можно представить в денежном выражении. Эти и экономические показатели также называются техноэкономическими.

При оценке эффективности инвестиций в проекты следует рассматривать следующие основные показатели:

1. **Чистый приведенный доход NPV** (Net Present Value). Это один из важнейших показателей расчета эффективности инвестиционного проекта, используемый в инвестиционном анализе. Вычисляется как разница между дисконтированной стоимостью денежных поступлений от инвестиционного проекта и дисконтированными затратами на проект (инвестиции):

$$NPV = \sum_{t=1}^n \frac{CF_t}{(1+r)^t} - \sum_{t=0}^n \frac{I_t}{(1+r)^t},$$

где  $CF_t$  – поток денежных поступлений от инвестиционного проекта в период  $t$ ;  $I_t$  – затраты в инвестиционный проект в период  $t$ ;  $r$  – ставка дисконтирования (иногда ее называют барьерной ставкой);  $n$  – суммарное число периодов.

2. **Внутренняя норма доходности IRR** (Internal Rate of Return). Это ставка дисконтирования ( $IRR = r$ ), при которой  $NPV = 0$ , или, другими словами, ставка, при которой дисконтированные затраты равны дисконтированным доходам. Внутренняя норма доходности показывает ожидаемую норму доходности по проекту. Одно из до-

стоинств этого показателя заключается в возможности сравнить инвестиционные проекты различной продолжительности и масштаба. Инвестиционный проект считается приемлемым, если  $IRR > r$  (ставки дисконтирования). Показатель  $IRR$  вычисляется как

$$NPV(IRR) = \sum_{t=0}^n \frac{CF_t}{(1 + IRR)^t} - \sum_{t=0}^n \frac{I_t}{(1 + IRR)^t} = 0,$$

где  $CF_t$  – поток денежных поступлений от инвестиционного проекта в период  $t$ ;  $I_t$  – затраты в инвестиционный проект в период  $t$ ;  $IRR$  – внутренняя норма доходности;  $n$  – суммарное число периодов.

**3. Период окупаемости PP (Payback Period).** Период окупаемости показывает время, в течение которого доходы от вложений в инвестиционный проект сравниваются с затратами в него. Используется с показателями  $NPV$  и  $IRR$  для оценки эффективности инвестиционных проектов:

$$\min n, \text{ при котором } \sum_{t=1}^n CF_t > I_0,$$

где  $CF_t$  – поток денежных поступлений от инвестиционного проекта в период  $t$ ;  $I_0$  – первоначальные затраты;  $n$  – суммарное число периодов.

**4. Дисконтированный период окупаемости DPP (Discounted Payback Period).** Показатель, отражающий количество периодов окупаемости вложений в инвестиционный проект, приведенных к текущему моменту времени:

$$\min n, \text{ при котором } \sum_{t=1}^n \frac{CF_t}{(1 + r)^t} > I_0,$$

где  $CF_t$  – поток денежных поступлений от инвестиционного проекта в период  $t$ ;  $I_0$  – величина первоначальных затрат;  $r$  – ставка дисконтирования;  $n$  – суммарное число периодов.

### 1.5.3. Эксплуатационные показатели

**Эксплуатационные показатели** определяют влияние отклонений от регламентированных условий и состояний, возникающих при работе производства, на показатели процесса, возможность управления им. К эксплуатационным показателям относят надежность, безопасность функционирования, управляемость и регулируемость.

**Надежность** характеризуют средним временем безаварийной работы либо числом аварийных остановок оборудования или производства в целом за определенный отрезок времени. Этот показатель зависит от качества используемого оборудования и правильности его эксплуатации и обслуживания.

**Безопасность функционирования** – вероятность нарушений, приводящих к нанесению вреда или ущерба обслуживающему персоналу, оборудованию, а также окружающей среде, населению.

Чувствительность к нарушениям режима и изменению условий эксплуатации определяется отношением изменения эксплуатационных показателей к этим отклонениям.

Управляемость и регулируемость характеризуют возможностью поддержания показателей процесса в допустимых пределах. Эти показатели определяют величину допустимых изменений условий процесса и управляющих параметров, обеспечивающих поддержание показателей процесса в допустимых условиях.

#### 1.5.4. Социальные показатели

**Социальные показатели** определяют комфортность работы на данном производстве и его влияние на окружающую среду.

**Безвредность обслуживания** оценивается сопоставлением санитарно-гигиенических условий для обслуживающего персонала с соответствующими нормами по загазованности, запыленности, уровню шума и др.

**Степень автоматизации и механизации** определяет долю ручного и тяжелого труда в производстве.

**Экологическая безопасность** – степень воздействия производства на окружающую среду и экологическую обстановку в регионе.

Перечень основных показателей химического производства свидетельствует о том, насколько высоки требования к качеству его разработки, проектирования, создания и эксплуатации. Нередко достижение наилучших результатов по каждому из этих требований вступает в противоречие друг с другом. Необходимы компромиссные решения. Поэтому инженер-технолог должен обладать не только обширными разносторонними знаниями, но и высокой культурой.

### Контрольные вопросы

1. Определите, что такое химическая технология, и разъясните это определение. Предложите классификацию химической технологии по таким признакам: промышленные отрасли, используемое сырье, продукты производства.
2. Что такое «химическое производство» и «химико-технологический процесс»?
3. Приведите структуру химического производства и объясните назначение ее функциональных частей.
4. Сформулируйте современные требования к химическому производству.
5. Что является сырьем в промышленном производстве, каковы его источники?
6. Приведите классификацию природных материалов по разным признакам как сырья для химической промышленности.
7. Перечислите основные показатели химического производства и химико-технологического процесса. Объясните, что определяет каждый из них.
8. Для каких целей используются вода и воздух в химической промышленности?
9. Что такое обогащение сырья и зачем его применяют?
10. Расскажите о происхождении вторичного сырья и путях его использования.
11. Перечислите требования, предъявляемые к сырью для химической промышленности.
12. Перечислите основные направления рационального использования химического сырья.
13. Дайте характеристику и приведите примеры полупродукта, побочного продукта и отхода в химическом производстве.
14. Дайте характеристику стадиям промышленной водоподготовки.
15. Что такое жесткость и как ее удаляют? В чем заключается метод ионного обмена?
16. Что такое водооборотный цикл, каковы его виды и назначение в химическом производстве?
17. Какова роль топлива и энергии в химическом производстве?

18. Назовите виды и источники энергетических ресурсов химического производства. Каково их применение?
19. Какие подсистемы можно выделить в химико-технологической системе?
20. Приведите пример элементов и их назначения в химико-технологической системе.
21. Что такое связь в химико-технологической системе? Какие типы связей вы знаете?

### **Рекомендуемая литература**

1. Москвичев, Ю.А. Теоретические основы химической технологии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Ю.А. Москвичев, А.К. Григоричев, О.С. Павлов. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2018. – 272 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/100926>.
2. Атманских, И.Н. Химическая технология : учеб.-метод. пособие [Электронный ресурс] / И.Н. Атманских, С.С. Нохрин, А.Р. Шаррафутдинов. – Электрон. дан. – Екатеринбург : УрФУ, 2015. – 120 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/98426>.
3. Пугачев, В.М. Химическая технология [Электронный ресурс] : учеб. пособие – Электрон. дан. – Кемерово : КемГУ, 2014. – 108 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/61425>.
4. Левенец, Т.В. Основы химических производств [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Т.В. Левенец, А.В. Горбунова, Т.А. Ткачева. – Электрон. дан. – Оренбург : ОГУ, 2015. – 121 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/98089>.
5. Общая химическая технология. Основные концепции проектирования ХТС [Электронный ресурс] : учебник / И.М. Кузнецова [и др.]. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2014. – 384 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/45973>.
6. Закгейм, А.Ю. Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А.Ю. Закгейм. – Электрон. текст. дан. – М. : Логос, 2014. – 304 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/66419.html>

## 2. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

---

### 2.1. Предмет термодинамики, основные понятия и величины

#### 2.1.1. Предмет и основные понятия химической термодинамики

Основным вопросом химической термодинамики является определение возможности, направления и пределов протекания химических реакций, фазовых переходов и других физико-химических процессов с изменением химического и фазового состава систем или внешних условий.

Отсюда вытекают конкретные практические приложения химической термодинамики:

- возможность расчета термодинамических параметров отдельного процесса или технологического процесса в целом;
- выявление оптимальных условий проведения этих процессов.

Следует отметить, что **термодинамика изучает исключительно равновесные состояния систем** или, в некоторых случаях, процессы, протекающие бесконечно медленно.

Сначала мы коснемся **общей термодинамики**, которая рассматривает наиболее общие закономерности протекания процессов во всей природе, мире и вселенной.

Затем рассмотрим некоторые вопросы **технической термодинамики**, которая в основном рассматривает взаимные превращения теплоты и работы.

И в конце более или менее подробно изучим поведение систем, в которых происходят химические и физико-химические процессы, т. е. собственно **химическую термодинамику**.

Физико-химические явления и процессы рассматриваются в **термодинамических системах**. Это совокупность объектов, взаимодействующих между собой и отделенных от других тел или внешней среды воображаемой и реже реальной границей.

Термодинамические системы делятся, как показано на рис. 2.1, на **изолированные** и **неизолированные**. В первых не происходит обмена энергией и веществом с окружающей средой, а во вторых — происходит.

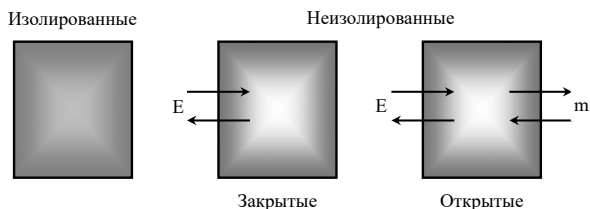


Рис. 2.1. Термодинамические системы

В свою очередь, неизолированные системы делятся на **закрытые** и **открытые**. В закрытых происходит обмен с окружающей средой только энергией, а в открытых — и энергией, и веществом.

Примером изолированной системы может являться хороший термос, закрытой — консервная банка, открытой — химическая емкость или живой организм.

Системы бывают **гомогенными** и **гетерогенными**. Первые состоят из одной фазы, вторые — из нескольких фаз, разделенных границами раздела.

**Фаза** — это часть системы, однородная по состоянию и составу, отделенная от других фаз границей раздела. Фаза состоит из **компонентов**. Это химически однородное вещество, которое может быть выделено из фазы.

В качестве рабочего тела в термодинамических системах чаще всего рассматривается так называемый идеальный газ. В нем частицы являются материальными точками, имеющими массу, но не имеющими размеров. Между частицами такого газа отсутствует межмолекулярное притяжение или отталкивание, и поэтому энергия такого газа включает только кинетическую энергию движения частиц.

Макроскопическое состояние термодинамической системы описывается **термодинамическими параметрами**. В свою очередь, параметры делятся на параметры экстенсивности и параметры интенсивности. **Параметры экстенсивности** зависят от количества вещества в системе, например масса, объем, число молей компонента,



энергия. **Параметры интенсивности** не зависят от количества вещества в системе, например температура, плотность, концентрация.

Термодинамическими параметрами обычно служат легко измеряемые физические величины, например температура, давление, объем. А величины, которые получают путем вычислений, называются **термодинамическими функциями**, например энергия системы.

Для некоторых состояний используют специальные обозначения. Часто системы рассматривают при **стандартных условиях**, т. е. когда система содержит один моль вещества при температуре 25 градусов Цельсия или 298 Кельвин и при давлении одна атмосфера или 101,3 кПа.

Термодинамические функции, которые определяются только состоянием системы и не зависят от того, каким образом система пришла в данное состояние, называются **функциями состояния**. Изменение функции состояния зависит только от значений этой функции в начальном и конечном состояниях системы и не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.

Конечное приращение функции состояния обозначается значком  $\Delta$  и равно разности численных значений функции в конечном и начальном состояниях системы. Бесконечно малое приращение функции состояния обозначается значком дифференциала  $d$ .

Следует отметить, что не все термодинамические параметры являются функциями состояния. В термодинамике также есть параметры, значения которых зависят от пути процесса. Такие параметры называются **функциями процесса**. Конечные приращения функций процесса специальным значком не отмечаются, а бесконечно малые отмечаются значком  $\delta$  (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Тип функций	Обозначения приращений величин	
	Бесконечно малые приращения	Конечные приращения
Функции состояния	$d(dT; dU; dH)$	$\Delta(\Delta T; \Delta U; \Delta H)$
Функции процесса	$\delta(\delta W; \delta Q)$	Не обозначаются ( $W; Q$ )

### 2.1.2. Термодинамические состояния

Всякое изменение внешних условий сопровождается возникновением **термодинамического процесса**. В результате протекания процесса система приходит или в равновесное, или в стационарное состояние.

Пусть на границах системы одинаковая и неизменная концентрация  $c_1$ , как на рис. 2.2, а. Тогда через некоторое время в результате массопереноса в системе установится такая же концентрация. Как только это произойдет, *массоперенос прекратится* и наступит **равновесное состояние**.

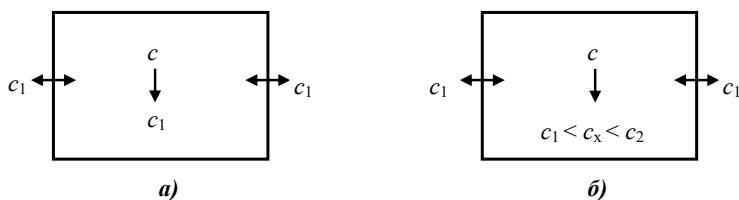


Рис. 2.2. Типы термодинамических процессов

Теперь пусть на границах системы будут различные, но постоянные значения концентрации  $c_1$  и  $c_2$ , как на рис. 2.2, б. Тогда в результате массопереноса в системе установится постоянная концентрация  $c_x$ . При этом через границы системы *будет осуществляться массоперенос*, постоянный по величине. Такое состояние системы называется **стационарным**.

Другими словами, в равновесном состоянии суммарного переноса энергии или вещества через границу раздела не происходит, а при стационарном — происходит, хотя параметры системы неизменны.

Следует также вспомнить, что процесс при постоянной температуре называется **изотермическим**, при постоянном давлении — **изобарным**, при постоянном объеме — **изохорным**.

### 2.1.3. Термодинамические процессы

#### *Равновесные, т. е. обратимые, и неравновесные, т. е. необратимые, процессы*

Рассмотрим расширение газа в цилиндре с поршнем, нагруженным, например, тремя гирями, как на рис. 2.3. При убиении гири поршень придет в движение, давление и температура резко изменятся и через некоторое время температура восстановится до первоначальной, но при другом объеме. Таким образом, процесс расширения газа  $MN$  при убиении гирь будет изображен ломаной линией  $M-1-2-3-N$ . При каждом шаге система совершает полезную работу:

$$\Delta W_{n,i} = p_i \Delta V_i.$$

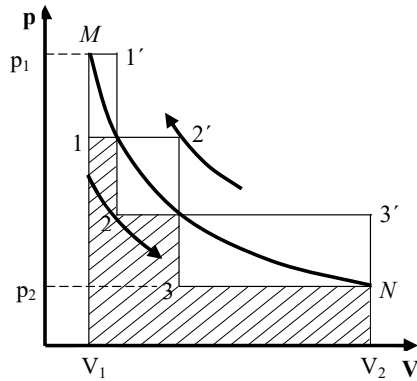


Рис. 2.3. Процесс с малым числом ступеней

Площадь под ломаной дает полезную работу за весь процесс:

$$W_n = \Sigma p_i \Delta V_i. \quad (2.1)$$

Проведем обратный процесс:  $N-3'-2'-3'M$ , помещая гири обратно. Площадь под ломаной сжатия даст затраченную работу:

$$W_3 = \Sigma p_i' \Delta V_i'. \quad (2.2)$$

Видно, что затраченная работа больше полезной и разность этих работ

$$\Delta W_{n,i} = W_3 - W_n \quad (2.3)$$

равна площади между ломаными линиями прямого и обратного процессов. Следовательно, для проведения процесса туда и обратно нужно затратить дополнительную работу  $\Delta W$ .

**Такие процессы, когда для возвращения системы в исходное состояние требуется совершение дополнительной работы, называются необратимыми.**

Ломаные линии касаются равновесной изотермы процесса всего в четырех местах, следовательно, система практически все время находится в неравновесных условиях. Поэтому можно утверждать, что **все необратимые процессы неравновесны.**

Возьмем больше более мелких гирь. При этом, как видно на рис. 2.4, работа расширения увеличится, а работа сжатия уменьшится. Дополнительная работа  $\Delta W$  для совершения процесса туда и обратно уменьшится, так как уменьшится площадь между ломаными.

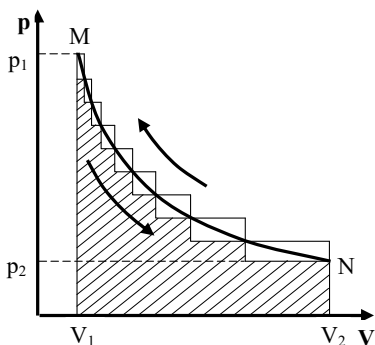


Рис. 2.4. Процесс с повышенным числом ступеней

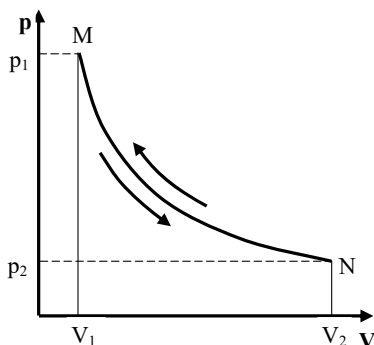


Рис. 2.5. Процесс с бесконечно большим числом ступеней

Следовательно, необратимость процесса уменьшится, то есть процесс станет более обратимым. Кроме того, процесс станет более равновесным, так как система значительно чаще находится в равновесном состоянии на линии изотермы.

Если число гирь сделать бесконечно большим, то линии расширения и сжатия совпадут, как это видно на рис. 2.5. По (2.1) – (2.3) работа полученная станет равной затраченной и  $\Delta W$  станет равной нулю.

Получается, что для проведения процесса туда-обратно не требуется дополнительная работа. Такие процессы называются **обратимыми**. В обратимом процессе все его точки находятся на равновесной изотерме, и поэтому можно утверждать, что **все обратимые процессы являются равновесными**.

#### *Идеализированные и реальные термодинамические процессы*

Вообще-то, строго говоря, равновесие и процесс — это взаимоисключающие понятия. В обычной жизни равновесие исключает протекание процесса, а процесс исключает состояние равновесия. Но наш только что проведенный умозрительный эксперимент показал, что при обратимом процессе система проходит через бесконечное количество равновесных состояний. Здесь ключевой мыслью является то, что наши манипуляции с бесконечным числом гирек займут бесконечное время.

Следовательно, **обратимый равновесный процесс является идеализированным**, так как требует бесконечно большого времени. Но именно такие процессы рассматриваются в термодинамике, так как они наиболее просты для анализа процессов в системах.

В свою очередь, **все реальные процессы** протекают с какой-то конечной скоростью и поэтому в той или иной мере **необратимы**.

Очень важно для понимания последующего материала запомнить, что в необратимом процессе полученная работа всегда меньше, чем в обратимом:

$$W_{n,\text{необр}} < W_{n,\text{обр}}. \quad (2.4)$$

### 2.1.4. Основные термодинамические параметры

#### *Теплота и работа*

Теплота и работа — это способы передачи энергии из системы во внешнюю среду и обратно.

Теплота — это количество тепла, переданное молекулярно-кинетическим путем. Работа совершается над макроскопическими телами и в обратимых условиях численно равна количеству энергии, перешедшей при процессе из одного вида в другой. Очень важно то, что при теплопередаче тепловая энергия не переходит в другие виды энергии, а при совершении работы — переходит.

**Теплота и работа** в общем случае зависят от пути протекания термодинамического процесса, поэтому эти величины **являются функциями процесса**. Например, на рис. 2.6 работа при совершении процесса по путям *a*, *б* и *в* неодинакова.

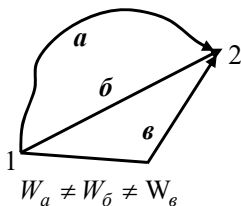


Рис. 2.6. К понятию функции процесса

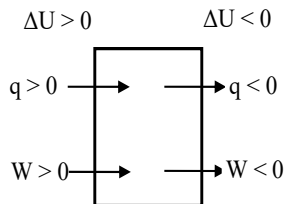


Рис. 2.7. Алгебраические знаки теплоты и работы

Теплоте и работе обычно приписывают алгебраический знак. Как видно на рис. 2.7, теплота и работа положительны, если система получает теплоту или над ней совершается работа. Теплота и работа отрицательны, если система отдает теплоту или сама совершает работу.

Теплота и работа измеряются в системе СИ в одинаковых единицах измерения — джоулях. Изредка в литературе, особенно устаревшей, используется единица измерения калория.

Если система выделяет теплоту, то происходящий в ней процесс называется **экзотермическим**, если поглощает — то **эндотермическим**.

### *Внутренняя энергия*

**Внутренняя энергия**  $U$  — это общий запас энергии в веществе. Она включает энергию колебательного и вращательного движения молекул в целом и их атомных групп, энергию электронов и ядер, внутриядерную энергию и другие виды энергии в веществе. Однако во внутреннюю энергию не входит кинетическая и потенциальная энергия тела в целом.

Ясно, что измерить или рассчитать абсолютную величину внутренней энергии реального тела не представляется возможным. Однако для термодинамических расчетов это и не нужно. Достаточно знать, насколько изменяется внутренняя энергия системы при протекании процесса. Поэтому при расчетах оперируют изменениями внутренней энергии.

Величины конечной и начальной внутренней энергии системы не зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое, поэтому внутренняя энергия является функцией состояния.

Кстати, выбор знаков теплоты и работы, как указано на рис. 2.7, обусловлен тем, что при знаке «+» происходит увеличение внутренней энергии системы, а при знаке «-» — её уменьшение.

### *Энтальпия*

В термодинамических процессах теплопередача часто происходит при постоянном давлении, то есть в изобарных условиях. При этом давление в системе противодействует внешнему давлению на систему. Следовательно, система в целом обладает некоторым запасом потенциальной энергии  $pV$ . **Полная энергия системы**, состоящая из внутренней и потенциальной энергий системы в целом, **называется энтальпией**:

$$H = U + pV; \quad dH = dU + pdV; \quad \Delta H = \Delta U + p\Delta V. \quad (2.5)$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния.

Как видно из (2.5), различие между  $U$  и  $H$  существенно для газовых систем. В таких системах изменение объема  $\Delta V$  при теплопередаче значительно. Но оно несущественно для веществ в конденсированной, то есть жидкой или твердой, фазе, изменение объема которых при нагревании незначительно.

При химических процессах в газовой среде может изменяться число молей газа на величину:

$$\Delta n = n_{\text{кон}} - n_{\text{нач}}.$$

Это тоже скажется на величине изменения энтальпии:

$$p\Delta V = RT\Delta n; \quad \Delta H = \Delta U + RT\Delta n. \quad (2.6)$$

#### **2.1.5. Внутренняя энергия и энтальпия при протекании химических реакций**

Как видно из (2.6), разница между  $\Delta H$  и  $\Delta U$  зависит от величины  $\Delta n$ . Рассмотрим, как вычисляется последняя величина.

Пусть число молей в системе изменяется в результате газовой химической реакции:



Тогда изменение числа молей определяется по формуле

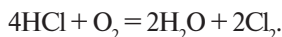
$$\Delta n = \sum_i n_{i, \text{прод}} - \sum_i n_{i, \text{исх}},$$

или для данной реакции:

$$\Delta n = (d + e) - (a + b).$$

Обращаем ваше внимание, что при вычислении  $\Delta n$  учитываются количества только газообразных участников реакции, так как именно они изменяют объем системы и поэтому дают вклад в разность между  $\Delta H$  и  $\Delta U$ .

Приведем пример расчета разности изменения внутренней энергии и энтальпии при протекании реальной химической реакции:



При этом величину  $n$  для соляной кислоты и воды приравняем к нулю:

$$n(\text{HCl}) = 0 \text{ и } n(\text{H}_2\text{O}) = 0,$$

т. к. эти вещества находятся в конденсированной фазе и не дают вклада в разность между  $\Delta H$  и  $\Delta U$ . Рассчитываем величину  $\Delta n$ :

$$\Delta n = (0 + 2) - (0 + 1) = 1.$$

Полученное значение  $\Delta n$  используем для расчета и получаем величину разности между  $\Delta H$  и  $\Delta U$  при температуре 25 °С:

$$\Delta H - \Delta U = RT\Delta n = -8,31 \cdot 298 \cdot 1 = -2,48 \text{ кДж/моль}.$$

Еще раз обращаем внимание на то, что вклад в указанную разность дают только газообразные участники реакции. Нетрудно сообразить, что в случае отсутствия газообразных веществ в реакции величины  $\Delta H$  и  $\Delta U$  практически совпадут.

### 2.1.6. Первое начало термодинамики

Теоретической основой тепловых расчетов химических процессов служит **первое начало термодинамики**. По сути это закон сохранения энергии для термодинамических процессов. Рассмотрим основные его формулировки.

- В изолированной системе запас энергии остается постоянным.



- Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.

- Невозможно получить работу без затрат энергии.

- Математическое выражение имеет вид

$$q = \Delta U + W; \quad \delta q = \delta U + \delta W. \quad (2.7)$$

Его смысл в том, что подводимая к системе теплота расходуется на увеличение внутренней энергии системы и совершение работы системой. Это выражение позволяет делать количественные расчеты тепловых процессов.

Для случая идеальных газов математическое выражение первого начала термодинамики имеет вид

$$q = \Delta U + p\Delta V; \quad \delta q = dU + pdV. \quad (2.8)$$

### ***Первое начало термодинамики для процессов в идеальных газах***

Применим математическое выражение первого начала (2.8) для некоторых процессов в идеальном газе.

#### ***Изохорный процесс***

В таком процессе объем системы неизменен:  $V = \text{const}$ , следовательно, изменение объема  $\Delta V$  и, соответственно, работа  $p\Delta V$  против внешнего давления равны нулю:

$$q_v = \Delta U \quad \text{или} \quad \delta q_v = dU. \quad (2.9)$$

Таким образом, **в изохорном процессе вся подводимая теплота расходуется только на увеличение внутренней энергии  $U$ .**

#### ***Изобарный процесс***

При постоянном давлении подводимая теплота расходуется как на увеличение внутренней энергии  $\Delta U$ , так и на совершение работы  $p\Delta V$ :

$$q_p = \Delta U + p\Delta V. \quad (2.10)$$

С учетом того, что сумма в правой части этого уравнения дает энтальпию:

$$q_p = \Delta H \quad \text{и} \quad \delta q_p = dH, \quad (2.11)$$

можно утверждать, что **в изобарном процессе подводимая теплота расходуется на увеличение энтальпии системы.**

Отличие энергетических затрат для процессов в изохорных и изобарных условиях можно прояснить на следующем примере. Предположим, что нам нужно подвести тепло к простейшей системе, представляющей собой воздушный шар. При подведении некоторого количества тепла в изохорных условиях возрастает внутренняя энергия газа в шаре по (2.9), что приводит к изменению температуры газа на некоторую величину.

Если подводить тепло в изобарных условиях, то при нагревании газа шар будет расширяться и будет совершаться работа расширения  $p\Delta V$ , на что потребуются дополнительная энергия. Следовательно, в изобарных условиях для изменения температуры на ту же величину, как в изохорных условиях, понадобится больше энергии по (2.10).

Выражения (2.9) и (2.11) имеют огромное практическое значение. Они показывают, что тепловые эффекты физико-химических процессов можно оценивать, рассчитывая изменение внутренней энергии в изохорных условиях или энтальпии в изобарных условиях.

### 2.1.7. Теплоемкость. Молярная теплоемкость

При поступлении теплоты температура вещества пропорционально повышается:

$$\delta q \sim dT.$$

Чтобы знак пропорциональности заменить на знак равенства, вводим коэффициент пропорциональности  $C$ :

$$\delta q = CdT \text{ или } q = C\Delta T.$$

Этот коэффициент называется теплоемкостью. **Теплоемкость численно равна количеству теплоты, необходимому для повышения температуры системы на один градус.**

При бесконечно малых приращениях  $q$  и  $T$  мы имеем дело с **истинной теплоемкостью**:

$$C = \frac{\delta q}{dT} \text{ [Дж/К]},$$

при конечных приращениях – со **средней теплоемкостью**:

$$\bar{C} = \frac{q}{\Delta T} = \frac{q}{T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}}$$

в каком-то интервале температур.

Теплоемкость, отнесенная к массе вещества, называется **удельной теплоемкостью**:

$$c_{уд} = \frac{C}{m} \text{ [Дж/кг} \cdot \text{К]},$$

а отнесенная к количеству вещества:

$$c = \frac{C}{n} \text{ [Дж/моль} \cdot \text{К]}$$

– **молярной теплоемкостью**.

В общем случае молярная теплоемкость зависит от условий теплопередачи:

$$c_V = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_V \text{ или } c_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V; \quad (2.12)$$

$$c_p = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_p \text{ или } c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (2.13)$$

Здесь  $c_V$  – изохорная молярная теплоемкость;  $c_p$  – изобарная молярная теплоемкость.

Продифференцируем по  $T$  знакомое нам уравнение:

$$H = U + nRT$$

и получим для одного моля:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + R$$

или, с учетом (2.12) и (2.13):

$$c_p = c_V + R. \quad (2.14)$$

Из этих уравнений следует, что теплоемкость  $c_p$  больше  $c_V$ , так как в изохорном процессе подводимое тепло расходуется только на повышение внутренней энергии, а в изобарном процессе не только на внутреннюю энергию, но и на работу расширения газа. Тогда из (2.14) следует, что газовая постоянная  $R$  имеет смысл работы идеального газа по расширению моля газа при повышении температуры на один градус.

Для конденсированных тел, которые мало расширяются при нагревании:

$$c_p \approx c_V$$

Теплоемкость зависит от температуры. Эта зависимость для различных веществ приведена в справочниках в виде интерполяционных уравнений

$$c_p = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad \text{или} \quad c_p = a + bT + cT^2 + dT^3,$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  – коэффициенты.

## 2.2. Общая и техническая термодинамика

### 2.2.1. Закон Гесса. Стандартные теплоты образования и сгорания веществ

Как хорошо известно, любая химическая реакция сопровождается тепловым эффектом, то есть выделением или поглощением теплоты. При оценке этой теплоты необходимо провести реакцию в изотермических условиях.

Тогда получается, что, в соответствии с (2.9) и (2.11), тепловой эффект реакции в изохорно-изотермических условиях равен  $\Delta U$ , а в изобарно-изотермических условиях –  $\Delta H$ .

Мы уже говорили, что  $\Delta U$  и  $\Delta H$  являются функциями состояния. Поэтому **при постоянном давлении или объеме тепловой эффект химической реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы.**

Это положение носит название закона Гесса. Тогда получается, что при возвращении системы в исходное состояние, то есть когда путь процесса замкнут, величины  $\Delta U$  и  $\Delta H$  всего процесса должны быть равными нулю.

Если процесс не замкнут, как показано на рис. 2.8, то тепловой эффект незамкнутой части  $\Delta U$  или  $\Delta H$  будет равен сумме тепловых эффектов остальной части процесса:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \dots + \Delta U_k = \sum_1^k \Delta U_i;$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \dots + \Delta H_k = \sum_1^k \Delta H_i$$

в изохорно-изотермических и в изобарно-изотермических условиях соответственно.

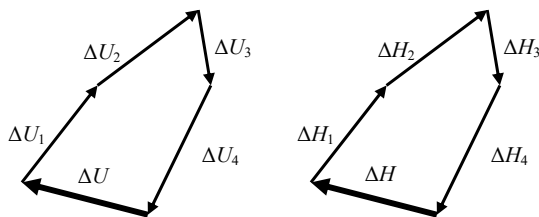


Рис. 2.8. К понятию о законе Гесса

Следовательно, с использованием закона Гесса можно вычислять тепловые эффекты реакций, не прибегая к их экспериментальному определению. Это делается с помощью величин стандартных теплот образования и сгорания веществ.

**Стандартная теплота образования вещества** — это теплота образования одного моля данного вещества из химических элементов в стандартных условиях. Стандартные теплоты образования в изобарно-изотермических условиях  $\Delta H^0_{обр}$  для большинства известных веществ сведены в специальных справочниках.

### 2.2.2. Определение теплового эффекта реакции по теплотам образования

Непосредственно для вычисления тепловых эффектов реакций используют следствия из закона Гесса. Первое из них гласит, что **тепловой эффект химической реакции равен разности теплот образования продуктов реакции и исходных веществ, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов**. Математическое выражение этого следствия для изохорно-изотермических и изобарно-изотермических условий имеет вид

$$\Delta U^0 = \sum_1^k (\Delta U^0_{обр})_{прод} - \sum_1^k (\Delta U^0_{обр})_{исх};$$

$$\Delta H^0 = \sum_1^k (\Delta H^0_{обр})_{прод} - \sum_1^k (\Delta H^0_{обр})_{исх}.$$

При протекании реакции



тепловой эффект вычисляется как

$$\Delta \bar{U}^0 = (d\Delta U^0_{обр,D} + e\Delta U^0_{обр,E}) - (a\Delta U^0_{обр,A} + b\Delta U^0_{обр,B});$$

$$\Delta H^0 = (d\Delta H^0_{обр,D} + e\Delta H^0_{обр,E}) - (a\Delta H^0_{обр,A} + b\Delta H^0_{обр,B}).$$

Тепловой эффект обратной реакции равен тепловому эффекту с обратным знаком.

Существенно, что стандартная теплота образования вещества зависит от его агрегатного и аллотропного состояния, так как для перевода вещества в это состояние также необходимы энергозатраты.

Следует отметить, что  $\Delta U$  и  $\Delta H$  имеют знак «минус» в случае экзотермического процесса и знак «плюс» в случае эндотермического процесса. Следовательно, при экзотермическом процессе тепловая энергия системы уменьшается. В соответствии с первым началом термодинамики это означает, что реакции с отрицательными значениями  $\Delta U$  и  $\Delta H$  протекают самопроизвольно.

### 2.2.3. Определение теплового эффекта реакции по теплотам сгорания

Тепловой эффект химической реакции можно также определить с использованием теплот сгорания участников реакции.

**Стандартная теплота сгорания вещества** – это теплота сгорания одного моля данного вещества в стандартных условиях до окислов с высшей степенью окисления.

Второе следствие из закона Гесса гласит, что **тепловой эффект химической реакции равен разности теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов**. Математическое выражение этого следствия для изохорно-изотермических и изобарно-изотермических условий имеет вид

$$\begin{aligned}\Delta U^0 &= \sum_1^k (\Delta U_{сгор}^0)_{исх} - \sum_1^k (\Delta U_{сгор}^0)_{прод}; \\ \Delta H^0 &= \sum_1^k (\Delta H_{сгор}^0)_{исх} - \sum_1^k (\Delta H_{сгор}^0)_{прод}.\end{aligned}$$

При протекании нашей реакции (2.15) тепловой эффект в изохорно-изотермических условиях вычисляется как

$$\Delta U^0 = (a\Delta U_{сгор,A}^0 + b\Delta U_{сгор,B}^0) - (d\Delta U_{сгор,D}^0 + e\Delta U_{сгор,E}^0),$$

а для изобарно-изотермических условий – как

$$\Delta H^0 = (a\Delta H_{сгор,A}^0 + b\Delta H_{сгор,B}^0) - (d\Delta H_{сгор,D}^0 + e\Delta H_{сгор,E}^0).$$

Следует еще раз заметить, что энергия изохорно-изотермических процессов выражается через внутреннюю энергию  $U$ , а изобарно-изотермических процессов – через  $H$ . Это правило универ-

сально: если в формуле фигурирует  $U$ , то формула характеризует изохорно-изотермический процесс, если  $H$  – то изобарно-изотермический процесс.

Расчеты по теплоте сгорания обычно проводят для реакций с органическими веществами, так как они, как правило, горят.

Для различных топлив теплота сгорания называется теплотворной способностью, а для пищевых продуктов – калорийностью.

Стандартные теплоты сгорания в изобарно-изотермических условиях  $\Delta H^0_{\text{сгор}}$  для большинства известных веществ также сведены в специальных справочниках.

#### 2.2.4. Зависимость тепловых эффектов от температуры

Тепловые эффекты зависят от температуры. Установим эту зависимость. Например, в изобарно-изотермических условиях тепловой эффект можно выразить как

$$\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}}.$$

Продифференцируем это выражение по температуре и, с учетом того, что производная энтальпии по температуре дает теплоемкость, получаем

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial(H_{\text{кон}})}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial(H_{\text{нач}})}{\partial T}\right)_p = c_{p,\text{кон}} - c_{p,\text{нач}} = \Delta c_p. \quad (2.16)$$

Аналогично для изохорно-изотермических условий можно записать

$$\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}};$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial(U_{\text{кон}})}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial(U_{\text{нач}})}{\partial T}\right)_V = c_{V,\text{кон}} - c_{V,\text{нач}} = \Delta c_V. \quad (2.17)$$

Эти выражения называются **законом Кирхгофа** в дифференциальной форме.

Левая часть этих выражений называется температурным коэффициентом теплового эффекта. Тогда закон Кирхгофа в дифференциальной форме формулируется следующим образом: **температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции равен изменению молярной теплоемкости системы в результате этой реакции.**

Для конкретных вычислений тепловых эффектов используют закон Кирхгофа в интегральной форме. Разделим переменные и проинтегрируем (2.16):

$$\int_{H_{нач}}^{H_{кон}} d(\Delta H) = \Delta c \int_{T_{нач}}^{T_{кон}} dT.$$

В результате получаем уравнение Кирхгофа в интегральной форме:

$$\Delta H_{кон} = \Delta H_{нач} + \Delta c_p (T_{кон} - T_{нач}).$$

И аналогично из уравнения 2.17 получаем:

$$\Delta U_{кон} = \Delta U_{нач} + \Delta c_v (T_{кон} - T_{нач}).$$

При начальной температуре 25 °С эти уравнения приобретут вид

$$\Delta H_T = \Delta H^0 + \Delta c_p (T - 298) \quad \text{и} \quad \Delta U_T = \Delta U^0 + \Delta c_p (T - 298).$$

Последние уравнения позволят рассчитать тепловой эффект реакции для любой температуры с использованием стандартных теплот образования и сгорания по следствиям из закона Гесса.

### 2.2.5. Критерии самопроизвольного протекания физико-химических процессов. Энтропия

Одной из основных задач химической термодинамики является определение направления протекания самопроизвольных физико-химических процессов. Каковы же признаки, по которым можно сделать предположение о направлении самопроизвольного процесса?

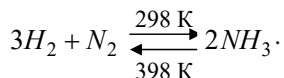
Первый признак: **система всегда стремится прийти к равновесному состоянию, при котором процессы перераспределения в ней прекращаются.** Это положение еще называют нулевым началом термодинамики. Следовательно, параметры интенсивности, то есть температура, давление, плотность вещества и его концентрация, по всей системе должны выравниваться.

Второй признак: **самопроизвольные процессы всегда идут в направлении, обеспечивающем уменьшение энергии системы.** Этот признак универсален, но его трудно применить на практике, если система обладает несколькими видами энергии. При протекании самопроизвольного процесса суммарная энергия системы обязательно понижается, но при этом энергия одних видов может уменьшаться, а других, например тепловой, увеличиваться. В этом случае



самопроизвольные процессы могут протекать с поглощением тепла. Примером может служить эндотермическое растворение некоторых солей в воде.

С помощью указанных признаков трудно объяснить протекание химических реакций в определенном интервале температур, например реакции синтеза и разложения аммиака:



В то же время существует универсальный критерий, с помощью которого можно определить возможность, направление и предел протекания физико-химических процессов. **Это энтропия**, одна из функций состояния.

### 2.2.6. Второе начало термодинамики для процессов в изолированных системах

Для самопроизвольного обратимого изотермического процесса теплопередачи энтропия  $S$  вычисляется как

$$dS_{обр} = \frac{\delta q}{T} [\text{Дж/моль} \cdot \text{К}]; \quad \Delta S_{обр} = \frac{q}{T},$$

то есть как отношение теплоты, прошедшей через границы системы, к температуре, при которой произошел теплообмен.

В изолированных системах нет теплообмена с внешней средой, поэтому энтропия системы не изменяется:

$$\delta q = 0, \text{ поэтому } dS_{обр} = 0 \text{ и } S_{обр} = \text{const}, \quad (2.18)$$

то есть в изолированной системе в обратимом самопроизвольном процессе энтропия есть величина постоянная. С использованием математического выражения первого начала термодинамики

$$\delta q = dU + \delta W$$

для самопроизвольного обратимого процесса (2.18) выражение можно переписать в виде

$$dS_{обр} = \frac{dU + \delta W}{T}. \quad (2.19)$$

Как мы показали ранее, в случае необратимого процесса полученная работа всегда меньше, чем в обратимом:

$$\delta W_{\text{обр}} > \delta W_{\text{необр}}.$$

Тогда энтропия в самопроизвольном необратимом процессе определяется формулой

$$dS_{\text{необр}} > \frac{dU + \delta W}{T}. \quad (2.20)$$

В изолированной системе  $\delta q = 0$ , поэтому  $dS_{\text{необр}} > 0$ .

Следовательно, в изолированной системе в необратимом самопроизвольном процессе энтропия всегда увеличивается.

Получается, что в общем случае в изолированных системах энтропия остается постоянной или растет:  $dS \geq 0$ ;  $\Delta S \geq 0$ .

Другими словами, **в изолированной системе энтропия постоянна, если в системе текут только обратимые самопроизвольные процессы, и возрастает при наличии необратимых самопроизвольных процессов.** Это положение есть формулировка **второго начала термодинамики** для изолированных систем.

Более наглядно приведенные утверждения изображены на диаграмме, представленной на рис. 2.9.

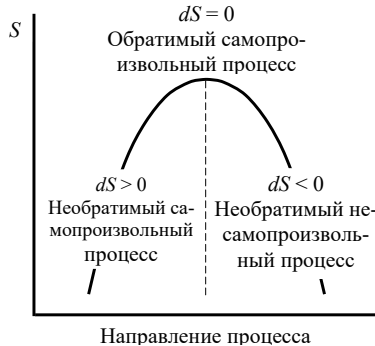


Рис. 2.9. Диаграмма изменения энтропии при процессе в изолированной системе

### 2.2.7. Направление самопроизвольных процессов в закрытых системах

Рассмотрим процессы в закрытых системах, обменивающихся с окружающей средой только энергией.

Из (2.19) и (2.20) можно получить другие математические выражения для второго начала термодинамики. А именно общее выражение

$$dU \leq TdS - \delta W \quad (2.21)$$

и

$$dU \leq TdS - pdV \quad (2.22)$$

для процессов в идеальном газе.

Из этих уравнений при отсутствии работы можно получить

$$\Delta U - T\Delta S \leq 0; \quad \Delta H - T\Delta S \leq 0. \quad (2.23)$$

Введем обозначения

$$A \equiv U - TS \quad \text{и} \quad G \equiv H - TS. \quad (2.24)$$

Таким образом, мы ввели новые термодинамические функции состояния:  $A$  – энергия Гельмгольца и  $G$  – энергия Гиббса. Тогда выражения (2.23) можно переписать как

$$\Delta A \leq 0 \quad \text{и} \quad \Delta G \leq 0.$$

Эти уравнения выражают второе начало термодинамики для изохорно-изотермических и изобарно-изотермических процессов в закрытых системах. **В неизолированной системе энергия Гельмгольца и энергия Гиббса постоянны, если в системе текут только обратимые самопроизвольные процессы, и уменьшаются при наличии необратимых самопроизвольных процессов.**

Для лучшего запоминания эти утверждения отображены на рис. 2.10.



Рис. 2.10. Диаграмма изменения энергии при процессе в закрытой системе

### 2.2.8. Проведение расчетов в химической термодинамике

Рассмотрим последовательность термодинамических расчетов химических реакций.

Тепловой эффект реакции (2.15)



в изобарно-изотермических условиях при стандартной температуре 298 К вычисляется по следствию из закона Гесса (см. п. 2.2.2):

$$\Delta H^0 = (d\Delta H_{обp,D}^0 + e\Delta H_{обp,E}^0) - (a\Delta H_{обp,A}^0 + b\Delta H_{обp,B}^0).$$

Для любой температуры  $T$  тепловой эффект вычисляют по закону Кирхгофа (см. п. 2.2.4):

$$\Delta H_T = \Delta H^0 + \Delta c_p (T - 298),$$

где изменение теплоемкости системы в процессе реакции имеет вид

$$\Delta c_p = (dc_{p,D} + ec_{p,E}) - (ac_{p,A} + bc_{p,B}).$$

Если величина  $\Delta H$  получится со знаком «минус», то реакция экзотермическая, если со знаком «плюс» — то эндотермическая.

Для определения возможности самопроизвольных процессов в закрытых системах нужно подсчитать изменение энергий Гельмгольца или Гиббса в зависимости от условий проведения процесса. Например, для химической реакции в изобарно-изотермических условиях  $\Delta G$  можно подсчитать по закону Гесса:

$$\Delta G = (d\Delta G_D + e\Delta G_E) - (a\Delta G_A + b\Delta G_B),$$

где  $\Delta G_i = \Delta H_i - T\Delta S_i$ .

Расчет изменения энтропии при протекании реакции при стандартной температуре также можно посчитать по закону Гесса:

$$\Delta S^0 = (d\Delta S_D^0 + e\Delta S_E^0) - (a\Delta S_A^0 + b\Delta S_B^0).$$

Энтропия образования веществ слабо зависит от температуры, поэтому при расчетах для температур, отличающихся от стандартной, этой зависимостью в первом приближении пренебрегают.

В конечном итоге, если  $\Delta G$  реакции получится со знаком «минус», то данная реакция протекает самопроизвольно слева направо, если со знаком «плюс» — то в обратном направлении.

Величины  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  и  $c_p$ , необходимые для расчетов, приведены в справочниках.

### 2.2.9. Работа и энергия в закрытых системах. Полезная работа

Из тождеств (2.24) с учетом второго начала термодинамики для изохорно-изотермических и изобарно-изотермических процессов можно получить:

$$dU \leq dA + d\Delta S; \quad dH \leq dG + TdS. \quad (2.25)$$

Эти уравнения имеют огромный физический смысл. Они показывают, что полный запас энергии закрытой системы  $dU$  или  $dH$  состоит из энергий Гельмгольца  $dA$  или Гиббса  $dG$  плюс энергия  $TdS$ .

Здесь энергия  $TdS$  является тепловой энергией системы при температуре  $T$ . Она никак не может быть израсходована системой в изотермическом процессе и поэтому называется **связанной энергией**. Наоборот, энергии Гельмгольца и Гиббса могут быть использованы системой для совершения работы, и поэтому они еще называются **свободной энергией**. Если система газовая и в ней не происходит никаких процессов, кроме расширения, то свободная энергия тратится на работу расширения:

$$dU \leq TdS - pdV; \quad dH \leq TdS - Vdp. \quad (2.26)$$

Очень важным с практической стороны является вопрос: можно ли всю свободную энергию перевести в работу?

В общем случае работа газовой системы может быть затрачена по (2.26) на расширение системы  $pdV$  или  $Vdp$  или на другие виды работы, **не** связанные с расширением. Назовем их **полезной работой**  $\delta W$ . Тогда первое начало термодинамики можно записать как

$$dU \leq dA - pdV - \delta W'; \quad dH \leq dG + Vdp - \delta W. \quad (2.27)$$

Продифференцировав выражения

$$A = U - TS \quad \text{и} \quad G = H - TS,$$

получаем

$$dA = dU - TdS - SdT \quad \text{и} \quad dG = dH - TdS - SdT.$$

Подставив их в (2.27), получаем

$$dA \geq -SdT - pdV - \delta W' \quad \text{и} \quad dG \geq -SdT + Vdp - \delta W', \quad (2.28)$$

которые называются **фундаментальными уравнениями технической термодинамики**. Из этих уравнений для изохорно-изотермических условий при  $dV = 0$  и  $dT = 0$  получаем

$$-dA \geq \delta W' \quad \text{и} \quad -\Delta A \geq W',$$

а для изобарно-изотермических условий при  $dp = 0$  и  $dT = 0$ :

$$-dG \geq \delta W' \quad \text{и} \quad -\Delta G \geq W'.$$

Здесь, как обычно, знак равенства характеризует протекание равновесного самопроизвольного процесса, а знак неравенства — неравновесного самопроизвольного процесса.

**Получается, что максимальную работу, равную изменению энергии Гельмгольца или энергии Гиббса, можно получить только в идеализованном равновесном процессе. В любом реальном процессе полезная работа будет всегда меньше.**

Еще раз обращаем внимание на то, что полезная работа в изохорно-изотермическом процессе всегда больше, чем в изобарно-изотермическом, так как часть энергии Гиббса в последнем расходуется на работу расширения.

В заключение следует отметить, что все основные термодинамические функции связаны между собой. Эту связь для лучшего запоминания можно изобразить в виде достаточно простой диаграммы, представленной на рис. 2.11.

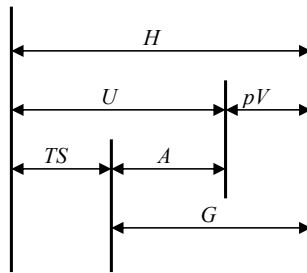


Рис. 2.11. Соотношение между основными термодинамическими параметрами

### 2.2.10. Зависимость энергий Гиббса и Гельмгольца от температуры

Рассмотрим зависимость энергий Гельмгольца и Гиббса от температуры.

Запишем хорошо известные нам уравнения:

$$A = U - TS; \quad G = H - TS.$$

Размерность энтропии соответствует размерности отношения энергии к температуре. Это дает право заменить энтропию на производную энергии по температуре:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad (2.29)$$

и получим

$$A = U + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V; \quad G = H + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p.$$

Запишем последние уравнения в конечных приращениях и получим

$$\Delta A = \Delta U + \left(\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T}\right)_V; \quad \Delta G = \Delta H + \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p.$$

Эти уравнения называются **уравнениями Гиббса – Гельмгольца**. Они показывают, как изменяются энергии Гельмгольца и Гиббса с изменением температуры в неизотермических процессах.

На этом мы заканчиваем ознакомление с общей и технической термодинамикой, которые посвящены общим законам термодинамики и взаимным переходам теплоты и работы. Далее приступаем к изучению химической термодинамики о взаимных переходах химической энергии в другие виды энергии.

## 2.3. Химическая термодинамика

### 2.3.1. Основное уравнение химической термодинамики и понятие химического потенциала

Полученные нами ранее фундаментальные уравнения общей и технической термодинамики справедливы только при неизменности количества вещества в системе, то есть в закрытых системах. Но в открытых системах может происходить изменение количества вещества, например при протекании химических реакций или при фазовых переходах.

Основные термодинамические функции  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta A$  и  $\Delta G$  являются аддитивными величинами, то есть зависят от количества вещества  $n$  в системе. Следовательно, в общем случае, например,  $G$  будет функцией температуры, давления и количества вещества:

$$G = f(T, p, n_i).$$

Полный дифференциал этой функции через частные производные имеет вид

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_1^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p} dn_i. \quad (2.30)$$

С учетом (2.29) и если производную по количеству вещества обозначить  $\mu$ :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p} = \mu_i,$$

то (2.30) будет выглядеть как

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_1^k \mu_i dn_i. \quad (2.31)$$

Это выражение называется **основным уравнением химической термодинамики**.

Частные производные энергии Гиббса по одному из изменяющихся компонентов называются химическим потенциалом. В изобарно-изотермических условиях

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p, n_j \neq i}.$$

В изохорно-изотермических условиях

$$\mu_i = \left( \frac{\partial A}{\partial n} \right)_{T, V, n_j \neq i}.$$

### 2.3.2. Влияние химического потенциала на течение химических процессов

Итак, **химический потенциал есть частная производная энергий Гиббса или Гельмгольца  $\Delta A$  и  $\Delta G$  по изменению числа молей одного из компонентов при неизменности других параметров состояния системы.**

Для изобарно-изотермических условий для самопроизвольного процесса (2.31) будет выглядеть как

$$\Delta G = \mu \Delta n \leq 0. \quad (2.32)$$

Отсюда следует:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{кон}} - \Delta G_{\text{нач}} = \mu \Delta n_{\text{кон}} - \mu \Delta n_{\text{нач}} \leq 0$$

или

$$\mu \Delta n_{\text{кон}} \leq \mu \Delta n_{\text{нач}}. \quad (2.33)$$

При  $n_{\text{кон}} = n_{\text{нач}}$ , например при фазовом переходе, из (2.33) получается



$$\mu_{\text{кон}} \leq \mu_{\text{нач}}.$$

Здесь знак равенства характеризует самопроизвольный **обратимый** процесс, а знак неравенства – самопроизвольный **необратимый** процесс.

Отсюда следует, что условием протекания самопроизвольного необратимого химического процесса является превышение начального химического потенциала над конечным. Или, другими словами, **все самопроизвольные необратимые химические процессы протекают с уменьшением химического потенциала системы.**

Как определить численное значение химического потенциала? Из (2.32) следует, что **величина химического потенциала в общем случае равна энергии Гиббса одного моля вещества**, то есть мольной энергии Гиббса:

$$\mu = \frac{G}{n} = G_M.$$

С использованием величины стандартной мольной энергии Гиббса можно определить величину стандартного химического потенциала:

$$\mu^0 = G_M^0.$$

### 2.3.3. Химический потенциал идеального газа и вещества в растворе

Если процесс газовый, протекает без химических превращений и проводится в изотермических условиях, то фундаментальное уравнение термодинамики дает

$$dG = Vdp.$$

Для моля газа химический потенциал равен мольной энергии Гиббса, тогда

$$d\mu = Vdp.$$

Выражая объем из уравнения Менделеева – Клапейрона, это уравнение можно переписать как

$$d\mu = RT \frac{dp}{p} = RT d \ln p.$$

После интегрирования получаем для химического потенциала, в том числе и стандартного:

$$\mu = RT \ln p + c \quad \text{и} \quad \mu^0 = RT \ln p^0 + c.$$

Здесь  $p^0$  – стандартное давление одна атмосфера. Чтобы избавиться от постоянного интегрирования  $c$ , вычитаем второе полученное уравнение из первого и получаем

$$\mu - \mu^0 = RT \ln \frac{p}{p^0}.$$

Обозначим соотношение давлений как  $\tilde{p}$  (тильда пэ):

$$\frac{p}{p^0} = \tilde{p}.$$

Тогда величину химического потенциала можно выразить как

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \tilde{p} \quad \text{или} \quad \mu = \mu^0 + RT \ln p \text{ [атм].}$$

При изменении давления газа от  $p_1$  до  $p_2$  при постоянной температуре изменение химического потенциала будет выражаться как

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{\tilde{p}_2}{\tilde{p}_1} \text{ [Па]} \quad \text{или} \quad \Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \text{ [атм].}$$

В идеальном растворе химический потенциал вещества зависит от его концентрации. По аналогии с выражениями для идеальных газов в общем случае для идеальных растворов можно записать:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \tilde{c},$$

где  $\tilde{c}$  – относительная концентрация:

$$\tilde{c} = \frac{c}{c^0},$$

где  $c^0$  – стандартная концентрация, равная 1 моль/л.

Если концентрация выражена в молях на литр, то химический потенциал и его изменение можно записать в следующем виде:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln c; \quad \Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

В неидеальных растворах, в частности предельно разбавленных растворах, отклонение от законов идеальных растворов учитывается с помощью понятия **активности**:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \tilde{a},$$

где  $\tilde{a} = \frac{a}{a^0}$  и  $\mu = \mu^0 + RT \ln a$  [моль/л].

При изменении активности в неидеальном растворе от  $a_1$  до  $a_2$  изменение химического потенциала вычисляют как

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{\tilde{a}_2}{\tilde{a}_1}; \quad \Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{a_2}{a_1} \text{ [моль/л]}.$$

Отношение активности к концентрации идеального раствора называется коэффициентом активности:

$$\gamma_a = \frac{a}{c}; \quad a = \gamma_a c.$$

Значения коэффициента активности для различных растворенных веществ при различных температурах и концентрациях приведены в справочниках. Применение активности практикуется при высоких концентрациях, когда свойства неидеальных растворов значительно отличаются от свойств идеальных.

## 2.4. Химическое равновесие

### 2.4.1. Константа химического равновесия

Мы уже знаем, что самопроизвольный процесс сопровождается убылью свободной энергии системы и приводит к установлению равновесного состояния. Такое состояние в применении к химическим реакциям называется **химическим равновесием**.

Химическое равновесие характеризуется тем, что:

1. Состояние системы неизменно во времени при неизменности внешних условий.
2. Равновесие подвижно, то есть после прекращения внешнего воздействия система восстанавливает первоначальное состояние.
3. Равновесие имеет динамический характер и обеспечивается равенством скоростей прямого и обратного процессов.
4. В состоянии равновесия свободная энергия системы минимальна.

Количественно химическое равновесие характеризуется величиной константы химического равновесия. Вспомним это понятие.

Для знакомой нам газовой реакции (2.15):



константа химического равновесия, выраженная через парциальные давления участников реакции, имеет вид

$$K_p = \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}.$$

Константы равновесия также можно выразить через концентрации или мольные доли:

$$K_c = \frac{c_D^d c_E^e}{c_A^a c_B^b}; \quad K_x = \frac{x_D^d x_E^e}{x_A^a x_B^b}.$$

Все три уравнения характеризуют **закон действующих масс**. Он гласит, что **в условиях равновесия, при данной температуре, отношение произведения равновесных парциальных давлений или концентраций продуктов реакции к аналогичному произведению для исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, постоянно**.

Выраженные через различные величины константы равновесия одной и той же реакции связаны между собой:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}; \quad K_p = K_x p^{\Delta n}.$$

Все предыдущие формулы констант равновесия характеризуют гомогенные реакции, то есть реакции, протекающие в одной фазе, газовой или жидкой. Но в некоторых реакциях компоненты находятся в разных фазах, то есть реакции гетерогенны. Если вещество находится в конденсированной фазе, то есть в жидкой или твердой, то его парциальное давление будет постоянным в ходе всей реакции. Например, пусть вещество  $B$  будет в твердой фазе. Тогда  $p_B$  можно перенести влево и константа равновесия выразится как

$$K'_p = K_p p_B^b = \frac{p_D^d p_E^e}{p_A^a}.$$

Например, для реакции



константа равновесия будет зависеть только от давления углекислого газа:

$$K'_p = p_{\text{CO}_2}.$$

#### 2.4.2. Уравнения изотермы и изобары химической реакции

Константы равновесия характеризуют условия равновесия при равновесных парциальных давлениях или концентрациях компонентов реакции. Однако чаще всего при проведении газовых реакций используются газы при произвольных давлениях или растворы

при концентрациях, далеких от равновесных. При любых неравновесных давлениях или концентрациях равновесие можно определить по уравнению изотермы химической реакции.

Для известной нам газовой реакции (2.15):



при произвольных «штриховых» давлениях уравнение изотермы химической реакции будет иметь вид

$$\Delta G = RT \left[ \ln \frac{(p'_D)^d (p'_E)^e}{(p'_A)^a (p'_B)^b} - \ln K_p \right].$$

Это и есть уравнение изотермы химической реакции в изобарно-изотермических условиях. Это уравнение используется для определения направления протекания реакции при фиксированной температуре. Как обычно, если вычисленное значение  $\Delta G$  меньше нуля, то реакция (2.15) самопроизвольно протекает слева направо, если больше нуля – то справа налево.

Константа равновесия есть величина постоянная при данной температуре. С изменением температуры величина  $K_p$  значительно изменяется. Зависимость  $K_p$  от температуры в изобарных условиях характеризуется уравнением изобары химической реакции

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (2.34)$$

Нетрудно заметить, что уравнение изобары является дифференциальным и позволяет вычислять только **изменения** константы равновесия с **изменением** температуры.

Для вычисления констант равновесия при различных температурах используют уравнение изобары в интегральном виде.

Возьмем уравнение изобары (2.34), разделим переменные, проинтегрируем его:

$$\int_{K_p} d \ln K_p = \int_T \frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2}$$

и получим

$$\ln K_p = \frac{\Delta H}{RT} + B, \quad (2.35)$$

где  $B$  – постоянная интегрирования.

Это уравнение в явном виде дает зависимость константы равновесия от температуры. Графически эта зависимость представлена на рис. 2.12 для экзотермической и эндотермической реакций. С использованием свойств уравнения прямой можно получить

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta H}{R} \quad \text{или} \quad \Delta H = R \operatorname{tg}\alpha.$$

Следовательно, исследуя зависимость константы равновесия от температуры, можно определить тепловой эффект реакции.

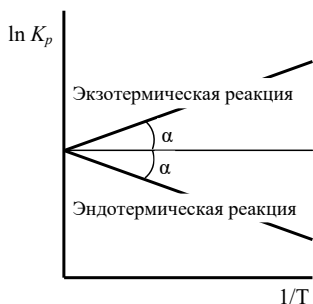


Рис. 2.12. Зависимость константы равновесия реакции от температуры

Если известны значения констант равновесия при двух температурах, то можно вычислять величину теплового эффекта алгебраически:

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

### 2.4.3. Принцип Ле Шателье

Многочисленные эксперименты показывают, что изменение внешних условий приводит к переходу системы из одного равновесного состояния в другое. Наиболее часто равновесие сдвигают изменением концентраций или давлений одного или нескольких участников реакции, температуры или общего давления в газовой реакции.

#### *Принцип Ле Шателье при изменении парциальных давлений участников реакций*

Система реагирует на эти изменения по принципу Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то в системе происходят изменения, ослабляющие результат этого воздействия.

Посмотрим, как реализуется этот принцип при указанных выше внешних воздействиях.

Для нашей реакции (2.15):



в равновесии уравнение изотермы можно записать как

$$\Delta G = RT \left[ \ln \frac{(p'_D)^d (p'_E)^e}{(p'_A)^a (p'_B)^b} - \ln K_p \right] \quad \text{или} \quad \Delta G = RT \ln \frac{(p'_D)^d (p'_E)^e}{K_p (p'_A)^a (p'_B)^b}.$$

В равновесии действующие штриховые давления компонентов будут равны равновесным. Тогда по уравнениям:

$$\frac{(p'_D)^d (p'_E)^e}{(p'_A)^a (p'_B)^b} = K_p; \quad \frac{(p'_D)^d (p'_E)^e}{K_p (p'_A)^a (p'_B)^b} = 1; \quad \ln \frac{(p'_D)^d (p'_E)^e}{K_p (p'_A)^a (p'_B)^b} = 0; \quad \Delta G = 0$$

$\Delta G$  будет равно нулю, то есть равновесие реакции (2.15) не сдвинется.

Если в систему добавить исходные вещества, то их парциальные давления возрастут и станут справедливыми выражения:

$$\frac{(p'_D)^d (p'_E)^e}{(p'_A)^a (p'_B)^b} < K_p; \quad \frac{(p'_D)^d (p'_E)^e}{K_p (p'_A)^a (p'_B)^b} < 1; \quad \ln \frac{(p'_D)^d (p'_E)^e}{K_p (p'_A)^a (p'_B)^b} < 0; \quad \Delta G < 0.$$

Тогда  $\Delta G$  станет меньше нуля и равновесие системы реакции (2.15) сдвинется вправо.

Таким образом, в соответствии с принципом Ле Шателье реакция потечет в направлении, которое приведет к снижению парциальных давлений исходных веществ, то есть система устранит причину, вызвавшую смещение равновесия. Равновесие при этом восстановится, так как для данной температуры  $K_p$  есть величина постоянная.

### ***Принцип Ле Шателье при изменении температуры***

Посмотрим, как влияет на реакцию изменение температуры.

На рис. 2.12 изображена зависимость константы равновесия от температуры. Пусть протекает хорошо нам знакомая экзотермическая реакция (2.15):



с выделением теплоты. Из полученного нами ранее рисунка следует, что для такой реакции при повышении  $T$  величины  $\ln K_p$  и  $K_p$  уменьшаются. Следовательно, увеличиваются парциальные давления исходных веществ. Таким образом, равновесие реакции сдвигается влево, тепловыделение экзотермической реакции уменьшается. Это, соответственно, приводит к снижению температуры системы.

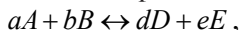
Следовательно, по принципу Ле Шателье на внешнее повышение температуры система отреагировала в направлении, приведшем к снижению температуры.

Нетрудно сообразить, что при повышении температуры эндотермической реакции, при которой  $\ln K_p$  и  $K_p$  повышаются, равновесие реакции сместится вправо, то есть в сторону продуктов реакции. При этом прямая эндотермическая реакция усилится и поглощение тепла тоже. Получается, что и для эндотермической реакции, по принципу Ле Шателье, на внешнее повышение температуры система отреагировала в направлении, приведшем к снижению температуры.

### ***Принцип Ле Шателье при изменении общего давления***

А теперь рассмотрим, как влияет на газовую реакцию изменение общего давления  $p_0$  в системе.

Для газовых реакций константа равновесия реакции (2.15):



как мы знаем, выражается уравнением

$$K_p = \frac{p_D^d p_E^e}{p_A^a p_B^b}. \quad (2.36)$$

Парциальное давление каждого компонента можно выразить через общее давление  $p_0$  с использованием мольных долей этих компонентов:

$$p_i = x_i p_0.$$

Тогда (2.36) можно переписать как

$$K_p = \frac{x_D^d x_E^e}{x_A^a x_B^b} p_0^{\Delta n}.$$

Константа равновесия при постоянной температуре должна быть неизменной, следовательно, по этому уравнению изменение общего давления должно изменить равновесные мольные доли. Пусть в нашей реакции при прямом направлении протекания количество газа  $\Delta n$ :



$$\Delta n = d + e - a - b$$

уменьшается, то есть имеет место условие

$$d + e < a + b.$$

Тогда величина  $\Delta n$  будет отрицательной и при повышении  $p_0$  величина  $p_0^{\Delta n}$  будет уменьшаться. Это должно привести к увеличению дроби, то есть к повышению долей конечных веществ. Это, в свою очередь, приведет к снижению общего давления в системе, так как количество газа при прямом протекании реакции снижается.

Следовательно, в соответствии с принципом Ле Шателье, при повышении общего давления в системе она отреагирует путем смещения равновесия в направлении, снижающем это давление.

## 2.5. Фазовые равновесия

### 2.5.1. Основные понятия

А теперь переходим к изучению одного из важнейших разделов термодинамики – фазовому равновесию.

Фаза – это система или часть системы, однородная по агрегатному состоянию и химическому составу, отделенная от других фаз границей раздела.

Фаза состоит из компонентов. Это химически однородное вещество, которое может быть выделено из фазы и существовать самостоятельно. Например, фаза раствора KCl в воде состоит из двух компонентов и воды, но не из трех фаз – ионов калия, ионов натрия и воды, так как ионы в отдельности не могут быть выделены из раствора.

Система, состоящая из одной фазы, называется гомогенной, из нескольких фаз – гетерогенной. Жидкие и твердые фазы называются конденсированными.

Равновесие в системе из нескольких фаз называется фазовым, или гетерогенным.

Число независимых компонентов  $K$  – это наименьшее количество компонентов, через которые можно математически выразить состав фазы.  $K$  по уравнению

$$K = K_0 - x$$

равно общему числу компонент  $K_0$  минус число математических уравнений  $x$ , связывающих характеристики компонентов. Напри-

мер, в газовой фазе имеются четыре компонента химической реакции: два исходных вещества и два продукта реакции. Всего компонентов — четыре, но достаточно знать давления трех компонентов, а давление последнего можно вычислить, зная величину константы равновесия. Следовательно, число независимых компонентов — три.

### 2.5.2. Условия фазового равновесия и фазового перехода

При фазовом равновесии не происходит переход компонента из фазы в другую фазу. Поэтому общим условием фазового равновесия в системе является хорошо нам известное равенство:

$$\Delta G = \sum_{i=1}^k \mu_i \Delta n_i = 0. \quad (2.37)$$

Пусть возможен фазовый переход из  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу, как на рис. 2.13. Тогда (2.37) можно переписать как

$$\mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0.$$

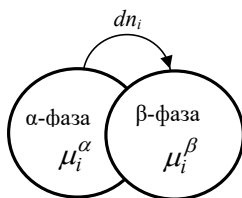


Рис. 2.13. К выводу условия межфазного равновесия

Сколько компонента уходит из  $\alpha$ -фазы, столько же его приходит в  $\beta$ -фазу, поэтому имеет место равенство  $dn_i^\alpha = -dn$ , тогда  $dn_i^\beta = dn$ , что приводит к выражениям

$$-\mu_i^\alpha dn + \mu_i^\beta dn = 0; \quad \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta.$$

При изменении давления или температуры химические потенциалы компонента в обеих фазах тоже изменяются:

$$\mu_i^\alpha + d\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta + d\mu_i^\beta \quad \text{или} \quad d\mu_i^\alpha = d\mu_i^\beta.$$

Следовательно, условием равновесия компонента в гетерогенной системе является равенство его химических потенциалов или их изменений в обеих фазах.

Теперь рассмотрим аналогичные соотношения при фазовом переходе, когда компонент переходит из одной фазы в другую при

изменении внешних условий. При самопроизвольном фазовом переходе из  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу имеют место неравенства

$$\Delta G < 0 \quad \text{и} \quad \mu_i^\alpha > \mu_i^\beta.$$

Следовательно, **движущим фактором фазового перехода является разность химических потенциалов компонента в обеих фазах**. Причем компонент переходит из  $\alpha$ -фазы, в которой химический потенциал больше, в  $\beta$ -фазу, где он меньше.

Величина химического потенциала компонента, как мы знаем, определяется величиной давления или концентрации компонента:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i; \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i.$$

По мере фазового перехода давления или концентрации компонента в  $\alpha$ -фазе величина химического потенциала уменьшается, а в  $\beta$ -фазе увеличивается. Как только химические потенциалы компонента в обеих фазах сравняются, наступает фазовое равновесие.

### 2.5.3. Тепловой эффект фазовых переходов

Рассмотрим фазовые переходы компонента в различные агрегатные состояния, изображенные на рис. 2.14. Первое – затвердевание, второе – плавление, третье – испарение, четвертое – конденсация, пятое – сублимация или возгонка, и шестое – десублимация.

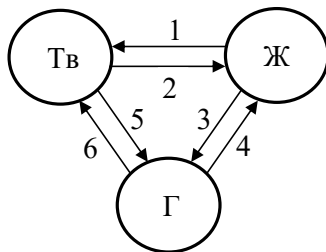


Рис. 2.14. Фазовые переходы в различные агрегатные состояния

При указанных выше фазовых переходах тепловой эффект в изобарно-изотермических условиях вычисляется по формуле

$$\Delta H_{\text{ф.п}} = T \frac{dp}{dT} \Delta V,$$

где  $dp/dT$  – производная давления паров компонента по температуре при данной температуре;  $\Delta V$  – изменение объема компонента при фазовом переходе.

Это выражение называется уравнением Клаузиуса – Клапейрона в дифференциальной форме. Оно показывает связь теплового эффекта фазового перехода с основными параметрами системы.

### *Тепловой эффект процессов испарения и сублимации*

Для процессов испарения и сублимации справедливо неравенство  $V_{\text{пар}} \gg V_{\text{конд.ф}}$ . И, соответственно,

$$\Delta V = V_{\text{пар}} - V_{\text{конд.ф}} \approx V_{\text{пар}}.$$

Если пар является идеальным газом, то его объем можно вычислить с помощью уравнения Менделеева – Клапейрона:

$$V_{\text{пар}} = \frac{RT}{p}.$$

Тогда уравнение Клаузиуса – Клапейрона для процессов испарения и сублимации будет выглядеть как

$$\Delta H_{\text{исп, субли}} = \frac{RT^2}{dT} \frac{dp}{p} = \frac{RT^2}{dT} d \ln p.$$

Разделим переменные и проинтегрируем это выражение:

$$\int_p d \ln p = \frac{\Delta H_{\text{исп, субли}}}{R} \int_T \frac{dT}{T^2}$$

и получим уравнение Клаузиуса – Клапейрона в интегральном виде:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{исп, субли}}}{R} \frac{1}{T} + B.$$

Как видно на рис. 2.15, логарифм давления линейно зависит от обратной температуры. Следовательно, тепловой эффект испарения и сублимации можно найти с использованием тангенса угла наклона  $\alpha$  прямой на рисунке:

$$\Delta H = -R \operatorname{tg} \alpha.$$

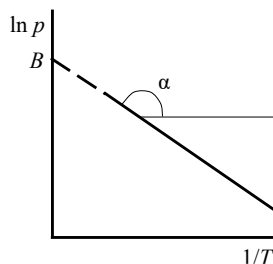


Рис. 2.15. Зависимость давления газа от температуры

### 2.5.4. Правило фаз Гиббса

Рассмотрим систему, состоящую из  $\Phi$  фаз и  $K$  компонентов. Если фаза содержит два компонента, то для описания состава фазы нужно, например, знать процентное содержание одного компонента, а содержание другого будет вполне очевидным. Поэтому для описания фазы можно ограничиться содержанием  $K - 1$  компонентов. Следовательно, для описания  $\Phi$  фаз понадобится знать  $\Phi(K - 1)$  данных по содержанию компонентов во всех фазах.

Если на систему влияют еще  $n$  внешних факторов, то общее число данных о системе будет задаваться как

$$\Phi(K - 1) + n.$$

Чаще всего состояние системы определяется температурой и внешним давлением. Тогда  $n$  в этом уравнении будет равно двум:

$$\Phi(K - 1) + 2.$$

Но только часть этих данных являются независимыми. Число зависимых данных равно числу уравнений, связывающих содержание компонентов в фазах. Подсчитаем число этих уравнений. При равновесии химические потенциалы компонентов в различных фазах должны быть равны:

- для 1-го компонента:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2; \mu_i^1 = \mu_i^3; \dots; \mu_i^1 = \mu_i^\Phi, \text{ то есть } (\Phi - 1) \text{ уравнений};$$

- для 2-го компонента:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2; \mu_i^1 = \mu_i^3; \dots; \mu_i^1 = \mu_i^\Phi, \text{ то есть } (\Phi - 1) \text{ уравнений};$$

- для  $K$ -го компонента:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2; \mu_i^1 = \mu_i^3; \dots; \mu_i^1 = \mu_i^\Phi, \text{ то есть } (\Phi - 1) \text{ уравнений}.$$

Общее число уравнений для всех  $K$  компонентов определяется как  $K(\Phi - 1)$ .

Отсюда число независимых параметров, от которых зависит состояние системы, или **число степеней свободы**, определяется как

$$C = \Phi(K - 1) + 2 - K(\Phi - 1) \quad \text{или} \quad C = K - \Phi + 2. \quad (2.38)$$

Это выражение называют **правилом фаз Гиббса**, или основным законом фазового равновесия: **число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую влияют только  $T$  и  $p$ , равно числу независимых компонентов системы минус число фаз и плюс два.**

### ***Классификация систем с фазовыми переходами***

Физический смысл числа степеней свободы следующий. Оно характеризует вариантность системы, то есть число независимых параметров, при изменении которых число фаз в системе остается неизменным. Это могут быть такие параметры, как температура, внешнее давление или концентрации компонентов.

Системы классифицируют:

- 1) по числу фаз на одно-, двух-, трех- и так далее фазные;
- 2) по числу компонентов на одно-, двух-, трех- и так далее компонентные;
- 3) по числу степеней свободы: при  $C = 0$  – безвариантные, при  $C = 1$  – одновариантные, при  $C = 2$  – двухвариантные, и так далее.

Если правило фаз Гиббса выглядит как (2.38), то предельное число фаз в системе не может превышать  $K + 2$ , так как  $C$  не может быть меньше нуля. То есть всегда выполняется условие

$$\Phi \leq K + 2.$$

Если один из внешних параметров не влияет на равновесие в системе, то правило фаз Гиббса выглядит как

$$C = K - \Phi + 1.$$

Например, на равновесие в конденсированных системах не влияет внешнее давление.

#### **2.5.5. Диаграмма состояния однокомпонентной гетерогенной системы. Фазовая диаграмма воды**

Рассмотрим фазовую диаграмму однокомпонентной системы, в которой компонент может находиться в трех агрегатных состояниях. Правило фаз Гиббса

$$C = K - \Phi + 2$$

при  $K = 1$  показывает, что число равновесных фаз при минимальном  $C = 0$  не может быть больше трех:

$$C = 3 - \Phi.$$

Рассмотрим фазовую  $p$ – $T$ -диаграмму такой однокомпонентной системы, как вода. Эта диаграмма изображена на рис. 2.16. Действительно, как мы только что определили, вода может находиться в трех фазах: твердой, жидкой и газообразной.



Рис. 2.16. Фазовая диаграмма воды

Для отдельных фаз система дивариантна:  $\Phi = 1$  и  $C = 2$ .

Следовательно, в пределах границ областей этих фаз, то есть  $BOA$ ,  $BOD$  и  $AOD$ , можно изменять  $p$  и  $T$  без изменения числа и вида фаз.

На линиях диаграммы, то есть когда система двухфазна:  $\Phi = 2$  и  $C = 1$ , система моновариантна. В ней нельзя менять параметры  $p$  и  $T$  произвольно. Чтобы система оставалась двухфазной, при изменении одного параметра другой должен изменяться так, чтобы соответствующая точка находилась на линиях  $AO$ ,  $BO$  или  $DO$ .

Для трехфазной системы:  $\Phi = 3$  и  $C = 0$ , система безвариантна. То есть существует только одно сочетание  $p$  и  $T$ , при котором система содержит все три фазы одновременно. Это точка  $O$  на диаграмме. Ее еще называют тройной точкой. Координаты этой точки:  $t = 0,01$  °C;  $p = 4,6$  мм рт. ст.

Любое изменение  $p$  и  $T$  приведет к уменьшению числа фаз. Если при этом точка состояния попадет на линии диаграммы, то система станет двухфазной, а если в пределы отдельных областей диаграммы – то однофазной.

### 2.5.6. Системы с ограниченной растворимостью в жидкой фазе

Многие жидкости имеют ограниченную взаимную растворимость при некоторых температурах и составах и образуют два жидких слоя, то есть две фазы.

Рассмотрим смесь вода – анилин (рис. 2.17). Здесь характеристики воды обозначены индексом 1, анилина – индексом 2, а массовая доля анилина в воде –  $\omega_2$ .

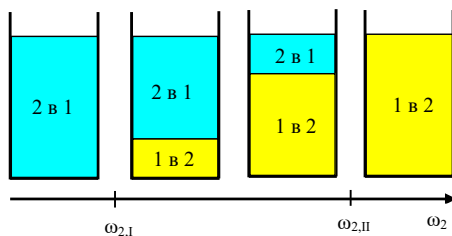


Рис. 2.17. Схема изменения фазового состава системы вода – анилин

При небольшом содержании анилина, в пределах его растворимости в воде  $\omega_{2,Ⅰ}$ , получается однофазный раствор анилина, сосуд 1. Если содержание анилина превышает его растворимость в воде  $\omega_{2,Ⅰ}$ , то в сосуде 2 образуются две фазы: сверху – насыщенный раствор анилина в воде с массовой долей  $\omega_{2,Ⅰ}$ , внизу – насыщенный раствор воды в анилине с массовой долей  $\omega_{2,Ⅱ}$ .

С увеличением содержания анилина возрастает количество нижней фазы (сосуд 3). Когда содержание воды становится выше  $\omega_{2,Ⅱ}$ , первая фаза перестает существовать, так как вся вода растворится в анилине (сосуд 4).

Растворимости  $\omega_{2,Ⅰ}$  и  $\omega_{2,Ⅱ}$  зависят от температуры (рис. 2.18). С ростом температуры увеличивается взаимная растворимость анилина в воде и воды в анилине. Когда оба слоя сравниваются по составу, то образуется единственный слой, а кривые на рисунке сливаются в точке *B* при температуре 440,6 К. Отсюда следует, что выше этой температуры обе жидкости смешиваются в любых соотношениях. Эта температура называется критической температурой растворимости  $T_k$ .

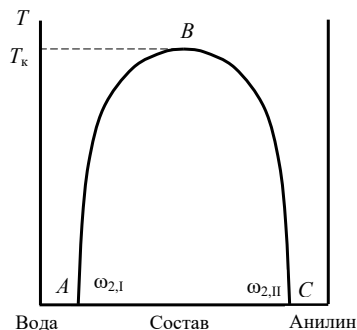


Рис. 2.18. Зависимость растворимости системы анилин – вода от температуры



За пределами  $ABC$  находится область однофазных систем, а внутри – область расслаивания.

### 2.5.7. Фазовая диаграмма трехкомпонентных систем

#### *Графическое изображение состава трехкомпонентной системы*

Для трехкомпонентной системы с внешними факторами  $p$  и  $T$  правило фаз Гиббса

$$C = K - \Phi + 2$$

при  $K = 3$  задается как

$$C = 5 - \Phi.$$

Следовательно, число равновесных фаз  $\Phi$  не может быть больше пяти при  $C = 0$ . Максимальное число степеней свободы  $C = 4$  при числе фаз  $\Phi = 1$ . Это  $p$ ,  $T$  и концентрации двух компонентов. Таким образом, полная диаграмма состояния должна быть четырехмерной.

Если все фазы конденсированные, то обычно строят трехмерную диаграмму при постоянном давлении  $p$ , как на рис. 2.19. Это прямая трехгранная призма, в основании которой лежит равносторонний треугольник состава компонентов  $A$ ,  $B$  и  $D$ , а высотой служит температура  $T$ .

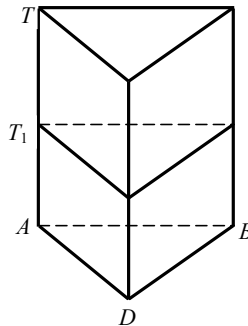


Рис. 2.19. Схема фазовой диаграммы трехкомпонентной системы

Если принять и температуру  $T$  постоянной, то рассмотрение диаграммы еще упрощается. Тогда можно использовать диаграмму на плоскости. В этом случае диаграмма будет представлять сечение призмы параллельно основанию. Тогда условное число степеней свободы по правилу фаз Гиббса будет выглядеть как

$$C_{\text{усл}} = 3 - \Phi. \quad (2.39)$$

Рассмотрим, например, трехкомпонентную систему, в которой компоненты  $A$  и  $B$  ограниченно растворимы друг в друге. Они образуют двухфазную гетерогенную систему. Если к ней добавлять третий компонент  $D$ , то взаимная растворимость  $A$  и  $B$  растет и при некотором количестве компонента  $D$  система становится однофазной, то есть гомогенной.

Типичная фазовая диаграмма для таких систем приведена на рис. 2.20. Кривая  $EG$  называется бинодальной. Она делит диаграмму на две области: гомогенную I над кривой и гетерогенную II под кривой. Для первой области правило фаз (2.39) при  $\Phi = 1$  дает

$$C_{\text{усл}} = 3 - 1 = 2.$$

Следовательно, любая точка в первой области дает состав однофазной трехкомпонентной системы.

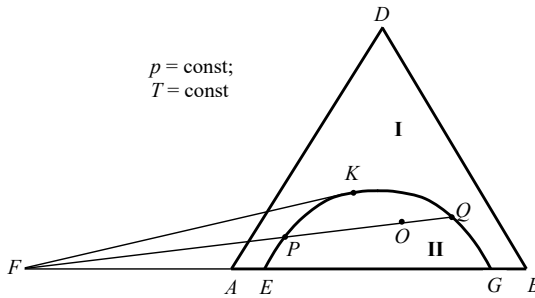


Рис. 2.20. Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы с ограниченной взаимной растворимостью двух компонентов

Для второй области правило фаз при  $\Phi = 2$  дает

$$C_{\text{усл}} = 3 - 2 = 1.$$

Следовательно, каждому значению концентрации компонента  $A$ , задаваемому бинодальной кривой, соответствует определенное значение концентрации компонента  $B$ , также задаваемой бинодальной кривой. Например, система с фигуративной точкой  $O$  состоит из двух фаз составов  $P$  и  $Q$ .

Нода  $PQ$ , соединяющая эти точки, непараллельна стороне  $AB$ , так как растворимость  $A$  и  $B$  в компоненте  $D$  разная. Все ноды сходятся в одной точке  $F$ . Точка  $K$  соответствует системе, в которой составы обеих фаз  $A$  и  $B$  одинаковы.

Составы равновесных фаз и положение точки  $K$  находят по правилу Тарасенкова: продолжения нод, соединяющих составы фаз, пересекутся в точке  $F$ . Эта точка лежит на продолжении стороны треугольника, являющейся нодой сопряженных растворов из двух ограниченно растворимых компонентов.

### Системы с тройной эвтектикой

Рассмотрим фазовую диаграмму системы вода – две соли с одинаковым ионом, например систему вода (вершина  $D$ ) –  $KCl$  (вершина  $A$ ) –  $NaCl$  (вершина  $B$ ), рис. 2.21. При постоянных  $T$  и  $p$  правило фаз Гиббса будет выглядеть как

$$C_{\text{усл}} = 3 - \Phi. \quad (2.40)$$

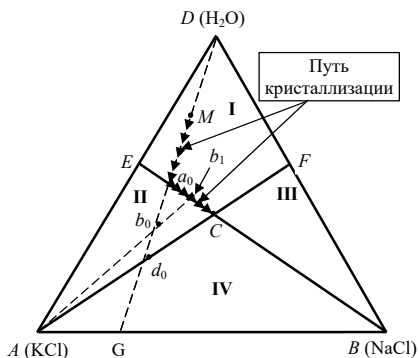


Рис. 2.21. Схема фазовой диаграммы системы с тройной эвтектикой

Вершины треугольника соответствуют чистым компонентам  $A$ ,  $B$  и  $D$ . Точка  $E$  дает концентрацию  $KCl$  в его насыщенном водном растворе, а точка  $F$  – концентрацию  $NaCl$  в его насыщенном растворе. Линия  $EB$  дает растворимость  $KCl$  в растворах  $NaCl$ , а линия  $FA$  – растворимость  $NaCl$  в растворах  $KCl$ . В точке  $C$  раствор насыщен по обеим солям. Эта точка соответствует тройной эвтектике по воде и обеим солям, которую еще называют **эвтоника**. Диаграмма содержит следующие области: I – ненасыщенный раствор солей в воде, число фаз  $\Phi = 1$ ; II – раствор солей, насыщенный по  $KCl$ , и кристаллы  $KCl$  ( $\Phi = 2$ ); III – раствор солей, насыщенный по  $NaCl$ , и кристаллы  $NaCl$  ( $\Phi = 2$ ); IV – раствор солей, насыщенный по обеим солям, и кристаллы обеих солей ( $\Phi = 3$ ).

Если испарять воду из раствора с фигуративной точкой  $M$ , то при этом соотношение между солями будет неизменным и состав раствора будет изменяться по линии  $DG$ . В соответствии с правилом фаз (2.40) внутри первой области число степеней свободы

$$C_{\text{усл}} = 3 - 1 = 2.$$

Следовательно, раствор будет гомогенным при любом соотношении солей в этой области.

В точке  $a_0$  начнет кристаллизоваться  $KCl$ , а состав раствора будет изменяться по  $a_0C$ . Число степеней свободы

$$C_{\text{усл}} = 3 - 2 = 1.$$

Следовательно, каждому количеству воды в системе будет соответствовать определенный состав раствора. Например, фигуративной точке  $b_0$  будет соответствовать раствор состава  $b_1$ .

В фигуративной точке  $d_0$  раствор станет насыщенным по обоим солям, а состав жидкой фазы будет соответствовать  $C$ .

При дальнейшем выпаривании начнет кристаллизоваться и  $NaCl$ . Число степеней свободы

$$C_{\text{усл}} = 3 - 3 = 0.$$

Следовательно, состав выпариваемого раствора будет неизменным, эвтоническим. После полного выпаривания остается смесь сухих солей в соотношении, задаваемом точкой  $G$ .

## 2.6. Жидкие растворы

### 2.6.1. Основные понятия и определения. Выражения концентрации растворов

Истинный раствор — это однофазная гомогенная система, содержащая не менее двух компонентов. Растворы могут находиться в трех агрегатных состояниях: газообразном, то есть в виде смеси газов, твердом, так называемые твердые растворы, и жидком.

Жидкие растворы состоят из растворителя и растворенных веществ. Растворителем является компонент, находящийся в избытке по сравнению с другими компонентами. Остальные компоненты — это растворенные вещества. Первоначально они могут находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии.

Между частицами в жидком растворе действуют физические или ван-дер-ваальсовы и химические силы. Под действием химических сил в растворе возникают соединения различного состава и прочности, так называемые комплексы. Менделеев по измерению удельного веса растворов спирта в воде показал, что в растворе существуют несколько комплексов и самый прочный из них возникает при концентрации спирта около 40 %.

В зависимости от природы сил взаимодействия между компонентами раствора существует две основные теории растворов. Одна из них – химическая, а другая – физическая. В последней растворенное вещество рассматривается как газ, который находится в химически инертном растворителе. Современная теория растворов учитывает обе.

Растворение химических соединений в растворителе происходит самопроизвольно. При этом суммарная энергия системы уменьшается, следовательно, растворение всегда сопровождается тепловым эффектом.

Взаимодействие между молекулами растворителя и вещества называется сольватацией, а в случае воды – гидратацией.

Основным вопросом теории растворов является установление зависимости равновесных свойств растворов от состава раствора и свойств компонентов.

Одной из важнейших характеристик растворов является его состав, который определяется концентрацией компонентов. Напомним, что наиболее часто концентрация задается следующими выражениями:

1. *Мольная доля и молярное содержание.* Мольная доля – это отношение количества вещества  $i$ -го компонента к общему количеству вещества в растворе:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i},$$

где  $n_i$  – количество  $i$ -го компонента.

Мольная доля – величина безразмерная.

Молярное содержание – это мольная доля, выраженная в процентах:

$$x_{i,\%} = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100.$$

2. *Массовая доля и массовое содержание.* Массовая доля — это отношение массы  $i$ -го компонента к общей массе вещества в растворе:

$$\omega_i = \frac{M_i}{\sum M_i},$$

где  $M_i$  — масса  $i$ -го компонента.

Массовая доля также величина безразмерная.

Массовое содержание — это массовая доля, выраженная в процентах:

$$\omega_{i,\%} = \frac{M_i}{\sum M_i} 100.$$

3. *Объемная доля и объемное содержание.* Объемная доля — это отношение объема  $i$ -го компонента к общему объему вещества в растворе:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum V},$$

где  $V_i$  — объем  $i$ -того компонента.

Объемная доля также величина безразмерная.

Объемное содержание — это объемная доля, выраженная в процентах:

$$\varphi_{i,\%} = \frac{V_i}{\sum V} 100.$$

4. *Молярная концентрация* — это количество вещества  $i$ -го компонента в кубическом дециметре или литре раствора:

$$c_i = \frac{n_i}{V} \text{ [моль/л]}.$$

Единица измерения — моль на литр.

5. *Моляльность* — это количество вещества  $i$ -го компонента в одном килограмме растворителя:

$$m_i = \frac{n_i}{M} \text{ [моль/кг]}.$$

Единица измерения — моль на грамм.

Здесь следует отметить, что обычно параметры растворителя помечают индексом 1, как в этом выражении.

### 2.6.2. Идеальные, предельно разбавленные и неидеальные растворы

Нам с вами известно, что идеальность или неидеальность газов определяется тем, что в идеальных размер молекул равен нулю и потенциальная энергия взаимодействия молекул компонентов отсутствует, а в неидеальных – проявляется. Что касается жидких растворов, то мы не можем утверждать, что в идеальных растворах межмолекулярное взаимодействие отсутствует, иначе жидкость стала бы идеальным газом.

**В идеальных растворах межмолекулярное взаимодействие присутствует, но оно одинаково для молекул всех компонентов раствора.** Поэтому в идеальных растворах при смешении компонентов нет выигрыша энергии и, следовательно, тепловой эффект образования раствора равен нулю.

Известно, что жидкость, в отличие от идеального газа, практически несжимаема. Следовательно, **молекулы в жидкости находятся достаточно близко друг от друга и размерами молекул всех компонентов раствора нельзя пренебрегать. Кроме того, в идеальном растворе размеры молекул всех компонентов одинаковы.** Поэтому объем идеального раствора аддитивен, то есть равен сумме объемов компонентов. Очень важно, что все свойства идеальных растворов линейно зависят от свойств компонентов.

Существуют растворы, в которых размеры молекул различных компонентов и энергия взаимодействия между молекулами различных компонентов отличаются. Такие условия реализуются в **неидеальных растворах**. Соответственно, при образовании неидеальных растворов присутствует тепловой эффект смешения компонентов и объем неаддитивен.

Среди неидеальных растворов выделяют **предельно разбавленные растворы**, в которых концентрация растворенного вещества бесконечно мала. Для упрощения предполагается, что в таких растворах растворитель подчиняется законам идеальных растворов, а растворенное вещество – нет. Термодинамическое рассмотрение таких растворов достаточно просто.

Все растворы, которые не подчиняются термодинамике идеальных и предельно разбавленных растворов, являются **собственно**

**неидеальными.** В них и растворитель, и растворенное вещество не являются идеальными, а также концентрация растворенного вещества может быть любой.

Еще раз следует подчеркнуть, что неидеальные растворы делятся на предельно разбавленные и собственно неидеальные.

Как мы уже знаем, одним из основных параметров растворов является его состав. В случае идеальных растворов состав задается величиной концентрации компонентов, а в случае неидеальных – величиной их активности.

На рис. 2.22 схематически показана зависимость любого свойства раствора  $X$  от его состава. На рисунке видно, что свойства предельно разбавленных и неидеальных растворов, в отличие идеальных, зависят нелинейно от состава раствора.

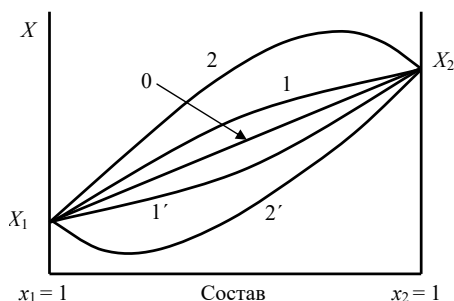


Рис. 2.22. Зависимость любого свойства раствора  $X$  от его состава: 0 – идеальный раствор; 1 и 1' – предельно разбавленный раствор; 2 и 2' – неидеальный раствор

### 2.6.3. Давление паров компонентов над раствором

Рассмотрим зависимость такого свойства раствора, как давление паров компонентов над ним, от состава раствора.

Для идеального раствора эта зависимость выражается **законом Рауля**:

$$p_i = p_{0,i} x_i \quad (2.41)$$

То есть **равновесное давление пара компонента над идеальным раствором пропорционально мольной доле этого компонента в растворе.**



Причем коэффициент пропорциональности  $p_{0,i}$  равен давлению насыщенного пара над чистым растворителем.

С учетом того, что в идеальном растворе и растворитель, и растворенное вещество идеальны, для них справедливы выражения

$$p_1 = p_{0,1}x_1 \quad \text{и} \quad p_2 = p_{0,2}x_2.$$

В предельно разбавленном растворе растворенное вещество является неидеальным и не подчиняется закону Рауля. Зависимость парциального давления пара растворенного вещества над предельно разбавленным раствором от состава раствора выражается **законом Генри**:

$$p_2 = k_{\Gamma}x_2, \quad (2.42)$$

где  $k_{\Gamma}$  — коэффициент Генри.

Этот закон гласит, что **давление пара растворенного вещества над предельно разбавленным раствором пропорционально мольной доле этого вещества в растворе.**

Еще раз следует отметить, что закон Генри характеризует давление пара растворенного вещества над предельно разбавленным раствором, т. е. при исчезающе малой его концентрации в растворе.

В конечном итоге в предельно разбавленном растворе растворитель подчиняется закону Рауля, а растворенное вещество — закону Генри:

$$p_1 = p_{0,1}x_1; \quad p_2 = k_{\Gamma}x_2.$$

В неидеальном растворе, в котором и растворитель, и растворенное вещество не являются идеальными:

$$p_1 = K_1 a_1; \quad p_2 = K_2 a_2,$$

где  $K$  — коэффициент;  $a$  — активность компонента в растворе.

#### 2.6.4. Закон распределения Нернста

Пусть система двухфазна и содержит два слоя несмешивающихся растворителей. Если в такую систему добавить третий компонент, растворимый в обоих растворителях, то этот компонент распределится по обоим слоям.

Равновесие растворенного вещества в таких растворителях характеризуется равенством его химического потенциала в обеих фазах  $\alpha$  и  $\beta$  по условию

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \quad \text{или} \quad \mu_2^{0(\alpha)} + RT \ln a_2^\alpha = \mu_2^{0(\beta)} + RT \ln a_2^\beta. \quad (2.43)$$

Здесь индекс 2, как обычно, характеризует растворенное вещество.

Известно, что соотношение активностей растворенного вещества есть величина постоянная при данной температуре по выражению

$$K_0 = \frac{a_2^\beta}{a_2^\alpha}. \quad (2.44)$$

С учетом (2.43) величину этой постоянной  $K$  можно выразить через стандартные химические потенциалы как

$$\ln K_0 = \frac{1}{RT} (\mu_2^{0(\alpha)} - \mu_2^{0(\beta)}).$$

Константа  $K_0$  называется **термодинамическим коэффициентом распределения**.

Константу распределения можно записать через концентрации вещества в обеих фазах:

$$K_0 = \frac{\gamma_2^\beta x_2^\beta}{\gamma_2^\alpha x_2^\alpha},$$

где  $\gamma_2$  — коэффициент активности вещества.

Отсюда **формальный коэффициент распределения** вещества между фазами выражается как

$$K = \frac{x_2^\beta}{x_2^\alpha} = K_0 \frac{\gamma_2^\alpha}{\gamma_2^\beta}. \quad (2.45)$$

Его величина зависит от концентрации вещества в фазах, так как коэффициент активности  $\gamma$  является функцией концентрации. Но при разбавлении  $\gamma$  стремится к единице, и тогда термодинамический и формальный коэффициенты распределения приблизительно равны:

$$K \approx K_0.$$

### 2.6.5. Экстракция

Закон распределения Нернста является основой важного технологического процесса разделения веществ — экстракции. **Экстракция** — это извлечение растворенного вещества из раствора с помощью другого растворителя, не смешивающегося с первым.

Вычислим массу вещества  $m_n$ , которая останется в растворе после  $n$  экстракций. Пусть начальная масса вещества в растворе  $m_0$ , а после первой экстракции осталось  $m_1$ . Тогда в равновесии коэффициент распределения будет выражаться как

$$K = \frac{x_2^\beta}{x_2^\alpha} = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \frac{V_1}{V_2}.$$

Отсюда  $m_1$  можно найти по выражению

$$m_1 = m_0 \frac{V_1}{V_1 + KV_2},$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объемы экстрагируемого раствора и экстрагента соответственно.

После второй экстракции массу вещества  $m_2$  в растворе можно найти как

$$K = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \frac{V_1}{V_2}; \quad m_2 = m_1 \frac{V_1}{V_1 + KV_2} = m_0 \left( \frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^2.$$

А после  $n$  экстракций в экстрагируемом растворе останется масса вещества:

$$m_n = m_0 \left( \frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^n.$$

Если проводить экстракцию всем объемом  $nV_2$  экстрагента сразу, то в экстрагируемом растворе останется масса вещества:

$$m = m_0 \left( \frac{V_1}{V_1 + KnV_2} \right).$$

Нетрудно заметить, что многократная экстракция в  $n$  раз более эффективна, чем однократная всем объемом экстрагента сразу.

В химической технологии многократную экстракцию заменяют на экстракцию в противотоке. Экстрагируемый раствор прокачивается снизу вверх, а более тяжелый экстрагент каплями подается сверху вниз. Получается, что более чистый экстрагент вначале извлекает вещество из обедненного раствора сверху, а затем продолжает извлечение вещества из более богатого раствора вниз.

### 2.6.6. Перегонка с водяным паром

Многие органические вещества имеют температуру кипения выше, чем температура разложения этих веществ. Поэтому не удастся выделить эти вещества из реакционной смеси перегонкой. В этом случае осуществляют перегонку с водяным паром.

Метод основан на следующих предположениях. Если две жидкости  $A$  и  $B$  взаимно нерастворимы, то общее давление их паров будет равно сумме давлений пара двух жидкостей:

$$p = p_{0,A} + p_{0,B}$$

Следовательно, **смесь закипит при температуре ниже температуры кипения каждой жидкости.**

По закону Рауля отношение парциальных давлений компонентов будет равно отношению количеств их молей в паре:

$$\frac{p_{0,A}}{p_{0,B}} = \frac{n_A}{n_B}$$

С учетом того, что количество вещества  $n$  есть отношение массы вещества  $m$  к его молярной массе  $M$ , предыдущее уравнение можно переписать как

$$\frac{p_{0,A}}{p_{0,B}} = \frac{m_A}{M_A} \bigg/ \frac{m_B}{M_B}$$

Отсюда нетрудно получить выражение

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_A}{M_B} \frac{p_{0,A}}{p_{0,B}}$$

Указанные выше закономерности используются в лабораторной практике и промышленности при перегонке высококипящих веществ с водяным паром. Для примера рассмотрим систему бромбензол – вода. Зависимость давления насыщенных паров от температуры для отдельных компонентов и смеси представлена на рис. 2.23. Температура кипения чистого бромбензола составляет 156 °С.

Известно, что жидкость начинает кипеть с повышением температуры, когда давление ее паров достигнет атмосферного давления. На рисунке видно, что смесь закипит при температуре около 95 °С и при этом будет отгоняться смесь бромбензола и воды. После конденсации смесь расслоится на два слоя и бромбензол можно отделить.

Когда одна из жидкостей будет полностью отогнана при 95 градусах, температура начнет подниматься до температуры кипения оставшейся жидкости.

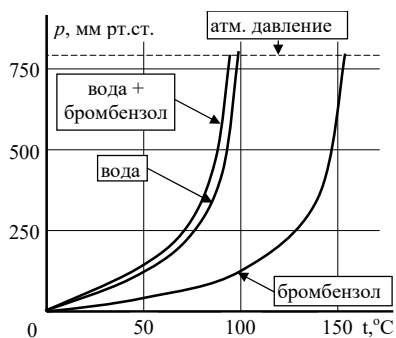


Рис. 2.23. Зависимость давления паров от температуры в системе вода – бромбензол

## 2.7. Термодинамика жидких летучих смесей

### 2.7.1. Общее давление пара над летучей смесью

Перейдем к изучению закономерностей равновесия жидких растворов и паров легколетучих компонентов над ними. Эти закономерности лежат в основе методов разделения жидких смесей на отдельные компоненты методом перегонки.

Итак, летучая жидкость – это жидкость с высоким давлением пара при данной температуре. Летучая смесь – это раствор из летучих жидкостей. Именно такие смеси, например нефть, разделяют на компоненты посредством ректификации, являющейся разновидностью перегонки.

Рассмотрим случай, когда оба компонента летучей смеси неограниченно взаимно растворимы, пары над смесью являются идеальными газами и давление чистого второго компонента выше, чем первого, по условию

$$p_{0,2} > p_{0,1}. \quad (2.46)$$

Тогда общее давление паров компонентов над бинарной летучей смесью подчиняется уравнению Дюгема – Маргулиса:

$$\frac{dp}{dx_2} = \left( 1 - \frac{x_2}{x_1} \frac{y_1}{y_2} \right) \frac{dp_2}{dx_2}, \quad (2.47)$$

где  $x_i$  – мольная доля компонента в растворе;  $y_i$  – мольная доля компонента в паре.

### 2.7.2. Законы Гиббса – Коновалова

Различают два типа летучих смесей. На рис. 2.24 видно, что зависимости  $p$  или  $T$  от состава смеси могут быть без экстремумов – это кривые 1 и 1', и с экстремумами – кривые 2 и 2'. Мы условились, что давление насыщенного пара второго компонента выше, чем первого по (2.46). Зависимость температуры кипения  $T$  от состава имеет перевернутый вид, так как второй компонент имеет более низкую температуру кипения. Поэтому минимум на кривой давления соответствует максимуму на кривой температуры кипения и наоборот.

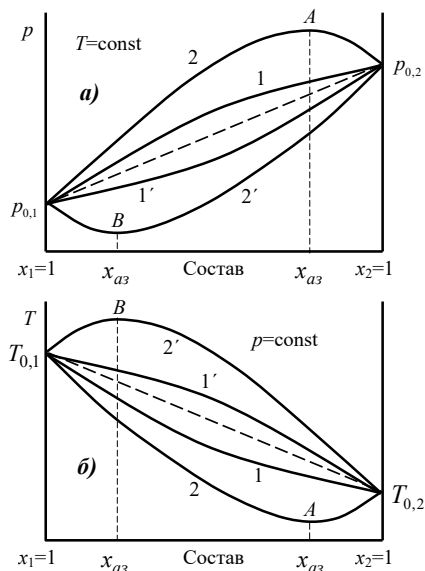


Рис. 2.24. Зависимость давления паров и температуры кипения двухкомпонентной летучей смеси

В нашем случае общее давление увеличивается с ростом содержания второго компонента, то есть имеет место неравенство

$$\frac{dp}{dx_2} > 0.$$

Тогда из уравнения Дюгема – Маргулиса можно получить неравенства

$$1 - \frac{x_2}{x_1} \frac{y_1'}{y_2} > 0 \quad \text{и} \quad \frac{y_2'}{y_1} > \frac{x_2}{x_1},$$

откуда  $y_2 > x_2$  и  $y_1 < x_1$ .

Если общее давление уменьшается с ростом содержания второго компонента:

$$\frac{dp}{dx_2} < 0,$$

то это, в свою очередь, приводит к неравенству:

$$y_2 < x_2 \quad \text{и} \quad y_1 > x_1.$$

Из рассмотренных случаев следует первый закон Гиббса – Коновалова. Он гласит, что **насыщенный пар над раствором летучих компонентов богаче тем компонентом, повышение концентрации которого повышает общее давление пара в системе, то есть более летучим компонентом.**

В экстремальных точках  $A$  и  $B$  производная равна нулю:

$$\frac{dp}{dx_2} = 0.$$

Следовательно, в указанных точках концентрации компонентов в растворе и паре одинаковы:

$$y_2 = x_2 \quad \text{и} \quad y_1 = x_1.$$

Последнее является доказательством второго закона Гиббса – Коновалова. Он гласит, что **точки экстремумов на кривых общее давление пара – состав раствора или температура кипения – состав раствора отвечают смесям, состав которых одинаков с составом равновесного пара.** Жидкая летучая смесь такого состава называется **азеотропной.**

### 2.7.3. Общее давление пара над идеальной и неидеальной летучей смесью

Определим суммарное давление паров над **идеальным раствором.** В нем давление паров растворенного вещества определяется концентрацией этого вещества.

Парциальные давления паров над таким раствором подчиняются закону Рауля:

$$p_1 = p_{0,1}x_1 \quad \text{и} \quad p_2 = p_{0,2}x_2.$$

Общее давление:

$$p = p_{0,1}x_1 + p_{0,2}x_2,$$

но  $x_1 = 1 - x_2$ , откуда:

$$p = p_{0,1} + (p_{0,2} - p_{0,1})x_2.$$

Это уравнение прямой. На рис. 2.25 графически представлены линейные зависимости парциальных давлений паров растворителя  $p_1$  и растворенного вещества  $p_2$  от состава раствора. Суммарное давление  $p$  является суммой парциальных давлений компонентов. Видно, что оно изменяется от  $p_{0,1}$ , когда система не содержит растворенное вещество, а состоит только из растворителя, до  $p_{0,2}$ , когда система состоит только из чистого растворенного вещества.

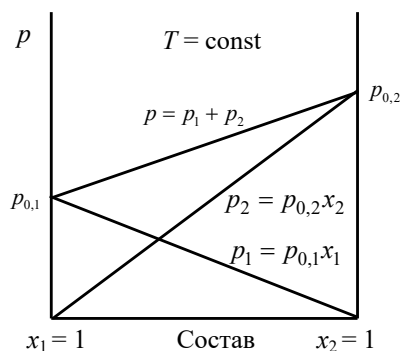


Рис. 2.25. Зависимость давления паров над идеальной летучей смесью

Для **неидеальной летучей смеси** ситуация отличается. В ней давление паров растворенного вещества определяется величиной активности этого вещества:

$$p = p_{0,1}a_1 + p_{0,2}a_2,$$

где  $a_i = \gamma_{a,i}x_i$ . И тогда общее давление паров:

$$p = p_{0,1}\gamma_{a,1} + (p_{0,2}\gamma_{a,2} - p_{0,1}\gamma_{a,1})x_2.$$

Но  $\gamma_{a,1}$  и  $\gamma_{a,2}$  зависят от концентрации раствора и зависимость давления от концентрации будет нелинейной. Рассмотрим для примера предельно разбавленные растворы. В них растворитель подчиняется уравнению Рауля, а растворенное вещество — нет. Поэтому для растворителя зависимость давления пара от концентрации будет линейной, а для растворенного вещества — нет.

В конечном итоге для таких растворов общее давление нелинейно зависит от состава раствора. Причем отклонения от линейности могут быть как положительными (рис. 2.26), так отрицательными (рис. 2.27).



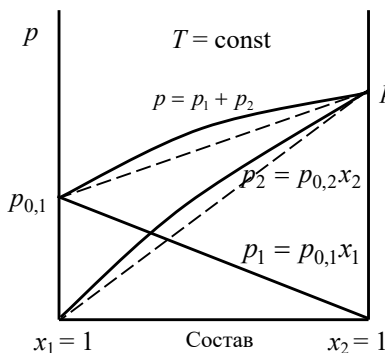


Рис. 2.26. Зависимость давления паров над неидеальной летучей смесью с положительным отклонением от идеальности

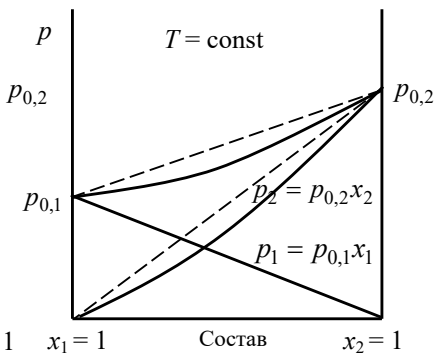


Рис. 2.27. Зависимость давления паров над неидеальной летучей смесью с отрицательным отклонением от идеальности

Вид отклонения зависит от интенсивности взаимодействия компонентов раствора. Пусть взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества сильнее, чем в идеальном растворе. Тогда компонентов в пар уходит меньше и давление паров, соответственно, уменьшается по сравнению с давлением над идеальным раствором, как на рис. 2.27. И наоборот, если взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества слабее, чем в идеальном растворе, то давление паров увеличивается по сравнению с давлением над идеальным раствором, как на рис. 2.26.

## 2.8. Разделение жидких летучих смесей

### 2.8.1. Диаграммы состояния летучих смесей

Законы Гиббса – Коновалова являются базой для расчетов процесса разделения летучих смесей путем перегонки и ректификации. Зависимость состава пара от состава смеси обычно анализируют с помощью диаграмм давление – состав при постоянной температуре или температуре кипения – состав при постоянном давлении, обычно атмосферном.

Рассмотрим второй тип диаграмм на рис. 2.28. Здесь кривая  $T_{\kappa,1} - A - T_{\kappa,2}$  называется кривой жидкости. Она характеризует состав жидкости, кипящей при данной температуре. Кривая

$T_{\kappa,1} - B - T_{\kappa,2}$  называется кривой пара. Она дает состав пара при данной температуре.

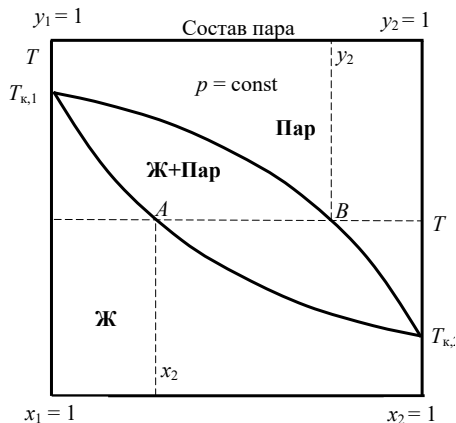


Рис. 2.28. Диаграмма состояния двухкомпонентной летучей смеси

Кривые пара и жидкости делят диаграмму на три области: гомогенные, состоящие только из пара и только из жидкости и гетерогенную, состоящую из пара и жидкости.

Состав пара и жидкости, кипящей при любой температуре, определяют, проводя горизонтали при требуемой температуре  $T$ . В данном случае, в соответствии с первым законом Гиббса – Коновалова, пар более богат легколетучим вторым компонентом, чем жидкость:

$$y_2 > x_2.$$

Если летучая смесь имеет азеотроп, то диаграмма ее состояния усложняется (рис. 2.29). В азеотропной точке кривые жидкости и пара смыкаются, так как в этой точке состав пара и жидкости одинаков:

$$y_2^{as} = x_2^{as}.$$

Бывают летучие смеси с максимумом давления пара в азеотропе и минимумом, как на рис. 2.29, *а* и 2.29, *б*.

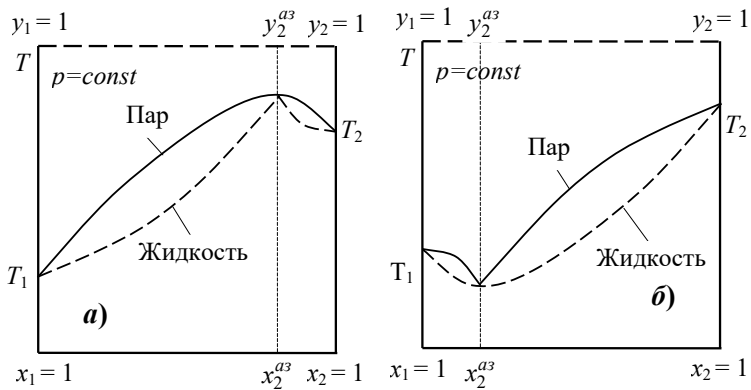


Рис. 2.29. Фазовые диаграммы летучих смесей с азеотропом с максимумом (а) и минимумом (б) давления пара в азеотропе

### 2.8.2. Испарение жидких летучих смесей

Рассмотрим нагревание жидкой смеси состава  $x_0$  из фигуративной точки  $M$  на рис. 2.30. При  $T_a$  давление паров достигнет атмосферного давления и смесь закипит, появятся пузырьки пара состава  $y_a$ . В паре больше легколетучего первого компонента, поэтому по мере выпаривания концентрация второго компонента возрастает, и температура кипения растет по стрелкам.

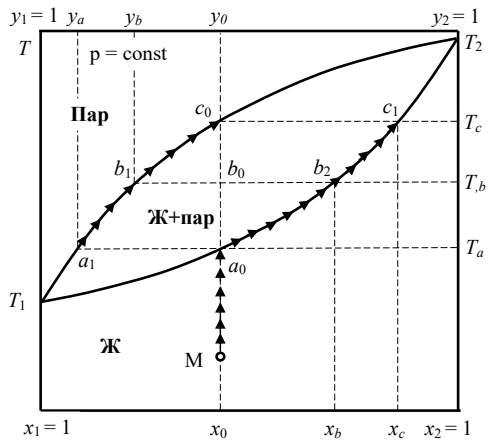


Рис. 2.30. Диаграмма изменения фазового состава двухкомпонентной летучей смеси по мере нагревания

При температуре  $T_b$  общий состав системы неизменен, соответствует точке  $b_0$ , но при этом состав жидкости будет  $x_b$ , а состав пара –  $y_b$ . Количество пара и жидкости можно определить по правилу рычага:

$$\frac{m_{\text{пар}}}{m_{\text{ж}}} = \frac{x_b - x_0}{y_0 - y_b}; \quad m_{\text{общ}} = m_{\text{пар}} + m_{\text{ж}}.$$

По мере дальнейшего выпаривания при температуре  $T_d$ , когда испаряются последние остатки жидкости состава  $x_c$ , состав пара  $y_0$  становится равным составу исходной смеси. При температурах более  $T_d$  система состоит только из нагревающегося пара состава  $y_0$ .

При температурах ниже  $T_a$  система данного состава находится в жидком состоянии, в интервале температур от  $T_b$  до  $T_c$  – в жидком и парообразном, а при температурах выше  $T_c$  – в газообразном.

Стрелки на участке  $M - a_0 - b_2 - c_1$  дают изменение состава жидкости по мере выпаривания, а стрелки на участке  $a_1 - b_1 - c_0$  дают изменение состава пара.

### 2.8.3. Дробная перегонка летучей смеси

#### *Дробная перегонка смеси без азеотропа*

Нетрудно заметить, что полное испарение летучей смеси не даст эффекта разделения смеси на компоненты, т. к. состав пара в конце процесса равен составу исходной смеси. Разделение смеси на компоненты можно осуществить при дробной перегонке. Ее суть в многократном частичном испарении смеси и раздельном сборе легких и тяжелых фракций конденсата.

Рассмотрим перегонку летучей бинарной смеси без азеотропа. Исходная смесь нагревается в сосуде. Пары проходят через холодильник, конденсируются, и конденсат стекает в приемник.

Как видно на рис. 2.31, *a*, при кипении летучей смеси состава 1 в приемнике сначала собирается конденсат состава 1'. Пар в точке 1' обогащен компонентом 2 по сравнению со смесью в точке 1. В процессе кипения исходная летучая смесь обогащается первым компонентом, состав раствора меняется и к концу первой перегонки характеризуется точкой 2, а равновесный состав пара – точкой 2'. Состав пара и конденсата, соответственно, в процессе перегонки непрерывно меняется от состава 1' до состава 2', при этом конденсате получается смесь, соответствующая среднему составу пара 3'.

Следовательно, после первой перегонки из исходной летучей смеси 1 получают остаток 2 и конденсат 3'.

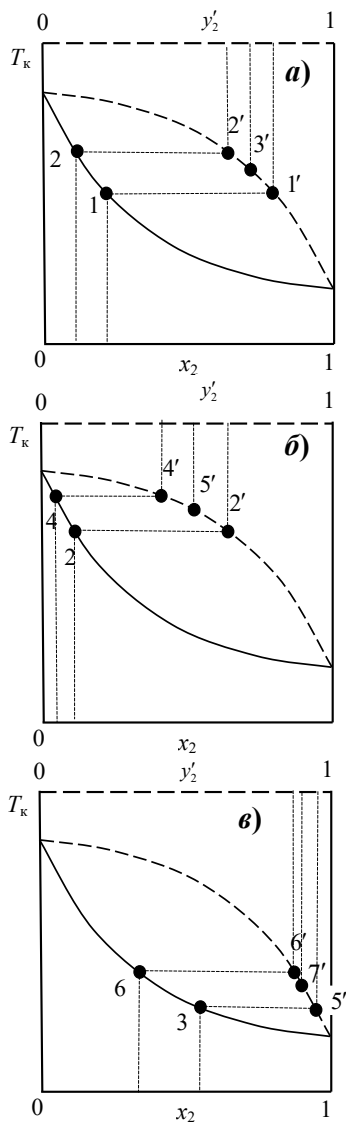


Рис. 2.31. Дробная перегонка жидкой летучей смеси

Затем приемник сменяется и продолжается перегонка остатка 2, как показано на рис. 2.31, б. При этом получают остаток 4 и конденсат 5'. Рис. 2.31, в показывает, что при перегонке конденсата 3 получают остаток 6 и конденсат 7'.

Таким образом, после трех перегонок из исходного раствора получают четыре фракции, то есть растворы 4 и 6 и конденсаты 5' и 7'. Далее сходные по составу растворы и фракции конденсата объединяют и опять перегоняют. После проведения всех операций несколько раз удается разделить смесь на два практически чистых компонента.

### *Дробная перегонка смеси с азеотропом*

Дробная перегонка летучих смесей с азеотропом имеет свои особенности, которые определяются положением температуры кипения азеотропа.

Как видно на рис. 2.29, а, в смесях с максимумом на кривой температуры кипения температура кипения обоих компонентов ниже температуры кипения азеотропа. Поэтому в паровую фазу и, соответственно, конденсат уходит тот компонент, которым богаче исходный раствор по отношению к составу азеотропа. В результате многократной фракционной перегонки в растворе накапливается смесь, близкая по составу к азеотропу, а в конденсате — почти чистый избыточный компонент.

Как видно на рис. 2.29, б, в смесях с минимумом на кривой температуры кипения температура кипения азеотропа ниже температуры кипения обоих компонентов. Поэтому в пар и конденсат уходит азеотроп, а в растворе остается тот компонент, которым богаче исходный раствор по отношению к составу азеотропа. В результате многократной фракционной перегонки в конденсате накапливается смесь, близкая по составу к азеотропу, а в растворе — почти чистый избыточный компонент.

Примером летучей смеси с азеотропом с максимумом на кривой температуры кипения является водный раствор соляной кислоты. Азеотроп содержит 20,3 массовых % соляной кислоты, а температура его кипения составляет 381,15 К. Примером летучей смеси с азеотропом, характеризующейся минимумом на кривой температуры кипения, может служить смесь вода — этанол. Здесь состав азеотропа 95,6 массовых % этанола, а температура его кипения составляет 351,3 К.

#### 2.8.4. Ректификация

Рассмотренный выше процесс разделения раствора путем отбора отдельных фракций конденсата и последующей повторной их перегонки является слишком сложным и трудоемким для практического применения в промышленном масштабе.

Разделение удастся осуществить более успешно, проводя перегонку в форме непрерывного процесса. Такая форма процесса называется ректификацией, а аппарат, в котором этот процесс осуществляется, — ректификационной колонной.

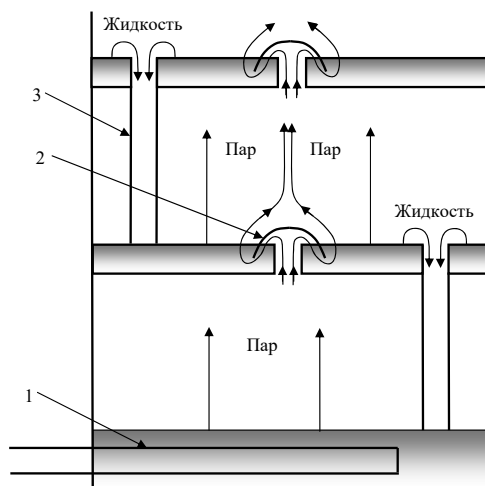


Рис. 2.32. Схема работы ректификационной колонны

Наиболее характерным типом таких колонн являются тарельчатые колонны. На рис. 2.32 показана схема ректификационной колонны.

Под воздействием нагревателя 1 исходная смесь испаряется. Пар проходит через колпачки 2, контактирует с жидкостью, немного при этом охлаждается и частично конденсируется, а жидкость при этом нагревается и испаряется. По мере движения пара вверх по колонне пар теряет менее летучий компонент и обогащается более летучим. Жидкость, наоборот, обогащается менее летучим и стекает вниз по водосточкам 3. При достаточном количестве тарелок достигается почти полное разделение смеси на компоненты. Конденсат

на выходе представляет собой практически чистый легколетучий компонент, а жидкость в котле — труднолетучий.

Ректификация широко применяется в производстве. Такие природные материалы, как нефть, или такие полупродукты, как каменноугольная, древесноугольная и торфяная смолы, представляют собой смеси или растворы большого числа различных химических соединений. Разделение таких смесей в промышленных масштабах производится исключительно с помощью ректификации.

Более подробно процесс ректификации, как один из наиболее используемых в нефтехимической промышленности, будет рассмотрен позже.

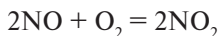
## 2.9. Основные понятия химической кинетики

### 2.9.1. Предмет изучения

Может быть, вы обратили внимание, что при изучении термодинамики мы ни разу не произнесли слово «время». Дело в том, что термодинамика изучает исключительно равновесные состояния, которые не зависят от времени. Протекание химических процессов во времени является предметом изучения химической кинетики.

Химическая кинетика изучает зависимость скорости химических процессов от внешних условий, а также механизмы протекания этих процессов. Проектирование химических производств невозможно без данных о скорости протекания химических реакций.

Часто химические реакции являются сложными и состоят из нескольких стадий. Например, простая, на первый взгляд, реакция окисления оксида азота (II):



— имеет достаточно сложный механизм. Как оказалось, она проходит через две стадии:



Здесь промежуточное вещество оксид азота (I) имеет повышенную реакционную способность. Число таких промежуточных стадий в общем случае может составлять десятки и более.

Реакция протекает, когда молекулы обладают запасом энергии или когда энергия им сообщается. В зависимости от природы этой энергии различают термические, фотохимические и радиацион-



но-химические реакции. Реакции, протекающие в одной фазе, называются **гомогенными**, а на границе фаз – **гетерогенными**.

Химическая кинетика изучает:

- 1) скорость протекания химических реакций и влияние на них внешних факторов;
- 2) механизм химических реакций;
- 3) влияние катализаторов на скорость реакций.

### 2.9.2. Скорость химической реакции

Скорость химической реакции – это количество вещества, прореагировавшего за единицу времени в единице объема:

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn}{d\tau}; v = \frac{1}{V} \frac{\Delta n}{\Delta \tau}.$$

С учетом того, что количество вещества в единице объема есть молярная концентрация  $c$ , скорость реакции можно выразить как

$$v = \frac{d}{d\tau} \left( \frac{n}{V} \right) = \frac{dc}{d\tau}.$$

Таким образом, можно сказать, что **скорость гомогенной химической реакции равна изменению концентрации реагентов в единицу времени**.

Кривые, показывающие изменение концентраций реагентов во времени, называются кинетическими. На рис. 2.33 показаны кинетические кривые для простейшей химической реакции, например реакции внутримолекулярного превращения:  $A \rightarrow B$ .

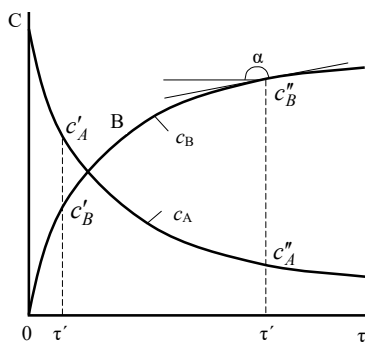


Рис. 2.33. Кинетические кривые мономолекулярной реакции

Для определения скорости реакции в любой момент времени строят касательную к кинетической кривой в точке, соответствующей этому времени. Тангенс угла наклона и даст мгновенную, или истинную, скорость в данный момент времени:

$$v = \operatorname{tg} \alpha = \frac{dc}{d\tau}.$$

Средняя скорость реакции характеризует изменение концентрации за конечный промежуток времени  $\Delta\tau$ :

$$\bar{v}_A = \frac{\Delta c_A}{\Delta\tau} = \frac{c_A'' - c_A'}{\tau'' - \tau'}; \quad \bar{v}_B = \frac{\Delta c_B}{\Delta\tau} = \frac{c_B'' - c_B'}{\tau'' - \tau'}.$$

Если считать скорость реакции по компоненту  $A$ , то величина скорости окажется с отрицательным знаком. Для предотвращения этого при расчетах  $\Delta c$  всегда из большей концентрации вычитают меньшую.

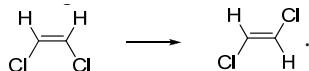
Если реакция протекает в газовой фазе, то скорость реакции можно вычислять с использованием величин парциальных давлений компонентов:

$$v_i = \frac{dp_i}{d\tau}; \quad \bar{v}_i = \frac{\Delta p_i}{\Delta\tau}.$$

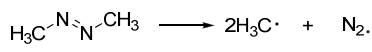
### 2.9.3. Молекулярность химических реакций

По одной из классификаций химические реакции подразделяют по **молекулярности**. Молекулярность реакции определяется числом частиц, то есть молекул, атомов или ионов, одновременно участвующих в элементарном акте реакции

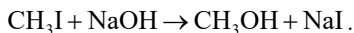
В мономолекулярных реакциях участвует одна частица. Это реакции внутримолекулярных превращений. Например, переход цис-изомера дихлорэтана в транс-изомер:



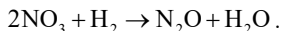
К мономолекулярным реакциям относится распад частицы, например диазометана на метильный радикал и молекулу азота:



В бимолекулярной реакции участвуют две частицы. Например, при щелочном гидролизе метилиодида:



В тримолекулярной реакции участвуют три частицы. Например, в реакции восстановления оксида азота:



Однако следует отметить, что тримолекулярные реакции идут сравнительно медленно, так как вероятность одновременного столкновения трех молекул невелика. Поэтому чаще всего три и более молекулярные реакции идут через промежуточные бимолекулярные реакции.

Следует отметить, что молекулярность совпадает с суммой стехиометрических коэффициентов исходных веществ только в простой реакции. А если реакция сложная, многостадийная, то не совпадает.

Нетрудно заметить, что молекулярность реакций определяется только исходными веществами без учета продуктов реакции.

#### 2.9.4. Закон действующих масс

Основным законом химической кинетики является так называемый **закон действующих масс**. Он гласит, что **при постоянной температуре скорость простых гомогенных реакций пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам**.

Например, для реакции



имеет место пропорциональность

$$v \sim c_A^a c_B^b c_D^d.$$

Для того чтобы заменить знак пропорциональности на знак равенства, введем коэффициент пропорциональности  $k$ :

$$v = k c_A^a c_B^b c_D^d. \quad (2.48)$$

Этот коэффициент называется константой скорости реакции. **Константа скорости численно равна скорости реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ**.

Если реакция протекает в газовой фазе, то для них скорость выражается через парциальные давления  $p$ :

$$v = k p_A^a p_B^b p_D^d. \quad (2.49)$$

Все выражения типа (2.48) и (2.49) называются кинетическими уравнениями.

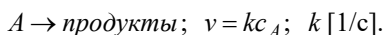
### 2.9.5. Порядок химической реакции

Помимо молекулярности химические реакции классифицируют по порядку реакции. Различают порядок по данному веществу, то есть частный порядок реакции, и общий порядок реакции.

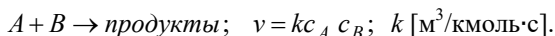
Частный порядок реакции равен показателю степени при концентрации одного из исходных веществ в кинетическом уравнении реакции, то есть стехиометрическому коэффициенту этого вещества в уравнении реакции. Понятно, что для элементарной реакции частный порядок имеет целочисленное значение. Общий порядок реакции равен сумме показателей степени при концентрациях всех исходных веществ в кинетическом уравнении. Если реакция сложная, то экспериментальные значения порядка реакции могут быть дробными.

Различают реакции первого, второго и третьего порядка. Кинетические уравнения различного порядка приведены ниже:

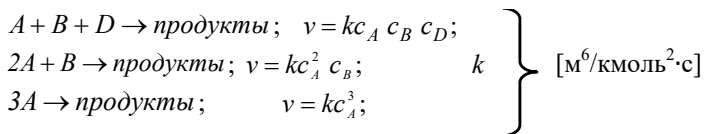
1. Реакции первого порядка:



2. Реакции второго порядка:



3. Реакции третьего порядка:



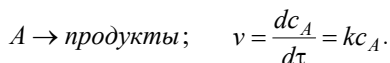
Следует обратить внимание, что константы скорости реакций различного порядка имеют разные размерности. Поэтому сравнивать численные значения констант реакций разного порядка некорректно.

#### ***Кинетические уравнения реакций первого порядка***

Кинетические уравнения дают возможность находить главные характеристики реакций – константу скорости и период полупревращения. Период полупревращения – это время  $\tau_{1/2}$ , в течение которого первоначальная концентрация исходного вещества снижается наполовину.

Рассмотрим более подробно кинетические уравнения реакций различного порядка.

Кинетическое уравнение реакции первого порядка можно записать как



Разделяем переменные, интегрируем:

$$\int_0^\tau k d\tau = \int_{c_0}^c \frac{dc}{c}$$

и получаем кинетическое уравнение в интегральном виде:

$$k\tau = \ln \frac{c}{c_0} \quad \text{или} \quad \ln c = \ln c_0 + k\tau. \quad (2.50)$$

Это уравнение дает зависимость концентрации от времени. На рис. 2.34 представлена эта зависимость в координатах (2.50). По ней можно рассчитать константу скорости как тангенс угла наклона прямой. Константа скорости также оценивается с помощью времени полупревращения, которое легко рассчитывается как

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c}{c_0}, \quad k = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln 2 = \frac{0,963}{\tau_{1/2}} \quad \text{и} \quad \tau_{1/2} = \frac{0,963}{k}$$

при известном значении константы скорости. Нетрудно заметить, что время полупревращения реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации  $c_0$  исходного вещества.

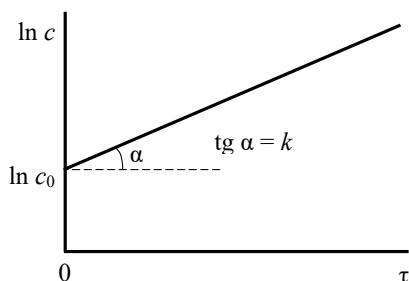
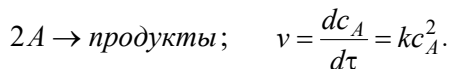


Рис. 2.34. Зависимость концентрации от времени для реакции первого порядка

### ***Кинетические уравнения реакций второго порядка***

Для реакции второго порядка кинетическое уравнение имеет вид



Его интегрирование

$$\int_0^{\tau} kd\tau = \int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2}$$

дает кинетическое уравнение

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k\tau. \quad (2.51)$$

На рис. 2.35 представлена зависимость концентрации от времени в координатах этого уравнения. Константа скорости рассчитывается как тангенс угла наклона прямой. Время полупревращения реакции второго порядка обратно пропорционально начальной концентрации исходного вещества:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}; \quad k = \frac{1}{\tau_{1/2}c_0}.$$

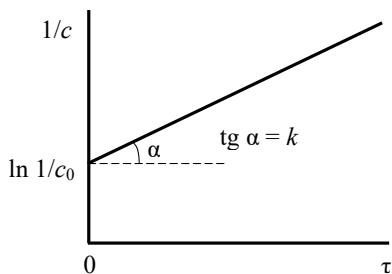
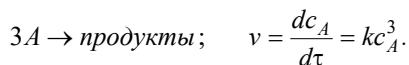


Рис. 2.35. Зависимость концентрации от времени для реакции второго порядка

### ***Кинетические уравнения реакций третьего порядка***

Для реакции третьего порядка кинетическое уравнение выглядит как



Его интегрирование

$$\int_0^{\tau} kd\tau = \int_{c_0}^c \frac{dc}{c^3}$$

дает кинетическое уравнение

$$\frac{1}{2c^2} = \frac{1}{2c_0^2} + k\tau. \quad (2.52)$$

На рис. 2.36 представлена зависимость концентрации от времени в координатах этого уравнения. Константа скорости рассчиты-

вается как тангенс угла наклона прямой. Время полупревращения реакции второго порядка обратно пропорционально квадрату начальной концентрации исходного вещества:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}; \quad k = \frac{1}{2\tau_{1/2}c_0^2}.$$

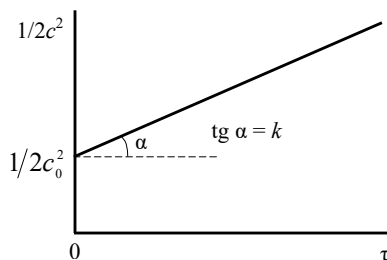


Рис. 2.36. Зависимость концентрации от времени для реакции третьего порядка

### 2.9.6. Экспериментальное определение порядка реакций

*Графический метод.* Рассмотренные выше интегральные кинетические уравнения позволяют определить порядок реакции из экспериментальных данных. В эксперименте получают зависимость концентрации исходного вещества от времени. При графическом определении порядка реакции вначале строят зависимость концентрации от времени в координатах  $\ln c - \tau$  в соответствии с (2.50). Если эта зависимость в указанных координатах дает прямую, то исследуемая реакция будет первого порядка.

Если зависимость концентрации от времени не укладывается на прямую, то строят эту зависимость в координатах  $1/c - \tau$  в соответствии с (2.51). Если указанная зависимость в этих координатах дает прямую, то исследуемая реакция будет второго порядка.

Если и эта зависимость не укладывается на прямую, то строят ее в координатах  $1/2c^2 - \tau$  в соответствии с (2.52). Если указанная зависимость в этих координатах дает прямую, то исследуемая реакция будет третьего порядка.

*По времени полупревращения.* Если эксперимент проведен при различных начальных концентрациях  $c_0$  и время полупревращения

не зависит от  $c_0$ , это свидетельствует о том, что реакция первого порядка.

Если время полупревращения зависит от  $c_0$ , причем обратно пропорционально  $c_0$ , то это свидетельствует о том, что реакция второго порядка.

Если время полупревращения обратно пропорционально  $c_0^2$ , то реакция третьего порядка.

*По методу избытка реагента.* Проводят серию опытов, в которых изучается влияние на скорость реакции концентрации только одного из реагентов. При этом остальные реагенты берут в таком количестве, чтобы их концентрация практически не изменялась в процессе реакции. Так, с помощью графического метода или по времени полупревращения определяют частные порядки реакций по каждому реагенту. Общий порядок реакции определяется как сумма частных.

## 2.10. Теоретические представления химической кинетики

### 2.10.1. Элементарный акт реакции и энергия активации

Экспериментально установленные величины порядка реакций и их молекулярности позволяют выявить механизм реакции. **Механизм реакции** — это набор элементарных стадий, из которых состоит процесс превращения исходных веществ в продукты реакции. **Элементарной стадией**, или элементарным актом, называется превращение одной или нескольких одновременно контактирующих частиц, то есть ионов, атомов, радикалов или молекул, в другие частицы.

Частицы, вступающие в реакцию, должны обладать некоторым запасом энергии. **Энергия, необходимая для вступления в реакцию одного моля вещества, называется энергией активации.**

Взаимосвязь между скоростью реакции или константой скорости реакции и энергией активации выражается формулой

$$k = Be^{\frac{E^*}{RT}},$$

где  $E^*$  — энергия активации,  $B$  — константа, которую установил Аррениус. Зависимость константы скорости от температуры, как вид-



но на рис. 2.37, а, нелинейна. Поэтому чаще это уравнение представляют в логарифмическом виде:

$$\ln k = \ln B - \frac{E^*}{RT},$$

что позволяет получать указанную взаимосвязь в линейном виде, как на рис. 2.37, б. При этом величина энергии активации вычисляется как тангенс угла наклона прямой:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E^*}{R}.$$

Энергию активации можно вычислить алгебраически, если известны два значения скорости реакции или константы скорости при двух температурах. Например, через скорости вычисление проводят по зависимости

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E^*}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

откуда  $E^* = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_2}{k_1}$ .

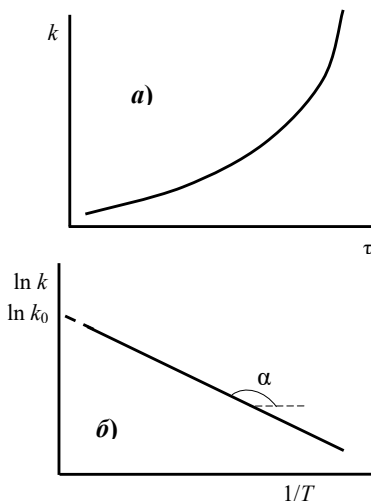


Рис. 2.37. Зависимость константы скорости реакции от температуры

Величина энергии активации элементарных химических реакций составляет 80...240 кДж/моль, а реакций с участием атомов или радикалов — от нескольких единиц до 60 кДж/моль. Нетрудно сообразить,

что с увеличением энергии активации скорость реакций снижается, так как в системе число частиц с высокой энергией невелико.

### 2.10.2. Зависимость скорости реакции от температуры

В общем случае энергия частиц в реакционной среде разная и подчиняется распределению частиц по энергии Больцмана, как на рис. 2.38. Причем это распределение зависит от температуры среды. По вертикали откладывается доля частиц системы  $\Delta N/N\Delta E$ , обладающих энергией в интервале  $\Delta E$ . Площадь прямоугольника шириной  $\Delta E$  и высотой, равной ординате кривой:

$$\Delta E \frac{\Delta N}{N\Delta E} = \frac{\Delta N}{N}$$

дает долю молекул, лежащих в интервале энергий  $\Delta E$ .

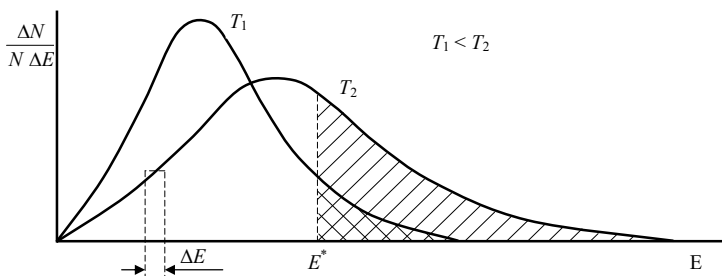


Рис. 2.38. Распределение Больцмана частиц по энергиям при различных температурах

Не все частицы реакционной среды обладают энергией, равной или больше энергии активации. Активными являются только частицы, энергия которых превышает величину энергии активации  $E^*$ . Их доля от общего числа частиц равна заштрихованной площади по отношению ко всей площади под кривой.

На рисунке видно, что с повышением температуры доля активных частиц, а следовательно, и скорость реакции резко возрастают. Опыт показывает, что при повышении температуры на 10 градусов скорость реакции возрастает примерно вдвое, то есть имеет место соотношение

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} \approx 2.$$

Энергию активации можно связать с тепловым эффектом реакции  $\Delta H$ . Рассмотрим изменение энергии системы по мере протекания элементарного акта реакции (рис. 2.39). Энергия системы в ходе реакции изменяется от  $E_1$  до  $E_2$ . Если реакция самопроизвольная, то  $E_2$  меньше  $E_1$ , а разность этих энергий равна тепловому эффекту реакции. На рисунке видно, что система в ходе реакции должна преодолеть энергетический барьер в точке  $A$ . Высота этого барьера и дает величину энергии активации. Из рисунка видна взаимосвязь энергий и теплового эффекта реакции:

$$\Delta H = E_{np}^* - E_{обр}^*$$

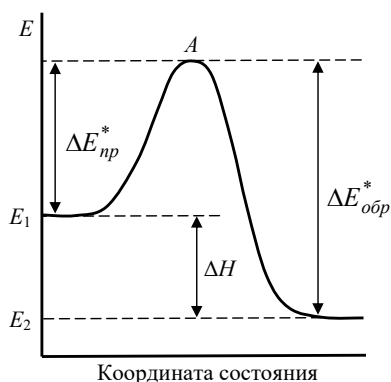


Рис. 2.39. Изменение энергии системы по мере протекания реакции

Здесь энергия активации прямой реакции меньше, чем обратной, на величину  $\Delta H$ . Протекание прямой реакции энергетически более выгодно, так как энергия системы при этом уменьшается.

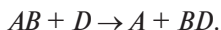
### 2.10.3. Активированный комплекс

Наличие молекул с энергией выше, чем энергия активации, — это необходимое, но недостаточное условие для протекания химической реакции. Нужны еще соударения молекул и их определенное расположение при соударении. Эти условия обсудим в рамках кинетической теории протекания реакций. В основе этой теории лежит представление об образовании в ходе реакции активированного комплекса.

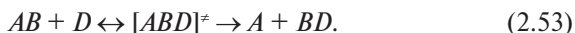
Реакция протекает, если энергия молекул выше точки  $A$  на по-

тенциальной диаграмме реакции на **рис. 2.39**. Состояние системы в этой точке называется переходным состоянием в виде активированного комплекса. В таком состоянии в реагирующей системе исчезают отдельные связи в молекулах исходных веществ и возникают новые связи, характерные для продуктов реакции.

Рассмотрим протекание реакции:



Эта реакция должна пройти через переходное состояние:



Здесь  $[ABD]^\ddagger$  – активированный комплекс.

В этом состоянии расстояние  $AB$  станет примерно равным расстоянию  $BD$ , а на сближение  $B$  и  $D$  затрачена энергия, выделившаяся при ослаблении связи  $AB$ . Это переходное состояние характеризуется возникновением активированного комплекса  $[ABD]^\ddagger$ . Следует отметить, что активированный комплекс не является реальным промежуточным соединением, а есть некое образование при разрыве старых и возникновении новых связей.

Кинетическая теория протекания реакций, или теория активированного комплекса, показала, что стадия образования активированного комплекса, то есть первая стадия в реакции (2.53), обратимая. А стадия его разрушения с образованием продуктов реакции, то есть вторая стадия в реакции (2.53), – односторонняя необратимая.

#### 2.10.4. Основы теории активированного комплекса

Теория активированного комплекса для константы скорости реакции дает выражение

$$k = \frac{RT}{N_A h} e^{-\Delta G_0^\ddagger / RT}, \quad (2.54)$$

где  $N_A$  – число Авогадро;  $h$  – постоянная Планка.

Здесь стандартная энергия Гиббса образования активированного комплекса  $G_0^\ddagger$  связана со стандартной энтальпией образования активированного комплекса  $H_0^\ddagger$  и стандартной энтропией образования активированного комплекса  $S_0^\ddagger$  выражением

$$\Delta G_0^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger - T\Delta S_0^\ddagger.$$

Тогда уравнение (2.54) можно переписать как

$$k = \frac{RT}{N_A h} \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}\right). \quad (2.55)$$

Это уравнение является основным уравнением теории активированного комплекса. Оно характеризует образование моля активированного комплекса в стандартных условиях.

Теория активированного комплекса показывает, что энергия активации образования активированного комплекса  $E_0^\ddagger$  близка к  $\Delta H_0^\ddagger$ . Тогда (2.55) можно переписать как

$$k = \frac{RT}{N_A h} \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT}\right).$$

Это выражение называется формулой Эйринга.

Если сравнить это уравнение с формулой Аррениуса

$$k = B \exp - \frac{E^*}{RT},$$

то получим выражение для предэкспоненциального множителя:

$$B = \frac{RT}{N_A h} \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right). \quad (2.56)$$

### 2.10.5. Стерический, или пространственный, фактор

Теория активированного комплекса показывает, что предэкспоненциальный множитель  $B$  (2.56) в уравнении Эйринга можно выразить как произведение числа столкновений реагирующих частиц в единицу времени  $z$  и стерического фактора  $P$ :

$$B = Pz.$$

Для идеальных газов 1 и 2  $z$  вычисляется как

$$z = n_1 n_2 d_{12}^2 \sqrt{\frac{8\pi kT}{M_{np}}},$$

где  $n$  есть концентрация частиц и  $k$  – постоянная Больцмана. Усредненный диаметр частиц  $d_{12}$  вычисляется как

$$d = \frac{1}{2}(d_1 + d_2),$$

а приведенная масса  $M_{np}$  – как

$$M_{np} = \frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2} \frac{m_c}{12}.$$

Стерический, или пространственный, фактор  $P$  определяет зависимость эффективности столкновения частиц от их взаимной ориентации при столкновении. Образно говоря, при столкновении активных частиц «лоб в лоб» они практически останавливаются, вся их кинетическая энергия переходит в потенциальную и расходуется на элементарный акт взаимодействия. В этом случае столкновение будет эффективным. А если столкновение происходит вскользь, то часть энергии уносится частицами и такое столкновение будет неэффективным. Следовательно, эффективность столкновений снижается с увеличением диаметра частиц, при наличии зарядов на них и в случае полярности молекул.

Стерический фактор  $P$  является вероятностной величиной и изменяется в весьма широких пределах. Для реакций в идеальных газах  $P$  близок к единице, а в реакциях с крупными и сложными органическими молекулами и радикалами составляет тысячные и даже миллионные доли от единицы.

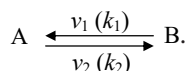
## 2.11. Кинетика сложных химических реакций

### 2.11.1. Обратимые реакции

А теперь переходим к изучению кинетики сложных химических реакций, состоящих из нескольких элементарных стадий. Огромное многообразие сложных реакций можно свести к нескольким комбинациям элементарных.

Вначале рассмотрим кинетику простой одностадийной обратной реакции. **Обратимые реакции — это реакции, протекающие в двух направлениях — прямом и обратном.** Поэтому обратимые реакции еще называют двухсторонними. Следует отметить, что подавляющее большинство химических реакций являются обратимыми. Они не идут до конца, и со временем устанавливается равновесие между исходными веществами и продуктами реакции.

Рассмотрим обратимую реакцию первого порядка:



Здесь  $v_1$  и  $v_2$ ,  $k_1$  и  $k_2$  — скорости и константы скорости прямой и обратной реакций соответственно. Кинетические кривые для этой

реакции представлены на рис. 2.40. Скорость обратимой реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакций:

$$v = v_1 - v_2 = k_1 c_A - k_2 c_B.$$

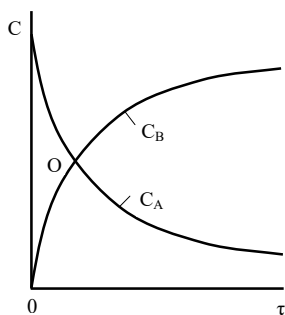


Рис. 2.40. Кинетические кривые для обратимой реакции

В точке  $O$  справедливы равенства

$$c_A = c_B \text{ и } \Delta c = c_A - c_B.$$

Отсюда следует:

$$v = 0; \quad v_1 = v_2; \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_B}{c_A}. \quad (2.57)$$

Но правая часть этого уравнения дает константу равновесия реакции, тогда (2.57) можно записать как

$$K_c = \frac{k_1}{k_2}.$$

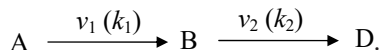
Таким образом, константа равновесия обратимой реакции равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций.

Реакции, в которых константа скорости прямой реакции более чем в сто раз превышает константу скорости обратной реакции, рассматривают как практически необратимые, то есть односторонние.

### 2.11.2. Последовательные реакции

Следующим типом реакций являются последовательные реакции. Это такие реакции, в которых продукт одной является исходным веществом для следующей.

Рассмотрим кинетику гомогенной последовательной реакции:



являющейся суммой двух последовательных элементарных реакций первого порядка. Здесь вещество  $B$  является промежуточным. Кинетические кривые для этой реакции приведены на рис. 2.41.

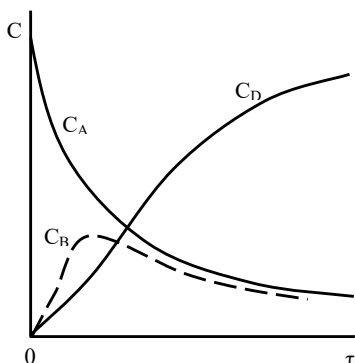


Рис. 2.41. Кинетические кривые для последовательных реакций

Если скорости обеих стадий примерно равны:

$$v_1 \approx v_2,$$

то и константы скорости примерно равны и дают константу скорости всей реакции  $k$ :

$$k_1 \approx k_2 \approx k.$$

Если скорость первой стадии больше, чем второй:

$$v_1 > v_2,$$

то константа скорости всей реакции будет примерно равна константе скорости второй стадии:

$$k \approx k_2.$$

Если скорость первой стадии будет меньше, чем второй:

$$v_1 < v_2,$$

то константа скорости всей реакции будет примерно равна константе скорости первой стадии:

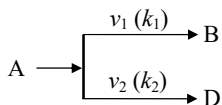
$$k \approx k_1.$$

Отсюда можно сделать следующий вывод: если стадии реакции протекают последовательно, то скорость всей сложной реакции определяется скоростью самой медленной.



### 2.11.3. Параллельные реакции

Рассмотрим кинетику параллельных или конкурирующих реакций. Это такие реакции, в которых исходное вещество одновременно реагирует не менее, чем по двум направлениям:



Скорость реакции по веществу  $A$  будет выражаться как

$$v_A = -\frac{dc_A}{d\tau} = (k_1 + k_2)c_A.$$

На рис. 2.42 показаны кинетические кривые изменения концентраций как исходного вещества  $A$ , так и продуктов реакции  $B$  и  $D$ . На рисунке для всех времен  $c_B$  больше  $c_D$ , следовательно в данном случае  $k_1$  больше  $k_2$ .

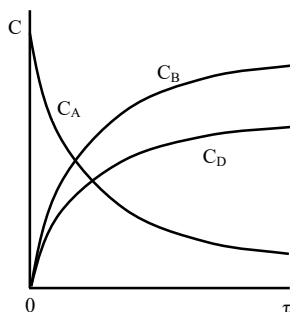


Рис. 2.42. Кинетические кривые для параллельных реакций

Скорости образования продуктов реакции выражаются как

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_B \quad \text{и} \quad \frac{dc_D}{d\tau} = k_2 c_D.$$

Если проинтегрировать эти уравнения и поделить их друг на друга, можно получить выражение

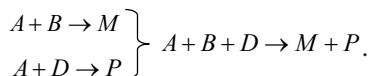
$$\frac{c_B}{c_D} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Получается, что отношение концентраций продуктов реакции равно отношению констант скоростей ветвей реакции.

#### 2.11.4. Сопряженные реакции

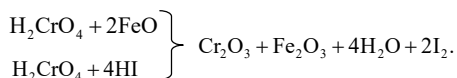
Сопряженными реакциями называются реакции, при которых одна самопроизвольная реакция вызывает протекание другой реакции. Другими словами, одна реакция индуцирует другую, причем последняя вообще не протекает без первой.

Схематически протекание сопряженных реакций изображается как



Сначала вещество  $A$  самопроизвольно реагирует с веществом  $B$  с образованием вещества  $M$ . Затем вещество  $A$  также вступает в реакцию с веществом  $D$  с образованием вещества  $P$ . Причем в отсутствие реакции  $A + B$  реакция  $A + D$  не идет. Получается, что без вещества  $B$  не пойдет реакция с участием вещества  $D$ , то есть вещество  $B$  индуцирует вторую реакцию и поэтому оно называется индуктором.

В качестве примера можно рассмотреть процесс окисления иодистоводородной кислоты и оксида железа II хромовой кислотой по реакции



Здесь индуктором является оксид железа, так как без него не окисляется иодистоводородная кислота.

Скорость сопряженной реакции определяется расходом  $A$ :

$$v = -\frac{dc_A}{d\tau}$$

или хромовой кислоты в приведенной выше реакции:

$$v = -\frac{dc_{\text{H}_2\text{CrO}_4}}{d\tau}.$$

Сопряженные реакции имеют большое значение в биохимических процессах при переваривании пищи.

#### 2.11.5. Цепные реакции

Цепные реакции протекают так, что в каждом элементарном акте возникает активная частица. Это вызывает цепь превращений исходных веществ в продукты реакции. К цепным химическим реакциям относятся, например, реакции галогенирования, окисления

и полимеризации. К активным частицам относятся частицы с некомпенсированной валентностью, например атомы с неспаренным электроном, свободные радикалы, возбужденные молекулы после поглощения квантов электромагнитного излучения и так далее.

Скорость цепных реакций зависит от времени жизни активной частицы, которое может быть от сотых долей секунды, например, для метильного радикала ( $\text{H}_3\text{C}\cdot$ ) до секунд для более сложного трифенилметильного радикала ( $\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot$ ).

Цепные реакции могут быть неразветвленными и разветвленными. В неразветвленной реакции при каждом элементарном акте одна активная частица в ходе реакции порождает только одну активную частицу, как показано на рис. 2.43. Если в каждом акте активная частица порождает две и более активных частиц, то цепная реакция будет разветвленной, как на рис. 2.44.

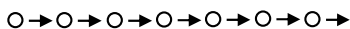


Рис. 2.43. Схема неразветвленной цепной реакции

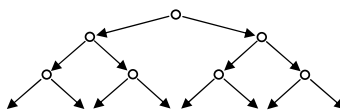


Рис. 2.44. Схема разветвленной цепной реакции

Цепная реакция состоит из трех стадий: зарождения, продолжения и обрыва цепи.

Зарождение или инициирование цепи происходит при образовании первой активной частицы. Это может происходить за счет сильного удара молекулы о стенки сосуда или под действием внешних факторов, например под действием фотонов или ионизирующего излучения.

Стадия продолжения состоит из большого числа повторяющихся элементарных шагов реакции.

Обрыв цепи происходит, если при каком-то шаге реакции не образуются новые активные частицы, например при захвате активной частицей свободного электрона или рекомбинации радикала в молекулу.

### 2.11.6. Кинетика гетерогенных процессов

Гетерогенные процессы протекают на границе двух фаз. Типичные гетерогенные процессы – это испарение, конденсация, растворение, кристаллизация и гетерогенные химические реакции. Такие процессы протекают минимум через три стадии: подвод исходных компонентов к границе раздела фаз, собственно гетерогенный процесс и отвод конечных компонентов из зоны процесса.

Подвод и отвод, то есть транспорт компонентов, происходит за счет конвекции и диффузии. **Конвекция** – это перемещение среды в целом из-за различной плотности или температуры, а также за счет перемешивания. **Диффузия** – это перемещение частиц вещества в неподвижной среде за счет градиента концентрации. Обычно собственно процесс на границе раздела протекает достаточно быстро, а скорость всего процесса в целом определяется или лимитируется замедленным транспортом участников процесса.

Количественно диффузия описывается законами Фика. По первому закону стационарной диффузии

$$\frac{dm}{d\tau} = D \frac{dc}{dx} S,$$

где  $m$  – масса вещества;  $D$  – коэффициент диффузии;  $x$  – координата диффузии;  $S$  – сечение диффузии.

По этому закону скорость переноса массы вещества пропорциональна градиенту концентрации и площади поперечного сечения направления диффузии.

По второму закону нестационарной диффузии

$$\frac{dc}{d\tau} = D \frac{d^2c}{dx^2},$$

изменение концентрации вещества в единицу времени пропорционально второй производной концентрации по координате диффузии  $x$ .

Эти уравнения описывают линейную диффузию по координате диффузии. Анализ второго уравнения Фика для случая нестационарной полубесконечной диффузии от плоской стенки (рис. 2.45, *a*) дает количество вещества, переносимого за единицу времени через единицу площади:

$$\omega = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\tau}} c_0.$$

Графически эта зависимость показана на рис. 2.45, б. Таким образом, изучая скорость процесса во времени, можно найти величину коэффициента диффузии  $D$  как тангенс угла наклона прямой:

$$\operatorname{tg} \alpha = \sqrt{\frac{D}{\pi}} c_0, \quad (2.58)$$

где  $c_0$  — концентрация вещества при  $\tau = 0$ .

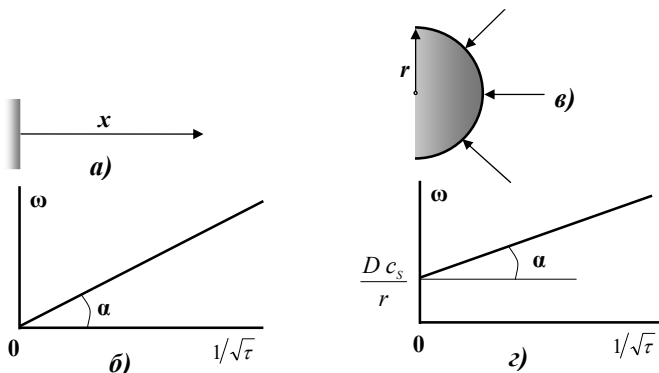


Рис. 2.45. Схемы полубесконечной линейной (а) и сферической (б) диффузии и соответствующие зависимости скорости гетерогенной реакции от времени

Для случая сферической полубесконечной диффузии (рис. 2.45, б) скорость процесса выражается формулой

$$\omega = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{c_0}{\sqrt{\tau}} + \frac{D c_s}{r}.$$

Графически эта зависимость изображена на рис. 2.45, з. По тангенсу угла наклона, уравнение (2.58), также можно найти коэффициент диффузии.

Более подробно влияние диффузионной макрокинетики химических процессов и реакций будет рассмотрено в других разделах.

## 2.12. Промышленный катализ

### 2.12.1. Сущность и виды катализа

Скорость процесса – чрезвычайно важный фактор, определяющий производительность оборудования химических производств. Поэтому одна из основных задач, поставленных перед химией, это поиск путей увеличения скорости реакций. Другая не менее важная задача современной химии, обусловленная возрастающими масштабами производства, – повышение избирательности (селективности) химических превращений в полезные продукты, уменьшение количества выбросов и отходов. С этим связаны, кроме того, охрана окружающей среды и более рациональное использование истощающихся природных ресурсов.

Для достижения всех этих целей нужны верные средства, и такими средствами служат прежде всего катализаторы.

Сердце любой каталитической установки – реактор, и главное, что определяет ее производительность, – это сам катализатор. Каждый катализатор обеспечивает определенный выход продукта, обладает строго определенной активностью, селективностью, стабильностью и другими характеристиками.

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

#### Определение катализа

*«Катализ можно определить как возбуждение химических реакций или изменение их скорости под действием веществ – катализаторов, многократно вступающих в промежуточные химические взаимодействия с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой состав».*

Академик Г.К. Боресков

Два положения в науке о катализе следует сразу выделить и подчеркнуть. Первое положение включает в себя определение понятия «катализатор». **Катализатор** – вещество, которое ускоряет определен-

ную реакцию, непосредственно участвуя в ней, но после окончания реакции выделяется вновь в химически неизменном виде.

Второе положение заключается в том, что катализатор лишь ускоряет реакцию, а не смещает равновесие реакции в сторону образования целевого продукта.

Катализ называется положительным, если катализатор ускоряет реакцию, и отрицательным, если скорость реакции под воздействием катализатора снижается. Применение катализаторов облегчает практическое осуществление многих химических реакций; скорость некоторых из них увеличивается в тысячи и даже миллионы раз. Очень многие промышленные процессы удалось осуществить только благодаря применению катализаторов.

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

Отрицательный катализ применяется значительно реже: катализаторы, замедляющие скорость процесса, называют также ингибиторами. Катализаторами могут быть вещества, находящиеся в любом из трех агрегатных состояний. К твердым катализаторам можно отнести металлы и их оксиды. Например, железо (Fe) является катализатором синтеза аммиака, платина (Pt) — катализатором окисления аммиака, оксид ванадия ( $V_2O_5$ ) — окисления  $SO_2$ ,  $Al_2O_3$  — крекинга нефтепродуктов и др.

Жидкими катализаторами служат обычно кислоты и основания. Например, серная кислота  $H_2SO_4$  и фосфорная кислота  $H_3PO_4$  применяются при алкилировании ароматических углеводородов, при изомеризации н-бутилена в изобутилен и др.

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

Каталитические процессы можно разделить на две группы: гомогенные и гетерогенные.

В гомогенно-каталитических реакциях реагирующие вещества и катализатор составляют одну фазу, а в гетерогенно-каталитических реакциях катализатор и реагенты находятся в разных фазах.

В особую группу выделены микрогетерогенные и ферментативные каталитические процессы. Микрогетерогенный катализ происходит в жидкой фазе с участием коллоидных частиц металлов в качестве катализаторов. Ферментативный катализ наблюдается в биологических системах с участием сложных комплексов (часто белковой природы), называемых ферментами.

Учение о катализе представляет очень интересную и увлекательную область знаний, имеющую исключительно большое практическое значение. В настоящее время в мире проводятся очень широкие и глубокие исследования в области изучения каталитических процессов, этим заняты десятки тысяч ученых. Следует также отметить, что ежегодно на заводах всего мира производится примерно 200 тыс. тонн катализаторов общей стоимостью около ~15 млрд долл. США. Это гигантский рынок.

### **2.12.2. Общие закономерности каталитических реакций**

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

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

Теория каталитических процессов относится к числу сложных и недостаточно полно изученных областей современной физической химии. В настоящее время еще нет общей теории, позволяющей предвидеть каталитическое действие различных веществ на ту или иную химическую реакцию. Существует несколько теорий, объясняющих механизм действия катализаторов, из которых наиболее



распространенной теорией, служащей основой современных представлений о катализе, является теория промежуточных соединений. Согласно этой теории, медленную реакцию между исходными веществами можно заменить двумя или несколькими более быстрыми реакциями с участием катализатора, который образует с исходными веществами промежуточные непрочные соединения.

Почему катализатор ускоряет химическую реакцию? Рассмотрим, как меняется потенциальная энергия системы при осуществлении некаталитической и каталитической реакций (рис. 2.46). Некаталитическая реакция между молекулами  $A$  и  $BC$  произойдет, если они обладают энергией  $\Delta E^*$ , достаточной для преодоления активационного барьера (кривая 1). Каталитическая реакция начинается с самопроизвольного взаимодействия реагентов  $A$  и  $BC$  с катализатором, при котором образуется комплекс  $(A...B...C)_k^\ddagger$ , потенциальная энергия системы понижается. Далее идет реакция между молекулами, связанными с катализатором, и энергия  $\Delta E_k^\ddagger$ , необходимая для этого, существенно ниже, чем для некаталитической реакции (кривая 2):  $\Delta E^* < \Delta E_k^\ddagger$ . Ускоряющее действие катализатора состоит в понижении энергии активации реакции образующихся промежуточных соединений, что оказывает очень сильное влияние на скорость реакции, поскольку в уравнении Аррениуса энергия активации  $E$  входит в показатель степени:

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

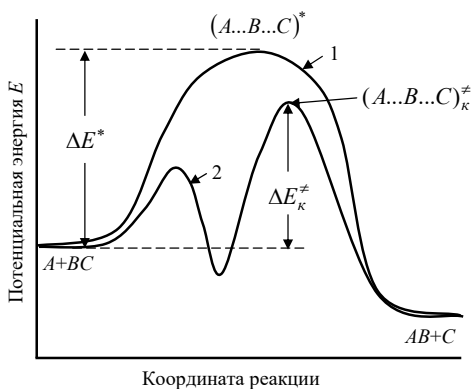


Рис. 2.46. Изменение энергии системы  $E$  для некаталитического (1) и каталитического (2) маршрутов реакции  $A + BC \rightarrow AB + C$

В приведенном выражении  $k$  – константа скорости химической реакции,  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Константа скорости в каталитических процессах может расти как за счет уменьшения энергетического барьера, так и в результате роста энтропии активации (см. пп. 2.10.3 и 2.10.4). Снижение энергии активации обусловлено тем, что взаимодействие катализатора и реагирующей молекулы изменяет ее свойства (длина и энергия связи в реакционном узле), и образование активированного комплекса происходит с меньшими энергетическими затратами. Изменение энтропии связано с реорганизацией реагирующей системы.

При анализе кинетики каталитических реакций следует учесть, что катализатор не входит в суммарное уравнение превращения, но при составлении кинетических уравнений закон действующих масс записывается с его участием. Отметим еще одно обстоятельство: скорость реакции в присутствии катализатора равна сумме скоростей каталитической и некаталитической стадий, однако последняя обычно существенно меньше по своей величине.

Важной особенностью каталитических процессов является сохранение катализатором своего состава в процессе реакции. Количество реагирующего вещества, которое может испытывать превращение в присутствии определенного количества катализатора, не ограничивается какими-либо стехиометрическими соотношениями и может быть очень большим. Например, одна весовая часть катализатора в производстве серной кислоты вызывает превращение  $10^4$  весовых частей реагирующих веществ.

На основании изложенного выше могут быть сформулированы **основные принципы катализа**:

- все каталитические реакции – самопроизвольные процессы, т. е. протекают в направлении убыли потенциальной энергии системы;
- катализатор не смещает положения равновесия химической реакции: вблизи положения равновесия один и тот же катализатор ускоряет и прямую, и обратную реакцию в равной степени. При этом, как следует из рис. 2.46, активированный каталитический комплекс  $(A...B...C)_k^*$  для прямой и обратной реакций один и тот же, т. е. соблюдается принцип микрообратимости. Например, для обратимой реакции



платиновый катализатор (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Pt/C) ускоряет обе реакции: гидрирование бензола идет при температурах более низких (до 230 °С), тогда как для обратной реакции нужны температуры выше 250 °С;

▪ энергии активации каталитических реакций значительно меньше, чем энергии активации тех же реакций в отсутствие катализатора. Благодаря этому обеспечивается их ускорение по сравнению с некаталитическими. Снижение энергии активации объясняется тем, что при катализе реакция протекает по другому пути, складывающемуся из стадий с меньшими энергиями активации, чем некаталитическая реакция.

### **Главные особенности каталитических реакций**

1. Катализатор вступает в химическое взаимодействие с реагентами. При этом образуются более реакционноспособные промежуточные частицы (комплексы, ионы, свободные радикалы), чем исходные вещества. Это взаимодействие не должно быть слишком сильным, так как тогда катализатор попросту прореагирует с исходным веществом и выйдет из строя. Вместе с тем взаимодействие не должно быть и слишком слабым: в этом случае не произойдет активации исходного вещества. Следовательно, энергия связи между катализатором и реагентом должна иметь некое среднее, оптимальное значение.

2. Активные промежуточные частицы реагируют в дальнейшем таким образом, что их превращения приводят в итоге к образованию конечных продуктов и возвращению катализатора к исходному состоянию (его регенерации). Таким образом, каталитические реакции являются циклическими по отношению к катализатору.

3. Количество катализатора в системе остается неизменным. Этим катализаторы отличаются от инициаторов химической реакции, которые расходуются в ходе реакции.

4. Ускорение реакции в присутствии катализатора достигается за счет того, что максимальное значение потенциальной энергии, которое реагирующая система достигает при движении вдоль координаты реакции от начального состояния к конечному, для каталитического маршрута ниже, чем для некаталитического.

В настоящее время принято различать три области (типа) катализа:

1) **гомогенный**, когда реакционная смесь и катализатор находятся или в жидком, или в газообразном состоянии;

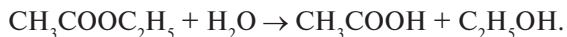
2) **гетерогенный** – катализатор в виде твердого вещества, а реагирующее соединение – в виде раствора или газообразной смеси;

3) **ферментативный** – катализатором служат сложные белковые образования, ускоряющие течение биологически важных реакций в организмах.

Катализаторы подразделяют на **гомогенные и гетерогенные**. Гомогенный катализатор и реагирующие вещества образуют единую фазу, чаще всего жидкую, в которой протекает каталитическая реакция. К гомогенным катализаторам относят также **ферменты, или энзимы – биокатализаторы**, под действием которых в живых организмах протекает синтез большинства веществ, необходимых для их жизнедеятельности. Гетерогенно-каталитические реакции протекают на границе раздела фаз, образуемых катализатором и реагентами. Наиболее часто в качестве гетерогенных катализаторов используют твердые тела, при этом реагирующие вещества находятся в жидкой или газовой фазе.

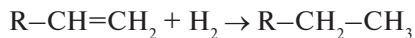
Ниже приведены примеры каталитических реакций различных типов, протекающих в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов.

1. Гидролиз сложных эфиров является гомогенно-каталитической реакцией кислотно-основного типа:



Реакцию проводят в водных растворах минеральных кислот или щелочей. Собственно катализатором в этой реакции является ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  или гидроксил-ион  $\text{OH}^-$ .

2. Гомогенное каталитическое гидрирование олефинов



может быть осуществлено в неполярных растворителях при 298 К и атмосферном давлении в присутствии комплексов переходных металлов.

3. Изомеризация *m*-ксилола в *o*- и *n*-ксилолы является гетерогенно-каталитической реакцией кислотно-основного типа и проводится в реакторах с неподвижным слоем пористого катализатора при 700 К и давлении 2 МПа. В качестве катализатора используют

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Каталитическое действие обусловлено наличием на поверхности оксидов алюминия различных кислотных групп.

#### 4. Реакция синтеза аммиака



относится к гетерогенно-каталитическим реакциям и проводится в колоннах с неподвижным слоем катализатора при 700 К и давлении 30–100 МПа. Катализатором служит пористое железо с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$ .

Таким образом, гомогенные и гетерогенные каталитические системы совершенно различны по внешнему виду, методам их получения и экспериментального исследования, аппаратурному оформлению в промышленности. Однако глубокие экспериментальные исследования механизма элементарных стадий каталитических реакций обоих типов позволили заключить, что нет принципиальной разницы между гомогенным, гетерогенным и ферментативным катализом. Сущность каталитического действия едина, и она может быть понята лишь на основе общих законов реакционной способности химических соединений и теории строения молекул.

В промышленности предпочтительны гетерогенные катализаторы, так как они позволяют проводить химический процесс в непрерывном режиме, когда реагенты пропускают через реактор, наполненный твердым катализатором. Использование же гомогенных катализаторов (обычно это растворы каталитически активных соединений) вынуждает технологов проводить химический процесс в периодическом режиме, включающем дополнительную стадию отделения продуктов реакции от катализатора. В случае применения гетерогенных катализаторов этого не требуется.

Химики-исследователи классифицируют катализаторы по их химической природе: металлы, оксиды, кислоты и основания, координационные соединения переходных металлов (металлокомплексные катализаторы), ферменты. Кислотно-основные, металлокомплексные и ферментативные катализаторы могут быть как гомогенными, так и гетерогенными.

**Специфичность катализа.** Специфичность каталитического действия заключается в том, что реакции данного типа ускоряются

катализаторами лишь определенного химического состава независимо от того, являются они гомогенными или гетерогенными. Так, кислотнo-основнoе реакции ускоряются кислотами или основаниями, а окислительно-восстановительные – переходными металлами или их соединениями, при этом особенно высоким каталитическим действием обладают элементы восьмой группы таблицы Менделеева. Однако даже в пределах одной группы каталитические свойства веществ меняются немонотонно. Так, из всех элементов восьмой группы лишь железо обладает достаточно высокой активностью в реакции синтеза аммиака. Такое же заключение можно сделать относительно каталитического действия серебра при сравнении его с медью и золотом в реакции окисления этилена. Специфичность свойственна в той или иной мере всем катализаторам и обусловлена специфичностью химических связей (ковалентной, донорно-акцепторной или водородной), которые возникают между катализатором и реагентом. В образовании химической связи с реагентами участвуют лишь определенные группы атомов катализатора. Такую группу атомов принято называть *каталитическим* или *активным центром*. В гомогенном катализе каждая молекула катализатора, например ион гидроксония, может рассматриваться как активный центр. В комплексных соединениях переходных металлов в качестве активного центра может выступать «вакантное место» в координационной сфере комплексного соединения иона металла. Активные центры гетерогенных катализаторов находятся на поверхности твердого тела и представляют собой один или группу атомов, ионов кристаллической решетки. Более сложное строение имеют активные центры ферментов. Специфичность каталитического действия того или иного катализатора определяется химическим составом, строением и структурой его активных центров.

**В кислотнo-основнoм гомогенном катализе** активными центрами служат кислоты и основания либо в недиссоциированной форме (общий кислотнo-основнoй катализ), либо в виде ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  (специфический кислотнo-основнoй катализ).

Активные центры в **гетерогенном кислотнoм катализе** – поверхностные гидроксильные группы (например, на  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgSO}_4$  и др.). Эти группы имеют различные кислотные свой-

ства:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — достаточно сильная твердая кислота;  $\text{SiO}_2$  проявляет слабые кислотные свойства;  $\text{MgSO}_4$  — слабая кислота.

В металлокомплексном гомогенном катализе активными центрами являются ионы переходных металлов (Pd, Pt, Rh, Ti, Fe и др.), входящие в состав координационных соединений и способные к образованию комплексов с молекулами реагентов.

При практическом применении большое значение имеет технологическая характеристика промышленных катализаторов (активность, температура зажигания, производительность, селективность, отравляемость, прочность и др.). Наиболее важной характеристикой катализаторов является их **активность**, т. е. мера ускоряющего действия катализатора по отношению к данной реакции. Наиболее часто активность  $A$  определяется как отношение константы скорости реакции с применением катализатора  $k_k$  к константе скорости некаталитической реакции  $k$  при одинаковых параметрах технологического режима: концентрации реагентов, температуре, давлении и пр. — при одинаковых значениях предэкспоненциального множителя:

$$A = \frac{k_k}{k} = e^{\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (2.59)$$

где  $\Delta E$  — снижение энергии активации под действием катализатора:

$$\Delta E = E_k - E,$$

где  $E$ ,  $E_k$  — энергия активации реакции без катализатора и в присутствии катализатора.

В случае гомогенных реакций их скорость, а следовательно, и константа скорости ( $k$ ) пропорциональны количеству катализатора:  $k = cA$ , где  $c$  — концентрация катализатора, откуда

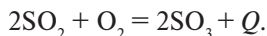
$$A = \frac{k}{c}.$$

В практике гетерогенных каталитических процессов активность катализатора оценивается временем контакта и производительностью катализатора.

**Временем контакта** ( $\tau_k$ ) называется время в секундах, в течение которого реагирующее вещество находится в контакте с катализатором. **Производительностью катализатора** ( $A_k$ ) называется практический выход продукта ( $G_{\text{практ}}$ ) с единицы поверхности  $S$  ( $\text{м}^2$ ), массы  $m$  (кг) или объема  $V$  ( $\text{м}^3$ ) катализатора в единицу времени  $\tau$  (мин., ч., сек.):

$$A_{\kappa} = G_{\text{практ}} / \tau \cdot S_{\text{кат}} \text{ (кг/м}^2\cdot\text{ч)} = G_{\text{практ}} / \tau \cdot m_{\text{кат}} \text{ (кг/кг}\cdot\text{ч)} = \\ = G_{\text{практ}} / \tau \cdot V_{\text{кат}} \text{ (кг/м}^3\cdot\text{ч)}.$$

Активность катализатора зависит от многих факторов: состава, величины и характера поверхности твердого катализатора, параметров технологического режима. Ускоряющее действие катализатора можно наглядно проследить на примере окисления сернистого ангидрида:



Реакция в отсутствие катализатора протекает крайне медленно (при 420 °С, или 693 К энергия активации составляет приблизительно 420 кДж/моль). При проведении этой реакции на ванадиевом катализаторе ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )  $E_{\kappa}^{\ddagger} = 268$  кДж/моль·К. Подставив эти величины в уравнение (2.59), получаем  $A = 3 \cdot 10^{11}$ , т. е. скорость реакции возрастает в сотни миллиардов раз.

Минимальная температура реагирующей смеси, при которой процесс начинает протекать с достаточной для практических целей скоростью, называется **температурой зажигания ( $T$ )** катализатора. Чем активнее катализатор, тем ниже температура зажигания, что особенно важно при проведении экзотермических обратимых реакций, так как при этом соответственно повышается степень превращения. Для реакции  $A = R + Q$  указанное положение отражено на рис. 2.47.

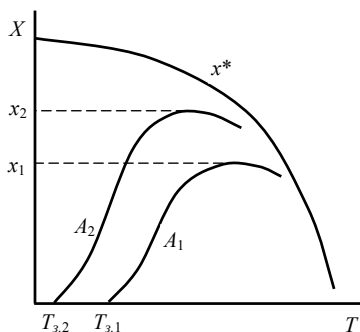


Рис. 2.47. Зависимость степени превращения  $X$  экзотермической обратимой реакции от температуры  $T$  для катализаторов различной активности при  $A_1 < A_2$

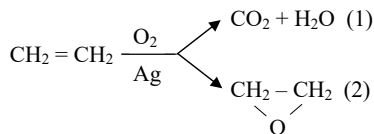


При работе на катализаторе, имеющем активность  $A_1$ , с температурой зажигания  $T_{3,1}$  максимальная степень превращения составляет  $x_1$ . При работе на более активном катализаторе (активность  $A_2$ ) с более низкой температурой зажигания  $T_{3,2}$  максимальная степень превращения более высокая и, соответственно, будет равна  $x_2$ . При понижении температуры зажигания облегчается оформление каталитического процесса, так как расширяется рабочий интервал температур (между  $T_3$  и максимальной температурой), упрощается конструкция реактора, уменьшается предварительный подогрев реагентов и становится устойчивее технологический режим.

Как правило, все катализаторы работают в **определённом температурном интервале**. Нижний предел – температура зажигания. Верхний предел определяется температурной устойчивостью катализатора, исходных веществ и продуктов реакции. Многие катализаторы имеют очень маленький рабочий температурный интервал – несколько десятков градусов, например медно-цинковый катализатор низкотемпературной конверсии оксида углерода. Поэтому работа с такими катализаторами требует особой тщательности и снижение температуры зажигания даже на несколько градусов благоприятно сказывается на процессе.

Важным свойством катализатора является его **отравляемость, т. е. частичная или полная потеря его активности в результате действия посторонних примесей – контактных или каталитических ядов**. Каталитические яды могут образовывать прочные координационные соединения с металлокомплексными катализаторами или соподобные соединения с кислотно-основными катализаторами. По характеру действия каталитических ядов различают **отравление обратимое и необратимое**. При обратимом отравлении можно регенерировать катализатор и восстановить его каталитическую активность. При необратимом (специфическом) отравлении происходит химическое взаимодействие яда с активными центрами катализатора, и активность теряется безвозвратно. Сильными каталитическими ядами являются: молекулы, содержащие атомы со свободными электронными парами (N, P, As, O, S и др.), соединения металлов; молекулы, содержащие кратные связи (например, оксид углерода, цианистые соединения). Следует отметить, что количество яда, приводящего к отравлению катализатора, невелико.

Действие каталитических ядов очень часто проявляется неодинаково для различных реакций, протекающих на данном катализаторе. Например, серебро катализирует реакцию окисления этилена:

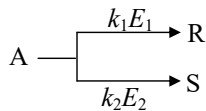


Селективное отравление серебряных катализаторов соединениями галогенов приводит к тому, что полное окисление этилена до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  подавляется существенно сильнее, чем образование этилендиоксида. Поэтому возникает возможность применения так называемого селективного отравления для повышения избирательности действия катализатора.

В этом случае говорят о модифицировании катализатора. Иногда одно и то же вещество при одних концентрациях и температурах ведет себя как промотор (вещество, усиливающее активность), а при других – как каталитический яд.

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

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



селективность выражается уравнением

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

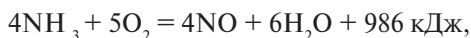
Из этого уравнения видно, что при некоторой заданной температуре  $T$  путем подбора соответствующего катализатора можно изменять разность  $E_2 - E_1$  и, таким образом, создавать возможности для получения только или главным образом целевого продукта.

Общую (интегральную) селективность действия катализатора можно определить по формуле

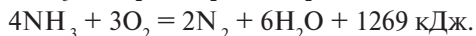
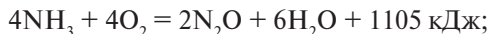
$$S = \frac{G_{\Pi}}{G} = \frac{G_{\Pi}}{G_{\Pi} + G_{\text{Поб}}}, \quad (2.60)$$

где  $G_{\Pi}$  — количество основного реагента, превращенного в исходный продукт;  $G_{\text{Поб}}$  — количество основного реагента, вступившего в побочные реакции.

Селективное действие катализаторов оказывается благоприятным в очень многих производственных процессах. Примером избирательности катализатора может служить реакция окисления  $\text{NH}_3$  до  $\text{NO}$  на платиновом катализаторе:



протекающая полностью за десятитысячные доли секунды, т. е. практически мгновенно. Одновременно с указанной реакцией протекают две параллельные реакции, при которых образуются  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2$ :

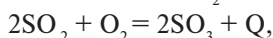


Эти реакции термодинамически более выгодны, поскольку они сопровождаются выделением большого количества тепла, однако практически они не протекают, поскольку в присутствии платинового катализатора их скорость неизмеримо мала.

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

Избирательность каталитического действия обеспечила промышленное производство из этилового спирта бутадиена — сырья для получения синтетического каучука.

В присутствии катализатора обычно снижается порядок реакции, причем чем активнее катализатор, тем этот эффект сказывается сильнее, т. е. тем ниже порядок реакции. В связи с этим кинетика каталитических реакций обычно описывается уравнениями, найденными эмпирически, и формальный порядок таких каталитических реакций будет выражаться в виде как целого, так и дробного числа. Влияние катализатора на порядок реакции можно проследить на примере реакции окисления  $\text{SO}_2$ :



скорость которой без катализатора может быть выражена в виде следующего уравнения:

$$-r_{\text{SO}_2} = r_{\text{SO}_3} = \frac{dc_{\text{SO}_3}}{d\tau} = k_1 c_{\text{SO}_2}^2 c_{\text{O}_2},$$

где  $c_{\text{SO}_3}$ ,  $c_{\text{SO}_2}$  и  $c_{\text{O}_2}$  – текущие концентрации. Таким образом, порядок реакции  $\Pi = 2 + 1 = 3$ . При проведении этой реакции на ванадиевом катализаторе ее скорость выражается уравнением Борескова:

$$-r_{\text{SO}_2} = \frac{dc_{\text{SO}_3}}{d\tau} = k_2 \left( \frac{c_{\text{SO}_2} - c_{\text{SO}_2}^*}{c_{\text{SO}_3}} \right)_{c_{\text{O}_2}}^{0,8}, \quad (2.61)$$

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

В этом случае  $\Pi = 0,8 + 1 = 1,8$ . Для наиболее активных платиновых катализаторов справедливо уравнение Тейлора и Ленера:

$$-r_{\text{SO}_2} = \frac{dc_{\text{SO}_3}}{d\tau} = k_3 \frac{c_{\text{SO}_3} - c_{\text{SO}_2}^*}{\sqrt{c_{\text{SO}_3}}}. \quad (2.62)$$

Из этого уравнения следует, что  $\Pi = 1$ .

Таким образом, в рассмотренном примере порядок реакции снижается с 3 до 1,8 при проведении ее без катализатора и до 1 в присутствии катализатора. В гомогенно-каталитических реакциях скорость процесса зависит от концентрации не только реагирующих веществ, но и катализатора.

### 2.12.3. Гомогенный катализ

Гомогенные каталитические процессы широко распространены в природе. Синтез белков и обмен веществ в биологических объектах совершаются в присутствии биокатализаторов – ферментов.

Примером промышленных гомогенных каталитических процессов могут служить реакции этерификации и омыления сложных эфиров, окисления метана до формальдегида с помощью оксидов азота, алкилирования парафинов или бензола олефинами в присутствии трифторида бора или фтороводорода и т. п.

Механизм каталитического действия при гомогенном катализе заключается в образовании между реагирующими веществами и катализатором промежуточных соединений, которые иногда удается выделить или обнаружить аналитически. Ускорение процессов при участии катализаторов происходит за счет снижения энергии активации в результате образования промежуточного продукта по сравнению с энергией активации образования некаталитического гомогенного активного комплекса.

Гомогенный катализ может протекать в газовой или жидкой фазе при соответствующем состоянии катализатора.

Процессы гомогенного катализа классифицируются по типам взаимодействия, фазовому состоянию системы и механизму катализа.

По **типу взаимодействия** между реагирующими веществами и катализатором процессы делят на **окислительно-восстановительные** и **кислотно-основные**.

По **фазовому состоянию** гомогенные каталитические процессы делят на **жидкофазные** (в растворах) и **газофазные**.

По механизму катализа различают **ионные, радикальные и молекулярные** каталитические реакции.

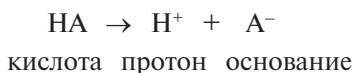
Катализаторами в растворах служат кислоты, основания, ионы металлов, а также вещества, способствующие образованию свободных радикалов.

Катализ в растворах чаще всего осуществляется по ионному механизму. Главный тип ионного катализа – **кислотно-основной**, механизм которого заключается в том, что идет обмен протонами между катализатором и реагирующими веществами, сопровождающийся внутримолекулярными превращениями. При кислотном катализе протон (или положительный ион) переходит сначала от катализатора в реагирующую молекулу, а при основном катализе катализатор служит вначале акцептором протона или донором аниона по отношению к молекуле реагента.

Активность катализаторов в кислотном-основном взаимодействии кислот и оснований возрастает с ростом константы их диссоциации. По такому типу протекают реакции гидратации, дегидратации, гидролиза, этерификации, поликонденсации в растворах, например сернокислотная гидратация этилена в растворе с образованием в качестве продукта этилового спирта.

### *Кислотный катализ*

Согласно положению Бренстеда – Лоури, кислота – это вещество, являющееся донором протона, а основание – вещество, являющееся акцептором протона.



По Льюису – кислота, это вещество, способное использовать свободную пару электронов другой молекулы для образования устойчивой электронной оболочки, а основание – вещество, обладающее свободной электронной парой. Льюисовские кислоты и основания могут не содержать протона и, следовательно, являются апротонными.

В зависимости от природы катализатора различают несколько типов катализа кислотами и основаниями, а именно:

- специфический кислотный катализ, при котором активация субстрата осуществляется ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;
- общий кислотный катализ с активацией субстрата любым донором протонов, кроме  $\text{H}_3\text{O}^+$ , т. е. под действием так называемых кислот Бренстеда;
- электрофильный катализ, когда кислотами являются кислоты Льюиса.

Аналогичным образом разделяются реакции, ускоряемые основаниями:

- специфический катализ (активация ионами гидроксила  $\text{OH}^-$ );
- общий основной катализ (любой акцептор протона, кроме  $\text{OH}^-$ );
- нуклеофильный катализ под воздействием оснований Льюиса.

Ускорение реакции зависит от силы кислоты, которую, в первом приближении, можно оценить с помощью константы равновесия реакции взаимодействия кислоты с водой:

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] .$$

Бренстед вывел соотношение, связывающее константу скорости реакции и константу равновесия реакции кислоты с водой:

$$k = GK_a^\alpha ,$$

где  $G$  – постоянная, относящаяся к состоянию активированного комплекса;  $\alpha$  – характеризует тип переноса частицы.

Так как константа равновесия позволяет судить о силе кислоты, то соотношение Бренстеда выражает тем самым зависимость скорости реакции от силы кислоты, т. е. от степени диссоциации последней.

Аналогичным образом соотношение Бренстеда, отражающее зависимость констант скорости реакции от силы кислоты при взаимодействии кислотного катализатора с реагентом (субстратом), будет иметь следующий вид:

$$k_S = G_S K_{SH^+}^\alpha .$$

Рассмотрим схему превращения вещества  $S$  в водном растворе в присутствии кислоты  $\text{HA}$ :

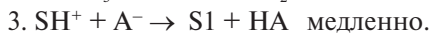
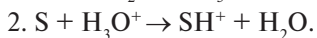
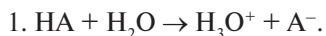
1.  $S + \text{AH} \rightarrow \text{SH}^+ + \text{A}^-$  медленно.
2.  $\text{SH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}_1 + \text{H}_3\text{O}^+$  протолитический механизм.
3.  $\text{SH}^+ + \text{A}^- \rightarrow \text{S}_1 + \text{HA}$  прототропный механизм.
4.  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^- \rightarrow \text{HA} + \text{H}_2\text{O}$ .

В случае общего кислотного катализа самой медленной стадией, лимитирующей весь процесс, является первая стадия. Продукт реакции  $\text{S}_1$  образуется после распада протонированного комплекса с отдачей протона либо кислотному остатку (третья стадия), либо молекуле растворителя  $\text{H}_2\text{O}$  (вторая стадия). Общий кислотный катализ основан на переносе протона на реагирующую молекулу от **любого донора протонов**, кроме иона гидроксония. Примером может служить реакция дегидратации спирта:

1.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{HA} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+ + \text{A}^-$ .
2.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CH}_2^+$ .
3.  $\text{CH}_3\text{CH}_2^+ + \text{A}^- \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HA}$ .

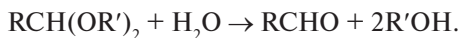
Уходящей группой является нейтральная молекула воды. В некаталитическом процессе требуется энергия для разделения зарядов. Таким образом, в данном случае выигрыш в энергии происходит за счет изменения природы уходящей группы.

Если сначала происходит взаимодействие кислоты с растворителем, т. е. с водой, то схема каталитического превращения вещества будет выглядеть иначе:



Здесь стадией, лимитирующей скорость всего каталитического превращения, является стадия распада активированного комплекса  $\text{SH}^+$ , иначе говоря, скорость реакции не зависит от концентрации катализатора. Скорость реакции будет зависеть от концентрации водородных ионов в реакционной среде (в воде –  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Это случай специфического катализа.

Специфический катализ обнаруживается при гидролизе ацеталей, гидратации непредельных альдегидов и инверсии сахарозы.



Перенос протона от иона гидроксония к протоноакцепторному участку реагирующей молекулы (O, N, S) вызывает смещение электронной плотности от соседних центров реагирующей молекулы, и это смещение (поляризация связи) облегчает протекание химической реакции. Протонизация может также изменить характер уходящей группы, как это имеет место при дегидратации спиртов.

В зависимости от кинетических условий одну и ту же реакцию можно рассматривать с точки зрения как специфического, так и общего катализа. Все зависит от соотношения констант скорости различных стадий. В конечном счете общий катализ характеризуется увеличением скорости реакции прямо пропорционально концентрации катализатора, в то время как специфический катализ непосредственно не зависит от концентрации катализатора, поскольку последняя величина не входит в соответствующее кинетическое уравнение.

Всё сказанное относится к рассмотрению катализа в разбавленных растворах кислот и оснований. В концентрированных растворах зависимость каталитической активности от силы кислоты определяется с учетом *коэффициентов активности*, которые определяют степень взаимодействия частиц в концентрированном растворе, степень отклонения от идеального поведения.



Во многих случаях константа скорости реакции зависит от кислотности среды. В разбавленных растворах коэффициент активности  $f$  равен единице и активность ионов водорода соответствует их концентрации:

$$a_{\text{H}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+].$$

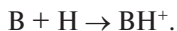
В концентрированных растворах зависимость каталитической активности от силы кислоты определяется с учетом коэффициентов активности. Для определения активности  $\text{H}^+$  сильных кислот используют *функции кислотности* (особенно функцию кислотности Гаммета), которые, в первом приближении, можно рассматривать как функции продолжения шкалы  $pH$  в область концентрированных кислот.

В отличие от катализа в разбавленных растворах, где рост каталитической активности отстает от темпа роста концентрации катализатора или концентрации протонов, в концентрированных растворах изменение  $k$  прямо пропорционально кислотности среды  $h$ .

Особенность катализа концентрированными кислотами с кинетической и термодинамической точки зрения заключается только в том, что быстрая стадия образования протонированной формы фактически является необратимой, определяющей же стадией оказывается превращение протонированной формы в активированный комплекс.

Рассмотрим, как определяется кислотность в концентрированных кислотах.

Приведем реакцию между основанием (субстратом) и сопряженной с ним (протонированной формой) кислотой:



Константа равновесия этой реакции

$$K_a = a_{\text{B}} a_{\text{H}^+} / a_{\text{BH}^+} = (a_{\text{H}} + f_{\text{B}} / f_{\text{BH}^+}) c_{\text{B}} / c_{\text{BH}^+}, \quad (2.63)$$

где  $a$ ,  $c$ ,  $f$  – активности, концентрации и коэффициенты активности.

Выражение  $a_{\text{H}} + f_{\text{B}} / f_{\text{BH}^+}$  имеет определенный физический смысл, обозначается  $h$  и, если отношение коэффициентов активности зависит только от кислотности среды (гипотеза Гаммета), служит показателем кислотности среды, а  $pH = -\lg h$  называется собственно функцией кислотности. Если прологарифмировать (2.63), то получим

$$-\lg K_a = pK_a - \lg a_{H^+} + \lg c_{BH^+} / c_B + \lg f_{BH^+} / f_B; \quad (2.64)$$

$$H = pK_a + \lg c_B / c_{BH^+}.$$

Шкала  $H$  относится к стандартному состоянию с бесконечным разбавлением в воде, в условиях, когда  $f$  становятся равными единице и выражение (2.64) имеет вид

$$pK_a = -\lg a_{H^+} + \lg c_{BH^+} / c_B = pH + \lg c_{BH^+} / c_B.$$

Таким образом, шкалу  $H$  можно рассматривать как распространение шкалы  $pH$  в область более сильных кислот. Функция ряда родственных оснований — индикаторов связана со шкалой  $pH$  как стандартом посредством членов ряда, кривые титрования которых охватывают нижний конец шкалы  $pH$  и начало шкалы  $H$ .

$pK_a$  кислоты, сопряженной основанию, принято использовать как меру основности слабых оснований. Наиболее известна функция кислотности Гаммета  $H_0$ , однако имеются и другие функции кислотности, полученные при изучении других типов слабых оснований.

Следует отметить, что кислотность среды растет быстрее, чем концентрация водородных ионов.

Примером процесса, катализируемого сильными кислотами, может быть синтез изопрена из формальдегида и изобутилена через диметилдиоксан (ДМД).

Газофазный гомогенный катализ, когда и реагенты, и катализатор — газы, применяется сравнительно редко. Примерами могут служить окисление двуокиси серы окислами азота в камерном и башенном сернокислотном производстве, окисление метана в формальдегид воздухом, ускоряемое окислами азота.

Газофазный катализ может осуществляться по молекулярному и по радикальному механизмам. При молекулярном механизме каталитической реакции происходит обмен атомами между катализатором и реагирующими веществами. Радикальный механизм гомогенного катализа возможен как в газовой, так и в жидкой фазе. В этом случае катализатор служит инициатором, направляющим реакцию по цепному механизму.

Таким образом, скорость гомогенного каталитического процесса зависит от ряда факторов: концентрации реагирующих веществ, концентрации катализатора, температуры, давления, интенсивности перемешивания. Зависимость скорости процесса от концен-

трации реагентов и катализатора определяется прежде всего соотношением скоростей элементарных стадий каталитического акта и условиями их равновесия. Влияние температуры, давления и перемешивания на скорость гомогенно-каталитических реакций аналогично общим кинетическим закономерностям гомогенных процессов.

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

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

#### **2.12.4. Гетерогенный катализ**

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

В общем случае процесс гетерогенного катализа на твердых пористых катализаторах складывается из нескольких элементарных стадий (рис. 2.48), а именно:

- 1) внешняя диффузия реагирующих веществ из ядра потока к поверхности зерен катализатора (через пограничный слой газа);
- 2) внутренняя диффузия реагентов в порах зерна катализатора;
- 3) активированная адсорбция веществ на поверхности катализатора с образованием поверхностных непрочных химических соединений — активированных комплексов;

- 4) перегруппировка атомов с образованием поверхностных комплексов продукт – катализатор;
- 5) десорбция продукта с поверхности;
- 6) внутренняя диффузия продукта в порах зерна катализатора;
- 7) внешняя диффузия продукта реакции от поверхности зерна катализатора в ядро потока (через пограничный слой газа).

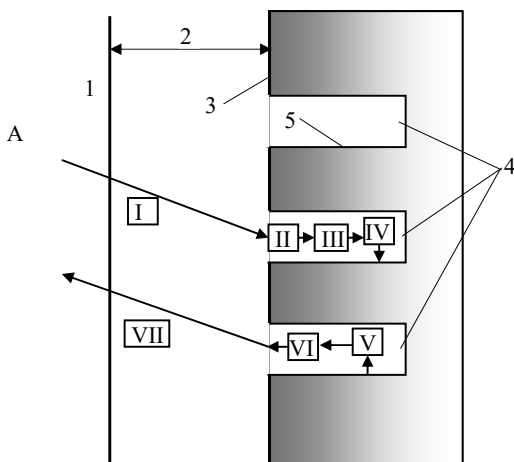


Рис. 2.48. Элементарные стадии гетерогенного катализа: *I* – турбулентный поток газа; *2* – пограничный слой газа; *3* – наружная поверхность катализатора; *4* – поры катализатора; *5* – внутренняя поверхность пор; *I* – внешняя диффузия; *II* – внутренняя диффузия; *III* – активированная адсорбция; *IV* – перегруппировка атомов на поверхности; *V* – десорбция продукта; *VI* – внутренняя диффузия продукта; *VII* – внешняя диффузия продукта

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

При наличии пористого катализатора реакция протекает как на внешней, так и на внутренней поверхности гранул катализатора. Часто внутренняя поверхность в тысячи раз превышает внешнюю поверхность, в этом случае влияние последней на процесс невелико. Чтобы судить о роли каждой из этих поверхностей, примем, например, внутреннюю поверхность катализатора равной  $10 \text{ м}^2/\text{см}^3$ , или  $10^7 \text{ м}^2/\text{м}^3$  (в действительности она бывает более  $100 \text{ м}^2/\text{см}^3$ ), определим их соотношение для гранулы (зерна) катализатора диаметром  $d = 0,005 \text{ м}$  (5 мм):

$$\frac{S_{\text{внутр}}}{S_{\text{внешн}}} = \frac{10^7 v}{\pi d^2} = \frac{10^7 \frac{1}{6} \pi d^3}{\pi d^2} = \frac{10^7 \cdot 0,005}{6} = 1667,$$

где  $v$  – объем гранулы,  $\text{м}^3$ .

Из этого соотношения видно, что внутренняя поверхность значительно превышает наружную поверхность. Следовательно, в данном случае в практических расчетах наружную поверхность можно не учитывать. Так как при гетерогенном катализе процесс протекает главным образом на внутренней поверхности катализатора, то для описания большинства каталитических процессов более подходит квазигомогенная модель, а не модель частицы с невзаимодействующим ядром.

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

### ***Кинетика гетерогенно-каталитических реакций***

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

Из анализа гетерогенных некаталитических процессов известно, что, если наиболее медленной стадией, лимитирующей общую скорость, является диффузионный перенос газообразного вещества

через пограничный слой газа, т. е. если процесс протекает во внешнедиффузионной области, эффективным средством его ускорения служит увеличение скорости газового потока. На этом основан наиболее часто применяемый экспериментальный метод определения влияния диффузии на скорость каталитического процесса.

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

$$V_{\kappa}/V_{\zeta} = \text{const} \quad \text{или} \quad V_{\kappa}/f \cdot \omega = \text{const},$$

где  $V_{\kappa}$  – объем катализатора;  $V_{\zeta}$  – объем реакционной газовой смеси;  $f$  – площадь сечения контактной трубки;  $\omega$  – линейная скорость газового потока. При увеличении  $\omega$  (что достигается уменьшением  $f$ ) скорость реакции

$$-r_A = \frac{dx_a}{d\tau} \quad (2.65)$$

будет возрастать только до тех пор, пока процесс протекает во внешнедиффузионной области (рис. 2.49).

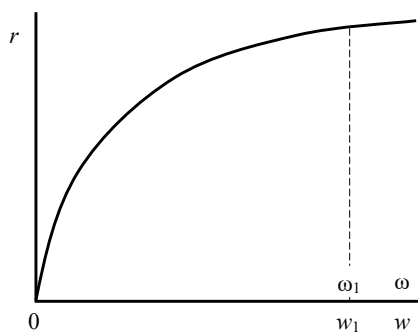


Рис. 2.49. Влияние внешней диффузии (скорости потока  $w$ ) на скорость каталитического процесса  $r$

На участке кривой от  $\omega = 0$  до  $\omega = \omega_1$  скорость потока оказывает влияние на скорость реакции и, следовательно, процесс протекает во внешнедиффузионной области. Влияние внутренней диффузии исследуют путем проведения серии опытов при скорости потока  $\omega > \omega_1$  (в области, где внешняя диффузия уже не оказывает влия-

ния на общую скорость процесса). Опыты проводят на зернах катализатора различного размера, результаты опытов выражают в виде графической зависимости  $r = \varphi(1/R)$ . На графике эта зависимость имеет такой же характер, что и для некаталитических процессов в системе газ – твердое (рис. 2.50).

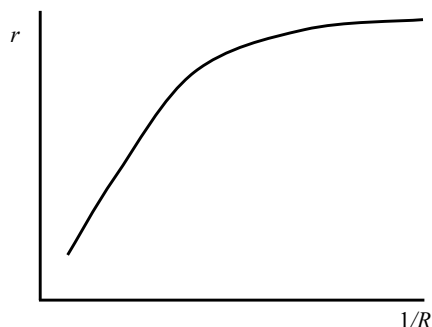


Рис. 2.50. Влияние внутренней диффузии (радиуса зерен катализатора  $R$ ) на скорость каталитического процесса  $r$

Активное действие катализатора обусловлено прежде всего предварительной адсорбцией реагирующих веществ на поверхности катализатора (стадии III–V на рис. 2.48), что оказывает большое влияние на скорость гетерогенного катализа.

Адсорбция является самопроизвольным процессом, поэтому она сопровождается убылью энергии системы и связана с выделением тепла.

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

С целью установления функциональной зависимости скорости гетерогенного катализа от различных факторов проводят всесторонние исследования, что позволяет определить влияние различных показателей на скорость адсорбции и десорбции реагентов по-

верхностью катализатора, а также на скорость протекания других стадий, определяющих каталитический процесс в целом. Полученные при этом данные используют для составления теоретических уравнений, позволяющих установить общие закономерности в идеальных условиях.

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

Одним из эмпирических уравнений является уравнение (2.62). Это уравнение справедливо для сравнительно узкой области изменения концентрации сернистого ангидрида и кислорода (оно применимо для газов, получаемых при обжиге в воздухе флотационного колчедана). Сейчас предложено свыше 20 эмпирических уравнений для этой же реакции. Нахождение кинетических уравнений и определение оптимальных параметров является главной целью научных исследований в области каталитических процессов, так как эти данные используются затем для расчета каталитических реакторов.

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

**Время контакта** (время соприкосновения) реагирующих веществ с катализатором также является важной технологической характеристикой каталитического процесса, так как оно определяет его ин-



тенсивность. При расчете реакторов время контакта определяют по уравнению

$$\tau_k = V_k/V, \quad (2.66)$$

где  $\tau_k$  – время контакта;  $V_k$  – объем катализатора;  $V$  – объем реакционной смеси, проходящей через катализатор в единицу времени. Величина, обратная времени контакта, называется **объемной скоростью** и выражается уравнением

$$W = 1/\tau_k, \quad (2.67)$$

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

При увеличении объемной скорости обычно снижается степень превращения, однако при этом возрастает интенсивность работы аппарата, т. е. увеличивается количество целевого продукта, получаемого с единицы объема катализатора в единицу времени. Это объясняется тем, что при увеличении скорости потока реагирующая система в большей мере удалена от равновесия, процесс протекает в области высоких скоростей за счет большой движущей силы:

$$\Delta C = P_z - P_m,$$

где  $P_z$  – парциальное давление реагента в газовой фазе;  $P_m$  – парциальное давление реагента на поверхности катализатора.

В качестве примера приведем данные о влиянии объемной скорости на интенсивность каталитического процесса синтеза аммиака  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ , протекающего при  $T = 450 \text{ К}$  (табл. 2.2).

Таблица 2.2

$W, \text{с}^{-1}$	% $\text{NH}_3$ в газовой фазе	Интенсивность катализатора, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$
0 (равновесие)	45	–
10 000	25	1950
30 000	18	4280
50 000	16	5640

Из приведенных данных следует, что при увеличении скорости газа в 5 раз содержание  $\text{NH}_3$  в конечной смеси снижается только

в 1,5 раза, а интенсивность процесса возрастает в 3 раза. Интенсивность катализатора выражают в виде уравнения

$$G = \rho \cdot z \cdot S, \quad (2.68)$$

где  $G$  – производительность катализатора, кг/час·м<sup>3</sup>;  $\rho$  – плотность реагента при нормальных условиях, кг/м<sup>3</sup> (для аммиака  $\rho = 0,7708$  кг/м<sup>3</sup>);  $z$  – мольная доля целевого продукта в газовой смеси;  $S$  – объемная скорость, ч<sup>-1</sup>.

Из уравнения (2.68) видно, что при увеличении объемной скорости производительность катализатора возрастает. Однако возможности для увеличения  $W$  ограничены, так как при этом степень превращения  $X_A$  уменьшается (снижается концентрация целевого продукта, что затрудняет выделение его из реакционной смеси), возрастает расход энергии и нарушается автотермичность экзотермической реакции вследствие относительного увеличения объема реакционной смеси.

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

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

### 2.13. Общие сведения о химических реакторах

**Химический реактор** – устройство, предназначенное для проведения в нём химических превращений, сочетающихся с массой и теплопереносом.

Химический реактор – понятие обобщенное, относится к реакторам, колоннам, башням, автоклавам, камерам, печам, контактными аппаратами, полимеризаторам, дожигателями, гидрогенизаторам, окислителями и другим аппаратами, названия которых происходят от их назначения или даже внешнего вида.

Вспомогательные аппараты обычно располагаются в технологической схеме как до реактора, так и после него. Основное назначение аппаратов, предшествующих реактору, заключается в подготовке сырья к реакции, а аппаратов, расположенных за реактором, – в разделении продуктов реакции, концентрировании их или очистке от вредных примесей.

Иногда и вспомогательные операции (подогрев, измельчение, испарение, конденсация и т. п.), и собственно химическое превращение могут происходить в одном и том же аппарате.

Общий вид реактора и схемы некоторых из них приведены на рис. 2.51. Емкостный реактор 1 оснащен мешалкой, которая перемешивает реагенты (чаще жидкости, суспензии), помещаемые внутрь аппарата. Температурный режим поддерживается с помощью теплоносителя, циркулирующего в рубашке реактора или во встроенном в него теплообменнике. После проведения реакции продукты выгружают, и после очистки реактора цикл повторяется. Процесс периодический.

Емкостный реактор 2 является проточным, т. к. реагенты (чаще газ, жидкость, суспензия) непрерывно проходят через него. Газ барботирует через жидкость. Колонный реактор 3 характеризуется отношением высоты к диаметру, которое для промышленных реакторов составляет 4–6 (в емкостных реакторах это отношение около 1). Взаимодействие газа и жидкости такое же, как в реакторе 2.

Насадочный реактор 4 оснащен кольцами Рашига или другими небольшими элементами – насадкой. Взаимодействуют газ и жидкость. Жидкость стекает по насадке, а газ движется между элементами насадки.

Реакторы 5–8 в основном используют для взаимодействия газа с твердым реагентом. В реакторе 5 твердый реагент неподвижен, газообразный или жидкий реагент непрерывно проходит через него. Процесс периодический по твердому веществу.

Ректоры 6–8 модифицированы таким образом, чтобы и по твердому реагенту процесс являлся непрерывным. Твердый реагент продвигается вдоль вращающегося наклонно установленного круглого реактора 6 или просыпается через реактор 7. В реакторе 8 газ подается снизу под большим давлением так, что твердые частицы оказываются во взвешенном состоянии, образуя псевдооживленный или кипящий слой, обладающий некоторыми свойствами жидкости.

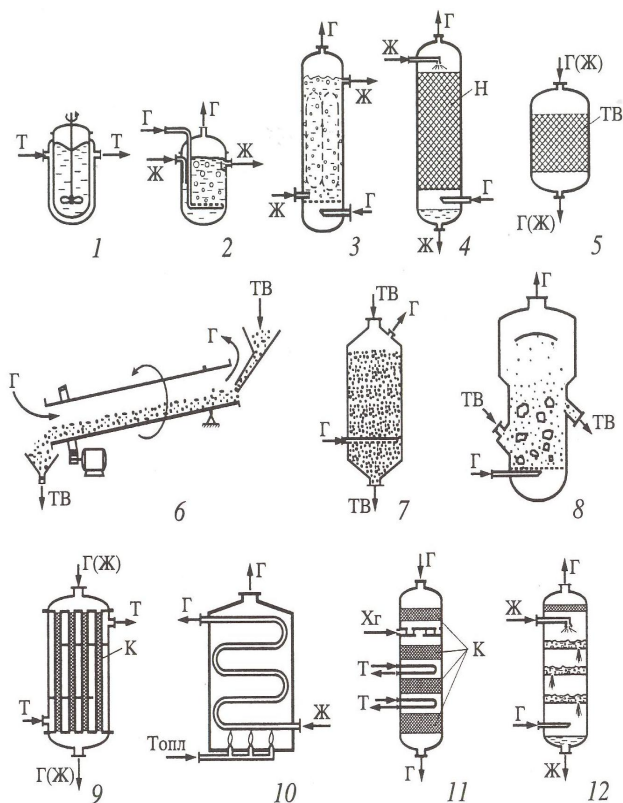


Рис. 2.51. Схемы химических реакторов: Г – газ; Ж – жидкость; Т – теплоноситель; Н – насадка; ТВ – твердый реагент; К – катализатор; Хг – холодный газ; Топл. – топливо

Трубчатый реактор 9 по виду подобен кожухотрубному теплообменнику. Через трубки, в которых протекает реакция, проходят газообразные или жидкие реагенты. Обычно в трубки загружен ка-

тализатор. Температурный режим обеспечивают циркуляцией теплоносителя в межтрубном пространстве.

Реакторы 5 и 9 используют также для проведения процессов на твердом катализаторе.

Трубчатый реактор 10 часто применяют для осуществления высокотемпературных гомогенных реакций, в том числе в вязкой жидкости (например, пиролиз тяжелых углеводородов). Нередко такие реакторы называют печами.

Многослойный реактор 11 оснащен системой, позволяющей охлаждать или нагревать реагент, находящийся между несколькими слоями твердого вещества, выполняющего роль, например, катализатора. На рисунке показано охлаждение исходного газообразного вещества холодным газом, введенным между верхними слоями катализатора, и теплоносителем через систему теплообменников, помещенных между другими слоями катализатора.

Многослойный реактор 12 предусмотрен для проведения в нем газожидкостных процессов.

Приведенные на рис. 2.51 схемы отображают лишь часть применяемых в промышленности реакторов. Однако проведенная далее систематизация конструкций реакторов и протекающих процессов, позволяет разобраться и провести исследование в любом из них.

Для всех реакторов характерны общие структурные элементы, представленные в реакторе на рис. 2.52, аналогичном 11-му на рис. 2.51. Реакционную зону 1, в которой протекает химическая реакция, представляют несколько слоев катализатора. Она есть во всех реакторах: в реакторах 1–3 на рис. 2.52 – это слой жидкости, в реакторах 4, 5, 7 – слой насадки или твердого компонента, в реакторах 6, 8 – часть объема реактора с твердым компонентом, в реакторах 9, 10 – внутренний объем трубок, где протекает реакция.

Исходная реакционная смесь подается через верхний штуцер. Чтобы обеспечить равномерно распределенное прохождение газа через реакционную зону, обуславливающее однородный контакт реагентов, установлен распределитель потока. Это – устройство ввода 2. В реакторе 2 на рис. 2.51 распределителем газа является барботер, в реакторе 4 – разбрызгиватель.

Между первым сверху и вторым слоем два потока смешиваются в смесителе 3. Между вторым и третьим слоем помещен теплооб-

менник 4. Эти структурные элементы предназначены для изменения состава и температуры потока между реакционными зонами. Теплообмен с реакционной зоной (отвод теплоты, выделяющейся в результате протекания экзотермических реакций, или подогрев реагирующей смеси) осуществляется через поверхность встроенных теплообменников, либо через внутреннюю поверхность рубашки реактора (аппарат 1 на рис. 2.51), либо через стенки труб в реакторах 9, 10. Реактор может быть оснащен устройствами разделения потоков. Продукты выводятся через выходное устройство 5.

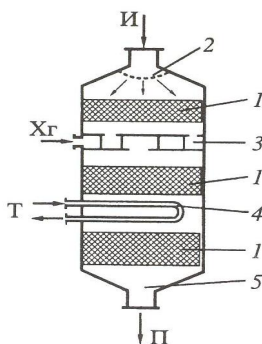


Рис. 2.52. Структурные элементы химического реактора:  
 1 – реакционная зона; 2 – входное и распределительное устройство;  
 3 – смеситель; 4 – теплообменник; 5 – выходное устройство;  
 Хг – холодный газ; Т – теплоноситель; И и П – исходный и конечный продукты соответственно

В теплообменниках и устройствах ввода, вывода, смешения, разделения, распределения потоков протекают физические процессы. Химические реакции осуществляются в основном в реакционных зонах. Процесс, происходящий в реакционной зоне, представляет собой совокупность частичных этапов, которые схематически показаны на рис. 2.53 для каталитического и газожидкостного взаимодействия.

Рис. 2.53, а представляет схему реакционного процесса с участием катализатора, через неподвижный слой которого проходит общий (конвективный) поток газообразных реагентов (1). Реагенты диффундируют к поверхности зерен (2) и проникают в поры катализа-

тора (3), на внутренней поверхности которых протекает реакция (4). Образующиеся продукты реакции обратным путем отводятся в поток. Выделяющаяся в результате химического превращения теплота за счет теплопроводности переносится по слою (5), а от слоя через стенку – к хладагенту (6). Возникающие градиенты концентраций и температуры вызывают дополнительные потоки теплоты и вещества (7) к основному конвективному движению реагентов в слое.

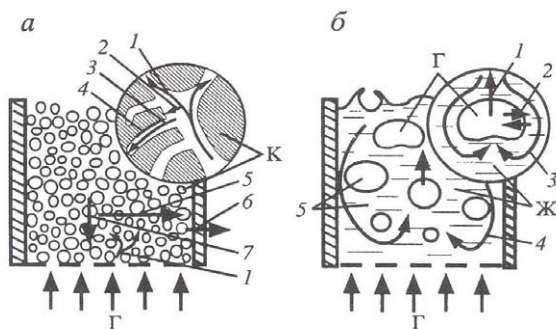


Рис. 2.53. Схема потоков в каталитическом (а) и газожидкостном (б) процессах

На рис. 2.53, б представлен процесс в слое жидкости, через который барботирует газ. Между пузырями (1) газа и жидкостью происходит массообмен реагентами (2). Динамика жидкости складывается из движения около пузырей (3) и циркуляции в масштабе слоя (4). Первое – подобно турбулентной диффузии, второе аналогично циркуляционному конвективному движению жидкости через реакционную зону. В жидкости и, в общем случае, в газе протекает химическое превращение (5).

Приведенные примеры показывают сложную структуру процессов, протекающих в реакционной зоне. Если учесть множество схем и конструкций существующих реакторов, то разнообразие процессов в них многократно возрастает. Необходим научный метод, позволяющий систематизировать это многообразие, найти общность в нем, выработать систему представлений о закономерностях явлений и связей между ними, т. е. создать теорию химических процессов и реакторов.

### 2.13.1. Требования, предъявляемые к химическим реакторам

Многообразие химических и физических явлений, лежащих в основе различных технологических процессов, выдвигает разные требования к химическим реакторам. Тем не менее все без исключения реакторы должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- обеспечивать большую производительность;
- давать возможно более высокую степень превращения при максимальной селективности процесса;
- иметь малые энергетические затраты на транспортировку и перемешивание реагентов;
- быть достаточно простыми в устройстве и дешевыми;
- наиболее полно использовать теплоту экзотермических реакций и теплоту, подводимую извне, для осуществления эндотермических процессов;
- быть надежными в работе, по возможности наиболее полно механизированными и обеспечивать автоматическое регулирование процесса.

Перечисленные требования часто носят противоречивый характер. Например, увеличение степени превращения приводит к снижению производительности аппарата, а высокие механизация и автоматизация — к его удорожанию. Поэтому необходимо обеспечить такую совокупность выполнения требований, которая привела бы к наивысшей экономической эффективности работы реактора. Для этого учитывается вклад каждого из показателей в общий экономический эффект работы аппарата. Так, производительность химического реактора  $\Pi$  рассчитывают по уравнению

$$\Pi = v \cdot V_{\kappa} \cdot c_{\Pi} \cdot \rho_{\Pi} = \frac{G}{\tau} \quad (2.69)$$

или

$$\Pi = v \cdot V_{\text{н}} \cdot c_{\text{п}} \cdot x \cdot \rho_{\Pi} \cdot \beta, \quad (2.70)$$

где  $v$  — реакционный объем аппарата,  $\text{м}^3$ ;  $V_{\kappa}$ ,  $V_{\text{н}}$  — объемная скорость, рассчитанная на конечный ( $\kappa$ ) или начальный ( $\text{н}$ ) объем реакционной (газовой или жидкой) смеси,  $\text{ч}^{-1}$ ;  $c_{\Pi}$  и  $c_{\text{п}}$  — объемная безразмерная концентрация продукта ( $\Pi$ ) или основного исходного ( $\text{п}$ ) вещества, т. е. вещества, по которому проводятся кинетические расчеты;



$\rho_{II}$  – плотность продукта, кг/м<sup>3</sup>;  $x$  – степень превращения основного исходного вещества в продукт;  $G$  – количество продукта реакции, кг;  $\tau$  – время работы реактора, ч;  $\beta$  – коэффициент пересчета объема исходного вещества на объем продукта с учетом стехиометрии.

Интенсивность работы реактора в соответствии с уравнениями (2.69) и (2.70) можно представить как

$$I = V_k \cdot c_{II} \cdot x \cdot \beta \cdot \rho_{II}. \quad (2.71)$$

В аппарате идеального вытеснения степень превращения возрастает по логарифмическому закону. При этом уменьшается концентрация исходных веществ в реакционном пространстве, что, в соответствии с законами кинетики, снижает скорость реакции, а следовательно, производительность реактора  $\Pi$  и его интенсивность  $I$  с увеличением времени реакции падают (рис. 2.54).

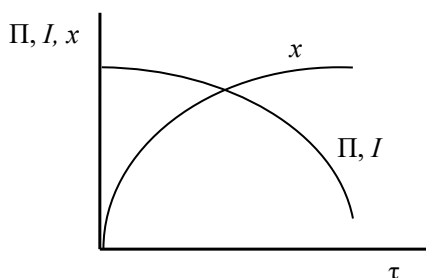


Рис. 2.54. Изменение производительности  $\Pi$ , интенсивности  $I$  и степени превращения  $x$  во времени для реактора идеального вытеснения

Таким образом, стремление к достижению степени превращения, близкой к равновесной, приводит к существенному уменьшению производительности аппарата. Противоречиво связаны между собой и другие требования к реакторам. Например, улучшение использования теплоты требует усложнения теплообменных устройств, что повышает стоимость реактора. Или при выборе скорости движения реагентов в реакторе необходимо учитывать, что сопротивление аппарата увеличивается в большей степени, чем производительность, поэтому линейную скорость движения реагентов целесообразно увеличивать лишь до некоторого предела, определяемого экономическими соображениями (сопоставлением

преимущества от увеличения производительности аппарата с затратами энергии на преодоление сопротивления). По этим соображениям окончательный выбор типа реактора с учетом приведенных требований осуществляется лишь после тщательных комплексных экономических расчетов.

### Уравнение материального баланса реактора

При выборе конструкции и определении размеров реактора необходимо принимать во внимание различные факторы и прежде всего располагать данными о скорости протекающих химических реакций, а также о скорости массо- и теплопередачи. Обычно задаются производительностью установки и степенью превращения, а концентрацию реагентов, температурный режим и другие показатели технологического процесса рассчитывают на основе опытных и теоретических данных.

Наиболее важным показателем, отражающим совершенство химического реактора, является интенсивность протекающего в нем процесса. Но интенсивность тем выше, чем меньше время, затраченное на получение единицы заданного продукта, поэтому главной задачей при изучении химических процессов, протекающих в реакторах любого типа, является установление функциональной зависимости времени пребывания реагентов в реакторе от разных факторов:

$$\tau = f(X, C, r), \quad (2.72)$$

где  $X$  – степень превращения исходного реагента;  $C$  – начальная концентрация исходного реагента;  $r$  – скорость химической реакции. Уравнение, связывающее четыре указанных параметра, является математическим описанием модели реактора или уравнением реактора (характеристическим уравнением).

Основанием для получения уравнения реактора любого типа является материальный баланс, составленный по одному из компонентов реакционной смеси. Составим такой баланс по исходному реагенту  $A$  при проведении простой необратимой реакции  $A \rightarrow R$ . В общем виде уравнение материального баланса имеет вид

$$B_{A(np)} = B_{A(пачх)}, \quad (2.73)$$

где  $B_{A(np)}$  — количество реагента  $A$ , поступающего в единицу времени в тот реакционный объем, для которого составляется баланс;  $B_{A(расх)}$  — количество реагента  $A$ , расходуемого в единицу времени в реакционном объеме.

Учитывая, что поступивший в реактор реагент  $A$  расходуется в трех направлениях, можно записать:

$$B_{A(расх)} = B_{A(x.p)} + B_{A(cm)} + B_{A(нак)}, \quad (2.74)$$

где  $B_{A(x.p)}$  — количество реагента  $A$ , вступающее в реакционном объеме в химическую реакцию в единицу времени;  $B_{A(cm)}$  — сток реагента  $A$ , т. е. количество реагента  $A$ , выходящее из реакционного объема в единицу времени;  $B_{A(нак)}$  — накопление реагента  $A$ , т. е. количество реагента  $A$ , остающееся в реакционном объеме в неизменном виде в единицу времени. С учетом уравнения (2.73) уравнение (2.74) записывается в следующем виде:

$$B_{A(np)} = B_{A(x.p)} + B_{A(cm)} + B_{A(нак)}. \quad (2.75)$$

Разность между  $B_{A(np)}$  и  $B_{A(cm)}$  представляет собой количество реагента  $A$ , переносимое конвективным потоком:

$$B_{A(конв)} = B_{A(np)} - B_{A(cm)}. \quad (2.76)$$

Принимая это во внимание, уравнение (2.75) можно записать как

$$B_{A(нак)} = B_{A(конв)} - B_{A(x.p)}. \quad (2.77)$$

В каждом конкретном случае уравнение материального баланса принимает различную форму. Баланс может быть составлен для единицы объема реакционной массы, для бесконечно малого (элементарного) объема, а также для реактора в целом. При этом можно рассчитывать материальные потоки, проходящие через объем за единицу времени, либо относить эти потоки к 1 молю исходного реагента или продукта.

В общем случае, когда концентрация реагента непостоянна в различных точках реактора или непостоянна во времени, материальный баланс составляют в дифференциальной форме для элементарного объема реактора:

$$\frac{\partial c_A}{\partial \tau} = -\omega_x \frac{\partial c_A}{\partial x} - \omega_y \frac{\partial c_A}{\partial y} - \omega_z \frac{\partial c_A}{\partial z} + D \left( \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) + r_A, \quad (2.78)$$

где  $C_A$  — концентрация реагента  $A$  в реакционной смеси;  $x, y, z$  — пространственные координаты;  $\omega_x, \omega_y, \omega_z$  — составляющие скорости потока;  $D$  — коэффициент молекулярной и конвективной диффузии;  $r_A$  — скорость химической реакции.

Левая часть уравнения (2.78) характеризует общее изменение концентрации исходного вещества во времени в элементарном объеме, для которого составляется материальный баланс. Это — накопление вещества  $A$ , которому соответствует величина  $B_{A(\text{нак})}$  в уравнении (2.77).

Первая группа членов правой части уравнения (2.78) отражает изменение концентрации реагента  $A$  вследствие переноса его реакционной массой в направлении, совпадающем с направлением потока. Вторая группа членов правой части уравнения (2.78) отражает изменение концентрации реагента  $A$  в элементарном объеме в результате переноса его путем диффузии.

Указанные две группы правой части уравнения характеризуют суммарный перенос вещества в движущейся среде путем конвекции и диффузии, в уравнении (2.77) им соответствует величина  $B_{A(\text{нак})}$  (такой суммарный перенос вещества называют конвективным массообменом или конвективной диффузией).

И, наконец, член  $r_A$  показывает изменение концентрации реагента  $A$  в элементарном объеме за счет химической реакции. Ему в уравнении (2.77) соответствует величина  $B_{A(x,p)}$ .

Применительно к типу реактора и режиму его работы дифференциальное уравнение материального баланса (2.78) может быть преобразовано, что облегчает его решение.

В том случае, когда параметры процесса постоянны во всем объеме реактора и во времени, нет необходимости составлять баланс в дифференциальной форме. Баланс составляют в конечных величинах, взяв разность значений параметров на входе в реактор и на выходе из него.

Все процессы, протекающие в химических реакторах, подразделяют на стационарные (установившиеся) и нестационарные (неустановившиеся). К первым относят процессы, при которых в системе или в рассматриваемом элементарном объеме реакционной смеси параметры процесса (например, концентрация реагента  $A$ ,

температура и т. д.) не изменяются во времени, поэтому в реакторах отсутствует накопление вещества (или тепла) и производная от параметра по времени равна нулю.

При нестационарных режимах параметры непостоянны во времени и всегда происходит накопление вещества (тепла).

### 2.13.2. Классификация химических реакторов

При классификации реакторов принимают во внимание следующие основные признаки:

- непрерывность или периодичность операции;
- режим движения реакционной среды;
- тепловой режим;
- фазовое состояние реагентов.

Рассмотрим классификацию реакторов по этим признакам.

#### *Непрерывность или периодичность операции*

Различают реакторы периодического, непрерывного и полунепрерывного действия.

**Реакторы периодические** характеризуются единовременной загрузкой реагентов. При этом процесс складывается из трех стадий: загрузки сырья, его обработки (химического превращения) и выгрузки готового продукта. После завершения последовательности этих стадий они повторяются вновь, т. е. работа реактора осуществляется циклически. Продолжительность одного цикла, проводимого в периодическом реакторе, определяется по уравнению

$$\tau_{\text{п}} = \tau + \tau_{\text{всп}}, \quad (2.79)$$

где  $\tau_{\text{п}}$  — полное время цикла;  $\tau$  — рабочее время (затрачиваемое на проведение химической реакции);  $\tau_{\text{всп}}$  — вспомогательное время (загрузка реагентов и выгрузка продукта). Основные параметры процесса (концентрация реагентов и продуктов реакции, температура, давление и т. п.) изменяются во времени. Среднюю скорость процесса можно измерить производительностью реактора (см. уравнение 2.69). Истинная же скорость сильно и нелинейно меняется в течение периода работы реактора, во-первых, вследствие понижения концентрации исходных реагентов (по логарифмическому закону); во-вторых, вследствие неизотермичности процесса (обычно повы-

шение температуры в начале периода и понижение в конце его). На скорости превращения часто сказывается также появление новых фаз в процессе работы такого реактора.

Реакторы периодического действия работают, как правило, при сильном перемешивании реагентов, близком к полному смешению, и, соответственно, при одинаковой температуре во всем реакционном объеме в любой момент времени работы.

Периодические химические процессы по своей природе всегда являются нестационарными (неустановившимися), так как в ходе химической реакции параметры процесса изменяются во времени (например, концентрация веществ, участвующих в реакции, т. е. происходит накопление продуктов реакции).

Реакторы периодического действия просты по конструкции, требуют небольшого числа вспомогательного оборудования, поэтому они особенно удобны для проведения опытных работ по изучению химической кинетики. В промышленности они обычно используются в малотоннажных производствах и для переработки относительно дорогостоящих химических продуктов. Большинство же промышленных процессов оформляется с использованием реакторов непрерывного действия.

**В реакторах непрерывного действия** (или проточных реакторах) питание реагентами и отвод продуктов реакции осуществляются непрерывно.

Величина, обратная времени пребывания (времени контакта  $\tau_k$ ), называется объемной скоростью  $W$ , которую определяют как отношение расхода материала (т. е. объем загружаемого продукта  $V_p$  за время  $\tau$ ) к полезному реакционному объему  $v$ :

$$W = V_p / v. \quad (2.80)$$

Таким образом, объемная скорость может характеризовать производительность непрерывно действующего аппарата.

С ростом объемной скорости для процессов с одномаршрутными реакциями производительность (интенсивность) реактора увеличивается, однако при этом падает степень превращения (выход продукта) и растет сопротивление движению реагентов через аппарат:

$$\Delta P = \text{const} \cdot \omega^{2-m}, \quad (2.81)$$

где  $\omega$  – линейная скорость газа или жидкость, м/с. Поэтому объемную скорость целесообразно увеличивать лишь до некоторого предела, определяемого также экономическими соображениями.

**В полунепрерывных реакторах** одна из вспомогательных операций – загрузка реагентов или выгрузка продуктов реакции – осуществляется периодически, а вторая – непрерывно. Примером такого реактора может служить доменная печь, в которую непрерывно загружают твердую шихту, а готовый продукт (чугун) выпускают периодически. В печи разложения  $\text{CaCO}_3$  с получением  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ , наоборот, шихта (уголь и  $\text{CaCO}_3$ ) загружается периодически, а продукты реакции ( $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ ) выводятся непрерывно. Так же осуществляется процесс в газогенераторах: уголь (шихта) загружается периодически, а продукт реакции – генераторный газ – выводится непрерывно. Возможна и непрерывная выгрузка продукта при периодической подаче сырья. Такие реакторы работают в переходном режиме, основные параметры процесса меняются во времени.

#### *Режим движения реагентов*

По режиму движения реагентов различают два предельных типа реакторов непрерывного действия: идеального вытеснения и полного (идеального) смешения.

#### *Реакторы периодического действия*

**Реактор идеального смешения периодический (РИС-П)** представляет собой аппарат с мешалкой, в который периодически загружают исходные реагенты (рис. 2.55). В таком реакторе создается весьма интенсивное перемешивание, поэтому в любой момент времени концентрация реагентов одинакова во всем объеме реактора и изменяется лишь во времени, по мере протекания химической реакции. Такое перемешивание можно считать идеальным. В реакторе идеального смешения частицы реагента (ион, молекула или зерно твердого материала), попавшие в данный момент времени в аппарат, благодаря интенсивному перемешиванию имеют равную со всеми частицами вероятность первыми покинуть его. В реакторах идеального смешения любой элемент объема мгновенно смешивается со всем содержимым реактора, так как скорость циркуляционных движений по высоте и сечению аппарата во много раз больше, чем скорость линейного пе-

ремещения по оси реактора. Физической моделью реактора полно-го (идеального) смешения может служить смеситель с пропеллер-ной или какой-либо иной интенсивной мешалкой.

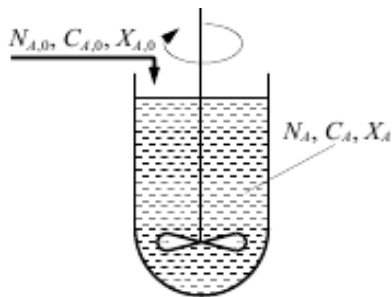


Рис. 2.55. Реактор идеального смешения периодический (РИС-П)

Изменение концентрации исходного реагента  $A$  во времени и в объеме реактора показано на рис. 2.56. Обозначения, приведенные на рис. 2.55 и 2.56, имеют следующие значения:  $N_{A,0}, N_A$  – количество исходного реагента  $A$  в реакционной смеси в начале и в конце процесса;  $C_{A,0}, C_A$  – начальная и конечная концентрация реагента  $A$  в реакционной смеси;  $X_{A,0}, X_A$  – начальная и конечная степень превращения реагента  $A$ ;  $\tau$  – время;  $v$  – пространственная координата (координата места).

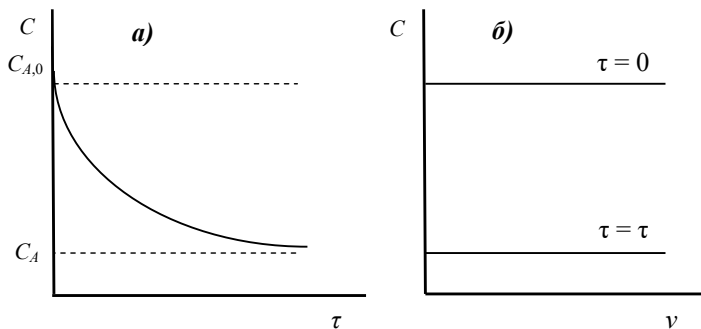


Рис. 2.56. Распределение концентрации реагента в периодическом реакторе идеального смешения: *a*) по времени; *б*) по месту (по объему)

Для расчета периодического реактора надо знать его уравнение, позволяющее определить рабочее время  $\tau$ , необходимое для дости-



жения заданной степени превращения  $X_A$  при известной начальной концентрации вещества  $C_{A,0}$  и известной кинетике процесса, т. е. при известной скорости химической реакции  $r_A$ . Основой для получения уравнения реактора является дифференциальное уравнение (2.78), которое может быть преобразовано, исходя из того, что вследствие интенсивного перемешивания все параметры одинаковы во всем объеме реактора в любой момент времени (рис. 2.56). В этом случае производная любого порядка от концентрации по осям  $x, y, z$  равна нулю, следовательно

$$-\omega_x \frac{\partial c_A}{\partial x} - \omega_y \frac{\partial c_A}{\partial y} - \omega_z \frac{\partial c_A}{\partial z} = 0; \quad (2.82)$$

$$D \left( \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) = 0_A. \quad (2.83)$$

С учетом полученных значений

$$\frac{\partial c_A}{\partial \tau} = r_A. \quad (2.84)$$

Уравнение (2.84) является уравнением материального баланса РИС-П.

Если рассмотренная выше реакция протекает без изменения объема реакционной смеси, то уравнение (2.84) можно записать в следующем виде:

$$\frac{d[C_A(1-x_A)]}{d\tau} \text{ или } d\tau = C_{A,0} \frac{dx_A}{-r_A}. \quad (2.85)$$

Знак минус перед величиной  $r_A$  указывает на то, что в процессе происходит убыль количества исходного реагента.

Интегрируя уравнение (2.85) в пределах изменения времени от 0 до  $\tau$  и степени превращения от 0 до  $X_A$ , получим уравнение РИС-П:

$$d\tau = C_{A,0} \int_0^{X_A} \frac{dx_A}{-r_A}. \quad (2.86)$$

В частном случае для реакции первого порядка уравнение (2.86) будет выглядеть следующим образом:

$$\tau_{n=1} = \frac{1}{k} \ln \frac{1-X_{A,0}}{1-X_A}. \quad (2.87)$$

Реакторы периодического действия просты по конструкции, требуют небольшого числа вспомогательного оборудования, поэ-

тому они особенно удобны для проведения опытных работ по изучению химической кинетики. В промышленности они обычно используются в малотоннажных производствах и для переработки относительно дорогостоящих химических продуктов. Большинство же промышленных процессов оформляется с использованием реакторов непрерывного действия.

### *Реакторы непрерывного действия*

В реакторах непрерывного действия (или проточных реакторах) питание реагентами и отвод продуктов реакции осуществляются непрерывно. Если в периодическом реакторе можно непосредственно, по часам, измерить продолжительность реакции, то в реакторе непрерывного действия этого сделать нельзя, так как при установленном режиме в этих реакторах параметры не меняются со временем. В связи с этим для непрерывных реакторов применяют понятие условного времени пребывания реагентов в системе (времени контакта)

$$\tau = V_r/V_0, \quad (2.88)$$

где  $V_r$  – объем реактора;  $V_0$  – объем реакционной смеси, поступающей в реактор в единицу времени (объемный расход реагентов).

**Реактор идеального смешения непрерывный (РИС-Н)** представляет собой аппарат с мешалкой, в который непрерывно подаются реагенты и так же непрерывно выводятся из него продукты реакции (рис. 2.57).

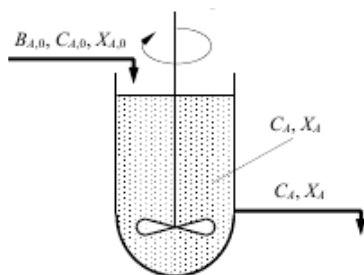


Рис. 2.57. Реактор идеального смешения непрерывный (РИС-Н)

В РИС-Н наблюдается резкое изменение концентрации исходного реагента при входе в реактор в результате мгновенного смешения поступающей смеси с реакционной массой, уже находящейся

в реакторе, где концентрация исходного реагента значительно ниже, чем концентрация исходного реагента в поступающей смеси (рис. 2.58). Точка, соответствующая входу реагентов в реактор, нанесена на ось абсцисс правее начала координат, что дает более наглядное представление об изменении концентрации исходного вещества при входе реакционной смеси в реактор.

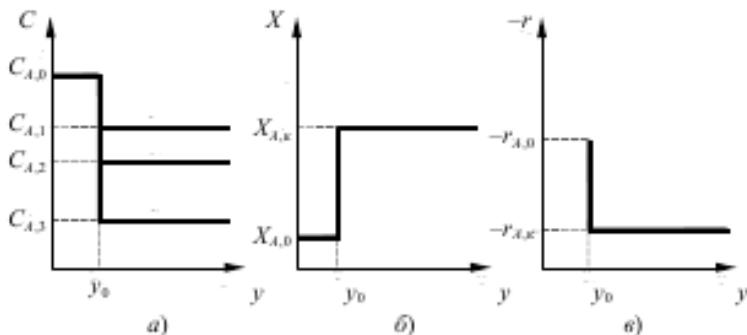


Рис. 2.58. Изменение параметров процесса в РИС-Н: а) концентрация реагента СА; б) степень превращения ХА; в) скорость реакции  $r_A$

Благодаря тому, что в РИС-Н реакционная смесь мгновенно перемешивается, во всем объеме реактора одинакова концентрация исходного реагента, и она тем ниже, чем больше время пребывания реагентов в реакторе. По этой же причине по всему объему реактора одинаковы и степень превращения, и скорость реакции. Таким образом, для РИС-Н характерным является отсутствие градиента параметров как во времени, так и в объеме реактора, поэтому уравнение материального баланса составляют сразу для реактора в целом. При этом градиенты параметров в дифференциальной форме заменяются разностью значений параметров на входе в реактор и на выходе из него:

$$B_{A(x,p)} = B_{A(\text{коне})}. \quad (2.89)$$

Но  $B_{A(x,p)} = (-r_A)V$  и  $B_{A(\text{коне})} = V(C_{A,0} - C_A)$ , подставив их в уравнение (2.89), находим

$$d\tau = \frac{C_{A,0} - C_A}{-r_A} = \frac{C_{A,0} \cdot X_A}{-r_A}. \quad (2.90)$$

В частном случае для реакции первого порядка

$$\tau_{n=1} = \frac{X_A}{k(1-X_A)}. \quad (2.91)$$

По типу реакторов полного смешения в системах Г–Ж, Ж–Т, Г–Ж–Т работают смесители с механическими, пневматическими и струйными смесительными устройствами, пенные аппараты и реакторы с разбрызгиванием жидкости за счет кинетической энергии потока газа (в частности, абсорберы Вентури).

В системе Г–Т к типу смешения приближается режим аппаратов со взвешенным (кипящим) слоем (КС) зернистого материала. Близики к режиму полного перемешивания аппараты циклонного типа, применяющиеся для сжигания серы и обжига сульфидных руд.

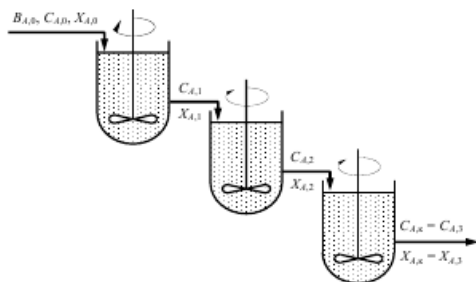


Рис. 2.59. Каскад реакторов идеального смешения (К-РИС)

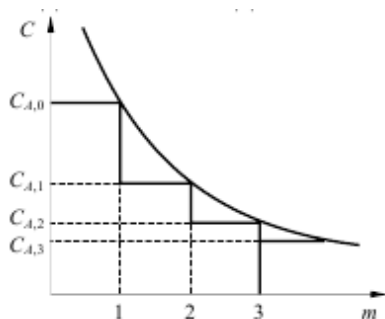


Рис. 2.60. Изменение концентрации исходного реагента А в каскаде реакторов идеального смешения

Поскольку в единичном реакторе смешения при больших степенях превращения движущая сила стремится к нулю, скорость про-

цесса оказывается очень низкой. Поэтому для обеспечения достаточного общего выхода продукта применяют ряд последовательно расположенных РИС-Н – **каскад реакторов полного перемешивания (К-РИС)** со сравнительно небольшой степенью превращения в каждой ступени (рис. 2.59). Концентрация исходного реагента  $C_A$  в такой системе снижается до конечного значения не сразу, а постепенно от реактора к реактору (рис. 2.60).

В каждом реакторе концентрация исходного реагента в объеме постоянна и равна концентрации его на выходе из реактора. Изменение концентрации исходного вещества в нем происходит так же, как и в РИС-Н, т. е. скачком, при входе реакционной смеси в реактор. Однако рабочая концентрация  $C_A$  в каскаде поддерживается выше, чем в единичном реакторе смешения, и при увеличении числа реакторов приближается к значению концентрации в РИВ. Расчет каскада реакторов заключается в определении числа ступеней (числа реакторов)  $m$ , необходимых для достижения заданной степени превращения  $X_A$ .

**Реактор идеального вытеснения (РИВ)** представляет собой трубчатый аппарат, в котором отношение длины трубы  $L$  к ее диаметру  $d$  достаточно велико. В реактор непрерывно подаются исходные реагенты, которые превращаются в продукты реакции по мере перемещения их по длине реактора (рис. 2.61). Гидродинамический режим в РИВ характеризуется тем, что любая частица потока движется только в одном направлении по длине реактора, обратное (продольное) перемешивание отсутствует; отсутствует также перемешивание по сечению реактора. Предполагается, что распределение вещества по этому сечению равномерное, т. е. значения параметров реакционной смеси одинаковые. Каждый элемент объема реакционной массы  $dV_r$  движется по длине реактора, не смешиваясь с предыдущими и последующими элементами объема, и ведет себя как поршень в цилиндре, вытесняя всё, что находится перед ним. Поэтому такой режим движения реагентов называется иногда поршневым или режимом полного вытеснения. Состав каждого элемента объема последовательно изменяется по длине реактора вследствие протекания химической реакции.

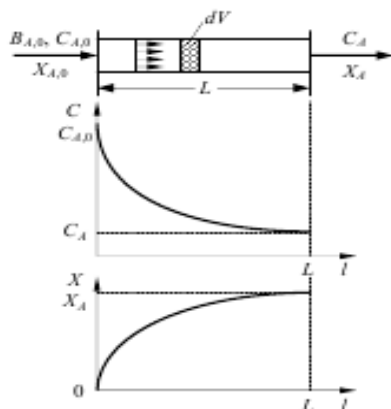


Рис. 2.61. Реактор идеального вытеснения и зависимости концентрации реагента  $C_A$  и степени превращения  $X_A$  от длины реактора

Концентрация исходного реагента  $A$  постепенно меняется по длине реактора от начального значения  $C_{A,0}$  до конечного  $C_A$  (рис. 2.61). Следствием такого режима движения реакционной смеси является то, что время пребывания каждой частицы в реакторе одно и то же. При составлении математического описания РИВ исходят из дифференциального уравнения материального баланса, преобразуя его с учетом указанных выше особенностей этого реактора.

Поскольку в РИВ реакционная смесь движется только в одном направлении (по длине  $l$ ), то

$$\begin{aligned}
 -\omega_y \frac{\partial c_A}{\partial y} &= 0; & -\omega_z \frac{\partial c_A}{\partial z} &= 0; \\
 -\omega_x \frac{\partial c_A}{\partial x} &= -\omega_x \frac{\partial c_A}{\partial l},
 \end{aligned}$$

где  $\omega$  – линейная скорость движения реакционной смеси в реакторе;  $l$  – длина (длина пути, пройденного элементом объема реакционной смеси в реакторе). Так как в идеальном реакторе каждый элемент объема реакционной смеси не смешивается ни с предыдущими, ни с последующими объемами, а также отсутствует радиальное перемешивание (нет ни продольной, ни радиальной диффузии, а молекулярная диффузия мала).

С учетом приведенного уравнение (2.60) для реактора идеального вытеснения принимает вид:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -\omega \frac{dC_A}{dl} + r_A. \quad (2.92)$$

Это уравнение материального баланса является математическим описанием потока реагента в реакторе идеального вытеснения при нестационарном режиме (когда параметры процесса не только меняются по длине реактора, но и непостоянны во времени). Подобный режим характерен для периодов пуска и остановки реактора. Член  $dC_A/d\tau$  характеризует изменение концентрации  $A$  во времени для данной точки реактора, т. е. накопление вещества  $A$  в этой точке. Стационарный режим характеризуется тем, что параметры в каждой точке реакционного объема не меняются во времени ( $dC_A/d\tau = 0$ ). В этом случае уравнение (2.92) принимает вид

$$\omega \frac{dC_A}{dl} + r_A = 0. \quad (2.93)$$

Если объем реакционной смеси не меняется в процессе, то

$$dC_A = -C_{A,0} \cdot dx_A,$$

но в любой момент времени  $\tau$  имеем  $dl/d\tau = \omega$  или  $dl = \omega d\tau$ . Подставив полученное значение для  $dC_A$  и  $dl$  в уравнение (2.93), находим

$$d\tau = C_{A,0} \frac{dx_A}{-r_A}. \quad (2.94)$$

После интегрирования уравнения (2.94) в пределах изменения степени превращения от 0 до  $X_A$  получаем

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A}. \quad (2.95)$$

Из полученных данных видно, что уравнение для РИВ в общем виде такое же, как и для РИС-П [уравнение (2.86)], поэтому для РИВ при  $n = 1$  можно записать

$$\tau_{n=1} = \frac{1}{k} \ln \frac{1 - X_{A,0}}{1 - X_A}. \quad (2.96)$$

В уравнениях для РИС-П величина  $\tau$  – время проведения реакции от загрузки исходного реагента до выгрузки продуктов реакции, а в уравнениях для РИВ  $\tau$  – время, в течение которого реакционная смесь проходит через РИВ от входа в реактор до выхода из него.

В реальном реакторе гидродинамическая обстановка отличается от обстановки в идеальном реакторе. Например, в реальном реакто-

ре вытеснения, помимо поршневого движения основного потока по длине реактора, возможно перемешивание потока в продольном и радиальном направлениях. Естественно, модель реактора усложняется. При наличии продольного перемешивания (по оси  $x$ ) уравнение реактора вытеснения имеет вид

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -\omega \frac{\partial C_A}{\partial l} + D_L \frac{\partial^2 C_A}{\partial l^2} + r_A, \quad (2.97)$$

где  $D_L$  – коэффициент продольного перемешивания.

Степень отклонения показателей реального реактора от идеального зависит от трех величин: коэффициента продольного перемешивания (конвективной диффузии)  $D_L$ , линейной скорости потока  $\omega$  и длины реактора  $L$ . Эти величины сведены в безразмерный комплекс  $D_L / (\omega L)$ . Степень отклонения показателей такого реактора от показателей РИВ зависит от значения этого комплекса и может быть выражена через соотношение объемов реального  $V_p$  и идеального реакторов  $V_{ид}$ , необходимых для достижения одинаковой степени превращения  $X_A$ .

Если  $D_L / (\omega L) = 0$ , наблюдается режим идеального вытеснения; в этом случае  $V_p / V_{ид} = 1$ . Если  $D_L / (\omega L) > 0$ , то  $V_p / V_{ид} > 1$ ; при этом с увеличением  $X_A$  отношение  $V_p / V_{ид}$  возрастает. Чем выше  $D_L / (\omega L)$ , т. е. чем больше отклонение гидродинамического режима в реальном реакторе от режима в идеальном реакторе, тем необходим больший объем реального реактора, и эта разница возрастает с увеличением значения  $X_A$ .

По модели вытеснения организованы многие технологические реакторы, например контактные аппараты с катализатором внутри труб, шахтные печи, пленочные абсорберы и десорберы, полые реакторы для гомогенных процессов в газовой фазе для окисления  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$ , а также башни с насадками и орошением жидкостью в тех случаях, когда высота башни большая (10–20 м), скорость газа незначительна, а плотность орошения (расход жидкости на единицу площади поперечного сечения башни) не слишком велика.



### 2.13.3. Классификация реакторов по фазовому составу реакционной смеси

#### *Реакторы для гомогенных процессов*

Гомогенными называют химические процессы, протекающие в однородной среде, т. е. в жидких или газообразных смесях, не имеющих поверхностей раздела, отделяющих части систем друг от друга.

Для проведения гомогенных процессов используются емкостные (рис. 2.62, *а–е, и, к*) или трубчатые (рис. 2.62, *ж, з*) реакторы. Емкостные аппараты, подразделяющиеся на периодические и проточные, снабжены мешалками различной конструкции: пропеллерные (рис. 2.62, *а*), лопастные (рис. 2.62, *б*), турбинные с расположенной в центре трубой, обеспечивающие наиболее интенсивное перемешивание (рис. 2.62, *в* – реактор Вишневого). Особый тип мешалок применяется для перемешивания наиболее вязких жидкостей (рис. 2.62, *г, д*). Поддержание определенного температурного режима осуществляется через рубашку аппарата (рис. 2.62, *а, д*) либо через поверхность вставленных теплообменников, имеющих форму «беличьего колеса» (рис. 2.62, *е*). Для периодических процессов предназначены реакторы, приведенные на рис. 2.62, *а, б, г*. В начале рабочего цикла исходные вещества загружают в реактор, после завершения процесса продукты выгружают, как показано на рисунке стрелками. Для проведения непрерывных процессов служат реакторы, изображенные на рис. 2.62, *в, д*. Конструкции аппаратов на рис. 2.62, *а, в* используются во многих процессах органического синтеза, на рис. 2.62, *б* – в производстве красок, на рис. 2.62, *г, д* – в производстве полимеров.

Трубчатые реакторы применяются для термического крекинга в нефтепереработке, например в производстве хлоропрена (рис. 2.62, *ж*), синтеза гликоля (рис. 2.62, *з*), в котором реактор в виде змеевика помещен в камеру горения, поэтому такие реакторы называют трубчатой печью.

Синтез  $\text{HCl}$  из  $\text{Cl}_2$  и  $\text{H}_2$  проводят в полном пламенном реакторе (рис. 2.62, *и*). К гомогенному твердофазному реактору можно отнести печь коксования (рис. 2.62, *к*), где сырье (уголь) загружают в камеры коксования, обогреваемые снаружи дымовым газом, циркулирующим по вертикальным отопительным каналам, а газообразные продукты непрерывно удаляются.

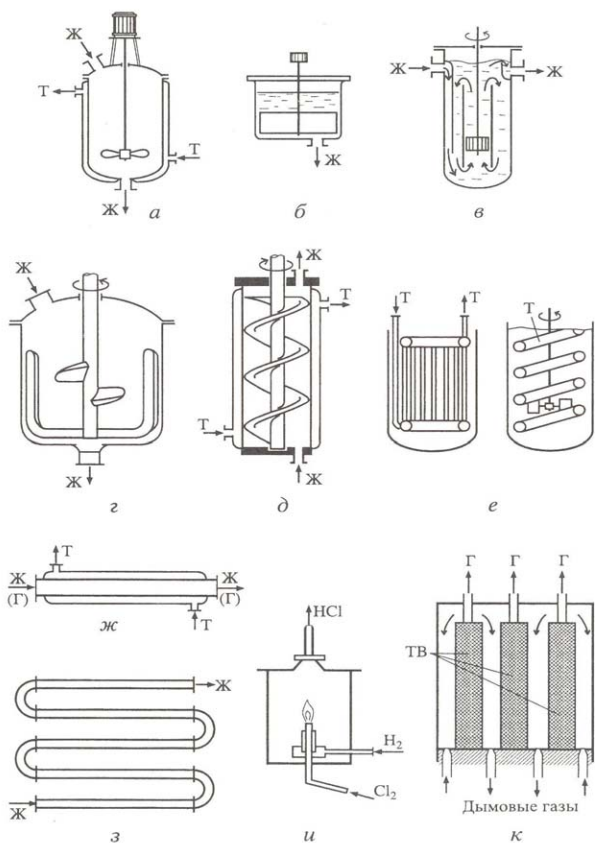


Рис. 2.62. Схемы реакторов для гомогенных процессов

### ***Реакторы для гетерогенных процессов***

Гетерогенными называют химико-технологические процессы, в которых реагенты находятся в разных фазах, например, газ – жидкость (Г–Ж), газ – твердое вещество (Г–Т), жидкость – твердое вещество (Ж–Т), жидкость – жидкость (Ж–Ж) (для несмешивающихся жидкостей).

**Реакторы для гетерогенных процессов с твердой фазой.** Схемы реакторов для осуществления гетерогенных процессов с твердой фазой показаны на рис. 2.63. В простейшем реакторе (рис. 2.63, а) твердое вещество загружают в реактор, а газ циркулирует через неподвижный слой. В таком реакторе проводят многие процессы адсор-

рбционной очистки газов и жидкостей, таких как, например, очистка природного газа от серосодержащих соединений (от «серы»), которая заключается в гидрировании этих соединений до сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ), который затем поглощают оксидом цинка:  $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$ . Поглощение  $\text{H}_2\text{S}$  протекает в сравнительно узкой зоне слоя, послойно. По мере обработки первых слоев сорбента зона реакции продвигается дальше. После появления «проскока»  $\text{H}_2\text{S}$  (неполного поглощения из-за расходования сорбента) поглотитель заменяют. Неудобство такого процесса – его периодичность. Можно, конечно, дать возможность твердым частицам медленно проваливаться через реактор подобно перетеканию песка в песочных часах и постепенно добавлять свежий твердый реагент (рис. 2.63, б). Способ простой, но время пребывания твердых частиц в таком случае будет очень неравномерным – у стенок они будут задерживаться значительно дольше, чем по оси слоя. Равномерность времени пребывания твердого материала обеспечивают механически. В реакторе (рис. 2.63, в) скребки с направляющими лопатками передвигают материал по полкам и пересыпают его с одной полки на другую. Так устроен реактор обжига серного колчедана. Передвижение материала может быть реализовано с помощью транспортера (рис. 2.63, г), удобен и распространен процесс с непрерывным движением твердого материала во вращающейся наклонной трубе (рис. 2.63, д). Классическим примером такого реактора является вращающаяся печь получения клинкера в цементном производстве, к этому же типу реакторов относится аммиачный нейтрализатор в производстве двойного суперфосфата.

Интенсивность химических процессов Г–Т увеличивается при дроблении твердого реагента. В описанных выше реакторах это сделать практически невозможно, так как с уменьшением размера частиц возрастает вероятность их слипания, комкования, что приводит к резкому возрастанию гидравлического сопротивления слоя. Обойти это ограничение можно в аппаратах со взвешенным слоем твердых частиц – в псевдооживленном (рис. 2.63, е) или фонтанирующем (рис. 2.63, ж) слое, применяя распылительное инжектирование твердого материала через специальную форсунку (рис. 2.63, з) или режим пневмотранспорта (рис. 2.63, и), в котором мелкие

твердые частицы пролетают реактор вместе с газом. К основным недостаткам этих способов можно отнести эрозию стенок аппарата, дробление частиц, унос пыли и загрязнение ею газового потока.

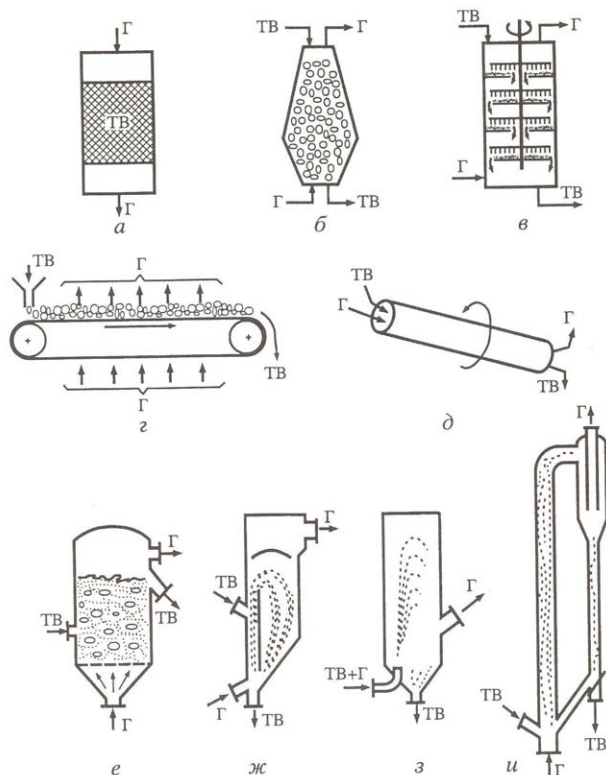


Рис. 2.63. Схемы реакторов для гетерогенных процессов с твердой фазой (Г – газ, ТВ – твердый компонент)

Твердые частицы легче образуют однородную смесь с жидкостью (суспензию), нежели с газом, из-за более близких плотностей компонентов. Поэтому нередко для осуществления процесса в системе Ж–Т применяют реактор с мешалкой, схема которого подобна общей схеме на рис. 2.62, б для гомогенного процесса. Такой реактор применяется для кислотного разложения апатита.

### Реакторы для газо-жидкостных процессов

Схемы реакторов для данного вида процессов иллюстрирует рис. 2.64. Взаимодействие газа с жидкостью осуществляют тремя способами: прямо- или противоточным движением сплошных потоков газа и жидкости; барботажем (пробулькиванием) газа в жидкость (газ диспергирован в объеме жидкости); разбрызгиванием жидкости в газе (диспергирована жидкость в объеме газа).

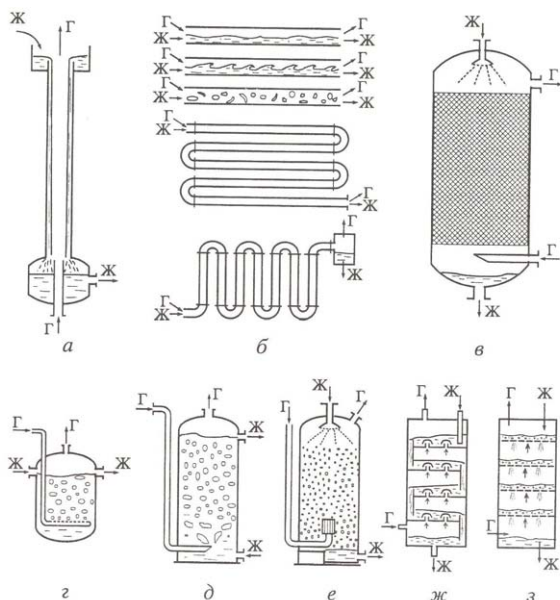


Рис. 2.64. Схемы реакторов для газо-жидкостных процессов:

Г – газ, Ж – жидкость

В трубчатом реакторе (рис. 2.64, а) жидкость стекает по стенкам трубок (на рисунке показана только одна), одновременно контактируя со встречным или попутным потоком газа. Это наиболее организованный процесс – площадь поверхности контакта фаз равна площади поверхности труб. Потоки хорошо разделены. Тепловой режим поддерживается регулированием температуры трубок. Такие реакторы используются в производствах, где нужно точно выдерживать необходимый режим и быстро его регулировать. Обычно это малотоннажные производства тонкого органического и неорганического синтеза.

Более интенсивное взаимодействие фаз достигается в спутном (движущемся в одном направлении) газо-жидкостном потоке (рис. 2.64, б), в котором в зависимости от скорости потоков возможно осуществление различных режимов течения. На схеме показано движение потока с полным расслоением фаз, раздельное течение с сильно возмущенной развитой поверхностью контакта фаз и хорошо перемешанный газо-жидкостный поток. Реализация указанных режимов наблюдается последовательно с возрастанием скорости потоков, особенно газа. Скорость развитого газо-жидкостного потока составляет несколько метров в секунду. Такие реакторы обладают рядом преимуществ: они компактны, даже при необходимости протекания длительной реакции (их делают в виде вертикального или горизонтального змеевика, схематично показанного на рис. 2.64, б), и в них достигается очень высокий коэффициент объемного массообмена – до  $1,2 \text{ с}^{-1}$ . Реактор данного типа используется в производстве полиэтилена и окислении этилена в ацетальдегид.

Насадочные реакторы более распространены (рис. 2.64, в). Их внутреннее пространство занимает насадка, образованная из небольших элементов, по поверхности которых стекает жидкость, а в пространстве между ними, как правило, противотоком движется газ. Насадка – кольца или элементы другой формы размером в среднем 10–50 мм. Поверхность элементов и, следовательно, поверхность контакта фаз составляет сотни квадратных метров в кубометре слоя, и потому взаимодействие фаз происходит достаточно интенсивно. Коэффициент объемного массообмена достигает  $0,5 \text{ с}^{-1}$ . Такое значение ограничено тем, что жидкость стекает только под действием силы тяжести. При большой скорости газовый поток захватывает жидкость, препятствуя ее стеканию. Это режим «захлебывания», хотя в узком интервале нагрузок по газу и жидкости при нем наблюдается аномально большое увеличение массообмена.

Простейший способ организации взаимодействия жидкости и газа – барботаж последнего (рис. 2.64, г, д) и разбрызгивание жидкости в газе (рис. 2.64, е). Интенсивность взаимодействия фаз при барботаже зависит от скорости всплытия пузырей и их размера. Первое определено гравитационными силами и потому ограничено. Размер пузырей можно варьировать в определенных пределах, т. к.

в свободном барботажном слое мелкие пузыри сливаются, а крупные — неустойчивы и быстро распадаются. Всплывающий пузырь быстро «забывает» свое происхождение (приблизительно на высоте 10–20 см от отверстия, из которого он вышел). Объемный коэффициент массообмена в свободном барботажном слое, как правило, не превышает величины  $0,3 \text{ с}^{-1}$ . Мелкие пузыри, размер которых зависит от выходного отверстия в барботере, удается сохранить в тонком слое жидкости. Это удобно сделать в многослойном реакторе как с переливными устройствами (рис. 2.64, *ж*), так и с ситчатыми провальными распределителями потока (тарелками) — рис. 2.64, *з*. Реактор, изображенный на рис. 2.64, *е*, оснащен разбрызгивателем. Мелкие капли более устойчивы в размерах, но скорость их падения определена силами гравитации и захватом потоком газа (особенно для мелких капель), поэтому, диспергируя жидкость, можно интенсифицировать массообмен между фазами — специальные форсунки значительно развивают поверхность контакта фаз и увеличивают скорость движения. Но это же добавляет трудности в последующем сепарировании газа и жидкости.

### *Реакторы для гетерогенно-каталитических процессов*

Если аппаратное оформление гомогенного катализа не требует сооружения специальной конструкции, то аппаратура гетерогенного катализа, и особенно контактные аппараты, в которых газообразные реагенты взаимодействуют на твердых катализаторах, специфична и разнообразна. Контактные аппараты должны работать непрерывно, обладать высокой интенсивностью, обеспечивать температурный режим процесса, близкий к оптимальному.

Для проведения гетерогенно-каталитических процессов наиболее распространены реакторы с **неподвижным слоем катализатора** (рис. 2.65).

Аппарат, изображенный на рис. 2.65, *а*, полностью заполнен зернами катализатора, размер которых 3–8 мм. Слой расположен на опорной решетке, выдерживающей вес катализатора и перепад давления в слое. Вес загруженного катализатора может составлять тонны и десятки тонн в крупнотоннажных производствах (аммиака, серной кислоты). Реактор для протекания быстрых процессов показан на рис. 2.65, *б*. Здесь высота слоя катализатора очень небольшая (не-

сколько сантиметров). Например, получение формальдегида из метанола на серебряном катализаторе или окисление аммиака в производстве азотной кислоты на платиновых сетках (слой из 10–15 сеток).

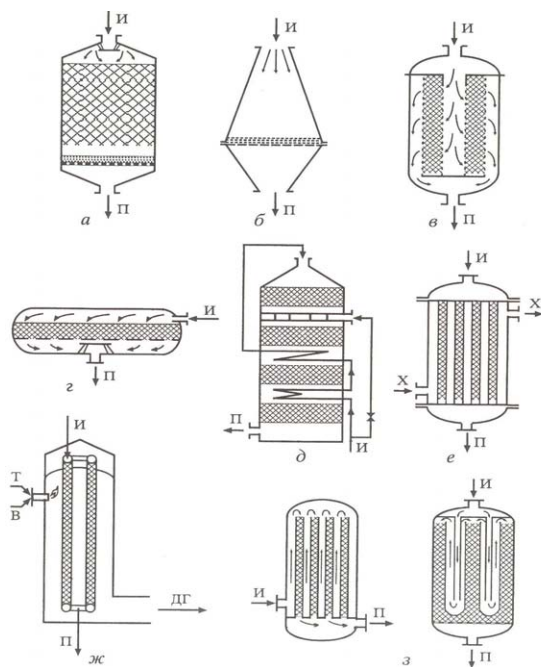


Рис. 2.65. Схемы реакторов для гетерогенно-каталитических процессов с неподвижным слоем катализатора: И – исходные вещества; П – продукты; Х – теплоноситель; Т – топливо; В – воздух; ДГ – дымовые газы

В многотоннажных производствах с большим объемом перерабатываемой смеси для снижения энергетических затрат применяют реакторы с радиальным проходом газа через кольцевые корзины с катализатором (рис. 2.65, в) в отличие от аксиального хода газа (рис. 2.65, а) или по направлениям, показанным в реакторе на рис. 2.65, г. В многослойных реакторах (рис. 2.65, д) используется последовательность адиабатических слоев. Теплота между слоями отводится с помощью встроенных теплообменников или вводом холодного газа.



При проведении процессов в трубчатых реакторах (рис. 2.65, *е*) существует возможность отвода теплоты непосредственно из реакционной зоны. В трубках находится катализатор, а в межтрубном пространстве циркулирует теплоноситель. Такие реакторы распространены во многих процессах органического синтеза (получение формальдегида, фталевого ангидрида, окиси этилена, анилина и др.). Для обеспечения теплотой эндотермических процессов в межтрубное пространство подают горячие дымовые газы. Таким образом осуществляют дегидрирование циклогексанола, конверсию метана (рис. 2.65, *ж*). В последнем случае реактор называется трубчатой печью.

Отводить теплоту реакции из слоя катализатора можно не только посторонним теплоносителем, но и свежей реакционной смесью (рис. 2.65, *з*).

Другая группа реакторов – со **взвешенным слоем катализатора**, псевдооживленным (кипящим) или восходящим, – приведена на рис. 2.66. При высокоскоростной подаче реакционной смеси через низ слоя твердые частицы катализатора будут витать в потоке, не уносясь вместе с ним из реактора (рис. 2.66, *а*). В этом случае частицы должны быть не крупнее 1 мм. Такая организация процесса обеспечивает полное использование внутренней поверхности катализатора. Циркулирующие частицы выравнивают температуру в слое, и процесс протекает практически изотермически. Подвижность частиц дает возможность реализации течения твердого материала через реактор, что существенно для процесса с изменяющейся активностью катализатора. В качестве примера такого процесса можно привести каталитический крекинг нефтепродуктов, в котором катализатор быстро «закоксовывается» и теряет активность. Его выводят из реактора в регенератор (рис. 2.66, *б*), где происходит «выжиг кокса» и восстанавливается активность, а после этого возвращают в реактор, обеспечивая непрерывность процесса.

Перемешивание реакционной смеси в псевдооживленном слое приближает режим к идеальному смешению. Циркуляция частиц в псевдооживленном слое вызывает истирание частиц катализатора. Для очистки газа от пыли после реактора устанавливают циклоны. В крупных реакторах каталитического крекинга, размеры которых

достигают диаметра 12 м и высоты 16 м, циклоны устанавливают непосредственно в корпусе реактора, как показано на рис. 2.66, б.

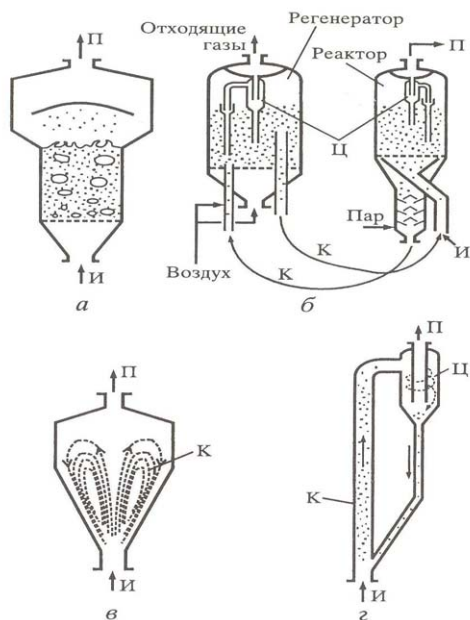


Рис. 2.66. Схемы реакторов для гетерогенно-каталитических процессов со взвешенным слоем катализатора: И – исходные вещества; П – продукты; К – катализатор; Ц – циклон

Изменение формы и конфигурации реактора (в конусообразный) приводит к направленной циркуляции катализатора с потоком газа (рис. 2.66, в). Это – фонтанирующий слой, вариант кипящего. Если скорость газового потока будет такой, что твердые частицы будут захватываться им (скорость потока больше скорости витания), реализуется режим пневмотранспорта (рис. 2.66, г), и процесс проходит в восходящем потоке катализатора. Такая организация процесса эффективна для быстрых реакций. Отделив катализатор в циклоне, катализатор можно охладить или нагреть в отдельном аппарате и вернуть в реактор. Такая организация оказалась очень эффективной в гидрокрекинге на цеолитных катализаторах.

#### 2.13.4. Классификация реакторов по температурному режиму

По температурному режиму реакторы подразделяются на адиабатические, изотермические и политермические, иногда их называют программно-регулируемые.

**Адиабатические** реакторы при спокойном (без перемешивания) течении потока не имеют теплообмена с окружающей средой, т. е. снабжены хорошей теплоизоляцией. Вся теплота реакции аккумулируется потоком реагирующих веществ. Температурный режим процесса в любой точке по высоте реактора описывается уравнением

$$t_k = t_n \pm \frac{\sum q_p}{G \cdot c} X = t_n \pm \frac{C_n^0 \cdot q_p}{c}, \quad (2.98)$$

где  $t_k, t_n$  – конечная и начальная температуры системы соответственно;  $q_p$  – тепловой эффект реакции (процесса) при полном превращении исходного вещества или же при полном переходе основного компонента из одной фазы в другую в гетерогенных процессах, кДж;  $C_n^0$  – начальная концентрация исходного вещества, кмоль;  $G$  – общее количество реакционной смеси, кг;  $c$  – средняя теплоемкость смеси в интервале температур  $t_n - t_k$ , кДж/кмоль·К;  $X$  – степень превращения.

Соотношение (2.98) представляет собой уравнение прямой, которое можно представить как

$$t_k = t_n \pm \lambda \cdot X, \quad (2.99)$$

где  $\lambda = C_n^0 \cdot q_p / c$  – адиабатический коэффициент процесса. Знак «+» соответствует протеканию экзо-, а «-» – эндотермического процесса. Величину  $\lambda$  можно определить как тангенс угла наклона прямой зависимости конечной температуры процесса от степени превращения.

Степень превращения, скорость реакции и температура по высоте адиабатического реактора вытеснения, в котором протекает экзотермическая реакция, изменяются по кривым, представленным на рис. 2.67.

Скорость реакции на входе в аппарат мала из-за низкой температуры системы, а на участках, близких к выводу, она также мала, так как степень превращения стремится к  $X_p$  (или к единице).

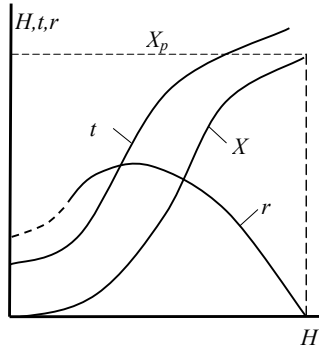


Рис. 2.67. Изменение температуры  $t$ , скорости реакции  $r$  и степени превращения  $X$  по высоте  $H$  адиабатического реактора идеального вытеснения

По типу, близкому к адиабатическому реактору вытеснения, работают контактные аппараты с фильтрующим слоем катализатора, камерные реакторы для осуществления гомогенных превращений, прямоточные абсорберы с изолирующей футеровкой и др.

**Изотермические реакторы** имеют постоянную температуру во всех точках реакционного объема, т. е.  $t_k = t_{cp}$  во времени и пространстве.

Способы достижения изотермичности различны. Можно приблизиться к изотермичным условиям процесса при помощи теплообменных устройств, помещенных в реакционный объем (для отвода теплоты в экзотермических и подвода теплоты в эндотермических реакциях). При этом в каждом элементарном объеме аппарата отвод или подвод теплоты  $Q_n$  должен быть равен теплоте реакции  $Q_p$ , т. е.

$$Q_p = q_p \cdot C_u^0 \cdot X \cdot G = k_T \cdot F \cdot \Delta t_{cp} \cdot \tau = Q_n, \quad (2.100)$$

где  $k_T$  — коэффициент теплопередачи через теплообменную поверхность  $F$  при средней движущей силе  $\Delta t_{cp}$  за время  $\tau$ .

Изотермический режим достигается при интенсивном перемешивании реагентов в аппарате с мешалкой и в реакторах со взвешенным (кипящим, пенным) слоем, т. е. в аппаратах, в которых гидродинамический режим обеспечивает приближение к полному перемешиванию реагентов с продуктами реакции и инертными компонентами. Такие реакторы могут работать изотермически при регулировании температуры путем установки теплообменников (но

без равенства  $Q_n$  и  $Q_p$ ) или же изотермически и адиабатически одновременно, когда во всём объеме температура равна конечной.

Изотермический режим приближенно соблюдается при малом значении  $\lambda$ , т. е. в реакторах с малой концентрацией исходных веществ и в реакциях с малым тепловым эффектом. В отдельных случаях изотермичность в реакторе достигается за счет теплового равновесия экзо- и эндотермических превращений, например компенсацией теплоты экзотермической реакции испарением растворителя (воды).

**Политермическими** называются реакторы, в которых теплота реакции лишь частично компенсируется за счет отвода (подвода) теплоты или процессов с тепловым эффектом, противоположным по знаку основному. Поскольку частичный подвод теплоты рассчитывается (программируется) при проектировании и может регулироваться при колебаниях режима, такие аппараты называют также программно-регулируемыми. К политермическим аппаратам относят реакторы с малой степенью смешения реагирующих веществ и теплообменниками, помещенными внутри реакционного объема, например трубчатые контактные аппараты. Температура по высоте таких аппаратов при осуществлении экзотермических процессов изменяется по характерной кривой (рис. 2.68).

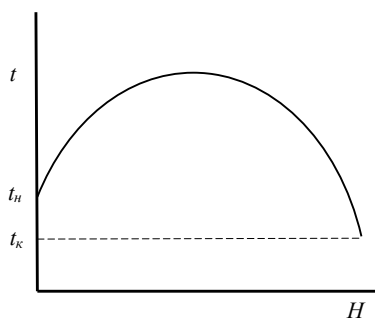


Рис. 2.68. Изменение температуры по высоте политермического реактора

По типу политермического режима работают многие шахтные печи — доменные, известково-обжигательные и др., большинство насадочных башен для осуществления абсорбционных или десорбционных процессов.

### Контрольные вопросы

1. Назовите основные задачи химической термодинамики.
2. Как классифицируются термодинамические системы?
3. Как классифицируются термодинамические параметры?
4. Что такое функции процесса и функции состояния?
5. Чем стационарное состояние термодинамической системы отличается от равновесного?
6. Чем обратимые термодинамические системы отличаются от необратимых?
7. Чем равновесные термодинамические системы отличаются от неравновесных?
8. Какова взаимосвязь равновесности и обратимости термодинамических процессов?
9. Укажите, в чем заключаются общность и различия понятий теплоты и работы.
10. Что такое внутренняя энергия, энтальпия?
11. Сформулируйте первое начало термодинамики.
12. На что расходуется подводимая теплота в изотермическом, изобарном и изохорном процессах?
13. Что такое удельная и молярная теплоемкость?
14. Почему различаются молярные теплоемкости в изобарном и изохорном процессах?
15. Сформулируйте закон Гесса.
16. Как рассчитать тепловой эффект реакции через теплоты образования и сгорания участников реакции?
17. Как тепловой эффект реакции зависит от температуры?
18. Сформулируйте второе начало термодинамики для изолированных систем.
19. Сформулируйте второе начало термодинамики для неизолированных систем.
20. Изложите последовательность расчета теплового эффекта химической реакции для любой температуры.
21. Изложите последовательность расчета энергии Гиббса химической реакции для любой температуры.
22. Что такое свободная и связанная энергии и как они связаны между собой?

23. Как нужно проводить процесс, чтобы получить максимальную полезную работу?
24. Что характеризуют уравнения Гиббса – Гельмгольца?
25. Запишите основное уравнение химической термодинамики.
26. Что такое химический потенциал компонента? Как его рассчитать для вещества в газовой фазе и в растворе?
27. Сформулируйте закон действующих масс в термодинамике.
28. Запишите и охарактеризуйте уравнение изотермы химической реакции.
29. Запишите и охарактеризуйте уравнение изобары химической реакции.
30. Сформулируйте принцип Ле Шателье. Повлияет ли изменение общего давления на равновесие реакции с газообразными компонентами?
31. Что такое фаза и компонент гетерогенной системы?
32. Каковы условия фазового равновесия и фазового перехода?
33. Как графически определить тепловой эффект фазового перехода?
34. Сформулируйте правило фаз Гиббса.
35. Охарактеризуйте тройную точку на фазовой диаграмме воды.
36. Что такое бинодальная кривая на фазовой диаграмме тройной системы с наличием ограниченной растворимости компонентов?
37. Укажите основные способы выражения концентрации раствора.
38. Чем неидеальный раствор отличается от идеального?
39. Какие растворы характеризуют законы Рауля и Генри?
40. Зачем перегонку некоторых жидкостей осуществляют с водяным паром?
41. Сформулируйте законы Гиббса – Коновалова.
42. Что такое азеотропный раствор?
43. Как определяется общее давление пара над летучей смесью?
44. Можно ли разделить на компоненты смесь, имеющую азеотропный состав? Обоснуйте ответ.
45. Чем дробная перегонка отличается от ректификации?
46. Что такое скорость химической реакции?
47. Сформулируйте закон действующих масс как основное уравнение химической кинетики.

48. Какой физический смысл имеет константа скорости химической реакции?
49. Что такое порядок химической реакции?
50. В каких случаях порядки реакции совпадают со стехиометрическими коэффициентами, а в каких не совпадают?
51. Запишите кинетические уравнения реакций различного порядка.
52. Охарактеризуйте экспериментальные методы определения порядка реакций.
53. Почему с повышением температуры растет скорость термических реакций?
54. Что такое активированный комплекс?
55. Как число столкновений частиц и стерический фактор влияют на скорость реакции?
56. Какие признаки приняты для классификации химических реакторов?
57. Приведите классификацию реакторов по фазовому состоянию.
58. Приведите классификацию реакторов по режиму движения реагентов.
59. Приведите классификацию реакторов по температурному режиму.
60. Перечислите требования, предъявляемые к химическим реакторам.
61. Перечислите основные показатели эффективности реактора.
62. Нарисуйте графики изменения концентрации и производительности во времени и в объеме реактора идеального смешения.
63. Нарисуйте графики изменения концентрации, производительности и степени превращения от длины реактора идеального вытеснения.
64. Перечислите общие структурные элементы химических реакторов.
65. Нарисуйте схемы реакторов для реализации гомогенных процессов и объясните их работу (вход сырья и выход продуктов, время проведения процесса, пути отвода и подвода теплоты и т. д.).
66. Сопоставьте периодические и проточные реакторы: попробуйте объяснить, какой тип реактора может иметь преимущества для осуществления разных процессов.



67. Нарисуйте схемы реакторов для гетерогенных процессов «газ – твердое» и объясните их работу.
68. Как можно организовать поток твердого вещества через реактор? Нарисуйте схемы аппаратов, объясните их работу.
69. Какие существуют способы организации взаимодействия газа с жидкостью?
70. Как можно увеличить скорость гетерогенного процесса «газ – твердое» и как изменится организация процесса?
71. Изобразите схему каталитического трубчатого реактора и объясните, почему такой тип реактора наиболее распространен в промышленности.
72. С чем связана трудность контроля и управления процессом в трубчатом реакторе?
73. Как организован процесс в псевдооживленном слое катализатора? Укажите преимущества и недостатки данного процесса.
74. Что такое материальный баланс реактора и как он рассчитывается?
75. Изобразите, как изменяются степень превращения, скорость реакции и температура по высоте адиабатического реактора вытеснения, в котором протекает экзотермическая реакция.
76. Как можно организовать изотермический режим в промышленном реакторе?
77. Дайте характеристику и приведите примеры политермического реактора.

### **Рекомендуемая литература**

1. Афанасьев, Б.Н. Физическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2012. – 416 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4312>.
2. Бокштейн, Б.С. Физическая химия: термодинамика и кинетика [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Б.С. Бокштейн, М.И. Менделев, Ю.В. Похвиснев. – Электрон. дан. – М. : МИСИС, 2012. – 258 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/47443>.
3. Попова, А.А. Физическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А.А. Попова, Т.Б. Попова. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2015. – 496 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/63591>.

4. Морачевский, А.Г. Физическая химия. Термодинамика химических реакций [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А.Г. Морачевский, Е.Г. Фирсова. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2015. – 112 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/64336>.
5. Нигматуллин, Н.Г. Физическая и коллоидная химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2015. – 288 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/67473>.
6. Свиридов, В.В. Физическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.В. Свиридов, А.В. Свиридов. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2016. – 600 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/87726>.
7. Физическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.И. Грызунов [и др.]. – Электрон. дан. – М. : ФЛИНТА, 2014. – 251 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/60759>.
8. Основы физической химии. Теория : учебное пособие : в 2 ч. [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.В. Еремин [и др.]. – Электрон. дан. – М. : Лаборатория знаний, 2015. – 589 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/84118>.
9. Горшков, В.И. Основы физической химии [Электронный ресурс] : учебник / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – Электрон. дан. – М. : Лаборатория знаний, 2017. – 410 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/97412>.
10. Макаров, А.Г. Теоретические и практические основы физической химии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А.Г. Макаров, М.О. Сагида, Д.А. Раздобреев. – Электрон. дан. – Оренбург : ОГУ, 2015. – 171 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/98086>.
11. Физическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Н.М. Селиванова [и др.]. – Электрон. дан. – Казань : КНИТУ, 2016. – 188 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/102111>.
12. Григорьева, Л.С. Физическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Л.С. Григорьева, О.Н. Трифонова. – Электрон. текстовые данные. – М. : МГСУ, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2014. – 149 с. – 978-5-7364-0911-5. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/26215.html>.

13. Физическая химия [Электронный ресурс] : учебник / В.Е. Коган [и др.]. – Электрон. текстовые данные. – СПб. : СПбГУ, 2014. – 345 с. – 978-5-94211-700-9. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/71708.html>.
14. Сибаров, Д.А. Катализ, каталитические процессы и реакторы [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Д.А. Сибаров, Д.А. Смирнова. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2016. – 200 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/87592>.
15. Журавлева, М.В. Катализ в органической технологии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М.В. Журавлева, Г.Ю. Климентова, О.В. Зиннурова, А.А. Фирсин. – Электрон. дан. – Казань : КНИТУ, 2016. – 160 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/102064>.
16. Тюрин, Ю.Н. Катализ в технологии органических веществ : [Электронный ресурс] : учеб. пособие – Электрон. дан. – Кемерово : КузГТУ имени Т.Ф. Горбачева, 2010. – 143 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/6645>.
17. Семакина, О.К. Машины и аппараты для переработки минерального сырья [Электронный ресурс] : учеб. пособие / О.К. Семакина, Д.А. Горлушко. – Электрон. текстовые данные. – Томск : ТПУ, 2014. – 91 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/34677.html>.
18. Поникаров, И.И. Машины и аппараты химических производств и нефтегазопереработки [Электронный ресурс] : учебник / И.И. Поникаров, М.Г. Гайнуллин. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2017. – 604 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/91289>.
19. Смирнов, Н.Н. Альбом типовой химической аппаратуры (принципиальные схемы аппаратов) [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Н.Н. Смирнов, В.М. Барабаш, К.А. Карпов. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2017. – 84 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/91283>.

### 3. ТИПОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

---

В зависимости от закономерностей, характеризующих протекание процессов, процессы химической технологии делят на пять основных групп:

1. **Гидромеханические процессы**, скорость протекания которых определяется законами гидромеханики, описывающими **поведение жидкостей и газов либо твердых частиц, находящихся в этих средах**. К ним относятся такие производственные процессы, как сжатие и перемещение газов, перемещения жидкостей, осаждение, фильтрование, перемешивание в жидкой фазе и т. п.

2. **Тепловые процессы**, скорость протекания которых определяется законами **теплопередачи**. К ним следует отнести процессы, сопровождаемые **изменением температуры или агрегатного состояния веществ**: нагревания, выпаривания, охлаждения (естественного и искусственного), конденсации и кипения.

3. **Массообменные (диффузионные) процессы**, интенсивность которых определяется **скоростью перехода вещества** из одной фазы в другую (диффузией), т. е. законами массопередачи. К диффузионным процессам относятся сложные (в аппаратном оформлении) производственные процессы: абсорбция, ректификация, экстракция, кристаллизация, адсорбция, сушка и др.

4. **Механические процессы**, скорость которых связана с законами физики твердого тела. К ним относятся измельчение, классификация, дозирование и смешение твердых сыпучих материалов.

5. **Химические процессы**, связанные с превращением веществ и изменением их химических свойств. Скорость этих процессов определяется закономерностями химической кинетики.

В данной главе будут подробно рассмотрены первые три процесса, так как реализация механических процессов на производстве не требует сложных расчетов, а рассмотрению химических процессов, ввиду их разнообразия и сложности, следует посвятить отдельную книгу.

Без знания **кинетических закономерностей процессов** не представляется возможным рассчитать основные размеры аппаратов.

Закономерности всех процессов могут быть сформулированы в виде общего закона: скорость (интенсивность) процесса прямо пропорциональна движущей силе и обратно пропорциональна сопротивлению:

$$I(\text{интенсивность}) = \frac{\Delta(\text{движущая сила})}{R(\text{сопротивление процессу})}.$$

Соотношение напоминает известный из физики закон Ома: ток в цепи (количество электронов  $q$ , протекающих по сечению проводника  $F$  за время  $d\tau$ ) прямо пропорционален напряжению и обратно пропорционален сопротивлению цепи:

$$J = \frac{q}{F \cdot d\tau} = \frac{U}{R}.$$

Подобные соотношения для изучаемых нами процессов можно выразить следующим образом:

– для гидромеханических процессов:

$$J_1 = \frac{dV}{F \cdot d\tau} = \frac{\Delta p}{R_1} = k_1 \cdot \Delta p;$$

– тепловых процессов:

$$J_2 = \frac{dQ}{F \cdot d\tau} = \frac{\Delta T}{R_2} = k_2 \cdot \Delta T;$$

– массообменных процессов:

$$J_3 = \frac{dM}{F \cdot d\tau} = \frac{\Delta c}{R_3} = k_3 \cdot \Delta c;$$

– химических превращений:

$$J_4 = \frac{dM}{V \cdot d\tau} = k_4 \cdot f(c),$$

где  $J_1, J_2, J_3, J_4$  – интенсивности процессов;  $k_1, k_2, k_3$  – коэффициенты скорости процессов;  $Q$  – количество передаваемой теплоты;  $F$  – соответственно площадь сечения аппарата, поверхность теплообмена, поверхность контакта фаз;  $V$  – объем реактора;  $M$  – масса (количество) вещества;  $\Delta p, \Delta T, \Delta c$  – **движущие силы процессов**: гидромеханического – разность давлений, теплового – разность температур, массообменного – разность концентраций, соответственно;  $f(c)$  – движущая сила химического процесса, которая является функцией концентраций реагирующих веществ.

Коэффициенты скорости зависят главным образом от скорости движения потоков материалов, поэтому вывод всех химических закономерностей основывается на законах движения материальных потоков – на гидродинамике.

Изучение законов движения реальных газов и жидкостей дает возможность познать не только эти законы, но и усвоить метод изучения таких сложных технологических процессов, как теплопередача, теплообмен и массообмен.

Описывающие процесс дифференциальные уравнения, которые выводятся теоретическим путем, на основе **теории подобия** преобразуются в **обобщенные (критериальные) уравнения**. Эти уравнения затем по опытным данным приводятся к удобному расчетному виду. Основы теории подобия широко используются в дальнейшем при изучении всех химико-технологических процессов. При изучении всех процессов применяется один и тот же математический аппарат (инструмент расчета) – однотипные дифференциальные и критериальные уравнения.

Здесь стоит немного углубиться в понятия «дифференциальный» и «критериальный» для лучшего понимания предстоящего материала.

Дифференциальный в общем понимании этого слова (то есть применительно не только к математике) означает «различный, неодинаковый при разных условиях, основанный на различии». Применительно к дифференциальным уравнениям нужно делать упор на значение «неодинаковый при разных условиях». Любая функция (зависимая величина) зависит от переменных. Если зависимость функции от переменных не прямо пропорциональная (нелинейная), то это как раз и означает, что она неодинаково изменяется при разных значениях переменных. Рассмотрим такой пример. Представим ежемесячные расходы человека как функцию, которая зависит от таких переменных, как потребность в еде, тепле, одежде, отдыхе, от времени года, возраста, места проживания и т. д. Переменных достаточно много, какие-то влияют сильно, какие-то нет, некоторые из них играют роль только в определенных условиях. И допустим, что мы смогли с помощью математики учесть все (или почти все) эти факторы и провести взаимосвязь, которая с достаточной точ-

ностью может нам спрогнозировать реальную величину расходов в этом месяце. Вот такое **уравнение, связывающее производную функции с ее переменными, и называется дифференциальным уравнением**. Производная, в свою очередь, характеризует скорость изменения функции (величину расходов) в данной точке (в этом месяце).

Далее разберем понятие «критериальное уравнение». Начнем от общего к частному.

Любая зависимость между переменными, характеризующая какие-либо явления, может быть представлена в форме зависимости между критериями подобия, составленными из этих переменных, которая будет называться критериальным уравнением. Теперь появляется такое понятие, как «критерии подобия». Появляется это понятие в упомянутой выше **теории подобия**.

Теория подобия — это наука о подобных явлениях. Подобными явлениями называются такие физические явления, которые одинаковы качественно по форме и по содержанию, т. е. имеют одну физическую природу, развиваются под действием одинаковых сил и описываются одинаковыми по форме дифференциальными уравнениями и краевыми условиями.

Принцип выделения группы подобных явлений можно рассмотреть на простейшем примере **геометрического подобия** однородных фигур (прямоугольников, треугольников и т. п.). Подобные однородные фигуры отличаются только масштабом, как показано на рис. 3.1.

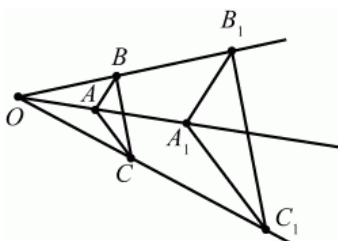


Рис. 3.1. Геометрическое подобие треугольников

Обязательным условием **подобия физических явлений** должно быть геометрическое подобие систем, где эти явления протекают. Два физических явления будут подобны лишь в том случае, если будут подобны все величины, которые их характеризуют.

В применении к технологическим процессам понятие геометрического подобия расширяется и распространяется на все физические величины, характеризующие данный процесс. Два подобных процесса отличаются масштабом физических величин, поэтому для каждой из этих величин (например, плотности  $\rho$ , вязкости  $\mu$ , скорости  $w$ , силы  $f$  и т. п.) имеется свой множитель подобного преобразования ( $C_\rho, C_\mu, C_w, C_f$  и др.).

Итак, для всех подобных систем существуют **безразмерные комплексы величин, которые называются критериями подобия**.

Для наглядности приведем пару примеров (подробнее они будут разобраны в отдельных главах).

Критерий **Рейнольдса** — мера отношения конвективных сил инерции к силам молекулярного трения (вязкости) в потоке (жидкости, газа, взвешенных твердых частиц). Данный критерий определяет режим течения в потоке и является практически основным в конвективной теплоотдаче, т. е. показывает, как быстро движется поток (а от этой величины зависит еще множество показателей).

Критерий **Нуссельта** является по своей сути безразмерным коэффициентом теплоотдачи и характеризует процесс конвективной теплоотдачи на границе раздела жидкость — твердая стенка (например, в домашней батарее) при граничных условиях, т. е. показывает, насколько «быстро и полно» происходит теплообмен.

Далее перейдем к основной части данного раздела.

### **3.1. Элементы гидромеханики и технической гидравлики**

В гидромеханике принято объединять жидкости, газы и пары под одним названием — жидкости. Это связано с тем, что законы движения жидкостей и газов (паров) одинаковы, если их скорости значительно ниже скорости звука. **Жидкостями** называются все вещества, обладающие текучестью при приложении к ним самых незначительных сил сдвига.

При выводе основных закономерностей в гидромеханике также вводится понятие **идеальной жидкости**, которая, в отличие от **реальной (вязкой) жидкости**, абсолютно несжимаема под действием



давления, не изменяет плотности при изменении температуры и не обладает вязкостью.

Масса жидкости, содержащаяся в единице объема  $V$ , представляет собой **плотность** тела:

$$\rho = m/V. \quad (3.1)$$

Величина, обратная плотности и представляющая собой объем, занимаемый единицей массы, называется **удельным объемом**:

$$v = V/m = 1/\rho.$$

Вес единицы объема жидкости называется **удельным весом**:

$$\gamma = C/V.$$

Масса и вес жидкости связаны соотношением

$$\gamma = \rho \cdot g.$$

Плотность, удельный объем и удельный вес относятся к важнейшим характеристикам жидкостей.

Реальные жидкости делятся на капельные и упругие. **Капельные** жидкости несжимаемы и обладают малым коэффициентом объемного расширения. К капельным жидкостям относятся в основном собственно жидкие вещества, например вода, масло, спирты, бензин и т. д. Объем **упругих** жидкостей изменяется при изменении температуры и давления. К упругим жидкостям относятся в основном газы и пары.

**В большинстве технических задач газы полагают идеальными.** Это упрощает расчеты, а отклонение поведения реального газа от идеального не столь велико.

Состояние идеального газа описывается уравнением **Клайперона – Менделеева**:

$$pV = m/M \cdot RT, \quad (3.2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8314 Дж/(кмоль·К) или 8,314 Дж/(моль·К).

Понятие кмоль (киломоль) применяется при математических операциях с массой размерностью в килограммы. Так, размерность молярной массы может быть записана как кг/кмоль.

Уравнение (3.2) с использованием (3.1) можно записать для расчета плотности газа:

$$\rho = m/V = (pM)/(RT).$$

Свободное перемешивание молекул в жидкостях и газах приводит к тому, что они изменяют свою форму при приложении сколь угодно малого силового действия. Это явление называют **текучестью**. Жидкости и газы принимают форму того сосуда, в котором они содержатся.

В результате переноса количества движения при переходе молекул, движущихся с разными скоростями, из слоя в слой возникает касательная сила между слоями. Свойство жидкости и газа сопротивляться сдвигающим усилиям называют **вязкостью**.

Гидромеханические процессы, связанные с перемещением жидкостей, сжатием и перемещением газов, иногда называют **гидравлическими** по названию раздела гидромеханики – гидравлике, рассматривающей жидкости и газы как рабочие тела различных технических систем.

**Гидравлика** представляет собой науку, изучающую законы равновесия и механического движения жидкостей и разрабатывающую методы применения этих законов для различных прикладных задач.

Гидравликой рассматриваются вопросы покоя и движения жидкостей в двух разделах – **гидростатике и гидродинамике**. Гидростатика рассматривает законы равновесия в состоянии покоя, гидродинамика – законы движения жидкостей и газов.

### 3.1.1. Основное уравнение гидростатики и закон Паскаля

В гидростатике, как было сказано выше, равновесие жидкостей рассматривается **в состоянии относительного покоя**, при котором в движущейся жидкости ее частицы не перемещаются друг относительно друга. **Силы внутреннего трения отсутствуют, поэтому жидкость можно считать идеальной.**

В состоянии покоя форма объема жидкости не изменяется и она, подобно твердому телу, перемещается как единое целое.

Далее, чтобы иметь представление о свойствах жидкости в состоянии покоя, рассмотрим принципиальные базовые закономерности, выраженные **дифференциальными уравнениями равновесия Эйлера и основным законом гидростатики.**

Независимо от вида покоя на жидкость действуют силы тяжести и давления. В случае относительного покоя необходимо учитывать силу инерции переносного движения жидкости. Соотношение между силами, действующими на жидкость, которая находится в состоянии покоя, определяющее условия равновесия жидкости, выражается дифференциальными уравнениями равновесия Эйлера.

Пусть на неподвижную жидкость действует только одна массовая сила – сила тяжести. Свободная поверхность жидкости представляет собой плоскость (размеры рассматриваемого объема жидкости несоизмеримы с размерами Земли). На свободную поверхность действует давление  $p_0$ . Найдем давление в произвольной точке  $M$ , расположенной на глубине  $h$  (рис. 3.2). Выделим около этой точки горизонтальную элементарную площадку  $dS$  и построим на ней вертикальный цилиндрический объем высотой  $h$ .

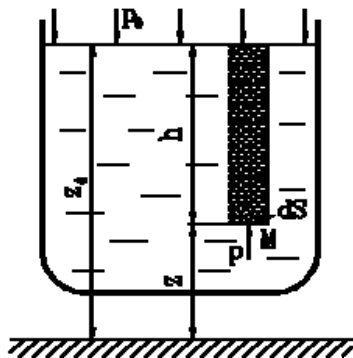


Рис. 3.2. Соотношение между силами, действующими на жидкость, которая находится в состоянии покоя

Рассмотрим уравнение равновесия этого объема в вертикальном направлении:

$$pdS - p_0 dS - gphdS = 0.$$

Сократив и перегруппировав слагаемые, получим **основное уравнение гидростатики**:

$$p = p_0 + g\rho h. \quad (3.3)$$

По этому уравнению можно вычислить давление в неподвижной жидкости на любой глубине. Мы видим, что давление в жидкости

складывается из давления на внешнюю поверхность и давления, создаваемого весом вышележащих слоев жидкости.

Величина  $p_0$  одинакова для всех точек объема жидкости, поэтому, учитывая свойство гидростатического давления, можно сформулировать **закон Паскаля: давление, приложенное к внешней поверхности жидкости, передается всем точкам этой жидкости и по всем направлениям одинаково.**

Как мы видим, с увеличением глубины погружения давление возрастает по линейному закону и на данной глубине есть величина постоянная. Поверхность, во всех точках которой давление одинаково, называется **поверхностью уровня**. Как мы видим, эта поверхность – плоскость, параллельная свободной поверхности.

Если от произвольного уровня отложить вертикальные координаты точки  $M(z)$  и свободной поверхности ( $z_0$ ) и заменить  $h = z_0 - z$ , то получим **другую форму записи основного уравнения гидростатики:**

$$p + g\rho z = p_0 + g\rho_0 z = \text{const} \quad \text{или} \quad z + \frac{p}{g\rho} = \text{const},$$

где  $z$  – **геометрический напор (высота)**;  $\frac{p}{g\rho}$  – **пьезометрический напор (высота)**.

Сумма геометрического и пьезометрического напоров – это **гидростатический напор**. Таким образом, гидростатический напор для всего объема неподвижной жидкости есть величина постоянная.

Закон Паскаля можно перефразировать следующим образом: **давление, создаваемое в любой точке покоящейся несжимаемой жидкости, передается одинаково всем точкам ее объема.**

На использовании основного уравнения гидростатики основана работа гидравлических прессов, домкратов, гидроцилиндров и др.

### **3.1.2. Основы гидрокинематики и гидродинамики, уравнение Бернулли. Движущая сила гидромеханических процессов**

Любая система при переходе от статического состояния в динамическое сильно усложняется, так как приходится учитывать новые переменные факторы. Поэтому в начале данного раздела для лучшего понимания материала попробуем систематизировать основополагающие уравнения и умозаключения, которые в дальнейшем рассмотрим подробнее.

**Движущей силой при течении жидкости является разность давлений**, которая создает новую переменную – скорость потока жидкости.

Математический аппарат гидрокинематики и гидродинамики представлен:

1) **дифференциальным уравнением неразрывности потока** для установившегося и неустановившегося режима движения. Представляет собой зависимость между скоростями в потоке жидкости, для которого соблюдается условие сплошности, или неразрывности, течения, т. е. не образуется пустот, не заполненных жидкостью. Уравнение выражает фундаментальный закон сохранения массы (расхода);

2) **дифференциальным уравнением движения Эйлера**, описывающим движение установившегося и неустановившегося потока идеальной жидкости, движущейся без трения;

3) **уравнением Бернулли**, являющимся результатом интегрирования уравнения Эйлера.

Согласно уравнению Бернулли, для всех поперечных сечений установившегося потока идеальной жидкости величина гидродинамического напора остается неизменной;

4) **дифференциальным уравнением Навье – Стокса**, которое учитывает в отличие от идеальной жидкости влияние на скорость потока жидкости силы трения. Полное описание движения вязкой жидкости возможно путем решения уравнений Навье – Стокса совместно с дифференциальным уравнением неразрывности потока. Однако уравнения Навье – Стокса не могут быть решены в общем виде. Решение возможно либо для простых случаев при введении ряда допущений, либо после преобразования этих уравнений методами теории подобия.

### *Движущая сила гидромеханических процессов*

Как было сказано выше, **движущей силой при течении жидкости является разность давлений**, которая создается с помощью насосов или компрессоров либо вследствие разности уровней или плотностей жидкости.

Знание законов гидродинамики позволяет находить  $\Delta p$  (разность или, по-другому, перепад давлений), необходимое для перемещения заданного количества жидкости с требуемой скоростью,

а значит, и расход энергии на это перемещение. И наоборот, определить скорость и расход жидкости при заданном  $\Delta p$ .

Различают внутреннюю, внешнюю и смешанную задачи гидродинамики. К **внутренней задаче гидродинамики** относятся вопросы изучения закономерностей движения жидкости и газов внутри труб и каналов. **Внешняя задача** связана с изучением закономерностей обтекания жидкостями и газами различных тел (процессы осаждения, механического перемешивания и т. д.). **Смешанная задача** заключается в изучении движения жидкости и газов через зернистые и пористые слои твердых материалов (процессы фильтрования, течения жидкостей и газов через насадки массообменных аппаратов, реакторов с твердым катализатором и т. п.). Жидкость в этом случае движется одновременно внутри каналов сложной формы и обтекает твердые частицы.

**Установившиеся и неуставившиеся потоки.** Движение жидкости называется **установившимся, или стационарным**, если скорости частиц потока и другие параметры, влияющие на его движение, например  $\rho$ ,  $p$ ,  $T$ , не изменяются во времени в каждой фиксированной точке пространства. Расходы жидкости при установившемся течении через поперечные сечения канала также не зависят от времени. В отличие от стационарного при **неустановившемся, или нестационарном, потоке** факторы, влияющие на движение жидкости, изменяются во времени.

**Уравнение неразрывности (сплошности) потока.** Представляет собой зависимость между скоростями в потоке жидкости, для которого соблюдается условие сплошности, или неразрывности, течения, т. е. не образуется пустот, не заполненных жидкостью. Данное уравнение выражает фундаментальный закон сохранения массы (расхода).

Дифференциальное уравнение неразрывности для **неустановившегося течения** имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \frac{\partial(\rho w_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho w_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w_z)}{\partial z} = 0.$$

В **установившемся потоке** плотность не меняется во времени:  $\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = 0$ , поэтому уравнение неразрывности выглядит так:

$$\frac{\partial(\rho w_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho w_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w_z)}{\partial z} = 0.$$

Для капельных жидкостей, которые практически несжимаемы, а также для газов в условиях изотермического потока при скоростях, меньших скорости звука,  $\rho = \text{const}$ , следовательно, уравнение неразрывности примет вид

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} = 0.$$

Для трубопровода постоянного сечения в результате интегрирования дифференциального уравнения неразрывности для установившегося однонаправленного движения жидкости (например, горизонтально, в направлении оси  $x$ ) получается зависимость

$$\rho w_{cp} = \text{const}.$$

Если же площадь сечения трубопровода переменна, то интегрирование по площади приводит к зависимости

$$\rho \cdot w_{cp} \cdot F = \text{const}. \quad (3.4)$$

Для трех сечений трубопровода одного и того же потока жидкости

$$\rho_1 \cdot w_{cp1} \cdot F_1 = \rho_2 \cdot w_{cp2} \cdot F_2 = \rho_3 \cdot w_{cp3} \cdot F_3$$

или для массового расхода жидкости в трубопроводе переменного сечения

$$M_1 = M_2 = M_3 = M.$$

Из данных уравнений можно сделать следующий вывод: согласно уравнению постоянства расхода **при установившемся течении жидкости, полностью заполняющей трубопровод, через каждое его поперечное сечение проходит в единицу времени одно и то же количество жидкости.**

$$\bar{M} = \rho \cdot w_{cp} \cdot F = \rho \cdot V,$$

при  $\rho = \text{const}$

$$\rho_1 \cdot w_{cp1} = \rho_2 \cdot w_{cp2} = \rho_3 \cdot w_{cp3} = \text{const} \quad (3.5)$$

или для объемного расхода жидкости в трубопроводе переменного сечения

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_2 = \bar{V}_3 = \bar{V}.$$

Из уравнения (3.5) следует, что скорости капельной жидкости в различных поперечных сечениях трубопровода обратно пропорциональны площадям этих сечений (рис. 3.3).

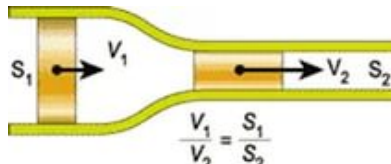


Рис. 3.3. Следствие уравнения неразрывности потока

В соответствии с уравнением (3.4), массовый расход жидкости через начальное сечение трубопровода равен ее расходу через конечное сечение трубопровода. Таким образом, уравнение неразрывности является частным случаем закона сохранения массы и выражает материальный баланс потока.

**Скорость и расход жидкости.** Количество жидкости, протекающей через поперечное сечение потока в единицу времени, называется **расходом жидкости**.

Различают **объемный** ( $\text{м}^3/\text{с}$ ) и **массовый** ( $\text{кг}/\text{с}$ ) расходы.

В разных точках поперечного сечения потока скорости частиц жидкости неодинаковы, поэтому в расчетах используют не истинные (локальные) скорости, а фиктивную **среднюю скорость**:

$$w_{cp} = \bar{V} / F .$$

Объемный расход жидкости равен

$$\bar{V} = w_{cp} F .$$

Массовый расход:

$$\bar{M} = \rho \cdot w_{cp} \cdot F = \bar{m} \cdot F .$$

Массовая скорость жидкости:

$$\bar{m} = \rho \cdot w_{cp} .$$

### *Дифференциальные уравнения движения Эйлера*

Рассмотрим установившийся поток идеальной жидкости, движущейся без трения. Как и при выводе дифференциальных уравнений равновесия Эйлера, в потоке движущейся жидкости выделяется



элементарный параллелепипед и рассматривается равновесие проекций сил на оси координат (рис. 3.4).

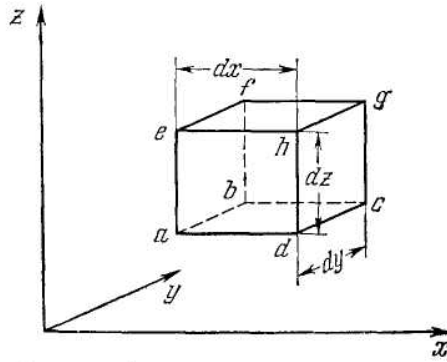


Рис. 3.4. Элементарный параллелепипед в потоке жидкости

Согласно основному правилу динамики, сумма проекций, действующих на элементарный объем, равна произведению массы жидкости на ее ускорение:

- для оси  $x$

$$-\frac{\partial p}{\partial x} \cdot dx \cdot dy \cdot dz = \rho \frac{Dw_x}{D\tau} \cdot dx \cdot dy \cdot dz;$$

- для оси  $y$

$$-\frac{\partial p}{\partial y} \cdot dx \cdot dy \cdot dz = \rho \frac{Dw_y}{D\tau} \cdot dx \cdot dy \cdot dz;$$

- для оси  $z$

$$-\left(\rho \cdot g + \frac{\partial p}{\partial z}\right) \cdot dx \cdot dy \cdot dz = \rho \frac{Dw_z}{D\tau} \cdot dx \cdot dy \cdot dz.$$

Опуская математические операции, перейдем сразу к преобразованной форме уравнения.

Дифференциальные уравнения жидкости для неустановившегося потока для трех проекций координат имеют вид:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial p}{\partial x} &= \rho \left( \frac{\partial w_x}{\partial \tau} + w_x \cdot \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \cdot \frac{\partial w_x}{\partial y} + w_z \cdot \frac{\partial w_x}{\partial z} \right); \\ -\frac{\partial p}{\partial y} &= \rho \left( \frac{\partial w_y}{\partial \tau} + w_y \cdot \frac{\partial w_y}{\partial y} + w_x \cdot \frac{\partial w_y}{\partial x} + w_z \cdot \frac{\partial w_y}{\partial z} \right); \\ -\rho \cdot g - \frac{\partial p}{\partial z} &= \rho \left( \frac{\partial w_z}{\partial \tau} + w_z \cdot \frac{\partial w_z}{\partial z} + w_x \cdot \frac{\partial w_z}{\partial x} + w_y \cdot \frac{\partial w_z}{\partial y} \right). \end{aligned}$$

Для установившегося потока изменение скорости во времени не происходит:

$$\frac{\partial w_x}{\partial \tau} = 0, \quad \frac{\partial w_y}{\partial \tau} = 0, \quad \frac{\partial w_z}{\partial \tau} = 0.$$

Тогда для трех проекций координат справедливы уравнения:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial p}{\partial x} &= \rho \left( w_x \cdot \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \cdot \frac{\partial w_x}{\partial y} + w_z \cdot \frac{\partial w_x}{\partial z} \right); \\ -\frac{\partial p}{\partial y} &= \rho \left( w_y \cdot \frac{\partial w_y}{\partial y} + w_x \cdot \frac{\partial w_y}{\partial x} + w_z \cdot \frac{\partial w_y}{\partial z} \right); \\ -\rho \cdot g - \frac{\partial p}{\partial z} &= \rho \left( w_z \cdot \frac{\partial w_z}{\partial z} + w_x \cdot \frac{\partial w_z}{\partial x} + w_y \cdot \frac{\partial w_z}{\partial y} \right). \end{aligned}$$

Как было сказано выше, интегрирование уравнений, т. е. решение уравнений движения Эйлера для установившегося потока жидкости, приводит к одному из наиболее важных и широко используемых уравнений гидродинамики – **уравнению Бернулли**.

С учетом всех математических преобразований дифференциальных уравнений Эйлера получим

$$d\left(\frac{w^2}{2}\right) + \frac{dp}{\rho} + g \cdot dz = 0.$$

Для несжимаемой изотермической жидкости  $\rho = \text{const}$  сумма дифференциалов может быть заменена дифференциалом суммы:

$$d\left(z + \frac{p}{\rho \cdot g} + \frac{w^2}{2g}\right) = 0,$$

тогда после интегрирования получаем один из вариантов уравнения Бернулли:

$$z + \frac{p}{\rho \cdot g} + \frac{w^2}{2g} = \text{const}.$$

Для любых двух поперечных сечений неразрывного потока жидкости (рис. 3.5) уравнение Бернулли имеет следующий вид:

$$z_1 + \frac{p_1}{\rho \cdot g} + \frac{w_1^2}{2g} = z_2 + \frac{p_2}{\rho \cdot g} + \frac{w_2^2}{2g}.$$

Уравнение Бернулли описывает движение идеальной жидкости.

Величина  $\left(z + \frac{p}{\rho \cdot g} + \frac{w^2}{2g}\right)$  представляет собой полный динамический напор.

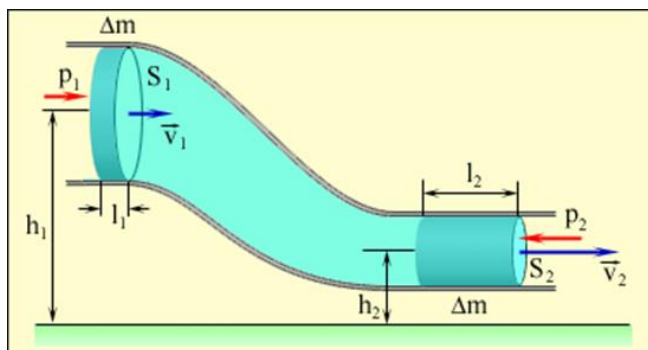


Рис. 3.5. Демонстрация уравнения Бернулли для любых двух поперечных сечений неразрывного потока жидкости

Согласно уравнению Бернулли, для **всех поперечных сечений установившегося потока идеальной жидкости величина гидродинамического напора остается неизменной.**

Гидродинамический напор включает три слагаемых, из которых первые два ( $z$  и  $\frac{p}{\rho \cdot g}$ ) входят в основное уравнение гидростатики и представляют собой:

$z$  – нивелирную высоту, называемую также геометрическим напором, представляющую удельную потенциальную энергию положения в данной точке;

$\frac{p}{\rho \cdot g}$  – статический или пьезометрический напор, характеризующий удельную потенциальную энергию давления положения в данной точке;

$\frac{w^2}{2g}$  – скоростной или динамический напор, характеризующий удельную кинетическую энергию в данной точке.

Таким образом, уравнение Бернулли имеет определенный энергетический смысл, состоящий в том, что при установившемся движении идеальной жидкости сумма удельной потенциальной ( $z + \frac{p}{\rho \cdot g}$ ) и удельной кинетической  $\frac{w^2}{2g}$  энергий жидкости для каждого из поперечных сечений потока остается величиной неизменной.

**При изменении поперечного сечения трубопровода и, соответственно, скорости движения жидкости происходит превращение**

**энергии.** При сужении трубопровода часть потенциальной энергии давления переходит в кинетическую, и наоборот, при расширении трубопровода часть кинетической энергии переходит в потенциальную, но общее количество энергии остается постоянным.

Таким образом, **уравнение Бернулли является частным случаем закона сохранения энергии и выражает энергетический баланс потока жидкости.**

Уравнение Бернулли может быть выражено через потерю напора. В уравнении величина  $\Delta p_n$  – потерянное давление, равное

$$\Delta p_n = \rho g h_n.$$

Определение потерь напора или давления является практически важной задачей, связанной с расчетом энергии, необходимой для перемещения реальных жидкостей и газов при помощи насосов и компрессоров. Сложность решения этой задачи обусловлена тем, что решение системы дифференциальных уравнений, описывающих движение реальной жидкости, в большинстве случаев оказывается невозможным.

На практике уравнение Бернулли используется для определения скоростей и расходов жидкостей и газов, напора насоса, времени истечения жидкостей из резервуаров.

### *Дифференциальное уравнение Навье – Стокса*

При движении вязкой жидкости в потоке, кроме сил давления и тяжести, действуют также **силы трения**. Для трехмерного потока проекция равнодействующих сил трения на ось  $x$  имеет вид

$$\mu \left( \frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} \right) dx dy dz = \mu \nabla^2 w_x dx dy dz. \quad (3.6)$$

После сокращений и преобразований получим дифференциальные уравнения Навье – Стокса, описывающие движение вязкой капальной жидкости:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \nabla^2 w_x &= \rho \frac{Dw_x}{d\tau}; \\ -\frac{\partial p}{\partial y} + \mu \nabla^2 w_y &= \rho \frac{Dw_y}{d\tau}; \\ -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \nabla^2 w_z &= \rho \frac{Dw_z}{d\tau}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии, м/с<sup>2</sup>;  $\nabla$  – оператор Лапласа (лапласиан, оператор дельта) – дифференциальный оператор второго порядка (второй «уровень» дифференцирования), служащий для упрощения записи уравнения.

Соответствующие субстанциональные производные в уравнениях могут быть выражены как для неустановившегося, так и для установившегося течения жидкости.

Правые части уравнений выражают произведение массы единицы объема  $\rho$  на проекцию ускорения, т. е. представляют собой равнодействующие сил инерции, возникающих в движущейся жидкости.

В левых частях частные производные  $\frac{\partial p}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial p}{\partial y}$ ,  $\frac{\partial p}{\partial z}$  отражают влияние сил гидростатического давления, а произведение вязкости на сумму вторых производных проекций скорости – влияние сил трения на движущую жидкость. Каждый член уравнения имеет размерность соответствующей силы, отнесенной к единице объема жидкости.

**Полное описание движения вязкой жидкости возможно путем решения уравнений Навье – Стокса совместно с дифференциальным уравнением неразрывности потока.** Однако уравнения Навье – Стокса не могут быть решены в общем виде. Решение возможно либо для простых случаев при введении ряда допущений, либо после преобразования этих уравнений методами теории подобия.

### 3.1.3. Режимы движения жидкости

Для начала введем некоторые определения.

**Гидравлический радиус и эквивалентный диаметр.** При движении жидкости через площадь поперечного сечения любой формы, отличающейся от круглой, в качестве расчетного линейного размера применяют гидравлический радиус или эквивалентный диаметр. Это упрощает расчеты, так как практически во всех типах гидравлических расчетов фигурируют радиус и диаметр сосуда, трубы или отверстия.

Эквивалентный диаметр равен диаметру гипотетического трубопровода круглого сечения, для которого отношение площади  $F$  к смоченному периметру  $\Pi$  то же, что и для заданного трубопровода некруглого сечения.

Гидравлический радиус представляет собой отношение площади поперечного сечения трубы или канала, через которое протекает жидкость, к смоченному периметру:

$$r_{\Gamma} = F/\Pi.$$

Диаметр, выраженный через гидравлический радиус, представляет собой эквивалентный диаметр

$$d = d_{\text{э}} = 4 \cdot r_{\Gamma}$$

следовательно

$$d_{\text{э}} = 4F/\Pi.$$

Перейдем к вопросу режимов движения жидкости.

В зависимости от рода жидкости, скорости ее движения и характера стенок, ограничивающих поток, различают два основных режима движения: **ламинарный** и **турбулентный**. Ламинарным называют упорядоченное движение, когда **отдельные слои скользят друг по другу, не перемешиваясь** (рис. 3.6, а).

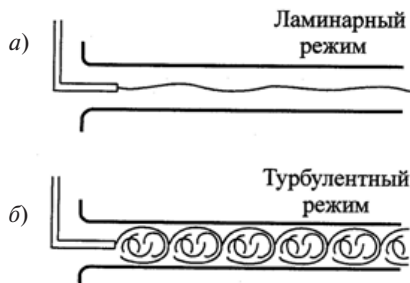


Рис. 3.6. Режимы движения жидкости

Ламинарный режим движения можно наблюдать чаще у вязких жидкостей, таких как нефть, масла и т. п.

Турбулентным называют режим, при котором **наблюдается беспорядочное движение, когда частицы жидкости движутся по сложным траекториям и слои жидкости постоянно перемешиваются друг с другом** (рис. 3.6, б).

В турбулентном потоке происходят пульсации скоростей, под действием которых частицы жидкости, движущиеся в главном (осевом) направлении, получают также поперечные перемещения,

приводящие к интенсивному перемешиванию потока по сечению и требующие соответственно большей затраты энергии на движение жидкости, чем при ламинарном потоке.

Существование двух режимов движения жидкости было замечено в 1839 г. Хагеном и в 1880 г. Д.И. Менделеевым. Однако достаточно полные лабораторные исследования **режимов движения** и вопрос их влияния на **характер зависимости потерь напора от скорости** впервые исследовал английский физик **Рейнольдс**.

Рейнольдс показал, что переход от одного режима течения к другому соответствует определенному значению безразмерной величины:

$$\text{Re} = \frac{w \cdot d}{\nu}, \quad (3.8)$$

где  $w$  – средняя скорость;  $d$  – диаметр (**геометрический** или **эквивалентный**) канала;  $\nu$  – кинематический коэффициент вязкости жидкости.

Или с учетом динамической вязкости жидкости и плотности

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

получаем другую форму уравнения (3.8):

$$\text{Re} = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\mu}. \quad (3.9)$$

Безразмерная переменная **Re** впоследствии была названа числом или **критерием Рейнольдса**. Переход от ламинарного течения наступает при  $\text{Re} = 2300$ . При  $\text{Re} > 2300$  чаще всего наблюдается турбулентный режим течения. Однако при  $2300 < \text{Re} < 10\,000$  режим течения **неустойчиво турбулентный, или переходный**.

Вышесказанное справедливо к стабилизированным изотермическим потокам в прямых трубах с малой шероховатостью стенок. Наличие различных возмущений, обусловленных шероховатостью стенок трубы, изменением скорости или направления течения потока, близость входа в трубу и т. п. могут существенно снизить значения критических чисел Рейнольдса.

**Критерий Re является мерой соотношения между силами вязкости и инерции в движущемся потоке.**

Рассмотрим практическое применение знаний о режимах движения жидкости. Турбулентный режим имеет наибольшее распространение в промышленной практике, характеризуется пульсационным движением частиц в продольном и поперечном направлениях по отношению к основному движению потока.

При турбулентном течении из-за хаотического движения частиц происходит выравнивание скоростей в основной массе потока, и их распределение по сечению трубы характеризуется кривой, отличающейся по форме от параболы. При этом кривая имеет более широкую вершину (рис. 3.7).

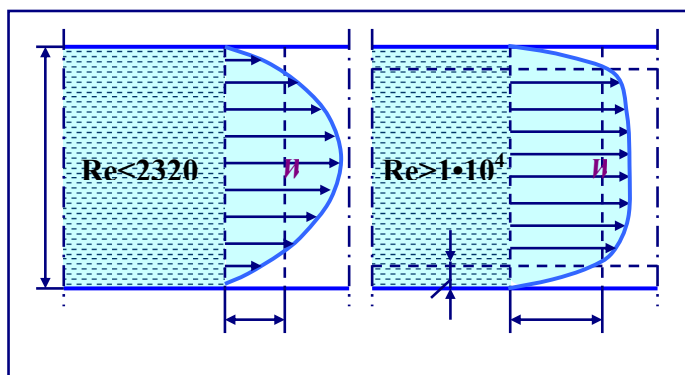


Рис. 3.7. Распределение скоростей при различных режимах движения:  
а) ламинарный поток; б) турбулентный поток

В каждой точке турбулентного потока истинная скорость не остается постоянной во времени из-за хаотического движения частиц. Мгновенные значения скорости испытывают **флуктуации**, или **нерегулярные пульсации**, имеющие неустойчивый характер. Все эти эффекты имеют один существенный положительный момент – теплопередача внутри потока распределяется равномерно и происходит быстро. От температуры зависят такие параметры, как плотность и вязкость, соответственно, для технологических операций выгоднее иметь поток жидкости с усредненными (а значит, предсказуемыми) параметрами. Кроме того, в случае наличия в жидкости растворенных или взвешенных частиц их концентрация в результате флуктуаций тоже стремится к усреднению и равномер-



ному распределению по всему объему потока. Данное свойство ценно для осуществления химических процессов.

В природе режим движения жидкости ярко проявляется на примере следующих явлений. Холодная горная река даже в очень жаркий день остается холодной, так как интенсивное движение, характерное для турбулентного режима, способствует быстрому рассеиванию тепла, получаемого от нагреваемой солнцем поверхности внутри потока. В случае же полноводной медленной реки ее поверхность прогревается довольно сильно, а на достаточной глубине температура уже намного ниже. Перемешивание слоев затруднено, и режим движения ламинарный.

### 3.1.4. Критерии гидродинамического подобия

Теория подобия позволяет преобразовать уравнения Навье – Стокса (представляющие собой дифференциальные уравнения движения жидкости) и получить из них некоторую общую функциональную зависимость между критериями подобия, характеризующими силы, действующие в потоке при движении вязкой жидкости.

Вспомним уравнение Навье – Стокса (3.4) и перепишем его для капельной жидкости в развернутом виде для вертикальной оси  $z$ :

$$\begin{aligned} -\frac{\partial p}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu(\partial^2 w_z / \partial x^2 + \partial^2 w_z / \partial y^2 + \partial^2 w_z / \partial z^2) = \\ = \rho(\partial w_z / \partial \tau + w_x \partial w_z / \partial x + w_y \partial w_z / \partial y + w_z \partial w_z / \partial z). \end{aligned}$$

После некоторых математических преобразований **можно перейти от дифференциальной формы к критериальным уравнениям**, отражающим влияние указанных выше сил в уравнениях (3.5).

Выражение, характеризующее отношение силы инерции и силы тяжести, называется критерием Фруда:

$$Fr = w^2 / gl. \quad (3.10)$$

**Критерий Фруда** отражает влияние сил тяжести, или собственного веса, на движение жидкости. **Представляет собой меру отношения силы инерции к силе тяжести в подобных потоках.**

Соотношение между силами давления и инерции представляет собой критерий Эйлера:

$$Eu = \frac{p/l}{\rho w^2/l} = p/\rho w^2. \quad (3.11)$$

Обычно критерию Эйлера придают иной вид, введя в него вместо абсолютного давления разность давлений между двумя какими-либо точками жидкости:

$$Eu = \Delta p/\rho w^2.$$

**Критерий Эйлера** отражает влияние перепада гидростатического давления на движение жидкости. Его величина характеризует **отношение изменения силы гидростатического давления к силе инерции в подобных потоках**.

Безразмерный комплекс, являющийся отношением инерционных сил к силам трения в подобных потоках, представляет уже известный нам **критерий Рейнольдса** (3.8 и 3.9):

$$Re = \frac{\rho w^2/l}{\mu w/l^2} = wl\rho/\mu = w\rho/\nu.$$

Величина  $l$  в критерии Рейнольдса, как и в других критериях подобия, представляет собой **определяющий линейный размер**. При движении жидкости через трубопроводы или аппараты за этот размер принимается **диаметр**, а в случае некруглого сечения потока — **эквивалентный диаметр**  $d_3$ .

При неустановившемся течении жидкости в уравнении Навье — Стокса  $\partial w_z/\partial \tau \neq 0$ . Преобразуем слагаемое, отражающее влияние нестационарности течения,  $\rho \partial w_z/\partial \tau \approx \rho w/\tau$ . Безразмерный комплекс, полученный отношением силы инерции к члену уравнения, отражающему нестационарный процесс, называется критерием гомохронности:

$$Ho = w\tau/l. \quad (3.12)$$

**Критерий гомохронности учитывает неустановившийся характер движения жидкости** в подобных потоках.

Во всех сходственных точках подобно движущихся потоков жидкости критерии подобия равны, т. е.  $Fr' = Fr''$ ,  $Eu' = Eu''$ ,  $Re' = Re''$ ,  $Ho' = Ho''$ .

Согласно этому, решение уравнений Навье — Стокса можно представить в виде функциональной зависимости между полученными критериями подобия, т. е.

$$f(Ho, Fr, Eu, Re) = 0,$$

или после добавления симплексов геометрического подобия, представляющих собой отношение одноименных геометрических размеров, характеризующих реальный объект и модель, к определяющим, получим

$$f(Ho, Fr, Eu, Re, \Gamma_1, \Gamma_2, \dots) = 0,$$

где  $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots$  – симплексы геометрического подобия.

Симплекс, или  $n$ -мерный тетраэдр (от лат. simplex – «простой»), – геометрическая фигура, являющаяся  $n$ -мерным обобщением треугольника.

**Все критерии** в критериальном уравнении самого общего вида, кроме критерия Эйлера, **являются определяющими**, т. к. они составлены исключительно из величин, входящих в условия однозначности. В критерий Эйлера входит разность давлений  $\Delta p$ , величина которой при движении жидкости по трубе определяется формой трубы ( $l/d$ ), физическими свойствами жидкости ( $\mu, \rho$ ) и распределением скоростей у входа в трубу и у ее стенок (начальные и граничные условия). Поэтому, согласно третьей теореме подобия, для подобия двух систем необходимо и достаточно соблюдения равенства значений  $Ho, Fr, Re$  и симплексов геометрического подобия. Следствием выполнения этих условий будет равенство значений определяемого критерия  $Eu$  в сходственных точках подобных потоков. Поэтому **критериальное уравнение общего вида** представляют в виде зависимости определяемого критерия (критерия Эйлера) от определяющих критериев:

$$Eu = f(Ho, Fr, Re, \Gamma_1, \Gamma_2, \dots). \quad (3.13)$$

Зависимости подобного вида называют **обобщенными, или критериальными, уравнениями гидродинамики**.

Как уже было сказано выше, подобные функции наиболее удобно аппроксимировать степенными зависимостями вида

$$Eu = A Ho^p Fr^n Re^m (l/d)_s^q$$

или после подстановки соответствующих комплексов величин

$$\frac{\Delta p}{\rho w^2} = A \left( \frac{w \tau}{d_s} \right)^p \left( \frac{w^2 g}{d_s} \right) \left( \frac{w d_s \rho}{\mu} \right)^m \left( \frac{l}{d_s} \right)^q.$$

Если движение жидкости является стационарным, то критерий  $H_o$  может быть исключен из уравнения. Поэтому для установившегося течения жидкости обобщенное уравнение гидродинамики (3.13) будет иметь вид

$$Eu = A Fr^n Re^m (l/d_3)^q.$$

### 3.1.5. Насосы, насосная установка, компрессоры

#### *Насосы*

Насосы – это машины, в которых производится преобразование механической энергии привода в гидравлическую энергию перекачиваемой жидкости, в результате чего происходит ее перемещение.

Насосы используют для перекачивания жидкостей с разными физико-химическими свойствами (кислот, щелочей различных концентраций, органических продуктов, сжиженных газов и др. веществ) при различных температурах. Перекачиваемые жидкости характеризуются различной температурой кристаллизации, содержанием растворенных газов, взрывоопасностью, токсичностью, склонностью к полимеризации, налипанию и т. п.

От параметров перекачиваемой жидкости во многом зависят тип и надежность работы насоса.

По принципу действия все насосы делят на объемные, динамические, а также эрлифты и монтежу, в которых для перемещения жидкости используется энергия сжатого воздуха.

**Объемные насосы.** Для транспортировки жидкостей при высоких давлениях применяют объемные насосы (рис. 3.8). К объемным насосам с возвратно-поступательным движением рабочего органа относятся поршневые, плунжерные, диафрагменные. С вращательным движением рабочего органа – ротационные, одно-, двух- и трехвинтовые, шестеренчатые. Принцип действия объемных насосов состоит в **вытеснении некоторого количества жидкости из рабочего объема машины**. Энергия жидкости в них повышается в результате увеличения давления. В объемных насосах подача (производительность) не зависит от напора. Объемные насосы являются самовсасывающими в отличие от динамических насосов. Их используют для перекачивания высоковязких, криогенных жидкостей, жидкостей с большим содержанием газов, паст, смол и других плохо текучих продуктов.



Рис. 3.8. Объемный насос

**Динамические насосы.** В насосах этого типа энергия жидкости увеличивается благодаря взаимодействию лопаток рабочего колеса и перемещающегося потока. **Под действием вращающихся лопаток жидкость приводится во вращательное и поступательное движение.** При этом ее давление и скорость возрастают по мере движения в рабочем колесе. В динамическом насосе увеличивается доля кинетической энергии в связи с увеличением скорости потока на выходе из рабочего колеса.

К динамическим насосам относятся вихревые, центробежные, диагональные, осевые насосы. Именно в таком порядке возрастают подачи насосов и уменьшаются создаваемые напоры.

**Центробежные насосы.** Центробежный насос (или ступень многоступенчатого насоса) состоит из подвода, рабочего колеса, ротора, отвода (рис. 3.9). Жидкость подается во входной патрубок насоса и затем в рабочее колесо, откуда под действием вращающихся лопаток нагнетается в отвод. Давление жидкости на выходе из отвода при этом становится больше, чем на входе, за счет торможения потока и преобразования кинетической энергии в потенциальную энергию давления.

К достоинствам центробежных насосов можно отнести отсутствие пульсаций потока жидкости и высокую приспособляемость к различным условиям работы благодаря применению соответствующих типов колес.

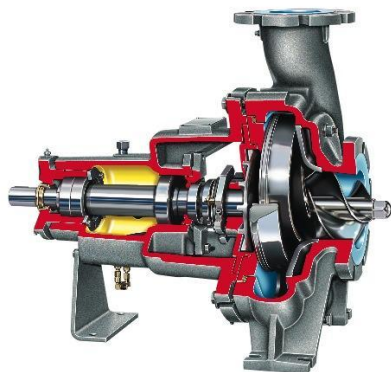


Рис. 3.9. Центробежный насос

Недостатками центробежных насосов являются: ограниченный диапазон подач и напоров; низкий КПД при отклонении от номинальных режимов работы; снижение КПД с ростом вязкости перекачиваемой жидкости; зависимость подачи от противодействия и сопротивления системы; невозможность обеспечения работы с самовсасыванием жидкости в пусковой период без специальных устройств.

**Вихревые насосы** (рис. 3.10). Отличительная особенность этого типа насосов — **вихревое движение жидкости**.

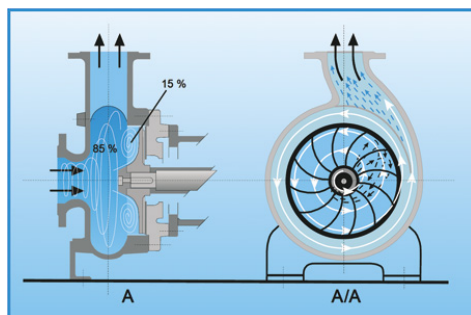


Рис. 3.10. Вихревой насос

Многочисленные соприкосновения потока жидкости с рабочим колесом сопровождается повышенными потерями энергии, в результате чего КПД насосов не превышает 40–50 %. Вихревые насосы в сравнении с центробежными могут удалять газы из всасывающей

линии, т. е. перекачивать газожидкостные смеси, и обеспечивают самовсасывание в пусковой период.

**Осевые насосы** (рис. 3.11) используют для создания больших подач при перекачивании загрязненной воды, очищенных стоков, вязких и маловязких продуктов, подпиточной и оборотной воды. По сравнению с центробежными осевые насосы имеют большие подачи и меньшие напоры.

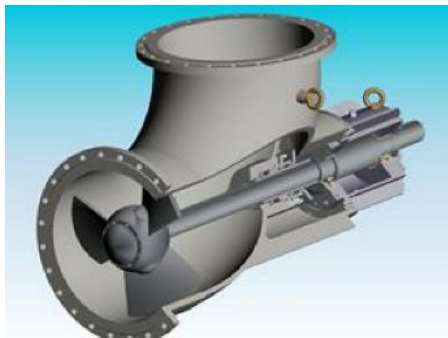


Рис. 3.11. Осевой насос

В химической и нефтехимической промышленности широкое распространение получили в основном **поршневые, плунжерные, ротационные и центробежные насосы**.

Поршневые и плунжерные насосы отличаются более высокими КПД и создаваемыми давлениями, но ограничены производительностью.

Широкое применение для целей энергосбережения получили **струйные насосы**, которые успешно конкурируют с лопастными насосами при наличии сбросных высокопотенциальных потоков газа, пара и жидкостей.

### ***Насосная установка***

**Насосная установка** включает в себя **насос**, всасывающий и нагнетательный **трубопроводы, системы регулирования, контроля и защиты**. На рис. 3.12 приведена насосная установка на основе лопастной машины. К насосу *1* жидкость поступает из приемной емкости *2* по всасывающему трубопроводу *3*. Жидкость насосом нагнетается в напорный резервуар *4* по напорному трубопроводу *5*. На нагнета-

нии насоса имеется задвижка 6, при помощи которой можно менять подачу насоса. Иногда на трубопроводе 5 устанавливают обратный клапан 7, перекрывающий напорный трубопровод при остановке насоса и препятствующий обратному току жидкости из напорного резервуара. Если давление в приемном резервуаре отличается от атмосферного или насос расположен ниже уровня жидкости в приемном резервуаре, то на всасывающем трубопроводе устанавливают задвижку 8, которую перекрывают при остановке или ремонте.

В начале всасывающего трубопровода устанавливают фильтровальную сетку 9, предохраняющую насос от попадания в него твердых частиц, и клапан 10, позволяющий залить всасывающий трубопровод и насос перед пуском.

Работа насоса может контролироваться расходомером, измеряющим производительность насоса, манометром 11, установленным на напорном трубопроводе, и мановакуумметром 12, установленным на всасывающем трубопроводе, позволяющим определять напор насоса.

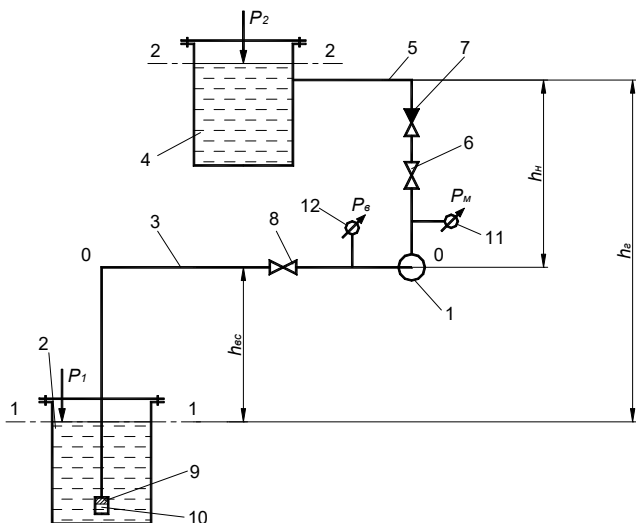


Рис. 3.12. Насосная установка



## *Компрессоры*

**Компрессоры** представляют собой машины, предназначенные для сжатия и перемещения газов за счет механической энергии, подводимой от двигателя.

Очень широко компрессоры представлены в химической и нефтехимической промышленности. Так, при синтезе аммиака требуется сжатие газов до 32–70 МПа, для производства полиэтилена — до 250 МПа и более. В производстве метанола, каучука, искусственного жидкого топлива используются газы, давление которых измеряется десятками и сотнями МПа.

**По принципу действия** компрессоры делят на **объемные** (статического действия), **лопастные** (динамического действия) и **термокомпрессоры**.

Согласно кинетической теории, **давление газа определяется количеством ударов молекул в единицу времени, приходящимся на единицу поверхности, и зависит также от интенсивности этих ударов**. Количество ударов зависит от концентрации молекул в единице объема газа. Интенсивность ударов связана со скоростью молекул газа, которая зависит от температуры.

**Повышения давления** можно добиться увеличением количества ударов молекул на единицу поверхности — **сближением молекул** друг с другом, т. е. увеличением количества молекул в единице объема; **увеличением скорости движения молекул механическим путем** с последующим торможением потока; **повышением температуры газа**.

Сближение молекул можно осуществлять уменьшением объема замкнутого пространства, в котором находится газ, увеличением скорости потока газа и последующим его торможением.

Первый принцип реализован в объемных компрессорах, для которых характерно отсутствие непрерывного потока газа, периодичность рабочих процессов.

Второй принцип реализован в лопастных компрессорах, отличающихся непрерывностью потока газа и рабочих процессов.

Повышение давления за счет увеличения температуры при использовании так называемых термокомпрессоров не нашло широкого применения в промышленности.

По конструктивному выполнению объемные компрессоры делятся на поршневые и роторные (рис. 3.13), лопастные – на центробежные и осевые компрессоры. В свою очередь поршневые компрессоры – на компрессоры с кривошипно-шатунным механизмом и со свободно движущимися поршнями. Роторные компрессоры – на ротационные пластинчатые, винтовые, жидко-кольцевые, ротационные с катящимся поршнем.



Рис. 3.13. Роторный винтовой компрессор

Как показано на рис. 3.14, по областям рабочих давлений (степени повышения давления  $\Pi = p_n / p_{ac}$ ) компрессоры подразделяются на собственно компрессоры ( $\Pi = 2,5-2500$ ), газодувки ( $\Pi = 1,1-4,0$ ), вентиляторы ( $\Pi = 1,0-1,15$ ) и вакуумные насосы ( $p_k = 0,1$  МПа,  $\Pi = 1-50$ ).

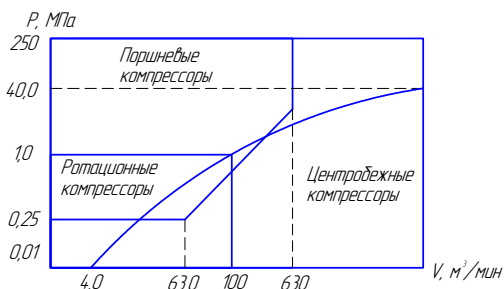


Рис. 3.14. Области применения компрессоров в зависимости от давлений и производительности

## 3.2. Тепловые процессы в химической технологии

Перед тем как приступить к подробному разбору тепловых процессов, освежим в памяти основные понятия и закономерности.

**Температура** (от лат. *temperatura* – надлежащее смешение, нормальное состояние) – физическая величина, характеризующая термодинамическую систему и количественно выражающая интуитивное понятие о различной степени нагретости тел. Термодинамика рассматривает объекты с точки зрения потенциальной энергии, в них содержащейся. С этой точки зрения температура объекта характеризует величину содержащейся в нем тепловой энергии.

Любой объект несет в себе теплоту. **Теплота (количество теплоты)** – энергетическая характеристика процесса теплообмена, определяется количеством энергии, которое получает (или отдает) тело (или физическая система) в процессе теплообмена. **Теплообменом**, в свою очередь, называют **перенос энергии в форме тепла**, происходящий между телами, имеющими различную температуру. **Движущей силой** любого процесса теплообмена является **разность температур** между более нагретым и менее нагретым телами, при наличии которой имеет место самопроизвольный перенос тепла. Теплообмен в химической технологии имеет большое значение на всех стадиях производства. Теплообменные аппараты и установки предназначены для передачи теплоты от одной среды к другой или от среды к нагреваемому (охлаждаемому) телу. Примерами аппаратов, в которых происходит теплообмен, являются теплообменник, испаритель, сушилка, конденсатор, ректификационная колонна и т. д.

### 3.2.1. Общая характеристика процессов теплообмена

Согласно второму закону термодинамики, самопроизвольный процесс переноса теплоты в пространстве возникает под действием разности температур и направлен в сторону меньшей температуры.

Теплообмен представляет собой обмен энергией между молекулами, атомами и свободными электронами. В результате теплообмена интенсивность движения частиц более нагретого тела снижается, а менее нагретого – возрастает.

**Теплопередача** – наука о процессах распространения тепла. Законы теплопередачи лежат в основе тепловых процессов – нагревания, охлаждения, конденсации паров, кипения жидкостей, выпаривания – и имеют большое значение для проведения многих массообменных процессов (перегонки, сушки и др.), а также реакционных процессов химической технологии, протекающих с подводом или отводом тепла.

Тела, участвующие в теплообмене, называются **теплоносителями**. Теплота может распространяться в любых веществах и даже в вакууме. Идеальных изоляторов тепла не существует.

Выделяют три вида передачи тепла (рис. 3.15):

- 1) теплопроводность;
- 2) конвекция;
- 3) излучение.



Рис. 3.15. Виды теплопередачи

Кратко ознакомимся с ними.

Во всех веществах **тепло передается теплопроводностью за счет переноса энергии микрочастицами**. Молекулы и атомы, из которых состоит вещество, движутся со скоростями, пропорциональными температуре. За счет взаимодействия частиц друг с другом более быстрые отдают энергию медленным частицам, перенося, таким образом, теплоту из зоны с более высокой температурой в зону с меньшей температурой.

В жидкостях и газах перенос теплоты может осуществиться еще и за счет перемешивания движущихся частиц. При этом уже не отдельные молекулы, а большие макроскопические объемы более нагретой жидкости (газа) перемещаются в зоны с меньшими температурами, а менее нагретые – в зоны с большей температурой. **Перенос теплоты вместе с макроскопическими объемами вещества называется конвекцией.** Одновременно вместе с конвекцией имеет место **теплопроводность.** Такой сложный вид теплообмена называется **конвективным.** Конвекция является определяющим процессом переноса тепла в жидкостях и газах, поскольку она значительно интенсивнее теплопроводности.

Большое распространение получил теплообмен между жидкостью (газом) и поверхностью твердого тела (или наоборот). Этот процесс называется **конвективной теплоотдачей** или просто **теплоотдачей.**

**Излучение** является третьим способом передачи тепла. Теплота излучением передается через все прозрачные среды, в том числе и в вакууме (в космосе). **Носителями энергии при излучении являются фотоны,** излучаемые и поглощаемые телами, участвующими в теплообмене.

**В большинстве случаев перенос теплоты производится несколькими способами одновременно.**

В процессе теплоотдачи участвуют все способы передачи тепла – **теплопроводность, конвекция и излучение.** Более сложным является процесс передачи тепла от более нагретого теплоносителя к менее нагретому через разделяющую их стенку, называемый **теплопередачей.** В процессе теплопередачи переносу тепла конвекцией сопутствуют теплопроводность и теплообмен излучением. Однако при рассмотрении сложных процессов теплообмена преобладающими в определенных условиях являются один или два из трех способов распространения тепла.

В непрерывно действующих аппаратах температуры в различных точках не изменяются во времени и протекающие процессы теплообмена считаются **установившимися (стационарными).** В периодически действующих аппаратах, где температуры меняются во времени, осуществляются **неустановившиеся (нестационарные)** процессы теплообмена.

### 3.2.2. Основное уравнение теплопередачи

Рассмотрим установившийся процесс передачи теплоты. В ходе такого процесса горячий поток передает в единицу времени холодному потоку энергию в форме теплоты  $Q$ . Эта величина называется тепловым потоком, или тепловой нагрузкой, и в системе СИ измеряется в Дж/с = Вт. Так как ватт – величина очень маленькая (обычная лампочка накаливания в настольном светильнике имеет мощность 40 Вт), то на практике используют кратные величины – киловатты (кВт) или мегаватты (МВт).

Здесь стоит перейти к такому понятию, как **тепловой баланс**. Тепловой баланс является выражением фундаментального закона сохранения энергии. Тепловой баланс – количественное **равенство прихода и расхода теплоты** в каком-либо тепловом процессе.

Для вывода основного уравнения теплопередачи рассмотрим тепловой баланс теплопередачи. Тепло, отдаваемое более нагретым теплоносителем  $Q_1$ , затрачивается на нагрев более холодного теплоносителя  $Q_2$ , и некоторая часть тепла расходуется на компенсацию аппаратом потерь тепла в окружающую среду  $Q_n$ . Величина тепловых потерь для изолированных теплообменных аппаратов не превышает 3–5 % полезно используемого тепла. **Тепловая нагрузка на аппарат** (или собственно тепловой баланс) определяется следующим образом:

$$Q = Q_1 = Q_2 + Q_n.$$

Величиной  $Q_n$  вследствие ее малости в предварительных расчетах обычно пренебрегают.

Движущей силой перехода теплоты от горячего потока к холодному является разность температур

$$\Delta t = t_1 - t_2.$$

Эта величина может оставаться постоянной, а может изменяться. В последнем случае в расчетах принято использовать **среднюю разность температур** ( $\Delta t_{cp}$ ).

Таким образом, можно сказать, что **главными характеристиками процесса передачи теплоты являются тепловой поток  $Q$  и средняя разность температур  $\Delta t_{cp}$** .

От количества передаваемого тепла зависят размеры теплообменного аппарата. Основным параметром теплообменного аппарата является **теплопередающая поверхность (поверхность теплообмена)**.

Связь между количеством передаваемого тепла в аппарате и поверхностью теплообмена определяется основным кинетическим уравнением процесса теплообмена. Это уравнение, записанное в виде

$$Q = KdF\Delta t_{cp}, \quad (3.14)$$

называется **основным уравнением теплопередачи**.

Для **установившегося процесса теплообмена** основное уравнение теплопередачи имеет вид

$$Q = KF\Delta t_{cp}. \quad (3.15)$$

Из этого уравнения определяется поверхность теплообмена:

$$F = Q/(K\Delta t_{cp}). \quad (3.16)$$

Среднюю разность температур между теплоносителями рассчитывают по начальным и конечным температурам теплоносителей, участвующих в теплообмене.

В этом уравнении появилась новая величина –  $K$ , которую называют **коэффициентом теплопередачи**. Размерность коэффициента теплопередачи Вт/(м<sup>2</sup>·К).

Если величины  $Q$  и  $\Delta t_{cp}$  относятся к процессу передачи теплоты, а поверхность  $F$  – к аппарату, то возникает закономерный вопрос: к чему относится коэффициент теплопередачи  $K$  – к процессу или к аппарату? Ни к тому, ни к другому. Коэффициент теплопередачи появляется в момент подключения аппарата к процессу. Можно сказать, что  $K$  показывает, насколько хорошо (или плохо) соответствует выбранный к установке теплообменник заданному процессу, т. е. насколько эффективно (или наоборот – неэффективно) он будет работать. Следовательно, **найти величину  $K$  можно только после выбора аппарата**.

Определение коэффициента теплопередачи, являющегося **коэффициентом скорости теплового процесса**, представляет наибольшую трудность при расчете теплового аппарата. **Коэффициент теплопередачи** зависит от режима, скоростей течения и физических свойств теплоносителей, геометрических характеристик теплообменного аппарата.

Определение кинетических характеристик теплового процесса — **средней разности температур и коэффициента теплопередачи** — является основной задачей теплопередачи как науки о процессах распространения тепла из одной части пространства в другую.

Совершенно естественно желание принять к установке теплообменник с возможно меньшей поверхностью теплопередачи  $F$ . Ведь он будет меньше стоить, так как масса его будет тоже меньше. А стоимость аппарата в первую очередь определяется стоимостью затраченного на его изготовление металла. Из соотношения (3.16) видно, что добиться уменьшения площади  $F$  можно, увеличивая как среднюю разность температур, так и коэффициент теплопередачи  $K$  (изменить тепловую мощность нельзя — она определена расходом потока и его температурой). Но существенно повлиять на среднюю движущую силу практически трудно — ведь ее величина определяется значениями четырех температур (конечная и начальная температуры горячего потока и начальная и конечная температуры холодного потока). Следовательно, единственным рычагом для уменьшения  $F$  является коэффициент теплопередачи.

### 3.2.3. Коэффициент теплопередачи и движущая сила тепловых процессов

#### *Температурное поле и температурный градиент*

К основным задачам теории теплообмена относится установление аналитической связи между тепловым потоком и распределением температур в средах. Совокупность мгновенных значений какой-либо величины во всех точках данной среды (тела) называется **полем** этой величины. Соответственно, совокупность значений температур в данный момент времени для всех точек рассматриваемой среды называется **температурным полем**.

В наиболее общем случае температура в данной точке зависит от координат точки в пространстве и изменяется во времени:

$$T = f(x, y, z, \tau).$$

Эта зависимость представляет собой уравнение **неустановившегося температурного поля**.

Для **установившегося температурного поля** уравнение выглядит так:

$$T = f(x, y, z).$$



На практике, кроме трехмерного стационарного температурного поля, довольно часто встречаются двумерные и одномерные температурные поля, являющиеся функцией соответственно двух и одной координат.

Геометрическое место точек, имеющих одинаковую температуру, называется **изотермической поверхностью**. Температуры изменяются от одной изотермической поверхности к другой, причем наибольшее изменение температуры происходит по нормали к изотермическим поверхностям.

Предел отношения изменения температуры  $\Delta T$  к расстоянию между изотермическими поверхностями по нормали  $\Delta n$  называется **температурным градиентом**:

$$\text{grad}T = \lim_{\Delta n \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta T}{\Delta n} \right) = \frac{\partial T}{\partial n}.$$

Температурный градиент является векторной величиной. Положительным направлением температурного градиента принято считать направление в сторону возрастания температур.

#### ***Способы теплопередачи: теплопроводность (закон Фурье)***

**Закон Фурье.** Основным законом передачи тепла теплопроводностью является закон Фурье, согласно которому количество тепла  $dQ$ , передаваемого теплопроводностью, пропорционально градиенту температуры  $\partial T / \partial n$ , времени  $d\tau$  и площади сечения  $dF$ , перпендикулярного направлению теплового потока:

$$dQ = -\lambda \cdot \partial T / \partial n \cdot dF \cdot d\tau.$$

Коэффициент пропорциональности в этом уравнении называется **коэффициентом теплопроводности**. Этот коэффициент характеризует способность тел проводить тепло. Согласно уравнению теплопроводности, коэффициент имеет следующую размерность:

$$[\lambda] = \left[ \frac{dQ \partial n}{\partial T dF d\tau} \right] = \left[ \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{К} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}} \right] = \left[ \frac{\text{Вт}}{\text{К} \cdot \text{м}} \right].$$

Коэффициент теплопроводности **показывает, какое количество тепла проходит вследствие теплопроводности через 1 м<sup>2</sup> поверхности в единицу времени при разности температур 1 К, приходящейся на 1 м длины нормали к изотермической поверхности.**

Коэффициент теплопроводности веществ зависит от их природы и агрегатного состояния (рис. 3.16). Пределы изменения: для газов – 0,005–0,5; для жидкостей – 0,08–0,7; для металлов – 2,3–458; для теплоизоляционных и строительных материалов – 0,02–3,0 Вт/(м · К).



Рис. 3.16. Теплопроводность строительных материалов

Для металлов, применяемых в химическом машиностроении, коэффициенты теплопроводности составляют: для нержавеющей стали – 14–23; свинца – 35; углеродистой стали – 45; чугуна – 63; алюминия – 204; меди – 384; серебра – 458 Вт/(м·К).

Коэффициенты теплопроводности веществ зависят от температуры и давления. Для газов они возрастают с повышением температуры и мало зависят от давления. **Для жидкостей с увеличением температуры коэффициенты теплопроводности уменьшаются, за исключением воды и глицерина.** Теплопроводность твердых тел в большинстве случаев растет с повышением температуры.

### *Дифференциальное уравнение теплопроводности*

Процесс распространения тепла теплопроводностью может быть описан дифференциальным уравнением, полученным на основе закона сохранения энергии, в предположении неизменности физических свойств тела по направлениям и во времени ( $\rho, c, \lambda = \text{const}$ ).

Для вывода дифференциального уравнения рассматривается элементарный параллелепипед, выделенный из тела, с гранями  $dx, dy, dz$  (рис. 3.17).

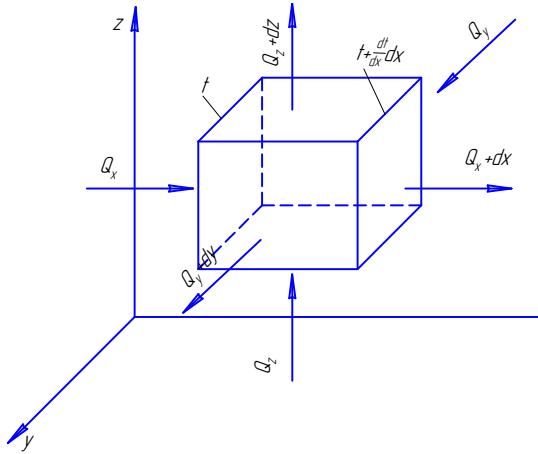


Рис. 3.17. Элементарный параллелепипед к выводу дифференциального уравнения теплопроводности

Количество тепла, входящего в параллелепипед через грань в направлении оси  $x$  за время  $d\tau$ , по закону Фурье рассчитывается по формуле

$$Q_x = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} dy dz d\tau.$$

Опуская описание всех преобразований, получаем дифференциальное уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{c\rho} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = a \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)$$

или в сокращенной записи

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \nabla^2 t. \quad (3.17)$$

Множитель, входящий в уравнение теплопроводности  $a = \frac{\lambda}{c\rho}$ , называется **коэффициентом температуропроводности**. Этот коэффициент характеризует теплоинерционные свойства веществ: при прочих равных условиях быстрее нагревается или охлаждается то тело, которое обладает большим **коэффициентом температуропроводности**:

$$a = \frac{\lambda}{c\rho} \left[ \frac{Вт/(м \cdot К)}{Дж/(кг \cdot К) \cdot кг/м^3} \right] = \left[ \frac{м^2}{с} \right].$$

Уравнение позволяет решать задачи, связанные с распространением тепла теплопроводностью, как при неустановившихся, так и при установившихся тепловых потоках. При решении конкретных задач дифференциальное уравнение дополняется начальными и граничными условиями.

### *Теплопроводность плоской стенки*

Рассмотрим передачу тепла теплопроводностью через плоскую стенку (рис. 3.18), длина и ширина которой бесконечно велики по сравнению с ее толщиной  $\delta$  в направлении оси  $x$ .

Температуры стенок равны  $T_{cm1}$ ,  $T_{cm2}$ , причем  $T_{cm1} > T_{cm2}$ . При установившемся процессе количество тепла, подведенного к стенке и отведенного от нее, равны между собой и не изменяются во времени. В связи с тем, что температура меняется только в направлении оси  $x$ , дифференциальное уравнение одномерного температурного поля имеет вид

$$\frac{d^2T}{dx^2} = 0.$$

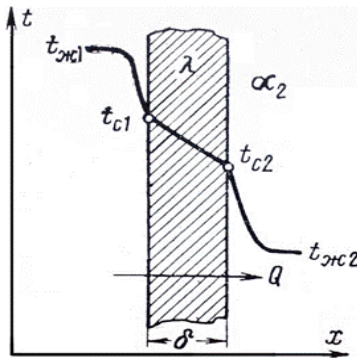


Рис. 3.18. Теплопроводность через однослойную стенку

После подстановки выражения для температурного градиента в уравнение теплопроводности получим для количества тепла

$$dQ = -\lambda / \delta \cdot (T_{cm2} - T_{cm1}) \cdot dF$$

или

$$Q = \lambda / \delta \cdot (T_{cm1} - T_{cm2}) \cdot F. \quad (3.18)$$

Если плоская стенка состоит из  $n$  слоев, отличающихся друг от друга теплопроводностью и толщиной (рис. 3.19), то при установившемся процессе через каждый слой стенки пройдет одно и то же количество тепла, которое может быть выражено для различных слоев уравнениями:

$$Q = \lambda_1 / \delta_1 \cdot (T_{cm1} - T_a) \cdot F \quad \text{или} \quad Q \cdot \lambda_1 / \delta_1 = (T_{cm1} - T_a) \cdot F;$$

$$Q = \lambda_2 / \delta_2 \cdot (T_a - T_b) \cdot F \quad \text{или} \quad Q \cdot \lambda_2 / \delta_2 = (T_a - T_b) \cdot F;$$

.....

$$Q = \lambda_n / \delta_n \cdot (T_n - T_{cm2}) \cdot F \quad \text{или} \quad Q \cdot \lambda_n / \delta_n = (T_n - T_{cm2}) \cdot F.$$

Зависимости для расчета теплового потока через однослойную и многослойную цилиндрические стенки приведем без вывода:

$$Q = \frac{2\pi L(T_{cm2} - T_{cm1})}{1/\lambda \cdot \ln(d_n / d_0)};$$

$$Q = \frac{2\pi L(T_{cm2} - T_{cm1})}{\sum_1^n 1/\lambda_i \cdot \ln(d_{i+1} / d_i)}.$$

При  $\frac{d_n}{d_0} = \frac{d_{(i+1)}}{d_i} < 0,3 - 0,4$  расчет теплового потока можно вести как для плоской стенки.

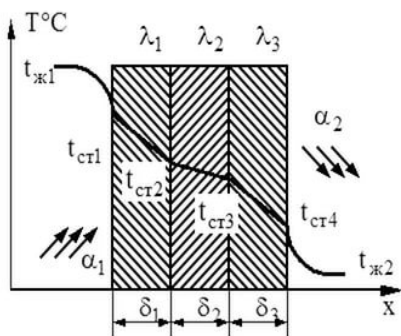


Рис. 3.19. Теплопроводность через многослойную стенку

### **Способы теплопередачи: конвекция (закон Ньютона)**

Под конвективным теплообменом понимается процесс распространения тепла в жидкости или газе от поверхности твердого тела или к его поверхности одновременно конвекцией и теплопроводностью. Такой вид теплообмена также называют теплоотдачей. При

теплоотдаче тепло распространяется от поверхности теплообмена к жидкости через пограничный слой за счет теплопроводности и от пограничного слоя в массу (ядро) жидкости преимущественно конвекцией. **Перенос тепла конвекцией тем интенсивнее, чем более турбулизирован движущийся поток жидкости или газа.** Конвекция связана с переносом тепла массой жидкости и зависит от гидродинамических условий течения.

**Свободное движение жидкости (естественная конвекция)** возникает вследствие разностей плотностей нагретых и холодных частей жидкости и определяется ее физическими свойствами, объемом и разностью температур нагретых и холодных частей (рис. 3.20).

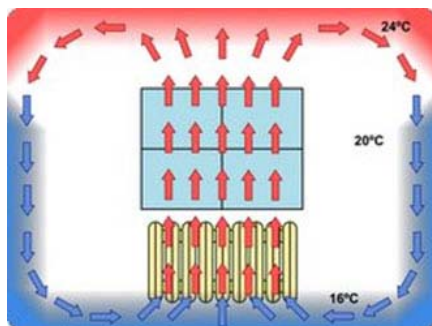


Рис. 3.20. Естественная конвекция воздуха

**Вынужденное движение** теплоносителей осуществляется под воздействием насосов, компрессоров и определяется физическими свойствами, скоростью, формой и размерами каналов, в которых происходит их перемещение.

Основным законом теплоотдачи является **закон Ньютона**, согласно которому **количество тепла, передаваемого от поверхности теплообмена теплоносителю (или от теплоносителя к теплообменной поверхности), прямо пропорционально поверхности теплообмена, разности температур поверхности и теплоносителя и времени, в течение которого осуществляется теплообмен:**

$$dQ = \alpha(T_{cm} - T_{жс})dFdt .$$

**Коэффициент теплоотдачи** показывает, какое количество тепла передается от поверхности теплообмена в  $1 \text{ м}^2$  к теплоносителю или,

наоборот, от теплоносителя к поверхности теплообмена в единицу времени при разности температур равной одному градусу:

$$[\alpha] = \left[ \frac{dQ}{\Delta T dF d\tau} \right] = \left[ \frac{Дж}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}} \right] = \left[ \frac{Вт}{\text{м}^2 \text{К}} \right].$$

Применительно к поверхности теплообмена для всего аппарата и установившегося процесса уравнение теплоотдачи имеет вид

$$Q = \bar{\alpha}(T_{cm} - T_{ж})F,$$

где  $\bar{\alpha} = \frac{1}{F} \int \alpha \cdot dF$  – средний по теплообменной поверхности аппарата коэффициент теплоотдачи.

Вследствие сложной структуры потоков, особенно в условиях турбулентного течения, величина коэффициента теплоотдачи представляет собой функцию многих переменных: скорости, вязкости, плотности, определяющих режим течения жидкости; тепловых свойств жидкости – теплоемкости, теплопроводности, коэффициента объемного расширения; геометрических параметров – формы и определяющих размеров, а также шероховатости стенки:

$$\alpha = f(w, \mu, \rho, c_p, \lambda, \beta, d, L, \varepsilon).$$

Вследствие сложной зависимости коэффициента теплоотдачи от большого числа факторов невозможно получить уравнение для расчета коэффициента теплоотдачи, пригодное для всех случаев теплоотдачи.

Для определения коэффициента теплоотдачи необходимо знать температурный градиент жидкости у стенки, т. е. распределение температур в жидкости. Поэтому исходной зависимостью для обобщения опытных данных по теплоотдаче является общий закон распределения температур в жидкости, определяемый дифференциальным уравнением конвективного теплообмена.

Дифференциальное уравнение конвективного переноса тепла (конвективного теплообмена) Фурье – Кирхгофа имеет вид

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial T}{\partial x} + w_y \frac{\partial T}{\partial y} + w_z \frac{\partial T}{\partial z} = a \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right).$$

Для полного математического описания это уравнение должно быть дополнено уравнением, характеризующим условия на границе раздела движущейся среды и твердого тела. После преобразований

получаем уравнение, характеризующее **условия теплообмена на границе раздела движущейся среды и твердого тела**:

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial n} dF d\tau = \alpha (T_w - T_f) dF d\tau. \quad (3.19)$$

Полученное уравнение и дифференциальное уравнение конвективного массообмена в полной мере описывают процесс, но для их решения необходимо еще знать проекции скоростей потока жидкости по соответствующим координатам. С этой целью система уравнений должна включать дифференциальные уравнения движения и неразрывности. Но такая система уравнений не имеет аналитического решения. Не имеет аналитического решения также система с дифференциальным уравнением конвективного теплообмена. **Таким образом, аналитически не могут быть установлены ни температурное поле в движущейся среде, ни величина теплового потока.** Для решения конкретных инженерных задач приходится прибегать к эксперименту и обобщениям с **использованием методов теории подобия.**

#### *Подобие процессов теплообмена*

Для непосредственного вычисления коэффициентов теплоотдачи используются уравнения подобия, полученные из дифференциальных уравнений конвективного теплообмена.

Безразмерный критерий

$$Nu = \alpha \cdot l / \lambda,$$

где  $l$  — определяющий линейный размер, называется **критерием Нуссельта**.

Равенство критериев Нуссельта **характеризует подобие процессов теплопереноса на границе между стенкой и потоком жидкости.**

В критерий Нуссельта входит определяемая в задачах конвективного теплообмена величина  $\alpha$ .

Равенство **критериев Фурье**  $Fo$  в сходственных точках тепловых потоков является **необходимым условием подобия неустановившихся процессов теплообмена**:

$$Fo = \frac{\alpha \tau}{l^2},$$

где  $\tau$  — время проведения процесса. Критерий Фурье аналогичен критерию гомохронности при гидродинамическом подобию.



**Критерий Пекле  $Pe$**  является мерой отношения между теплом, переносимым конвекцией, и теплопроводностью при конвективном теплообмене.

Критерий Пекле обычно представляют в виде произведения двух критериев подобия Рейнольдса и Прандтля:

$$Pe = \frac{wl}{\nu} \cdot \frac{\nu}{a} = RePr.$$

**Критерий Прандтля** характеризует поле теплофизических величин в потоке жидкости:

$$Pr = \frac{\nu}{a}.$$

В случаях, когда теплообмен происходит в результате естественной конвекции, **обусловленной разностью плотностей жидкости в различных точках системы**, процесс характеризуется значением критерия Архимеда:

$$Ar = \frac{gl^3}{\nu^2} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho},$$

где  $\rho$ ,  $\rho_0$  – плотности холодной и нагретой жидкости.

Поскольку в тепловых процессах разность плотностей в различных точках системы обуславливается разностью температур  $\Delta T$  нагретой и холодной жидкости, комплекс  $(\rho - \rho_0)/\rho$  в критерии Архимеда заменяется произведением  $\beta\Delta T$ , в результате получают новый критерий, называемый **критерием Грасгофа**:

$$Gr = \frac{gl^3}{\nu^2} \cdot \beta\Delta T.$$

Критерий Грасгофа характеризует **гидродинамический режим потока жидкости в условиях естественной конвекции**, происходящей под влиянием разности плотностей нагретой и холодной жидкости.

Полученные числа подобия позволяют получить уравнение подобия конвективного переноса тепла:

$$Nu = f(Re, Gr, Pr, Fo).$$

При рассмотрении конкретных задач теплообмена это уравнение может быть упрощено.

**При стационарном процессе исключается критерий Фурье  $Fo$** :

$$Nu = f(Re, Gr, Pr).$$

При **вынужденном движении теплоносителя**, когда естественной конвекцией можно пренебречь, из **уравнения исключается критерий Грасгофа  $Gr$** :

$$Nu = f(Re, Gr, Pr) \text{ или } Nu = ARe^n Pr^m.$$

В **условиях естественной конвекции** из уравнения подобия **исключается критерий Рейнольдса  $Re$** :

$$Nu = f(Gr, Pr) \text{ или } Nu = AGr^n Pr^m.$$

При решении конкретных задач по вычисленному критерию Нуссельта из соответствующего уравнения подобия определяется коэффициент теплоотдачи:

$$Nu = \alpha \cdot l/\lambda.$$

С использованием уравнений подобия обработано большое количество опытных данных по конвективному теплообмену. На основании этих данных можно определить значения коэффициентов теплоотдачи для всех основных случаев теплообмена.

***Способы теплопередачи: тепловое излучение  
(закон Стефана – Больцмана)***

Если на поверхность тела попадает лучистая энергия в количестве  $Q$ , то в общем случае телом поглощается только часть ее  $Q_A$  с последующим превращением в тепловую энергию. Часть лучистой энергии  $Q_R$  отражается от поверхности тела, а часть  $Q_D$  проходит сквозь него. Очевидно, что

$$Q = Q_A + Q_R + Q_D;$$
$$1/Q = 1/Q_A + 1/Q_R + 1/Q_D.$$

Первое слагаемое равенства характеризует **поглощательную способность** тела, второе – **отражательную**, третье – **пропускательную**. В пределе каждое из слагаемых может быть равно единице, если каждое из оставшихся двух равно нулю.

При  $1/Q_A = 1$  и соответственно  $1/Q_R = 0$  и  $1/Q_D = 0$  тело полностью поглощает все падающие на него лучи. Такие тела называются **абсолютно черными**.

При  $1/Q_R = 1$ ,  $1/Q_A = 0$  и  $1/Q_D = 0$  тело отражает все падающие на него лучи. Такие тела называются **абсолютно белыми**.

При  $1/Q_D = 0$ ,  $1/Q_A = 0$  и  $1/Q_R = 0$  тело пропускает все падающие лучи. Такие тела называются **абсолютно прозрачными, или диатермичными**.

Тела, которые поглощают, отражают и пропускают ту или иную часть падающих на них лучей, называются **серыми телами**.

### **Закон Стефана – Больцмана**

Количество тепла, излучаемого единицей поверхности тела в единицу времени, называется **лучеиспускательной способностью тела** и определяется по формуле

$$E = Q_\lambda / F.$$

Выразим полную энергию, или **лучеиспускательную способность абсолютно черного тела**:

$$E = K_0 T^4.$$

Константа лучеиспускания абсолютно черного тела  $K_0 = 5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup> · К<sup>4</sup>).

Уравнение носит название **закона Стефана – Больцмана**, согласно которому **лучеиспускательная способность абсолютно черного тела пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры его поверхности**.

При проведении технических расчетов приведенную зависимость для удобства используют в несколько ином виде:

$$E = C_0 (T/100)^4,$$

где  $C_0 = K_0 \cdot 10^8$  Вт/(м<sup>2</sup> · К<sup>4</sup>) – коэффициент лучеиспускания абсолютно черного тела.

Закон Стефана – Больцмана применим также к серым телам:

$$E = \varepsilon \cdot C_0 (T/100)^4,$$

где  $\varepsilon = C/C_0$  – относительный коэффициент лучеиспускания, или степень черноты серого тела;  $C$  – коэффициент лучеиспускания серого тела.

Значение  $\varepsilon$  всегда меньше единицы и колеблется в пределах от 0,055 для алюминия до 0,95 для твердой резины. Для листовой углеродистой стали  $\varepsilon \approx 0,82$  при температуре окружающей среды.

### Сложный теплообмен

В большинстве процессов теплообмен не ограничивается только одним из способов передачи теплоты. В тепловых процессах в большинстве случаев распространение тепла осуществляется одновременно теплопроводностью, конвекцией и тепловым излучением. По абсолютным значениям, как правило, преобладает второй из трех способов (в зависимости от условий реализации). В промышленности в процессах теплообмена наибольшее распространение получили теплопередача теплопроводностью и конвекцией.

#### Теплоотдача при изменении агрегатного состояния

Довольно часто в процессе теплообмена нагреваемые или охлаждаемые вещества **изменяют агрегатное состояние: испаряются, конденсируются, плавятся или кристаллизуются** (рис. 3.21). Особенности процессов теплообмена состоят в том, что тепло к ним подводится или отводится при постоянной температуре и распространяется не в одной, а в двух фазах. Эти особенности могут быть учтены путем введения в уравнения подобия конвективного переноса тепла дополнительного критерия подобия, учитывающего теплоту изменения агрегатного состояния.



Рис. 3.21. Теплопередача при изменении агрегатного состояния

Этот критерий представляют в виде произведения двух безразмерных комплексов, причем в первом критерии температуру  $T$  заменяют некоторой разностью температур:

$$\frac{r}{c\Delta T} \cdot \frac{wl}{a} = K \cdot Pe,$$

где  $r$  – теплота парообразования;  $c$  – теплоемкость;  $a$  – температуропроводность жидкости.

В этом равенстве критерий равен

$$K = \frac{r}{c\Delta T}.$$

Этот безразмерный комплекс называют **критерием Кутателадзе**. Критерий Кутателадзе является мерой отношения тепла, идущего на изменение агрегатного состояния вещества, к теплоте перегрева или переохлаждения одной из фаз относительно температуры фазового превращения.

Из различных случаев теплоотдачи при изменении агрегатного состояния наибольшее значение для процессов химической технологии имеет **теплоотдача при конденсации паров и при кипении жидкостей**.

### *Теплоотдача при конденсации паров*

Расчетные зависимости по теплоотдаче при конденсации паров можно получить с помощью теории подобия и на основе теплового анализа процесса конденсации. Эти два пути дают одинаковые результаты при одинаковой схеме процесса.

Наиболее удовлетворительной схемой процесса считается схема, предложенная Нуссельтом, согласно которой на поверхности твердого тела, воспринимающего тепло от пара, происходит **плёночная конденсация**. Пленка жидкости, образующаяся на поверхности твердого тела, стекает с него и по мере движения книзу утолщается в результате конденсации пара на всей поверхности твердого тела.

При плёночной конденсации термическое сопротивление практически полностью сосредоточено в пленке конденсата, температура которой принимается равной со стороны стенки  $T_{cm}$ , а со стороны пара – температуре насыщения пара  $T_n$ .

Анализ этого процесса на основе теории подобия позволяет установить следующую зависимость:

$$Nu = f(Ga \cdot Pr \cdot K) \text{ или } Nu = C \cdot (Ga \cdot Pr \cdot K)^n.$$

В расчетной практике для вертикальных труб и стенок рекомендуется применять следующие критериальные уравнения:

– при ламинарном режиме течения пленки жидкости на вертикальных поверхностях  $(Ga \cdot Pr \cdot K) \leq 10^{15}$

$$Nu = 1,15 \cdot (Ga \cdot Pr \cdot K)^{0,25};$$

– при турбулентном режиме  $(Ga \cdot Pr \cdot K) > 10^{15}$

$$Nu = 0,0646 \cdot (Ga \cdot Pr \cdot K)^{0,33}.$$

Для горизонтальных труб

$$Nu = 0,72 \cdot (Ga \cdot Pr \cdot K)^{0,25},$$

где  $K = r/(c \cdot \Delta T)$  – критерий Кутателадзе;  $\Delta T = (T_n - T_{cm})$  – температурный напор.

### Теплоотдача при кипении жидкостей

Этот вид теплоотдачи относится к числу особенно сложных процессов, поэтому до последнего времени никому из исследователей еще не удалось сделать теоретических обобщений, позволяющих вполне надежно вычислять коэффициенты теплоотдачи.

Исследования процесса кипения жидкостей показывают, что при кипении образуется пар в виде пузырьков в определенных местах (центрах) поверхности нагрева. При хорошей смачиваемости жидкостью поверхности нагрева (рис. 3.22) и небольшом угле смачивания  $\theta$  жидкость подтекает под пузырьки и облегчает их отрыв от поверхности нагрева.

При плохой смачиваемости пузырьки пара имеют широкое основание (большой угол  $\theta$ ) и достигают при отрыве больших размеров. Фактически отрывается только вершина пузырька, а у поверхности нагрева остается паровая прослойка.

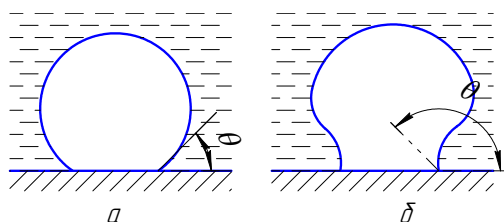


Рис. 3.22. Форма паровых пузырьков при кипении на смачиваемой (а) и несмачиваемой (б) поверхностях нагрева

При большом числе центров парообразования поверхность нагрева может покрыться сплошной паровой пленкой. В этом случае из-за плохой теплопроводности пара коэффициенты теплоотдачи

при кипении имеют малые значения. Режим кипения, когда еще нет сплошной паровой прослойки у поверхности нагрева, называется **пузырьковым**, когда она появляется – **пленочным**. Эти режимы характерны при кипении жидкостей, хорошо смачивающих и плохо смачивающих поверхности.

По данным, полученным С.С. Кутателадзе при исследовании процесса кипения воды и других жидкостей в неограниченном объеме, зависимость для расчета коэффициента теплоотдачи имеет вид

$$\alpha = 7 \cdot 10^{-4} \lambda \left( \frac{g(\rho_{жс} - \rho_n)}{\sigma} \right)^{0,5} \left( \frac{pq}{g(\rho_{жс} - \rho_n)r\rho_n\nu} \right)^{0,7} \left( \frac{\nu}{a} \right)^{0,35}.$$

Коэффициент теплоотдачи при пузырьковом кипении однокомпонентных жидкостей в большом объеме можно также определять по следующей зависимости:

$$\alpha = 0,075 \cdot \left[ 1 + 10 \cdot \left( \frac{\rho_n}{\rho_{жс} - \rho_n} \right)^{2/3} \right] \cdot \left( \frac{\lambda^2}{\nu \cdot \sigma \cdot T_s} \right)^{1/3} \cdot q^{2/3},$$

где  $\rho_{жс}$ ,  $\rho_n$  – плотность жидкости и пара соответственно;  $\lambda$ ,  $\nu$ ,  $\sigma$  – коэффициент теплопроводности, кинематическая вязкость и поверхностное натяжение жидкости;  $q$  – плотность теплового потока.

Плотность теплового потока может быть определена по величине теплового потока, соответствующего первому кризису кипения чистых жидкостей:

$$q = 0,14 \cdot r \cdot \sqrt{\rho_n} \cdot \sqrt[4]{\sigma \cdot g \cdot (\rho_{жс} - \rho_n)},$$

где  $r$  – теплота парообразования.

***Важнейшие тепловые процессы  
(нагревание, охлаждение, конденсация, испарение)  
в химической технологии***

**Процесс нагревания** широко применяется в химической технологии для ускорения многих массообменных процессов и химических превращений. Наиболее широкое распространение получили методы **нагревания водяным паром, топочными газами, промежуточными теплоносителями, электрическим током.**

**Нагревание водяным паром.** Для этих целей используют преимущественно насыщенный и перегретый водяной пар давлением до 1,2 МПа. Использование пара более высокого давления экономи-

чески неоправданно. В соответствии с давлением нагревание паром ограничено температурой 190 °С. В процессе нагревания перегретый пар охлаждается и конденсируется.

Широкому распространению нагревания водяным паром способствуют следующие достоинства этого метода:

- высокая удельная теплота парообразования (конденсации) насыщенного водяного пара – 1990–2260 кДж/кг;
- высокий коэффициент теплоотдачи от конденсирующегося водяного пара – 5000–18000 Вт/(м<sup>2</sup>К);
- равномерность обогрева поверхности, т. к. конденсация происходит при постоянной температуре.

Различают два способа **нагревания: «острым» и «глухим» водяным паром** (рис. 3.23).

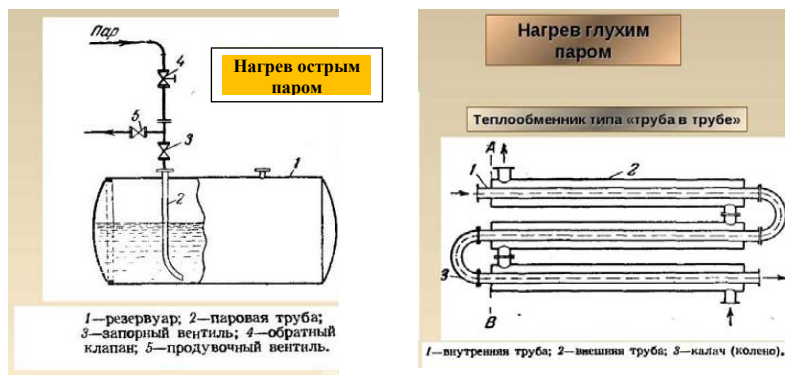


Рис. 3.23. Примеры нагревания «острым» и «глухим» паром

При нагревании «острым» паром водяной пар вводится непосредственно в нагреваемую жидкость, конденсируется с отдачей тепла, конденсат при этом смешивается с нагреваемой жидкостью. При обогреве «острым» паром происходит разбавление нагреваемой жидкости конденсатом – водой. Этот способ применяют для нагревания воды и водных растворов.

Нагревание «глухим» водяным паром производят тогда, когда нельзя разбавлять нагреваемую жидкость образующимся конденсатом. В этом случае обогрев происходит через разделяющую их стенку в аппаратах с рубашками, змеевиками и т. п.



Для быстрого отвода конденсата из парового пространства аппарата и исключения прорыва не успевшего сконденсироваться пара применяют специальные приспособления, называемые **конденсатоотводчиками**.

**Нагревание дымовыми газами** (рис. 3.24) – наиболее широко распространенный способ обогрева в химической промышленности. Этот способ используется для нагрева сред до температур 180–1000 °С. Дымовые газы образуются при сжигании твердого, жидкого или газообразного топлива в топках или печах различных конструкций.

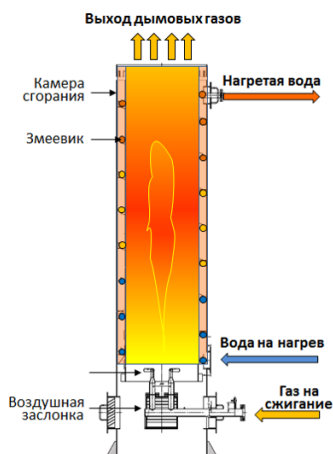


Рис. 3.24. Нагревание дымовыми газами

К особенностям нагрева относятся такие факторы, как значительные перепады температур и небольшие коэффициенты теплоотдачи от дымовых газов к стенкам аппаратов 15–35 Вт/(м<sup>2</sup>К). При нагревании дымовыми газами обеспечиваются высокие тепловые нагрузки, но сам метод имеет ряд недостатков: трудность регулирования температуры процесса, из-за чего сложно добиться равномерности обогрева поверхностей; окисление металлов при разбавлении дымовых газов большим количеством воздуха; огнеопасность самого метода. Обогревание дымовыми газами осуществляется в трубчатых печах, печах реакционных котлов, автоклавах.

**Нагревание промежуточными теплоносителями.** При нагревании многих материалов с целью сохранения их качества или обеспече-

ния безопасной работы бывает недопустимым даже кратковременный их перегрев. В этих случаях применяют промежуточные теплоносители, которые **сначала нагреваются дымовыми газами, а затем передают воспринятое тепло обрабатываемому материалу.**

В качестве промежуточных теплоносителей применяют водяной пар, перегретую воду, минеральные масла, высокотемпературные органические теплоносители (ВОТ), расплавленные смеси солей.

**Нагревание электрическим током.** При необходимости нагрева материалов выше 1000 °С применяют нагревание электрическим током в электропечах. По способу преобразования электрической энергии в тепловую различают электрические печи сопротивления, индукционные и дуговые. Электрические печи сопротивления делятся на печи прямого действия и печи косвенного действия.

**В электрических печах прямого действия** нагреваемое тело включается непосредственно в электрическую цепь и нагревается при прохождении через него электрического тока.

**В электрических печах сопротивления косвенного действия** тепло выделяется при прохождении электрического тока по специальным нагревательным элементам. Выделяющееся тепло передается материалам лучеиспусканием, теплопроводностью и конвекцией. В таких печах нагревание осуществляется до температуры 1100 °С.

**В электрических индукционных печах** нагревание осуществляется индукционными токами. Обогреваемый аппарат является сердечником обмотки, выполненной в виде соленоида, охватывающего аппарат. По соленоиду пропускают переменный ток, при этом вокруг соленоида возникает переменное магнитное поле, которое индуцирует в стенках аппарата электродвижущую силу. Под действием возникающего вторичного тока нагреваются стенки аппарата.

**В дуговых печах** нагревание материалов до температур 1300–1500 °С осуществляется электрической дугой. Электрическая дуга возникает в газообразной среде. В дуговых печах при больших температурных перепадах невозможны равномерный обогрев и точное регулирование температуры.

**Процессы конденсации** получили широкое распространение в химической технологии для сжижения различных веществ за счет отвода от них тепла. Эти процессы осуществляются в аппаратах, называемых конденсаторами.

Различают два вида конденсации – поверхностную и конденсацию смешением. В конденсаторах, обеспечивающих поверхностную конденсацию, конденсирующиеся пары разделены стенкой, и конденсация паров происходит на внутренней или внешней поверхности холодной стенки. В конденсаторах смешения конденсирующиеся пары непосредственно соприкасаются с охлаждающим агентом.

**Процесс охлаждения.** При проведении химико-технологических процессов довольно часто появляется необходимость в охлаждении перерабатываемых материалов. Для этих целей наиболее распространены и общедоступны вода и воздух. В зависимости от времени года и климатических условий охлаждение водой и воздухом осуществляется до 20–30 °С. В зимний период охлаждение водой и воздухом возможно до более низких температур. Вода, отбираемая из артезианских скважин, имеет температуру 8–12 °С.

Охлаждение водой и воздухом производят в теплообменных аппаратах. При этом теплоносители могут быть разделены стенкой либо контактировать непосредственно друг с другом. Для охлаждения технологических потоков ниже температуры окружающей среды применяют искусственное охлаждение.

### **3.2.4. Общая характеристика теплообменных аппаратов**

Теплообменными аппаратами, или теплообменниками, называются устройства, предназначенные для передачи тепла от одного теплоносителя к другому (рис. 3.25). Теплоноситель с большей температурой называется горячим, или первичным, а с меньшей температурой – холодным, или вторичным. В зависимости от способа передачи теплоты между теплоносителями теплообменные аппараты разделяются на поверхностные и контактные. В поверхностных теплообменных аппаратах теплообмен между теплоносителями осуществляется с участием теплообменной поверхности. В контактных теплообменниках теплообменная поверхность отсутствует и перенос тепла между теплоносителями осуществляется при их смешении. Типичным примером таких теплообменников являются градирни тепловых электрических станций. Здесь вода охлаждается атмосферным воздухом при их непосредственном соприкосновении.



Рис. 3.25. Различные виды теплообменных аппаратов

Поверхностные теплообменники разделяются на два вида:

- рекуперативные (рекуператоры) (от лат. recuperatio – обратное получение);
- регенеративные (регенераторы) (от лат. regeneration – восстановление, возобновление, возрождение).

В рекуперативных теплообменниках по одну сторону разделяющей поверхности постоянно движется горячий теплоноситель, а по другую – холодный. При этом через разделяющую поверхность осуществляется непрерывная передача тепла от горячего теплоносителя к холодному. Рекуператоры, как правило, действуют в стационарном режиме. В регенеративных теплообменниках одна и та же поверхность теплообмена попеременно омывается то горячим, то холодным теплоносителем. В этом случае аккумулирующая способность поверхности теплообмена должна быть достаточно большой. Обычно для этой цели используются заполнения (насадки) в виде фарфоровых колец, кусочков каменного угля, гофрированных металлических лент, металлических опилок и т. д.

Классификацию теплообменных аппаратов можно произвести по следующим признакам.

По роду теплоносителей:

- жидкостно-жидкостные;
- парожидкостные;
- газожидкостные;
- газо-газовые;
- парогазовые.

По конструктивным особенностям теплообменных поверхностей:

- трубчатые аппараты с прямыми трубами;
- трубчатые аппараты с U-образным трубным пучком;
- змеевиковые;
- спиральные;
- ребристые;
- пластинчатые.

По наличию или отсутствию изменения агрегатного состояния теплоносителей:

- теплообменники без изменения агрегатного состояния теплоносителей;
- теплообменники с изменением агрегатного состояния одного из теплоносителей;
- теплообменники с изменением агрегатного состояния обоих теплоносителей.

В химической и нефтехимической промышленности самое широкое распространение получили поверхностные теплообменники, особенно трубчатого типа. Теплообменники этого типа называются **кожухотрубчатыми, или кожухотрубными** (рис. 3.26). Они достаточно просты в изготовлении, позволяют развивать большую поверхность теплообмена в одном аппарате, надежны в работе.

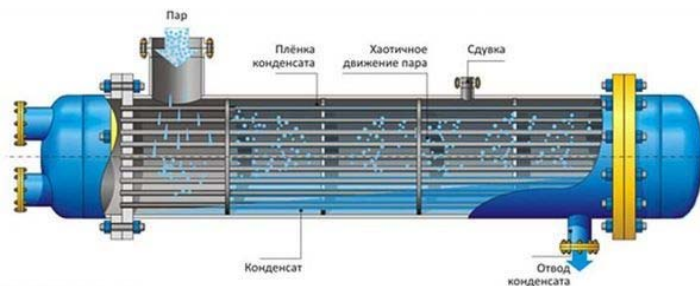


Рис. 3.26. Принцип действия кожухотрубчатого теплообменника

Этот тип теплообменной аппаратуры получил наибольшее распространение благодаря простоте конструкции и технологии изготовления. Согласно государственному стандарту, кожухотрубные теплообменники изготавливают следующих типов: ТН – с неподвиж-

ными трубными решетками и жестким кожухом; ТК – с неподвижными трубными решетками и температурным компенсатором на кожухе; ТУ – с неподвижными трубными решетками и U-образными теплообменными трубами; ТП – с плавающей головкой; ТС – с сальником на плавающей головке.

При проектировании и конструировании теплообменных аппаратов необходимо максимально удовлетворить многочисленные и в большинстве случаев противоречивые требования, предъявляемые к теплообменникам. Основные из них: соблюдение условий протекания технологического процесса; возможно более высокий коэффициент теплопередачи; низкое гидравлическое сопротивление аппарата; устойчивость теплообменных поверхностей к коррозии; доступность поверхности теплопередачи для чистки; технологичность конструкции с точки зрения изготовления; экономное использование материалов.

### 3.3. Массообменные процессы

Процессами массообмена называют такие процессы, в которых основную роль играет **перенос вещества из одной фазы в другую**. Движущей силой этих процессов является разность химических потенциалов, или, другими словами, разность концентрации веществ. Как и в любых других процессах, движущая сила массообмена характеризует степень отклонения системы от состояния динамического равновесия. В пределах данной фазы **вещество переносится от точки с большей концентрацией к точке с меньшей концентрацией**. Поэтому обычно в инженерных расчетах приближенно движущую силу выражают через разность концентраций, что значительно упрощает расчеты массообменных процессов.

Массообменные процессы широко используются в промышленности для решения задач разделения жидких и газовых гомогенных смесей, их концентрирования, а также для защиты окружающей природной среды (прежде всего для очистки сточных вод и отходящих газов). Например, практически в каждом химическом производстве взаимодействие обрабатываемых веществ осуществляется в реакторе, в котором обычно происходит только частичное превра-

щение этих веществ в продукты реакции. Поэтому выходящую из реактора смесь продуктов реакции и непрореагировавшего сырья необходимо подвергнуть разделению, для чего эту смесь направляют в массообменную аппаратуру, из которой непрореагировавшее сырье возвращается в реактор, а продукты реакции направляются на дальнейшую переработку или использование.

Наибольшее распространение получили рассмотренные ниже **массообменные процессы**.

1. **Абсорбция** – избирательное поглощение газов или паров жидким поглотителем. Этот процесс представляет собой переход вещества из газовой (или паровой) фазы в жидкую. Наиболее широко используется для разделения технологических газов и очистки газовых выбросов. Процесс, обратный абсорбции, т. е. выделение растворенного газа из жидкости, называют **десорбцией**.

2. **Перегонка и ректификация** – разделение жидких гомогенных смесей на компоненты при взаимодействии потоков жидкости и пара, полученного испарением разделяемой смеси. Этот процесс представляет собой переход компонентов из жидкой фазы в паровую и из паровой в жидкую. Процесс ректификации используется для разделения жидких смесей на составляющие их компоненты, получения сверхчистых жидкостей и для других целей.

3. **Экстракция (жидкостная)** – извлечение растворенного в одной жидкости вещества другой жидкостью, практически не смешивающейся или частично смешивающейся с первой. Этот процесс представляет собой переход извлекаемого вещества из одной жидкой фазы в другую. Процесс применяют для извлечения растворенного вещества или группы веществ сравнительно невысоких концентраций.

4. **Адсорбция (не путать с абсорбцией, рис. 3.27)** – избирательное концентрирование газов, паров или растворенных в жидкости веществ на поверхности твердого вещества. Этот процесс представляет собой переход веществ из газовой, паровой или жидкой фазы на поверхность твердой. Адсорбцию применяют для извлечения того или иного вещества (или веществ) достаточно низкой концентрации из их смеси. Процесс, обратный адсорбции, называют **десорбцией**.

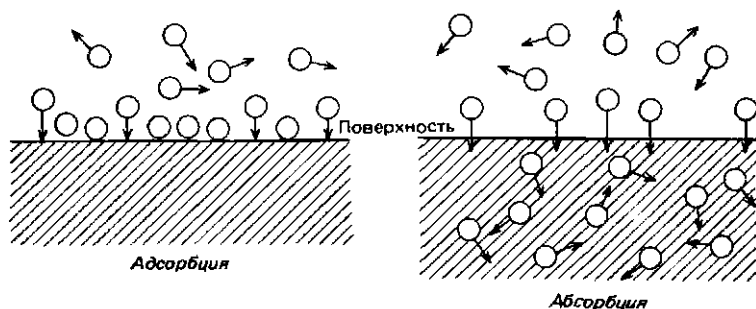


Рис. 3.27. Различие процессов адсорбции и абсорбции

5. **Ионный обмен** – избирательное извлечение ионов из растворов электролитов. Этот процесс представляет собой переход извлекаемого вещества из жидкой фазы в твердую. Процесс применяют для извлечения веществ из растворов, в которых эти вещества находятся при низких концентрациях.

6. **Сушка** – удаление влаги из твердых влажных материалов, в основном путем ее испарения. Этот процесс представляет собой переход влаги из твердого влажного материала в газовую или паровую фазу. Сушку широко применяют в технике для предварительного обезвоживания перерабатываемых веществ или обезвоживания готового продукта.

7. **Растворение и экстрагирование из твердых тел** – это процессы перехода твердой фазы в жидкую (растворитель). Извлечение на основе избирательной растворимости какого-либо вещества (или веществ) из твердого пористого материала называют экстракцией из твердого материала, или выщелачиванием. Применяют ее для извлечения ценных или токсичных компонентов из твердых материалов.

8. **Кристаллизация** – выделение твердой фазы в виде кристаллов из растворов или расплавов. Этот процесс представляет собой переход вещества из жидкой фазы в твердую. Применяется, в частности, для получения веществ повышенной чистоты.

9. **Мембранные процессы** – избирательное извлечение компонентов смеси или их концентрирование с помощью полупроницаемой перегородки – мембраны (рис. 3.28). Эти процессы представляют собой переход вещества (или веществ) из одной фазы в другую через разделяющую их мембрану.



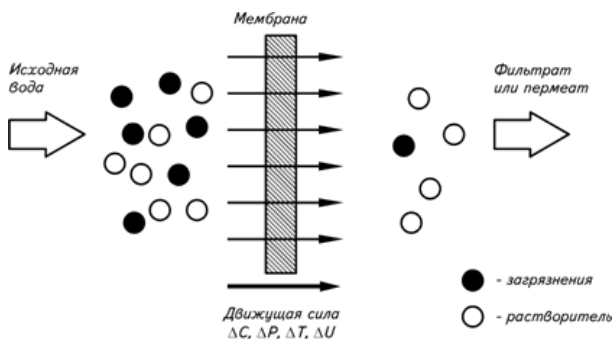


Рис. 3.28. Схема мембранного процесса

Применяются для разделения газовых и жидких смесей, очистки сточных вод и газовых выбросов.

### 3.3.1. Основные принципы массообменных процессов

Как было сказано выше, переход вещества (или нескольких веществ) из одной фазы в другую через их границу в направлении достижения равновесия называют **массообменом**, или **массопередачей**. Переход вещества из фазы к границе раздела фаз или в обратном направлении, т. е. в пределах одной фазы, называется **массоотдачей**.

Освежим в памяти понятие «фазы», рассмотренное подробно **во второй главе**. Каждое вещество может существовать в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. При некоторых условиях в равновесии друг с другом могут существовать две или даже три фазы. Переходы жидкость – пар, твердое тело – жидкость, твердое тело – пар называют фазовыми переходами первого рода. При этих переходах внешний вид, объем, плотность и некоторые термодинамические свойства веществ скачкообразно изменяются. С другой стороны, в общем понимании фаза – это гомогенная, т. е. одинаковая, однородная во всех точках, система. То есть фаза может состоять более чем из одного вещества. Растворы, смеси газов или паров, чистые твердые или жидкие вещества представляют собой фазы. **Гетерогенные системы**, в отличие от гомогенных, **состоят из нескольких фаз**. Это, например, суспензии, эмульсии, туманы, смеси кристаллических веществ, композиты.

В массообмене участвуют в большинстве случаев три вещества: распределяющее вещество (или вещества), составляющее первую фазу; распределяющее вещество (или вещества), составляющее вторую фазу; распределяемое вещество (или вещества), которое переходит из одной фазы в другую.

Обычно количественный **состав фаз выражают**:

- **объемной концентрацией**, принимая за единицу массы 1 кг или 1 кмоль; объемная концентрация представляет собой число килограммов (или киломолей) данного компонента, приходящееся на единицу объема фазы (в кг/м<sup>3</sup> или кмоль/м<sup>3</sup>);

- **в массовых (весовых) или мольных долях**, представляющих собой отношение килограммов (или киломолей) данного компонента к массе всей фазы, выраженное общим числом килограммов или киломолей соответственно;

- **относительной концентрацией**, т. е. в виде отношения килограммов (или киломолей) данного компонента, являющегося распределяемым веществом, к числу килограммов (или киломолей) компонента-носителя, количество которого остается постоянным в процессе массопередачи.

### *Весовые и мольные доли*

Для двухкомпонентной (бинарной) смеси, состоящей из компонентов *A* и *B*, запишем выражения содержания компонента *A* в мольных и массовых (весовых) долях.

Мольный состав смеси по компоненту *A*:

$$x_A = \frac{\overline{x_A} / M_A}{\overline{x_A} / M_A + (1 - \overline{x_A}) / M_B}.$$

Массовый состав смеси по компоненту *A*:

$$\overline{x_A} = \frac{M_A \cdot x_A}{M_A \cdot x_A + M_B \cdot (1 - x_A)}.$$

При увеличении числа компонентов увеличивается количество членов уравнения. Например, запишем формулу расчета весовой доли *K*-того компонента в смеси:

$$\overline{x_K} = \frac{M_K \cdot x_K}{\sum M \cdot x},$$

где *K* – номер компонента в смеси; *M<sub>K</sub>* – молярная масса; *x<sub>K</sub>* – мольная доля компонента.

### *Объемная концентрация и весовые доли*

Весовая доля любого компонента в смеси может быть выражена через его объемную концентрацию ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ,  $\text{г}/\text{дм}^3$  или  $\text{г}/\text{л}$ ) и плотность смеси:

$$x_k = \frac{c_k}{\rho}.$$

Во всех процессах массопередачи общим является **переход вещества (или веществ) из одной фазы в другую**. В отличие от теплопередачи, которая происходит обычно через стенку, массопередача осуществляется, как правило, при непосредственном соприкосновении фаз (за исключением мембранных процессов). При этом граница соприкосновения (т. е. поверхность контакта фаз) может быть подвижной (система газ – жидкость, пар – жидкость, жидкость – жидкость) или неподвижной (газ – твердое тело, пар – твердое тело, жидкость – твердое тело).

Перенос вещества внутри фазы – из фазы к границе раздела фаз или, наоборот, от границы раздела в фазу – называют **массоотдачей** (по аналогии с процессом переноса теплоты внутри фазы – теплоотдачей).

### **3.3.2. Равновесные, кинетические факторы в организации процессов межфазного обмена**

#### *Фазовое равновесие*

Назовем первую фазу  **$G$  (газовая фаза)**, вторую  **$L$  (жидкая фаза)**, а распределяемое вещество –  **$M$** . Поскольку все рассматриваемые массообменные процессы обратимы, распределяемое вещество может переходить из фазы  **$G$**  в  **$L$**  и наоборот, в зависимости от концентрации этого вещества в распределяющих фазах.

Рассмотрим процесс массообмена, при котором вещество, представляющее собой распределяемый компонент, поглощается из его смеси с воздухом чистой водой. Это значит, что ввиду отсутствия равновесия он переходит из газовой фазы  **$G_y$** , где его концентрация  **$y$** , в жидкую фазу  **$L_x$** , где его начальная концентрация  **$x = 0$** . Сначала вещество будет переходить в водную фазу активно. С течением времени скорость перехода вещества в воду будет снижаться, а скорость

обратного перехода возрастать, до тех пор, пока обе скорости не станут равными. При этом установится динамическое равновесие.

При равновесии достигается определенная зависимость между предельными, или равновесными, концентрациями распределяемого вещества в фазах для данных температуры и давления.

Через определенный промежуток времени скорости перехода распределяемого вещества из фазы  $G$  в фазу  $L$  и обратно становятся одинаковыми. Такое состояние называется **равновесным**. В состоянии равновесия в каждом конкретном случае существует строго определенная зависимость между концентрациями распределяемого вещества, которые при равновесии системы называются **равновесными**. Равновесные концентрации очень важны для определения скорости течения процесса.

### *Линии равновесия*

В условиях равновесия некоторому значению  $\bar{x}$  отвечает строго определенная равновесная концентрация в другой фазе  $\bar{y}^*$ . Соответственно, концентрации  $\bar{y}$  отвечает равновесная концентрация  $\bar{x}^*$ .

Связь между концентрациями выражается зависимостями

$$\bar{y}^* = f(\bar{x});$$

$$\bar{x}^* = f(\bar{y}).$$

Данные зависимости графически выражаются **линиями равновесия** или **диаграммами равновесия** (рис. 3.29).

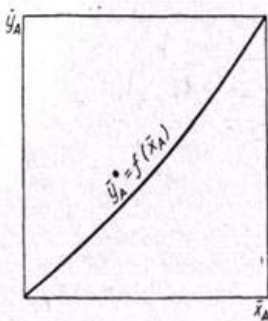


Рис. 3.29. Диаграмма равновесия массопередачи

Отношение концентраций фаз при равновесии называется **коэффициентом распределения**:

$$m = \frac{\bar{y}^*}{x}$$

Коэффициент распределения выражает тангенс угла наклона линии равновесия и для кривой линии равновесия является величиной переменной.

**Кинетические закономерности** переноса вещества внутри фазы обуславливаются видом диффузии.

Диффузия может происходить путем **молекулярной диффузии**, обусловленной беспорядочным движением молекул в неподвижной среде, либо посредством **одновременно конвекции и молекулярной диффузии (конвективной диффузии)**, если перенос осуществляется в движущейся среде.

Закономерности разных видов диффузии будут рассмотрены ниже.

### **3.3.3. Движущая сила массопередачи. Материальный баланс. Рабочие линии и направление массопередачи**

Рабочие (действующие) концентрации распределяемого вещества не равны равновесным и в действующих аппаратах никогда не достигают равновесных значений. Иначе отсутствовала бы движущая сила массообменного процесса – разность концентраций вещества в фазах.

**Скорость перехода распределяемого вещества из одной фазы в другую пропорциональна разности между фактической (рабочей) концентрацией распределяемого вещества в данной фазе и равновесной концентрацией.**

Движущая сила массообменных процессов определяется степенью отклонения от равновесия – разностью между рабочей и равновесной концентрациями или равновесной и рабочей концентрациями в фазе в зависимости от того, какие из них больше.

Зависимость между рабочими концентрациями распределяемого вещества в фазах изображается линией, называемой **рабочей линией процесса**. Рабочие линии (концентрации) графически могут присутствовать на одной и той же диаграмме с равновесными линиями (как на рис. 3.29). Соответственно, движущая сила – это разница между рабочей и равновесной линией.

Движущую силу можно выражать либо через концентрации распределяемого вещества в фазе  $G$ , т. е. через  $\Delta\bar{Y}$ , либо через концентрации его в фазе  $L$ , т. е. через  $\Delta\bar{X}$ .

На рис. 3.30 показаны возможные варианты выражения движущей силы массообменных процессов при различных направлениях перехода распределяемого вещества.

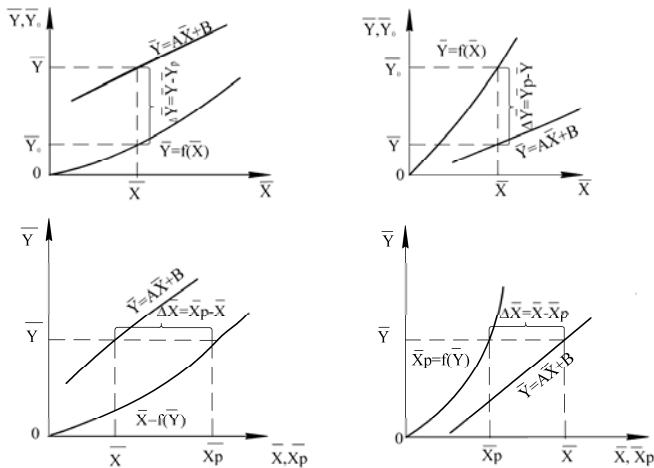


Рис. 3.30. Варианты выражения движущей силы диффузионных процессов

Из изложенного следует, что **основное уравнение массопередачи** можно записать так:

$$dM = K_Y \Delta\bar{Y} dF \quad (3.20)$$

или

$$dM = K_X \Delta\bar{X} dF . \quad (3.21)$$

Индексы у коэффициента массопередачи  $K$  показывают, какие концентрации приняты для выражения движущей силы. В общем случае  $\Delta\bar{Y} \neq \Delta\bar{X}$  и  $K_Y \neq K_X$ , но, очевидно, всегда

$$K_Y \Delta\bar{Y} = K_X \Delta\bar{X} , \quad (3.22)$$

т. к. только в этом случае обеспечивается равенство левых частей уравнений (3.20) и (3.21).

Как видно из рис. 3.30, движущая сила меняется с изменением рабочих концентраций вдоль поверхности контакта, поэтому для

всего процесса массообмена, протекающего в пределах изменения концентраций от начальных до конечных, должна быть определена средняя движущая сила ( $\Delta\bar{Y}_{\text{cp}}$  и  $\Delta\bar{X}_{\text{cp}}$ ).

С учетом средней движущей силы процесса **основное уравнение массопередачи для всей поверхности контакта фаз** может быть записано в виде

$$M = K_Y \Delta Y_{\text{cp}} F \quad \text{или} \quad M = K_X \Delta X_{\text{cp}} F.$$

В случае, когда между равновесными и рабочими концентрациями существует прямолинейная зависимость, для определения **средней движущей силы** могут быть выведены более простые соотношения. Подобно тому, как она рассчитывается для теплообменных аппаратов, т. е. как средняя логарифмическая величина из движущих сил массопередачи у концов аппарата:

$$\Delta\bar{Y}_{\text{cp}} = \frac{(\bar{Y}_H - \bar{Y}_{\text{pH}}) - (\bar{Y}_K - \bar{Y}_{\text{pK}})}{\ln \frac{\bar{Y}_H - \bar{Y}_{\text{pH}}}{\bar{Y}_K - \bar{Y}_{\text{pK}}}} \quad \text{или} \quad \Delta\bar{Y}_{\text{cp}} = \frac{\Delta\bar{Y}_H - \Delta\bar{Y}_K}{2,3 \lg(\Delta\bar{Y}_H / \Delta\bar{Y}_K)},$$

где  $\Delta\bar{Y}_H = \bar{Y}_H - \bar{Y}_{\text{pH}}$  — движущая сила в начале поверхности фазового контакта;  $\Delta\bar{Y}_K = \bar{Y}_K - \bar{Y}_{\text{pK}}$  — движущая сила в конце поверхности фазового контакта.

### **Материальный баланс массопередачи**

Вид функции  $\bar{Y} = f(\bar{X})$ , или уравнения рабочей линии в его общем виде, является одинаковым для всех массообменных процессов и получается из их материальных балансов.

Материальный баланс по всему веществу может быть представлен в следующем виде:

$$G_H + L_H = G_K + L_K.$$

Или по распределяемому веществу:

$$G_H \bar{Y}_H + L_H \bar{X}_H = G_K \bar{Y}_K + L_K \bar{X}_K,$$

где  $G_H$  и  $G_K$  — начальное и конечное количество газовой или твердой фазы;  $L_H$  и  $L_K$  — начальное и конечное количество жидкой фазы.

Уравнение материального баланса части аппарата до некоторого произвольного сечения:

$$G_H + L = G + L_K.$$

И по распределяемому веществу:

$$G_H \bar{Y}_H + L \bar{X} = G \bar{Y} + L_K \bar{X}_K.$$

Решая это уравнение относительно  $\bar{Y}$ , получим:

$$\bar{Y} = \frac{L}{G} \bar{X} + \frac{G_H \bar{Y}_H - L_K \bar{X}_K}{G}. \quad (3.23)$$

Уравнение (3.23) представляет собой уравнение рабочей линии для произвольного сечения аппарата и отражает его материальный баланс.

### *Направление массопередачи*

Направление процесса массопередачи удобно определять на диаграмме  $\bar{Y} = f(\bar{X})$  по взаимному расположению линии равновесия и рабочей линии. Если рабочая линия расположена над линией равновесия (рис. 3.31, а), то для любой точки (например, точки  $A_1$ ) рабочей линии  $Y_1 > Y_1^*$  и  $X_1^* > X_1$ . В этом случае целевой компонент переходит из газовой фазы в жидкую и значения движущей силы процесса равны  $\Delta Y_1 = Y_1 - Y_1^*$  и  $\Delta X_1 = X_1^* - X_1$ . Примером такого процесса является абсорбция.

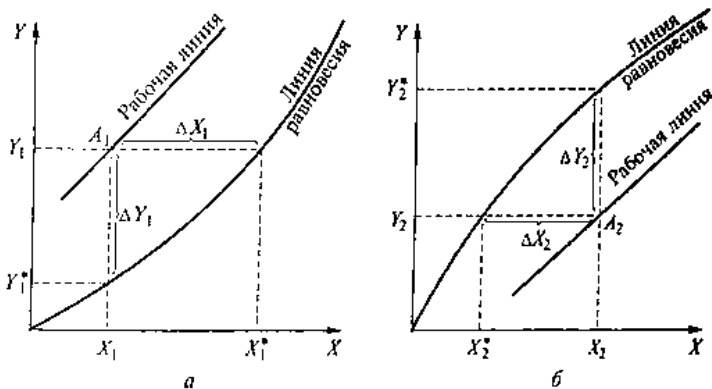


Рис. 3.31. Определение направления массопередачи по диаграмме, на которой рабочая линия расположена выше (а) и ниже (б) линии равновесия

Если же рабочая линия располагается под линией равновесия (рис. 3.31, б), то для точки  $A_2$  (произвольно выбранной на рабочей линии)  $Y_2^* > Y_2$  и  $X_2 > X_2^*$ . При этом целевой компонент переходит из



жидкой фазы в газовую и значения движущей силы процесса равны  $\Delta Y_2 = Y_2^* - Y_2$  и  $\Delta X_2 = X_2 - X_2^*$ . Такой переход происходит, например, в процессе ректификации.

### 3.3.4. Основные способы массопередачи: молекулярная диффузия (уравнение Фика), конвективный перенос

Законами, которым подчиняется перенос распределяемого вещества из одной фазы в другую, являются законы молекулярной диффузии, массоотдачи и теплопроводности.

#### *Закон молекулярной диффузии (первый закон Фика)*

Молекулярная диффузия в неподвижных газах и растворах жидкостей происходит в результате хаотического движения молекул. В этом случае имеет место перенос молекул распределяемого вещества из областей высоких концентраций в область низких концентраций. Кинетика переноса подчиняется в этом случае первому закону Фика, формулировка которого аналогична закону теплопроводности: количество продиффундировавшего вещества пропорционально градиенту концентраций, площади, перпендикулярной направлению диффузионного потока, и времени:

$$dM = -D \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} dF d\tau, \quad (3.24)$$

где  $dM$  – количество продиффундировавшего вещества;  $D$  – коэффициент пропорциональности, или коэффициент диффузии;  $\partial C / \partial x$  – градиент концентрации в направлении диффузии;  $dF$  – элементарная площадка, через которую происходит диффузия;  $d\tau$  – продолжительность диффузии.

Коэффициент диффузии показывает, какое количество вещества диффундирует через площадь поверхности  $1 \text{ м}^2$  в течение  $1 \text{ с}$ . при разности концентраций на расстоянии  $1 \text{ м}$ , равной единице.

Знак минус в правой части (3.24) указывает, что при молекулярной диффузии в направлении перемещения вещества концентрация убывает.

### *Дифференциальное уравнение молекулярной диффузии (второй закон Фика)*

Он выражает закон распределения концентрации данного компонента в неподвижной среде при неустановившемся процессе массообмена:

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

Данное уравнение выводится из (3.24) при допущении, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации.

### *Закон массоотдачи (закон Шукарева)*

Основной закон массоотдачи, или **конвективной диффузии**, был впервые сформулирован Шукаревым при изучении кинетики растворения твердых тел. Следует заметить, что этот закон является аналогом закона теплоотдачи для твердого тела, сформулированного Ньютоном (как законы Фика являются аналогами законов теплопроводности, сформулированных Фурье).

Закон Шукарева может быть выражен так: **количество вещества, перенесенного от поверхности раздела фаз в воспринимающую фазу, пропорционально разности концентраций у поверхности раздела фаз и в ядре потока воспринимающей фазы, поверхности фазового контакта и времени:**

$$dM = \beta (\bar{C}_\Gamma - \bar{C}_f) dF d\tau,$$

где  $\beta$  – коэффициент массоотдачи, характеризующий перенос веществ конвективными и диффузионными потоками одновременно;  $\bar{C}_\Gamma$  – концентрация в воспринимающей фазе у поверхности раздела фаз;  $\bar{C}_f$  – концентрация в ядре потока воспринимающей фазы – остальные обозначения прежние.

Для установившегося процесса уравнение (3.24) примет вид

$$dM = \beta (C_\Gamma - C_f) dF.$$

Важно отметить, что **концентрация на границе рассматривается как равновесная концентрация.**

Если принять единицы измерений  $[M] = [\text{кг}]$ ,  $[F] = [\text{м}^2]$ ,  $[\tau] = [\text{с}]$ ,  $[\bar{C}] = [\text{кг}/\text{м}^3]$ , то единица измерения  $\beta$  будет

$$[\beta] = \left[ \frac{M}{F \tau (C_\Gamma - C_f)} \right] = \left[ \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кг}} \right] = \left[ \frac{\text{м}}{\text{с}} \right].$$

Коэффициент массоотдачи показывает, какое количество вещества передается от поверхности раздела фаз в воспринимающую фазу через  $1 \text{ м}^2$  поверхности фазового контакта в течение 1 с. при разности концентраций, равной единице.

### 3.3.5. Аналогия стационарных массообменных процессов с тепловыми

Коэффициент массоотдачи является не физической константой, а кинетической характеристикой, зависящей от физических свойств фазы (плотности, вязкости и др.) и гидродинамических условий в ней (ламинарный или турбулентный режим течения), связанных, в свою очередь, с физическими свойствами фазы, а также с геометрическими факторами, определяемыми конструкцией и размерами массообменного аппарата. Таким образом, величина  $\beta$  является функцией многих переменных, что значительно осложняет расчет или опытное определение коэффициентов массоотдачи. Величинами последних учитывается **как молекулярный, так и конвективный перенос** вещества в фазе.

В ряде случаев при расчетах конкретных установившихся процессов принимают, что коэффициент массоотдачи сохраняет постоянное значение вдоль поверхности раздела фаз, и для этих условий уравнение записывают в следующем виде:

$$M = \beta(\bar{C}_r - \bar{C}_f)F.$$

По своему смыслу **коэффициент массоотдачи является аналогом коэффициента теплоотдачи** в процессах переноса тепла, а основное уравнение массоотдачи идентично по структуре основному уравнению теплоотдачи.

### 3.3.6. Подобие процессов массопередачи

Как и в случае с теплообменом, гидромеханикой и технической гидравликой, сложные дифференциальные уравнения заменяются критериальными уравнениями подобия. Кратко рассмотрим критерии подобия процессов массопередачи.

**Диффузионное число Нуссельта:**

$$\text{Nu}_d = \beta l / D.$$

Число характеризует **интенсивность массообмена на границе фаз.**

**Диффузионное число Фурье  $Fo_D$**  характеризует изменение потока диффундирующей массы во времени; оно необходимо только для характеристики нестационарных процессов диффузии:

$$Fo_D = D\tau/l^2.$$

**Диффузионное число Пекле  $Pe_D$** , характеризующее скоростное подобие, обычно преобразуют и представляют в виде произведения двух чисел подобия:

$$Pe_D = \frac{\omega l}{D} = \frac{\omega l}{v} \frac{v}{D} = Re Pr_D,$$

где  $Re$  – число Рейнольдса, а  $Pr_D$  – **диффузионное число Прандтля**, которое находится лишь по физическим параметрам и характеризует подобие полей физических величин:

$$Pr_D = \frac{v}{D} = \frac{\mu}{D\rho} = \frac{\mu g}{D\gamma}.$$

**Критериальное уравнение массоотдачи** можно представить как

$$Nu_D = f(Re, Gr, Pr_D, Fo_D).$$

По найденным из уравнений подобия значениям  $Nu_D$  определяют **коэффициенты массоотдачи**:

$$\beta = Nu_D(D/l),$$

а по ним – коэффициенты массопередачи.

**Взаимосвязь коэффициентов массоотдачи и массопередачи** выражается как

$$\frac{1}{K_Y} = \frac{1}{\beta_Y} + \frac{A_p}{\beta_X} \quad \text{и} \quad \frac{1}{K_X} = \frac{1}{A_p \beta_Y} + \frac{1}{\beta_X}.$$

Здесь левые части уравнений представляют собой общее сопротивление переносу вещества из фазы в фазу, т. е. сопротивление массопередаче, а их правые части – сумму сопротивлений массоотдаче в фазах.

Доля диффузионного сопротивления каждой фазы зависит от гидродинамических условий и величины коэффициента диффузии  $D$  в ней, а также от условий равновесия. В некоторых случаях диффузионное сопротивление одной из фаз может быть пренебрежимо мало по сравнению с сопротивлением другой. Пусть, например, столь невелико сопротивление жидкой фазы  $L$ . Тогда коэффициент массоотдачи  $\beta_X$  очень велик, а диффузионное сопротивление

ние  $1/\beta_x$ , соответственно, очень мало. При данном  $A_p$  член  $A_p/\beta_x$  в уравнении – величина незначительная. Пренебрегая им, получим, что  $K_y \approx \beta_y$ , т. е. в данном случае скорость массопередачи ограничена сопротивлением в фазе  $G$ , которое является определяющим.

В противоположном случае, когда очень мало сопротивление фазы  $G$ , величина  $\beta_y$  – весьма большая, а величина  $1/\beta_y A_p$  – незначительна. При этом из уравнения коэффициент  $K_x \approx \beta_x$ , т. е. определяющим является сопротивление в фазе  $L$ .

В этих случаях для интенсификации массопередачи надо по возможности увеличить значение того коэффициента массоотдачи  $\beta$ , который ограничивает величину  $K$ , т. е. общую скорость процесса. Возрастание  $\beta$  может быть достигнуто при прочих равных условиях путем увеличения скорости потока соответствующей фазы с учетом того, что увеличение скорости обычно необходимо ограничивать ввиду одновременного возрастания расхода энергии на проведение процесса.

### 3.3.7. Абсорбция, экстракция, ректификация

#### *Абсорбция*

**Абсорбция** – поглощение газа или пара жидкостью. Вследствие различий химических и физических свойств газы и пары имеют разную растворимость в жидкостях. На этом различии основано широкое распространение абсорбции как метода разделения газовых смесей с целью извлечения ценного компонента или удаления вредной примеси. Если жидкость и поглощаемый ею газ вступают в химическое взаимодействие, то процесс называется хемосорбцией.

Абсорбция относится к обратимым процессам. Выделение газа, поглощенного жидкостью, называется десорбцией. Последовательное проведение абсорбции и десорбции позволяет многократно использовать абсорбент и выделять газовый компонент.

В промышленности применяют абсорбцию для получения растворов кислот серной, соляной, азотной; выделения ценных компонентов из газовых смесей; очистки газовых выбросов от вредных примесей и неприятно пахнущих веществ; осушки газов.

Аппараты, в которых осуществляют процесс абсорбции, называются **абсорберами** (рис. 3.32).

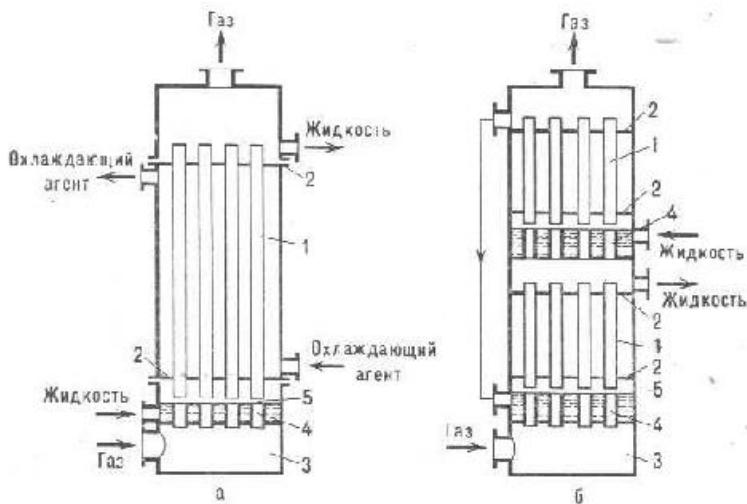


Рис. 3.32. Одно- и двухступенчатый абсорбер

Понижение температуры и повышение давления в аппарате положительно влияют на процесс абсорбции. Вместе с тем эксплуатация аппаратуры под высоким давлением в промышленных условиях нежелательна, поэтому в большинстве случаев абсорбцию осуществляют при атмосферном или небольшом избыточном давлении (0,05...0,30 МПа). Возрастание температуры способствует интенсификации процесса десорбции, поэтому, чтобы уменьшить расход поглотителя, температуру необходимо поддерживать на возможно низком уровне.

Скорость абсорбции зависит от концентрации поглощаемого компонента или его парциального давления в газовой фазе. Если скорости обоих процессов равны, то имеет место динамическое равновесие. Такому состоянию системы соответствуют определенные концентрации компонента в газовой и жидкой фазах, называемые **равновесными концентрациями**. Зависимость между ними устанавливается **законом Генри**, согласно которому парциальное давление компонента в газе, равновесном с жидкостью  $p_x$ , пропорционально его мольной доле  $x$  в жидкости:

$$p_x^* = Ex.$$

От растворимости газа в том или ином абсорбенте зависит расход последнего, что влияет на себестоимость процесса наряду со стоимостью абсорбента, его токсичностью, доступностью, пожаро- и взрывоопасностью.

Величина  $E$  зависит от природы абсорбента, поглощаемого газа и температуры и не зависит от общего давления в системе.

Зависимость константы Генри от температуры подчиняется уравнению

$$\ln E = -(q/RT) + c,$$

где  $q$  – дифференциальная теплота растворения газа;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К;  $c$  – постоянная, зависящая от природы газа и абсорбента.

Согласно **закону Дальтона**, парциальное давление компонента в смеси  $p_k$  равно

$$p_k = py,$$

где  $p$  – общее давление;  $y$  – мольная концентрация компонента в газе (мольная или объемная доля).

При абсорбции паров хорошо растворимых веществ, образующих в жидкости идеальные растворы, справедлив закон Рауля

$$p^* = Px,$$

где  $P$  – давление насыщенного пара поглощаемого вещества при температуре абсорбции.

### ***Материальный и тепловой баланс абсорбции***

При составлении материального баланса концентрации компонента в газовой и жидкой фазах выражают в относительных концентрациях:  $Y$ , кг/кг инертного газа;  $X$ , кг/кг растворителя:

$$Y = \frac{y}{1-y} \cdot \frac{M_k}{M_{ин}} \quad \text{и} \quad X = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{M_k}{M_p},$$

где  $M_k$ ,  $M_{ин}$ ,  $M_p$  – молекулярные массы растворяемого компонента, инертного газа и растворителя.

Уравнение материального баланса имеет следующий вид:

$$M = G_{ин} (Y_n - Y_k) = L_o (X_k - X_n),$$

где  $M$  – количество поглощаемого компонента в единицу времени;  $G_{ин}$  – расход газовой фазы, проходящей через аппарат;  $L_o$  – расход абсорбента;  $Y_n$ ,  $Y_k$ ,  $X_k$ ,  $X_n$  – концентрации компонента в газовой и жидкой фазах соответственно.

Тепловой баланс абсорбера может быть записан уравнением

$$Lc_{ж} \theta_n + Gc_g t_n + Q_{abc} = Lc_{ж} \theta_k + Gc_g t_k + Q_m,$$

где  $t_n, t_k, \theta_n, \theta_k$  – температуры жидкости и газа на входе в аппарат и на выходе;  $c_g$  и  $c_{ж}$  – удельные теплоемкости жидкости и газа;  $Q_m$  – тепловые потери и охлаждение абсорбента;  $Q_{abc}$  – теплота, выделяющаяся при абсорбции.

При отсутствии отвода теплоты ( $Q_m = 0$ ) и допущении, что всё выделившееся в результате абсорбции тепло остается в абсорбере, т. е. при условии  $t_n = t_k$ , нагрев становится максимальным, тогда

$$\theta_{kmax} = \theta + \frac{Q_{abc}}{Lc_{ж}};$$

$$Q_{abc} = M\Phi = G(Y_n - Y_k)\Phi = L(X_k - X_n)\Phi,$$

где  $\Phi$  – теплота растворения газа.

Теплота при абсорбции паров веществ равна сумме теплоты парообразования и теплоты растворения жидкого целевого компонента в поглотителе  $\Phi_{ж}$ . Если жидкая фаза – идеальный раствор, то  $\Phi_{ж} = 0$ . Проводя расчеты, необходимо сравнить предельные значения насыщения поглотителя, достигаемые при температурах  $\theta_n$  и  $\theta_{kmax}$ .

### **Основные типы абсорбционных аппаратов**

В зависимости от способа организации фазового контакта абсорберы подразделяют на следующие группы: поверхностные (плёночные и насадочные, рис. 3.33), барботажные, распыливающие.

Выбор типа аппарата зависит от ряда факторов: допустимой величины гидравлического сопротивления, производительности по газу, соотношения между объемными расходами фаз, характера ограничений по загрязнению контактирующих сред, химической агрессивности фаз.

Тарельчатые колонны предпочтительны при высоких требованиях к эффективности абсорбции. При необходимости организации отвода тепла в процессе абсорбции они обеспечивают высокую эффективность при значительных колебаниях расхода газа.

Насадочные колонны стабильно работают при больших нагрузках по жидкости. Они просты в изготовлении и монтаже, имеют низкое гидравлическое сопротивление, что положительно влияет на процесс при давлениях, близких к атмосферному. Однако потеря



давления в газовом потоке должна быть минимальной по экономическим соображениям.

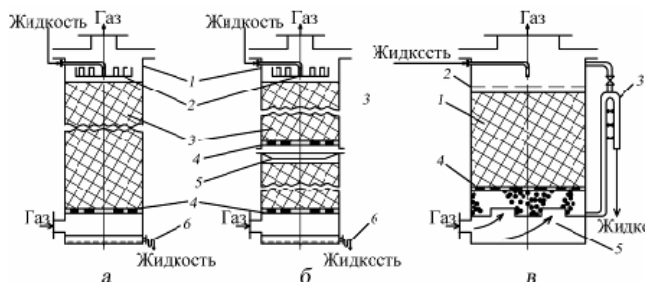


Рис. 3.33. Насадочные абсорберы: *а* – со сплошным слоем насадки; *б* – с секционной загрузкой насадки: 1 – корпуса; 2 – распределители жидкости; 3 – насадки; 4 – опорные решетки; 5 – перераспределители жидкости; 6 – гидравлические затворы; *в* – эмульгационная насадочная колонна: 1 – насадка; 2 – сетка, фиксирующая насадку; 3 – гидравлический затвор; 4 – опорная решетка; 5 – распределитель газа

Основные критерии при выборе абсорбера:

- 1) максимальная площадь поверхности контакта между газовой и жидкой фазами при максимальной эффективности массообмена;
- 2) максимальная пропускная способность по газовой и жидкой фазам, обеспечивающая высокую производительность аппарата при минимальном гидравлическом сопротивлении;
- 3) устойчивость и равномерность работы по всему сечению и высоте в широком диапазоне изменения нагрузок по фазам;
- 4) низкая стоимость, простота монтажа, обслуживания и ремонта.
- 5) прочность, долговечность и коррозионная устойчивость.

### Экстракция

**Экстрагированием** называется процесс извлечения одного или нескольких компонентов из смеси веществ путем обработки ее жидким растворителем, обладающим способностью избирательно растворять только извлекаемые компоненты. Основные представления об экстракции приведены также в пп. 2.6.5 и 2.6.6. Физическая сущность экстрагирования заключается в переходе извлекаемого (экстрагируемого) компонента из одной фазы (жидкой или твердой) в фазу экстрагента при их взаимном соприкосновении (рис. 3.34).

В пищевой промышленности наиболее распространен процесс экстрагирования в системах жидкость – твердое тело: извлечение сахара из свеклы в свеклосахарном производстве, извлечение масел из масличных семян в производстве растительных масел, получение эфирных масел в эфиромасличном производстве, экстрагирование ферментов из культур плесневых грибов в производстве ферментных препаратов, производство вина, пива, крахмала, ликероводочных изделий, растворимых кофе и чая и др.

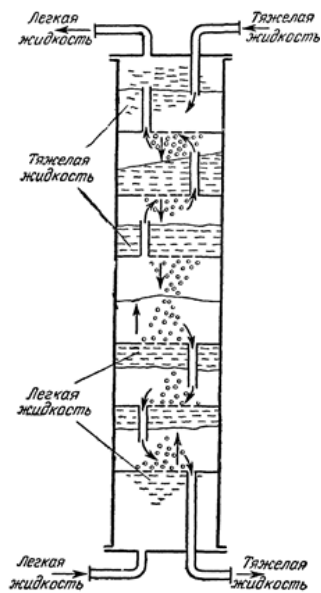
Жидкостная экстракция (экстрагирование в системах жидкость – жидкость) применяется в производствах, связанных с получением спирта, вина, растительных масел и других пищевых продуктов.

Движущей силой диффузии компонентов из исходных технологических сред в экстрагенты является разность концентраций в обеих средах, т. е. процесс экстракции базируется на законах диффузии и равновесного распределения переходящих компонентов между двумя фазами (жидкость – жидкость, твердое тело – жидкость).

### *Экстракция в системе жидкость – жидкость*

Жидкие фазы, участвующие в процессе экстракции, носят названия **экстрагент (растворитель)** и **исходный раствор**. Извлекаемыми компонентами могут быть органические и неорганические вещества.

В начальный момент процесса исходные фазы (первичный раствор и экстрагент) приводят в тесное соприкосновение, обеспечивающее большие поверхности контакта между ними. При этом получают две фазы, которые называются **экстрактом** и **рафинатом**. Экстракт представляет собой раствор извлеченного компонента в экстрагенте, рафинат – остаточный исходный раствор. Обычно



Экстракт с ситчатыми тарелками.

Рис. 3.34. Процесс экстракции

одна фаза является сплошной, а вторая – дисперсной, распределяемой в первой в виде капель.

Экстрагирование включает следующие основные операции:

- 1) смешение исходной смеси веществ и экстрагента с целью более тесного контакта между ними;
- 2) механическое разделение двух несмешивающихся фаз на экстракт и рафинат;
- 3) удаление и регенерацию экстрагента и рафината.

Для успешного проведения экстракции исходный раствор и экстрагент должны быть взаимно нерастворимы друг в друге. Выбор экстрагента в каждом конкретном случае представляет собой сложную задачу, поскольку при этом необходимо уметь определять или оценивать характер сил взаимодействия молекул экстрагента и растворяемого вещества.

Для промышленного использования экстрагента необходимо, чтобы он обладал: малой растворимостью в первичном растворителе; хорошей избирательностью (селективностью), т. е. способностью извлекать из исходной смеси или материала только один (целевой) компонент или группу компонентов; высоким коэффициентом распределения  $k_p$ , что дает возможность снизить расход растворителя на единицу исходной смеси; высоким коэффициентом диффузии  $D$ , что позволяет увеличить скорость процесса и, следовательно, уменьшить размеры экстрактора; невоспламеняемостью или узким пределом температур вспышки; некоррозионными свойствами по отношению к материалу аппаратуры; низкой температурой замерзания или застывания; безвредностью для здоровья обслуживающего персонала; низкой теплоемкостью, высокой летучестью, низкой теплотой испарения для снижения затрат на регенерацию.

### *Равновесие в системах жидкость – жидкость.*

#### *Расчет статик процесса*

В системах жидкость – жидкость обычно существует две фазы (две несмешивающиеся жидкости) и три компонента, т. е. такие системы называются тройными. Поэтому согласно правилу фаз число параметров, определяющих состояние системы, т. е. число степеней свободы системы, будет

$$3 + 2 = 2 + N, \quad N = 3.$$

Равновесное распределение третьего компонента между двумя жидкими фазами фиксируется значениями концентраций в каждой фазе и температурой и наглядно выражается при помощи треугольной диаграммы (рис. 3.35). Общие принципы использования таких диаграмм приведены в п. 2.5.10.

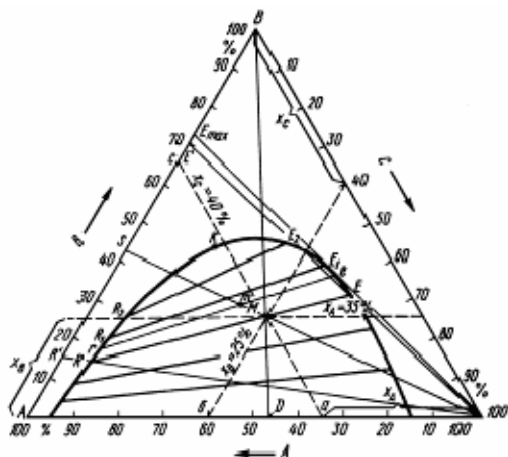


Рис. 3.35. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы при экстракции

В этой диаграмме процентное содержание компонентов *A*, *B* и *C* отложено на сторонах треугольника, состав смеси определяется точками *M*, расположенными внутри него, а точки *S*, лежащие на его сторонах, определяют составы бинарных смесей. Компонент *B* растворим в *A* и *C* во всех соотношениях, компоненты *A* и *C* ограниченно растворимы друг в друге.

Состав тройной смеси определяют на сторонах треугольника длинной отрезков, отсекаемых параллельными сторонам линиями, проведенными через точку *M* (на рис. 3.35: 35 % *A*; 25 % *B*; 40 % *C*). Кривая *RE* ограничивает область взаимной растворимости компонентов и выражает равновесное распределение компонента *B* в *A* и *C*. Точки, лежащие под пограничной (бинодальной) кривой *RE*, соответствуют области расслоения жидкостей *A* и *C*; точки, расположенные выше пограничной кривой, находятся в области полной взаимной растворимости компонентов, где существует лишь одна фаза.

Состав расслаивающихся жидкостей при равновесном насыщении под пограничной кривой для точки  $M$  характеризуется точками  $R$  и  $E$ . Все смеси вдоль линии  $RE$  образуют два слоя состава  $R$  и  $E$ .

Так как полученная после экстракции смесь расслаивается на две фазы: экстракт  $E$ , обогащенный компонентом  $B$ , и обедненный рафинат  $R$ , которые находятся в равновесии, то построенная по экспериментальным данным линия  $ER$ , соединяющая точки равновесных концентраций для рафината и экстракта и называемая линией равновесных концентраций (**конодой**), будет находиться внутри треугольной диаграммы. Угол наклона этой линии зависит от коэффициента распределения, определяемого как

$$k_p = y^*/x,$$

где  $y^*$  и  $x$  – равновесные доли распределяемого компонента в экстракте и рафинате соответственно.

По величине коэффициента распределения судят об экстракционной способности растворителя: чем больше  $k_p$ , тем выше способность данного растворителя извлекать целевой компонент.

Для оценки разделяющей способности растворителя используют соотношение

$$\frac{k_{p1}}{k_{p2}} = \frac{y_1 x_2}{y_2 x_1} = \frac{y_1}{y_2} : \frac{x_1}{x_2} = \beta.$$

Величину  $\beta$  называют **коэффициентом**, или **фактором разделения** в экстракции, который показывает, во сколько раз отношение равновесных концентраций разделяемых компонентов в экстракте больше по сравнению с рафинатом. Концентрации чаще выражают в абсолютных или относительных массовых долях (или процентах).

По данным треугольной диаграммы можно построить диаграмму равновесия типа  $x - y$  ( $x$  – содержание экстрагируемого компонента  $B$  в рафинате, а  $y$  – в экстракте), удобную для дальнейшего расчета процесса (рис. 3.36).

Случаю, представленному на рис. 3.35, соответствует  $k_p > 1$ ; при  $k_p < 1$  коноды будут наклонены в обратном направлении, а при  $k_p = 1$  они будут параллельны стороне  $AC$ . Число таких конод в пределах пограничной кривой равно бесконечности. При пересечении конод в одной точке можно определить положение фокуса  $O$

по двум известным конодам, что позволяет наносить любые другие точки при отсутствии для них экспериментальных данных и построить график равновесного распределения.

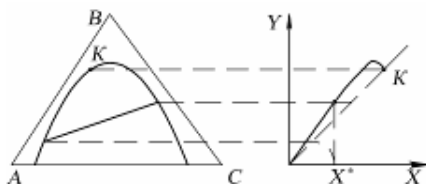


Рис. 3.36. Преобразование диаграммы равновесия экстракции

Коноды в пределах пограничной кривой с увеличением компонента  $B$  становятся все меньше и меньше, превращаясь в точку перегиба  $K$  (в критическую точку). Здесь два жидкостных слоя становятся идентичными по составу и плотности. Равновесное распределение третьего компонента (например,  $B$ ) между фазами ( $A$  и  $C$ ) при расчетах процесса экстракции можно представить в виде коэффициента распределения  $k_p$ .

При изменении содержания компонента  $B$  в смеси равновесные составы будут располагаться на других хордах равновесия. Перемещение от стороны треугольника  $AC$  до критической точки  $K$  соответствует исчезновению поверхности раздела между фазами при их расслаивании, т. е. когда система становится гомогенной.

При расслаивании смеси  $M$  на фазы  $R$  и  $E$  составы последних находятся на одной прямой с составом исходной смеси. Количества фаз  $R$  и  $E$  относятся как длины отрезков  $ME$  и  $MR$ . Это правило пропорциональности является общим, и поэтому оно справедливо для случаев, когда к смеси двух компонентов добавляется третий. Если к смеси  $A$  и  $B$ , состав которой выражается точкой  $S$ , добавлен компонент  $C$ , то состав полученной тройной смеси выразится точкой  $M$  на прямой  $CS$ , причем

$$\frac{G_C}{G_S} = \frac{MS}{MC},$$

что вытекает из правила пропорциональности. При этом отрезок  $AS$  соответствует содержанию в исходной смеси компонента  $B$ , а отрезок  $SB$  – содержанию компонента  $A$ . На прямой линии, соединя-

ющей точки  $S$  и  $C$ , будет находиться точка  $M$ , отвечающая составу новой смеси, положение которой определяют по правилу рычага из уравнения

$$\frac{G_A + G_B}{G_C} = \frac{x_A + x_B}{x_C} = \frac{CM}{MS}.$$

Это уравнение выводится из подобия треугольников  $CMб$  и  $MSc$  (рис. 3.35).

Разделение смеси возможно, если точка  $M$  располагается в области диаграммы, ограниченной бинодальной кривой. Проводя через точку  $M$  прямую  $RE$  (коноду) под углом

$$\alpha = \arctg \frac{y-x}{x} = \arctg(k_p - 1),$$

можно определить на ее концах, лежащих на бинодальной кривой, составы фаз после их расслоения: состав рафината – в точке  $R$ , экстракта – в точке  $E$ .

Количество экстракта

$$G_E = G_M \frac{RM}{ME},$$

где общее количество смеси

$$G_M = G_A + G_B + G_C;$$

причем количество растворителя

$$G_C = (G_A + G_B) \frac{SM}{MC}.$$

Количество рафината

$$G_R = G_M \frac{ME}{RE}.$$

Количество экстракта после испарения растворителя  $C$ , если пренебречь растворением компонента  $B$  в рафинате, можно определить по формуле

$$G'_E = G_E - G_C.$$

Содержание в экстракте компонента  $B$  определяется отрезком  $AE'$  на пересечении линии, проведенной из точки  $C$  через точку  $E$ , со стороной  $AB$  треугольника. Содержание в рафинате компонента  $B$  определяется отрезком  $AR'$ . Если провести касательную из точки  $C$  к бинодальной кривой и продолжить ее до пересечения со стороной  $AB$ , то получим отрезок  $AE'_{\max}$ , который характеризует максимально

возможное содержание компонента  $B$  в экстракте. При этом можно определить положение точек  $m$  и  $r$ , если провести через точку касания  $e$  коноду  $er$ .

### *Устройство и принцип действия экстракторов*

Известно множество конструкций экстракторов для систем жидкость – жидкость, обусловленное различием характера и режима осуществляемых технологических процессов. Эффективность работы аппаратов при прочих равных условиях зависит от совершенства контактирования жидкой исходной смеси и экстрагента, а также от четкости разделения полученной гетерогенной смеси на экстракт и рафинат. Большая поверхность контакта достигается диспергированием одной из жидких фаз (экстрагента или исходной смеси), а четкость разделения (расслоение) – обособленными гравитационными отстойниками, совмещением специальных расслаивающих устройств со смесительными в одном корпусе, созданием поля центробежных сил. К экстракторам предъявляют также ряд других требований: высокая удельная производительность, простота и надежность конструкции, малая металлоемкость, низкий расход энергии.

Всеобъемлющая классификация экстракционных аппаратов затруднительна, однако их можно классифицировать по отдельным характерным признакам.

По принципу организации процесса все экстракторы делят на аппараты периодического и непрерывного действия. Первые применяют главным образом в лабораторной практике или в малотоннажном производстве.

В аспекте рассматриваемой проблемы напрашивается классификация по способу контакта взаимодействующих потоков (фаз). При этом аппараты можно разделить на две относительно обширные группы. К первой группе относятся секционированные (**ступенчатые**) аппараты, характеризующиеся многократным или ступенчатым (**скачкообразным**) межфазным контактом. Ко второй – принадлежат аппараты с непрерывным контактом взаимодействующих потоков на всем пути их движения (**дифференциально-контактные аппараты**).

Простейшим одноступенчатым смесительно-отстойным экстрактором является аппарат с мешалкой (рис. 3.37, *a*). После пере-



мешивания загруженных количеств исходной смеси и экстрагента мешалку останавливают, предоставляя смеси жидкостей возможность расслаиваться.

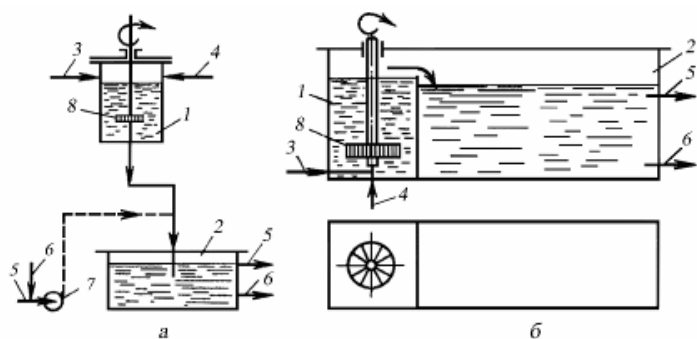


Рис. 3.37. Одноступенчатые смешительно-отстойные экстракторы: *а* – аппарат с обособленными смешительной и отстойной камерами; *б* – экстрактор с совмещенными камерами; 1 – смешительная камера; 2 – отстойная камера; 3 – исходная смесь; 4 – экстрагент; 5 – экстракт; 6 – рафинат; 7 – центробежный насос; 8 – турбинная мешалка

Полученные экстракт и рафинат выгружаются, и процесс повторяется. Одноступенчатые экстракторы могут также работать непрерывно, если сочетать смешительную камеру с отстойной камерой непрерывного действия (рис 3.37, *а*, *б*). Обе камеры могут быть либо обособлены и соединены трубопроводом (рис. 3.37, *а*), либо более компактно расположены в одном корпусе (рис 3.37, *б*). Смешительная камера может быть заменена центробежным насосом (показано пунктиром на рис. 3.37, *а*).

### **Ректификация**

Перегонка и ректификация широко применяются в спиртовой и гидролизной промышленности для разделения жидких однородных смесей, состоящих из нескольких летучих компонентов, обладающих различной летучестью при одной и той же температуре. Общие принципы этих процессов изложены также в п. 2.8.

**Перегонка** – процесс, включающий частичное испарение разделяемой смеси и последующую конденсацию паров. В результате конденсации получают жидкость, состав которой отличается от состава исходной смеси.

Для бинарной, т. е. состоящей из двух компонентов, смеси получаемый при перегонке пар содержит большее количество легколетучего или низкокипящего компонента (НК), а неиспарившаяся жидкость — труднолетучий или высококипящий компонент (ВК). Эта жидкость называется остатком, а жидкость, полученная в результате конденсации паров, — дистиллятом или ректификатом. Следовательно, в процессе перегонки жидкая фаза обедняется, а паровая фаза обогащается НК.

Существуют два вида перегонки: **простая перегонка** (дистилляция) и **ректификация**.

**Простая перегонка** — процесс однократного частичного испарения жидкой смеси и конденсации образующихся паров. Она применяется только для разделения смесей, летучести компонентов которых существенно различаются.

**Ректификация** — процесс более полного, многократно повторяемого разделения гомогенных смесей летучих жидкостей путем двустороннего массо- и теплообмена между неравновесными жидкой и паровой фазами, имеющими различную температуру и движущимися относительно друг друга. Разделение осуществляется при контакте фаз. При каждом контакте из жидкости испаряется преимущественно НК, которым обогащаются пары, а из паровой фазы конденсируется ВК, переходящий в жидкость. Обмен компонентами между фазами позволяет получить пары, представляющие собой почти чистый НК.

***Равновесие в системах пар — жидкость. Закон Рауля.  
Закон Дальтона. Правило фаз***

В общем случае жидкая смесь может состоять из нескольких компонентов. В простейшем случае — из двух, например из компонентов *A* и *B*. Характер поведения жидкой смеси зависит главным образом от природы составляющих ее веществ и давления. Перед изучением этого раздела следует освежить в памяти наиболее общие закономерности термодинамики жидких летучих смесей, п. 2.7.

В идеальных растворах сила взаимодействия между всеми молекулами (одноименными и разноименными) равна. При этом общая сила, с которой молекула удерживается в смеси, не зависит от состава смеси. Очевидно, что парциальное давление в этом случае должно

зависеть лишь от числа молекул, достигающих в единицу времени поверхности жидкости со скоростью, необходимой для преодоления сил внутреннего притяжения молекул, т. е. **при данной температуре парциальное давление каждого компонента в паре пропорционально мольной доле этого компонента в жидкости (закон Рауля):**

$$p_A = P_A x_A \quad \text{и} \quad p_B = P_B (1 - x_A),$$

где  $p_A, p_B$  – парциальные давления компонентов  $A$  и  $B$  в паре;  $x_A$  – мольная доля компонента  $A$  в жидкости.

При смешивании компонентов идеального раствора тепловой эффект отсутствует и объем смеси практически не изменяется.

В обобщенном виде в **законе Рауля** для неидеальных растворов фигурирует величина летучести

$$f = \gamma_f p,$$

где  $\gamma_f$  – коэффициент летучести.

**Летучесть  $f_i$  любого компонента идеального раствора равна летучести  $f_i^*$  чистого компонента, умноженной на его мольную долю  $x_i$ :**

$$f_i = f_i^* x_i,$$

причем при данных температуре и давлении  $f_i^* = \text{const}$ .

Согласно **закону Дальтона**, **общее давление пара над раствором  $P$  равно сумме парциальных давлений его компонентов:**

$$P = p_A + p_B = P_A x_A + P_B (1 - x_A).$$

Видно, что при постоянной температуре парциальные давления компонентов, а также общее давление паров над смесью находятся в линейной зависимости от мольной доли  $x_A$  низкокипящего компонента (НК).

**По степени растворимости** компонентов смеси жидкости подразделяют на взаимно растворимые в любых соотношениях, частично растворимые и практически взаимно нерастворимые.

Смесь двух жидкостей, взаимно растворимых в любых соотношениях, представляет собой систему, состоящую из двух фаз и двух компонентов, и по правилу фаз имеет две степени свободы (из трех – давления  $P$ , температуры  $t$ , концентрации  $x$ ):

$$C = K - \Phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2,$$

где  $K$  – число компонентов (компоненты  $A$  и  $B$ );  $\Phi$  – число фаз (жидкая и газообразная).

В связи с этим при анализе и расчете процессов перегонки жидкостей одну из переменных обычно закрепляют и строят диаграмму фаз в плоской системе координат. При этом возможны следующие варианты фазовых диаграмм:  $P - t$  ( $x = \text{const}$ ),  $P - x$  ( $t = \text{const}$ ),  $t - x$  ( $P = \text{const}$ ).

Для технических расчетов наиболее важной является **диаграмма  $t - x, y$** , так как обычно процессы перегонки в промышленных аппаратах протекают при  $P = \text{const}$ , т. е. в изобарных условиях. На этой диаграмме (рис. 3.38) по оси абсцисс отложены концентрации жидкой  $x$  и паровой  $y$  фаз, отвечающие различным температурам.

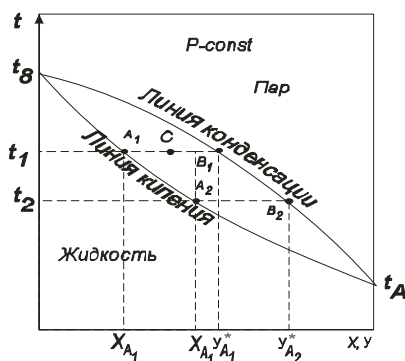


Рис. 3.38. Фазовая диаграмма  $t - x, y$

### ***Непрерывно действующая ректификационная установка***

Ректификационная колонна *1a* (рис. 3.39) имеет цилиндрический корпус, внутри которого установлены контактные устройства в виде тарелок или насадки (см. также п. 2.8.5). Снизу вверх по колонне движутся пары, поступающие в нижнюю часть аппарата из кипятильника 2, который находится вне колонны, т. е. является выносным, либо размещается непосредственно под колонной. Следовательно, с помощью кипятильника создается восходящий поток пара.

Пары проходят через слой жидкости на нижней тарелке, которую будем считать первой, ведя нумерацию тарелок условно снизу вверх.

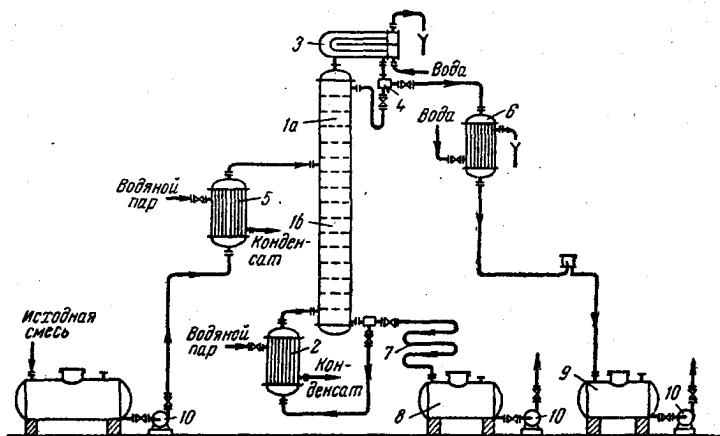


Рис. 3.39. Схема непрерывно действующей ректификационной установки:  
 1 — ректификационная колонна (а — укрепляющая часть;  
 б — исчерпывающая часть); 2 — кипятыльник; 3 — дефлегматор;  
 4 — делитель флегмы; 5 — подогреватель исходной смеси; 6 — холодильник  
 дистиллята (или холодильник-конденсатор); 7 — холодильник остатка (или  
 нижнего продукта); 8, 9 — сборники; 10 — насосы

Пусть концентрация жидкости на первой тарелке равна  $x_1$  (по низкокипящему компоненту), а ее температура  $t_1$ . В результате взаимодействия между жидкостью и паром, имеющим более высокую температуру, жидкость частично испаряется, причем в пар переходит преимущественно НК. Поэтому на следующую (вторую) тарелку поступает пар с содержанием НК  $y_1 > x_1$ .

Испарение жидкости на тарелке происходит за счет тепла конденсации пара. Из пара конденсируется и переходит в жидкость преимущественно ВК, содержание которого в поступающем на тарелку паре выше равновесного с составом жидкости на тарелке. При равенстве теплот испарения компонентов бинарной смеси для испарения 1 моля НК необходимо сконденсировать 1 моль ВК, т. е. фазы на тарелке обмениваются эквимолекулярными количествами компонентов.

На второй тарелке жидкость имеет состав  $x_2$ , содержит больше НК, чем на первой ( $x_2 > x_1$ ), и, соответственно, кипит при более низкой температуре ( $t_2 < t_1$ ). Соприкасаясь с ней, пар состава  $y_1$  частично конденсируется, обогащается НК и удаляется на вышерасположенную тарелку, имея состав  $y_2 > x_2$ , и т. д.

Таким образом, пар, представляющий собой на выходе из кипятильника почти чистый ВК, по мере движения вверх все более обогащается низкокипящим компонентом и покидает верхнюю тарелку колонны в виде почти чистого НК, который практически полностью переходит в паровую фазу на пути пара от кипятильника до верха колонны.

Пары конденсируются в дефлегматоре 3, охлаждаемом водой, и получаемая жидкость разделяется в делителе 4 на дистиллят и флегму, которая направляется на верхнюю тарелку колонны. Следовательно, с помощью дефлегматора в колонне создается нисходящий поток жидкости.

Жидкость, поступающая на орошение колонны (флегма), представляет собой почти чистый НК. Однако, стекая по колонне и взаимодействуя с паром, жидкость все более обогащается ВК, конденсирующимся из пара.

Когда жидкость достигает нижней тарелки, она становится практически чистым ВК и поступает в кипятильник, обогреваемый глухим паром или другим теплоносителем.

На некотором расстоянии от верха колонны к жидкости из дефлегматора присоединяется исходная смесь, которая поступает на так называемую питающую тарелку колонны. Для того чтобы уменьшить тепловую нагрузку кипятильника, исходную смесь обычно предварительно нагревают в подогревателе 5 до температуры кипения жидкости на питающей тарелке.

Питающая тарелка как бы делит колонну на две части, имеющие различное назначение. В верхней части 1а (от питающей до верхней тарелки) должно быть обеспечено возможно большее укрепление паров, т. е. обогащение их НК, с тем чтобы в дефлегматор направлялись пары, близкие по составу к чистому НК. Поэтому данная часть колонны называется укрепляющей. В нижней части 1б (от питающей до нижней тарелки) необходимо в максимальной степени удалить из жидкости НК, т. е. исчерпать жидкость для того, чтобы в кипятильник стекала жидкость, близкая по составу к чистому ВК. Соответственно, эта часть колонны называется исчерпывающей.

В дефлегматоре 3 могут быть сконденсированы либо все пары, поступающие из колонны, либо только часть их, соответствующая

количеству возвращаемой в колонну флегмы. В первом случае часть конденсата, остающаяся после отделения флегмы, представляет собой дистиллят (ректификат), или верхний продукт, который после охлаждения в холодильнике *б* направляется в сборник дистиллята *9*. Во втором случае несконденсированные в дефлегматоре пары одновременно конденсируются и охлаждаются в холодильнике *б*, который при таком варианте работы служит конденсатором-холодильником дистиллята.

Жидкость, выходящая из низа колонны (близкая по составу ВК), также делится на две части. Одна часть, как указывалось, направляется в кипятильник, а другая – остаток (нижний продукт) – после охлаждения водой в холодильнике *7* направляется в сборник *8*.

На рис. 3.39 приведена лишь принципиальная схема непрерывно действующей ректификационной установки. Такие установки оснащаются необходимыми контрольно-измерительными и регулирующими приборами, позволяющими автоматизировать их работу и проводить процесс с помощью программного управления в оптимальных условиях. Путем автоматического регулирования сводятся к минимуму колебания количества, состава и температуры исходной смеси, давления и расхода греющего пара и расхода охлаждающей воды.

### ***Материальный баланс процесса ректификации***

Исходная смесь при ректификации вводится в верхнюю часть исчерпывающей секции. Здесь она взаимодействует в противотоке с паром, начальный состав которого аналогичен составу остатка смеси, которая обедняется НК и обогащается ВК.

В укрепляющей секции пар, поступающий из нижней ступени, взаимодействует в противотоке с жидкостью, исходный состав которой аналогичен составу дистиллята. Происходит укрепление пара, т. е. обогащение его НК. Пар для питания ректификационного аппарата образуется в кубе (рис. 3.40) путем испарения части поступающей жидкости. Флегма для орошения аппарата образуется в дефлегматоре в результате конденсации части пара, имеющего состав, близкий составу дистиллята.

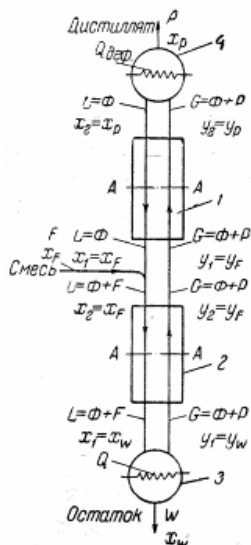


Рис. 3.40. К выводу уравнения материального баланса:  
 1 – укрепляющая часть колонны; 2 – исчерпывающая часть колонны;  
 3 – куб; 4 – дефлегматор

Теплота, необходимая для испарения смеси, сообщается ей в кубе. В дефлегматоре происходит отвод тепла, вследствие чего поступающие в него пары полностью или частично конденсируются. Дистиллят из дефлегматора отводится в жидком или парообразном состоянии. Остаток отводится из куба в виде жидкости.

Обозначим через  $F$  количество поступающей на ректификацию смеси (в кмоль/с), через  $P$  – количество получаемого дистиллята (в кмоль/с), через  $W$  – количество остатка (в кмоль/с) и через  $x_F$ ,  $x_P$ ,  $x_W$  – составы смеси, дистиллята и остатка (в мол. долях НК).

Тогда уравнение материального баланса для всего количества смеси принимает вид

$$F = P + W,$$

для НК

$$F x_F = P x_P + W x_W.$$

При помощи этих уравнений решаются все задачи, связанные с определением количества или состава веществ, участвующих в процессе ректификации. Обычно заданы количество смеси  $F$  и со-



ставы  $x_F, x_P, x_W$ . Количество дистиллята  $P$  и остатка  $W$  вычисляется совместным решением представленных выше уравнений.

Уравнения применимы и при выражении величин  $F, P$  и  $W$  в весовых количествах (в кг/с). При этом составы смеси, дистиллята и остатка должны быть выражены в весовых долях ( $a_F, a_P, a_W$ ).

Для дальнейшего анализа процесса ректификации примем следующие допущения:

1. Молярная теплота испарения обоих компонентов одинакова, и каждый кмоль сконденсировавшегося пара испаряет 1 кмоль жидкости, вследствие чего количество поднимающегося пара и стекающей жидкости по высоте колонны не изменяется, а изменяется их состав. Надо отметить, что молярная теплота испарения (в Дж/кмоль) различных веществ приблизительно одинакова. Поэтому сделанное допущение не приводит к значительной ошибке, если расчет процесса ректификации вести не в весовых, а в молярных величинах.
2. Исходная жидкая смесь подается при температуре кипения, следовательно, нет расхода тепла на подогрев. В этих условиях количество стекающей жидкости в нижней части колонны (ниже ввода исходной смеси) увеличивается на количество введенной смеси.
3. При конденсации пара в дефлегматоре не происходит изменения его состава, он аналогичен составу дистиллята.
4. Составы пара нижней части колонны и остатка  $x_W$  совпадают, потому что при испарении жидкости в кубе не происходит изменения концентрации компонентов.

Обозначим через  $G$  и  $L$  количества паровой и жидкой фаз, через  $y_1$  и  $y_2$  — молярные доли НК в парах при входе в колонну и на выходе из нее, через  $x_1$  и  $x_2$  — молярные доли НК в жидкости на входе в колонну и выходе из нее.

Рассмотрим произвольное сечение  $A-A$  в верхней или в нижней части аппарата. В этом сечении состав пара  $y$ , а жидкости —  $x$ . Уравнение материального баланса по НК для части аппарата выше рассматриваемого сечения имеет вид

$$Cy + Lx_2 = Gy_2 + Lx,$$

откуда

$$y = y_2 - \frac{L}{G}(x_2 - x).$$

Аналогично, составляя материальный баланс по НК для части аппарата, расположенной ниже сечения  $A-A$ ,

$$Cy_1 + Lx = Gy + Lx_1,$$

откуда

$$y = y_1 - \frac{L}{G}(x - x_1).$$

Расход поднимающегося пара  $G$  постоянен во всей колонне. Часть пара из дефлегматора  $\Phi$  возвращается в колонну в виде флегмы, а остальная часть  $P$  отводится в виде дистиллята. Таким образом,  $G = \Phi + P$ .

Отношение  $R = \frac{\Phi}{P}$  называется флегмовым числом.

Из этого следует, что  $\Phi = PR$  и количество поднимающегося пара составляет

$$G = PR + P = P(R + 1),$$

т. е. на каждый кмоль дистиллята в кубе испаряется  $(R + 1)$  кмоль остатка.

В укрепляющей колонне стекающая жидкость — флегма, следовательно, справедливо выражение

$$L = \Phi = PR,$$

а состав пара на выходе равен составу подаваемой на орошение флегмы:

$$y_2 = x_2 = x_p.$$

Подставляя значения  $L$ ,  $G$ ,  $y_2$  и  $x_2$  в это уравнение, найдем

$$y = \frac{R}{R+1}x + \frac{x_p}{R+1}.$$

Для  $x = x_p$ , вычислим  $y = x_p$ , т. е. на  $y-x$ -диаграмме рабочая линия укрепляющей колонны проходит через лежащую на диагонали точку  $a$  с абсциссой  $x_p$ . Тангенс угла наклона рабочей линии  $\operatorname{tg}\alpha = \frac{R}{R+1}$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, составляет

$$b = \frac{x_p}{R+1}.$$

В исчерпывающей колонне количество стекающей жидкости  $L$  больше, чем флегмы  $\Phi$ , на количество исходной жидкой смеси  $F$ . Обозначая  $\frac{F}{P} = f$ , найдем количество стекающей жидкости для исчерпывающей части колонны:

$$L = \Phi + F = P(R + f).$$

Составы поступающего в колонну пара и выходящей из нее жидкости равны составу остатка:

$$y_1 = x_1 = x_w.$$

После подстановки значений  $L$  и  $G$ ,  $y_1$  и  $x_1$  получим

$$y = x_w \frac{R+f}{R+1} (x - x_w) \quad \text{или} \quad y = \frac{R+f}{R+1} x - \frac{f-1}{R+1} x_w.$$

При  $x = x_w$ ,  $y = x_w$ , т. е. рабочая линия исчерпывающей колонны проходит через лежащую на диагонали точку  $c$  с абсциссой  $x_w$ .

Найдем абсциссу  $b$  пересечения рабочих линий укрепляющей и исчерпывающей колонн, исходя из условия равенства ординат точек:

$$\frac{R}{R+1} x + \frac{x_p}{R+1} = \frac{R+f}{R+1} x - \frac{f-1}{R+1} x_w.$$

Умножив обе части этой формулы на  $(R+1)$ , получим произведение подобных членов:

$$x_p = fx - (f-1)x_w.$$

Учитывая, что  $\frac{F}{P} = f$ , решение данного уравнения относительно  $x$  будет иметь следующий вид:

$$x = \frac{Px_p + (F-P)x_w}{F} = \frac{Px_p + Wx_w}{F} = \frac{Fx_F}{F} = x_F,$$

т. е. абсцисса точки  $b$  равна составу исходной смеси  $x_F$ .

Для построения на  $y$ - $x$ -диаграмме рабочих линий (рис. 3.41) откладывают на оси абсцисс точки  $x_w$ ,  $x_F$ ,  $x_p$ , соответствующие составам остатка, исходной смеси и дистиллята, проводят через эти точки вертикали  $x_w c$ ,  $x_p b$ ,  $x_p a$ . Далее в зависимости от принятого флегмового числа  $R$  откладывают на оси ординат отрезок  $od$ . Точку  $d$  на оси ординат и точку  $a$  пересечения вертикали  $x_p a$  с диагональю соединяют прямой  $da$ . Точку  $b$  пересечения этой прямой с вертикалью  $x_p b$  соединяют с точкой  $c$  пересечения вертикали  $x_w c$  с диагональю. Отрезок  $ab$  будет рабочей линией укрепляющей колонны, отрезок

$bc$  – рабочей линией исчерпывающей колонны. Таким образом, при принятых допущениях рабочие линии процесса *прямые*.

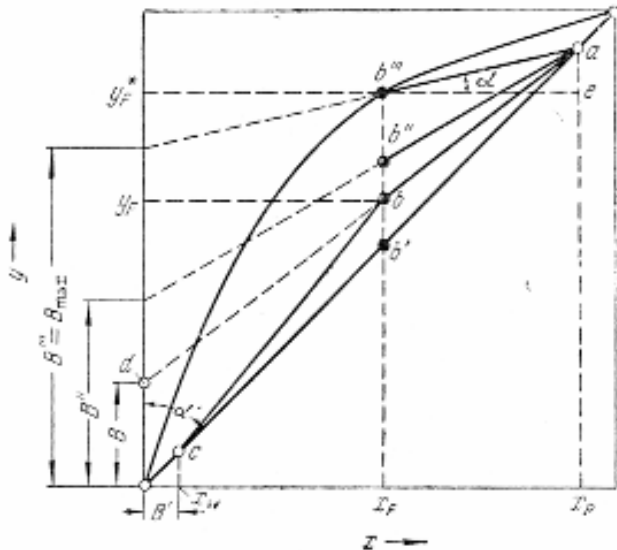


Рис. 3.41. Построение рабочей линии  
ректификационной колонны

### Контрольные вопросы

1. Что означает понятие «жидкость» в гидромеханике?
2. Чем отличается идеальная жидкость от реальной?
3. Что называют удельным объемом и удельным весом жидкости?
4. В чем отличие капельных и упругих жидкостей?
5. В чем заключаются особенности гидростатики и гидродинамики?
6. Какие математические уравнения описывают свойства жидкости в состоянии покоя?
7. Сформулируйте основное уравнение гидростатики. В чем заключается его физический смысл?
8. Сформулируйте закон Паскаля.
9. Что является движущей силой при течении жидкости?

10. Какими уравнениями представлен математический аппарат гидрокинетики и гидродинамики?
11. Чем различаются внутренняя, внешняя и смешанная задачи гидродинамики?
12. Как связаны скорости капельной жидкости в различных поперечных сечениях трубопровода и площади этих сечений?
13. Что описывают дифференциальные уравнения движения Эйлера?
14. Что описывается путем решения уравнений Навье – Стокса совместно с дифференциальным уравнением неразрывности потока?
15. От какого параметра зависит режим движения жидкости (критерий Рейнольдса)?
16. Для чего служат критерии гидродинамического подобия?
17. Каков физический смысл критерия Фруда?
18. Каков физический смысл критерия Эйлера?
19. Каков физический смысл критерия Рейнольдса?
20. Каков физический смысл критерия гомохронности?
21. Какие виды насосов существуют?
22. Что называют теплообменом?
23. Что является движущей силой процесса теплообмена?
24. Опишите три вида передачи тепла.
25. Какими способами в большинстве случаев производится перенос теплоты?
26. Чем отличаются установившиеся (стационарные) и неустановившиеся (нестационарные) процессы теплообмена?
27. Какой вид имеет основное уравнение теплопередачи для стационарного режима?
28. Каков физический смысл коэффициента теплопередачи?
29. От каких параметров зависит коэффициент теплопередачи?
30. Что называется температурным градиентом?
31. Что показывает коэффициент теплопроводности?
32. Что показывает коэффициент температуропроводности?
33. Что подразумевается под конвективным теплообменом?
34. Что называется коэффициентом теплоотдачи?
35. Для решения каких задач прибегают к использованию методов теории подобия?
36. Каков физический смысл критерия Нуссельта?

37. Каков физический смысл критерия Фурье?
38. Каков физический смысл критерия Пекле?
39. Каков физический смысл критерия Прандтля?
40. Каков физический смысл критерия Архимеда?
41. Каков физический смысл критерия Грасгофа?
42. Какой математический закон отражает суть теплопередачи с помощью теплового излучения?
43. Опишите явления, протекающие при теплоотдаче при изменении агрегатного состояния.
44. Опишите области и особенности применения важнейших тепловых процессов (нагревание, охлаждение, конденсация, испарение) в химической технологии.
45. Опишите основные виды теплообменных аппаратов.
46. Как называется процесс переноса вещества из одной фазы в другую?
47. Что является движущей силой процесса массообмена?
48. Что такое абсорбция?
49. Что такое перегонка и ректификация, в чем их сходство и различия?
50. Что такое жидкостная экстракция?
51. Что такое адсорбция?
52. Что такое ионный обмен?
53. Что такое растворение и экстрагирование из твердых тел?
54. Что такое кристаллизация?
55. Что собой представляют мембранные процессы?
56. В чем заключается различие между понятием «массообмен» (или массопередача) и понятием «массоотдача»?
57. В каких единицах выражают количественный состав фаз? Запишите формулы и объясните их физический смысл.
58. Что такое фазовое равновесие?
59. Что такое коэффициент распределения?
60. Какими путями (способами) может происходить диффузия?
61. Чем обусловлена скорость перехода распределяемого вещества из одной фазы в другую?
62. Как математически выражается основное уравнение массопередачи, каков его физический смысл?

63. Что подразумевается под материальным балансом массопередачи?
64. Как определить направление процесса массопередачи?
65. В чем заключаются отличия основных способов массопередачи: молекулярной диффузии (уравнение Фика) и конвективного переноса?
66. В чем с математической точки зрения заключается аналогия стационарных массообменных процессов с тепловыми процессами? Опишите основные критерии подобия в массообмене?
67. В чем заключается взаимосвязь коэффициентов массоотдачи и массопередачи?
68. Опишите основные типы абсорбционных аппаратов.

### Рекомендуемая литература

1. Айнштейн, В.Г. Процессы и аппараты химической технологии. Общий курс. В 2 книгах. Книга 1 [Электронный ресурс] : учебник / В.Г. Айнштейн [и др.] ; под ред. В.Г. Айнштейна. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2018. – 916 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/101837>.
2. Айнштейн, В.Г. Процессы и аппараты химической технологии. Общий курс. В 2 книгах. Книга 2 [Электронный ресурс] : учебник / В.Г. Айнштейн [и др.] ; под ред. В.Г. Айнштейна. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2018. – 876 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/101838>.
3. Баранов, Д.А. Процессы и аппараты химической технологии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Д.А. Баранов. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2016. – 408 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/87568>.
4. Баранов, Д.А. Процессы и аппараты химической технологии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Д.А. Баранов. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2018. – 408 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/98234>.
5. Фролов, В.Ф. Лекции по курсу «Процессы и аппараты химической технологии» [Электронный ресурс] / В.Ф. Фролов. – Электрон. текстовые данные. – СПб. : ХИМИЗДАТ, 2017. – 608 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/67349.html>.

6. Дюсембаева, А.В. Процессы и аппараты химической технологии: практикум : в 2 ч. Ч. 2 [Электронный ресурс] / А.В. Дюсембаева, В.Н. Носенко. – Электрон. дан. – Омск : ОмГУ, 2014. – 52 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/75425>.
7. Разинов, А.И. Процессы и аппараты химической технологии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А.И. Разинов, А.В. Клинов, Г.С. Дьяконов. – Электрон. дан. – Казань : КНИТУ, 2017. – 860 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/102086>.



## 4. ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

---

### 4.1. Первичные (физические) методы переработки нефти

#### *Прямая перегонка нефти*

Доля нефти и газа в энергетическом балансе всех стран мира постоянно возрастает, несмотря на активное развитие альтернативных источников энергии.

Направления переработки нефти задаются исходя из химической и технологической классификации нефти на основе ее состава.

Существуют первичные и вторичные методы переработки нефти. Первичными являются процессы разделения нефти на фракции перегонкой (фракции перегонки различаются интервалом температур кипения компонентов). Вторичные процессы – это деструктивная (химическая) переработка нефти и очистка нефтепродуктов.

К первичной перегонке относят процессы атмосферной перегонки нефти и вакуумной перегонки мазута. Их назначение состоит в разделении нефти на фракции для последующей их переработки или использования как товарных продуктов. Первичную перегонку осуществляют, соответственно, в атмосферных трубчатых (АТ), вакуумных трубчатых (ВТ) или атмосферно-вакуумных трубчатых (АВТ) установках.

На установках АТ осуществляют неглубокую переработку нефти с получением бензиновых, керосиновых, дизельных фракций и мазута. Установки ВТ предназначены для углубления переработки нефти. Получаемые в них из мазута газойлевые, масляные фракции и гудрон используют в качестве сырья в процессах вторичной переработки нефти для производства смазочных масел, кокса, битума и других нефтепродуктов.

Различают топливное и топливно-масляное направления переработки нефти. При реализации топливно-масляного направления предусмотрено получение базовых масляных фракций.

На рис. 4.1 представлена технологическая схема первичной перегонки нефти АВТ топливного направления.

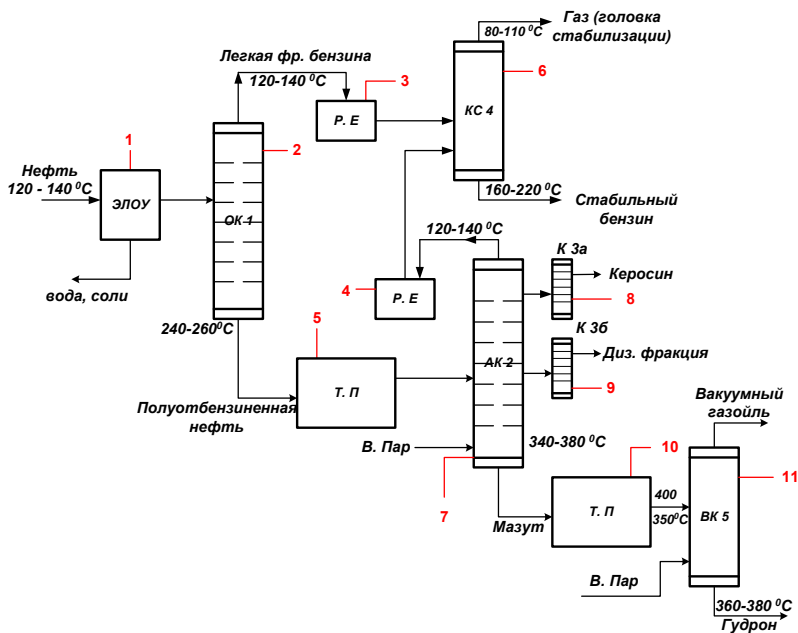


Рис. 4.1. Схема установки первичной перегонки нефти (АВТ, топливное направление): 1 – теплообменник; 2 – трубчатая печь; 3 – холодильник, конденсатор-холодильник; 4 – атмосферная колонна; 5 – отгонная колонна; 6 – газосепаратор; 7 – вакуумная колонна

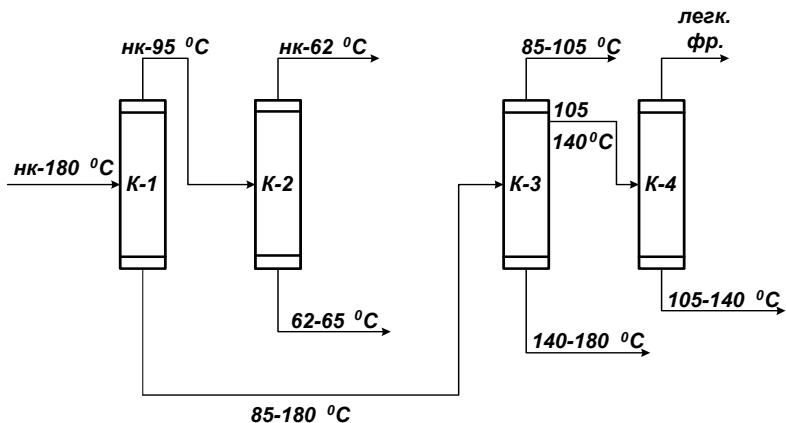


Рис. 4.2. Технологическая схема вторичной перегонки бензина

При реализации топливного направления предусмотрена вторичная перегонка бензина с получением узких нефтяных фракций, используемых для вторичных процессов переработки (рис. 4.2).

### ***Нефтепродукты прямой разгонки нефти***

**Углеводородный газ** состоит преимущественно из пропана и бутана, которые в растворенном виде содержатся в поступающей на переработку нефти. Пропан-бутановую фракцию используют для производства индивидуальных углеводородов на газофракционирующих установках в качестве бытового топлива.

**Бензиновые фракции (62–180 °С)** служат сырьем во вторичных процессах изомеризации, каталитического риформинга с целью производства индивидуальных ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов), высокооктановых компонентов автомобильных и авиационных бензинов; их применяют в качестве сырья для пиролиза при получении этилена.

**Керосиновые фракции (120–240 °С)** используются как топливо для реактивных двигателей в виде осветленного керосина и для производства лаков и красок (уайт-спирит).

**Дизельные фракции (140–340 °С)** служат дизельным топливом и сырьем для получения жидких парафинов депарафинизацией.

**Мазут** – остаток атмосферной перегонки нефти – используется как котельное топливо и в качестве сырья во вторичных процессах переработки (каталитический крекинг, гидрокрекинг).

**Вакуумный газойль** – дистиллятная фракция углеводородов, используемая в качестве сырья для процессов термического и каталитического крекинга.

**Нефтяные масла** представляют собой смесь жидких высококипящих фракций, используемых в качестве сырья для получения минеральных масел.

**Гудрон** – остаток вакуумной переработки мазута – подвергается деасфальтизации, коксованию с целью углубления переработки нефти и используется в производстве битума.

В последнее время нефть перерабатывается на комбинированных установках, сочетающих процессы первичной перегонки нефти с термическими и каталитическими процессами. Комбинирован-

ные установки требуют меньших капиталовложений, чем отдельные установки эквивалентной мощности.

Они экономичнее и по эксплуатационным затратам, так как более рационально используют тепло потоков и вследствие этого расходуют меньше первичного тепла, воды и электроэнергии. В отечественных установках ЛК-6У перегонка нефти комбинируется с гидроочисткой, каталитическим риформингом и газофракционированием.

## **4.2. Вторичные (физико-химические) методы переработки нефти и нефтепродуктов**

### **4.2.1. Термическая стабильность углеводородов**

Термическая стабильность углеводородов различных видов определяется энергией Гиббса образования углеводородов из простых веществ и зависимостью этой энергии от температуры:

$$\Delta G_T^{\text{обр}} = A + BT. \quad (4.1)$$

Коэффициенты  $A$  и  $B$  легко определяются, если известна энергия Гиббса при двух температурах. Так, уравнение зависимости энергии Гиббса образования метана от температуры имеет следующий вид:

$$\Delta G_T^{\text{обр}} = -79\,019 + 94,6T.$$

Как видно из представленных данных, для всех углеводородов (рис. 4.3), кроме ацетилена, с повышением температуры энергия Гиббса возрастает, а термодинамическая стабильность всех углеводородов, кроме ацетилена, с повышением температуры падает. Энергия Гиббса алканов и циклоалканов увеличивается быстро, алкенов и аренов — медленно.

Вследствие этого соотношение термодинамической устойчивости углеводородов различных классов с температурой меняется: при температуре до 227 °С наиболее устойчивы алканы, при более высокой температуре — алкены, алкадиены, арены. Следовательно, для переработки алканов в алкены достаточно простого нагревания до высокой температуры.

Однако алкены при любой температуре неустойчивы и легко вступают в реакции полимеризации. Кроме того, даже при отно-

сительно низкой температуре термодинамически возможен распад углеводородов на элементы.

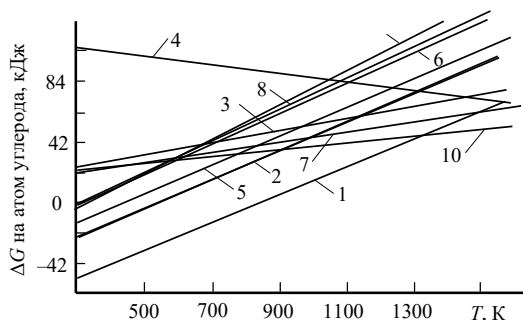


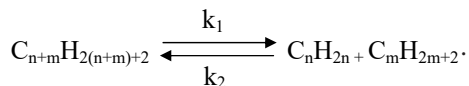
Рис. 4.3. Зависимость энергии Гиббса образования углеводородов от температуры: 1 —  $\text{CH}_4$ ; 2, 5 —  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; 6, 8, 11 —  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ; 3 —  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; 7, 9, 10 — арены; 4 —  $\text{C}_2\text{H}_2$

Поэтому общее термодинамическое равновесие системы со временем сдвигается в сторону глубоких превращений (с образованием водорода, метана, смолы, кокса), и время становится одним из основных параметров, определяющих состояние системы. Конечный состав продуктов высокотемпературных процессов в значительной степени определяется кинетическими закономерностями.

Если целью процесса является получение максимального выхода алкенов, то реакцию надо остановить в момент их наибольшей концентрации и не дать возможности системе приблизиться к конечному термодинамическому равновесию.

#### 4.2.2. Термические превращения углеводородов

Рассмотрим реакцию термического расщепления углеводородов:



Энергия Гиббса связана с константой равновесия реакций

$$\Delta G = -RT \ln K_p$$

Здесь  $K_p = k_1/k_2$ .

При  $k_1 > k_2$  значение энергии Гиббса  $\Delta G < 0$  и соответствует области протекания реакции для разных групп углеводородов. Тем-

температурная зависимость энергии Гиббса реакции расщепления для разных групп углеводородов представлена на рис. 4.4.

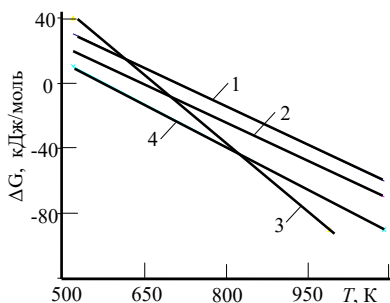


Рис. 4.4. Температурная зависимость энергии Гиббса реакции расщепления олефинов (1, 2), нафтенов (3) и парафинов (4)

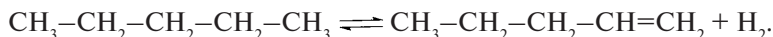
**Термодинамическая стабильность** при одинаковом числе атомов углерода в цепи понижается: парафины > нафтены > олефины > арены. Однако с ростом температуры ввиду различной зависимости энергии Гиббса от температуры порядок изменяется на обратный: арены > олефины > нафтены > парафины.

**Термодинамическое расщепление углеводородов** идет по радикально-цепному механизму.

Алканы расщепляются как по связям С–С, так и по связям С–Н. Так как энергия диссоциации связи С–С меньше, чем связей С–Н, то более вероятен распад С–С-связей. При распаде по С–С-связи (реакции крекинга) из молекулы алкана в простом случае образуются алкен и алкан с меньшей молекулярной массой:



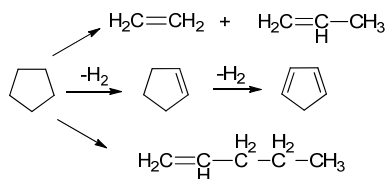
При распаде по С–Н-связям происходит дегидрирование с отщеплением молекулы водорода и образованием алкена с тем же числом атомов углерода, что и у исходного алкана:



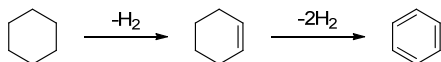
Для низших алканов (этан, пропан) реакция дегидрирования является преобладающей. Для высших алканов преобладает реакция крекинга. Начиная с пентана, расщепление по связи С–С становится преобладающим.

Высшие алканы расщепляются только по С–С-связи, причем по мере увеличения числа атомов углерода в молекуле возрастает скорость крекинга. Место разрыва в молекуле алкана определяется энергиями диссоциации связей, а также температурой и давлением. При умеренных температурах 400–500 °С разрыв происходит ближе к середине молекулы, т. е. по наиболее слабым связям.

Нафтены термически стабильнее алканов, со значительной скоростью их распад протекает при 550 °С. Распад происходит с раскрытием цикла и образованием алкенов и с отщеплением молекул водорода и образованием ненасыщенных соединений:

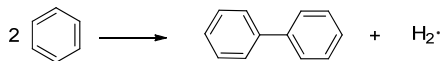


В случае циклогексана реакция протекает до образования бензола:



Ароматические углеводороды обладают высокой термической стабильностью. Наибольшую термическую стабильность имеет бензол.

Самой слабой связью в молекуле бензола является связь С–Н, поэтому в условиях крекинга происходит реакция дегидроконденсации с образованием дифенила:



Расщепление углеводородов с получением олефинов достигает значительной скорости при 500–550 °С и ускоряется с повышением температуры.

**Увеличение температуры** до 750–850 °С приводит к ароматизации жидких продуктов на 85–95 %, а в газе увеличивается количество олефинов, особенно этилена и пропилена. Чрезмерно высокие значения температуры увеличивают выход водорода.

**Увеличение времени контакта** снижает содержание олефинов вследствие их полимеризации, увеличивает выход водорода, метана, аренов и кокса (оптимум составляет 0,1 сек.).

Повышение давления снижает выход олефинов за счет их полимеризации, поэтому процессы проводят при понижении давления, например разбавляя сырье водяным паром. При повышении температуры газ обогащается всё более термодинамически стабильными веществами (низшими углеводородами и водородом).

Содержание парафинов с увеличением температуры уменьшается, и при 900 °С они полностью исчезают.

### *Термический крекинг*

**Термический крекинг** осуществляется при температуре 470–520 °С и давлении 2–5 МПа.

В последнее время развиваются процессы термического крекинга тяжелых очищенных дистиллятов нефти, главная цель которых – получение не бензина, а крекинг-остатка с низким содержанием асфальтенов и металлов, пригодного для получения игольчатого кокса. Термический крекинг мазута с получением крекинг-бензина является устаревшим процессом и не применяется.

В табл. 4.1 приведен выход продуктов (в % масс.) процесса термического крекинга с максимальным выходом либо крекинг-остатка (1), либо термогазойля (2).

Таблица 4.1

Состав продуктов	Режим (2)	Режим (1)
Углеводородный газ	2,5	9,0
Крекинг-бензин	17,6	28,0
Керосиногазойлевая фракция	3,9	–
Термогазойль	22	–
Крекинг-остаток	39	74

### *Продукты термического крекинга*

**Газ термического крекинга**, представленный главным образом углеводородами  $C_1 - C_3$ , содержит значительное количество непредельных углеводородов. Его применяют в качестве нефтехимического сырья или как топливо.

**Бензин** также содержит много алкенов, вследствие чего он характеризуется низкой химической стабильностью. Наличие сернистых и азотистых соединений, невысокое октановое число (60–66



по моторному методу) не позволяют использовать крекинг-бензин в качестве компонента моторного топлива без предварительной гидроочистки и риформирования.

**Керосиногазойлевая фракция** (200–350 °С) является ценным компонентом флотского мазута. После гидроочистки ее применяют также как компонент дизельного топлива.

**Термогазойль** (> 350 °С) – сырье для каталитического крекинга (гидрокрекинга) и производства технического углерода.

**Крекинг-остаток** используют как котельное топливо. По сравнению с прямогонным мазутом продукт вследствие ароматизации имеет большую плотность и теплоту сгорания.

Существуют разнообразные схемы термического крекинга. Вариант термического крекинга, направленный преимущественно на снижение вязкости котельного топлива, получил в мировой практике название «**висбрекинг**» (легкий крекинг).

Процесс осуществляют при температуре 450–480 °С под давлением 2–5 МПа. При этом происходит частичное удаление нестабильных серосодержащих соединений (сероводорода, сульфидов, дисульфидов).

**Висбрекинг** является в настоящее время одним из перспективных процессов глубокой переработки высоковязких нефтяных остатков. Включение его в схему переработки нефти позволяет значительно увеличить отбор вакуумного газойля и получать товарное котельное топливо без применения разбавителей. На рис. 4.5 и 4.6 представлены варианты схем проведения висбрекинга.

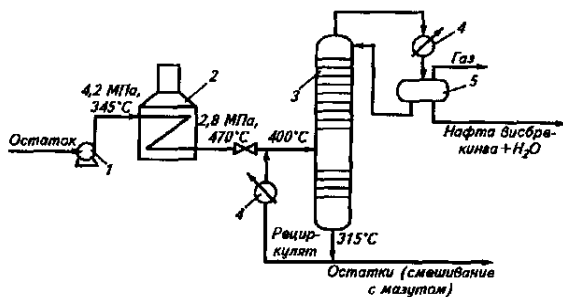


Рис. 4.5. Висбрекинг с использованием змеевика: 1 – сырьевой насос; 2 – нагревательно-реакционная печь; 3 – ректификационная колонна; 4 – теплообменник; 5 – сепаратор

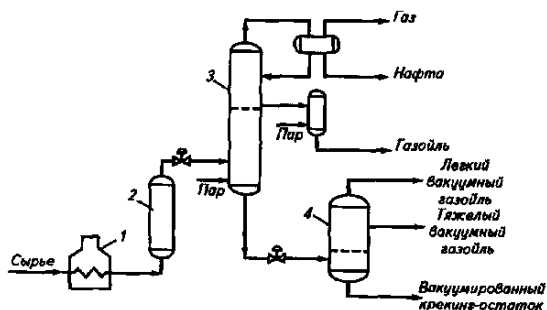


Рис. 4.6. Схема установки висбрекинга с сокинг-камерой и вакуумным испарителем: 1 – печь; 2 – сокинг-камера; 3 – фракционирующая колонна; 4 – вакуумный испаритель

Висбрекинг по схеме с выносной сокинг-камерой имеет существенные преимущества, поскольку позволяет одновременно регулировать два параметра: управление температурой в печи и давлением в сокинг-камере, что обеспечивает более высокую селективность по выходу газооля и снижает потребление топлива и энергии.

### *Каталитический крекинг*

Каталитический крекинг – процесс каталитического деструктивного превращения тяжелых дистиллятных нефтяных фракций:

- в моторные топлива;
- сырье для нефтехимии;
- сырье для производства технического углерода и кокса.

Процесс протекает в присутствии алюмосиликатных катализаторов при температуре 450–530 °С и давлении 0,07–0,3 МПа. При каталитическом крекинге протекают следующие **реакции углеводородов:**

- расщепление высокомолекулярных углеводородов (собственно крекинг);
- изомеризация n-алканов в изоалканы;
- дегидрирование циклоалканов в арены;
- полимеризация олефинов.

Деструкция тяжелого нефтяного сырья вызывает образование дополнительного количества светлых моторных топлив, наибольшее значение из которых имеет бензин.

Реализация всех первых трех типов реакций приводит к повышению октанового числа бензина: при одинаковой структуре ок-

тановые числа углеводородов возрастают с уменьшением молекулярной массы.

Октановые числа изоалканов выше, чем алканов нормального строения, а аренов – выше, чем циклоалканов и алканов.

**Алюмосиликатные катализаторы  $Al_2O_3 \cdot Si_2O_3$**  представляют собой гранулированные вещества, обладающие высокой удельной поверхностью.

В соответствии с современными представлениями на поверхности алюмосиликатных катализаторов имеется два типа каталитических центров: протонные и апротонные. На рис. 4.7 представлены предполагаемые структуры этих центров.

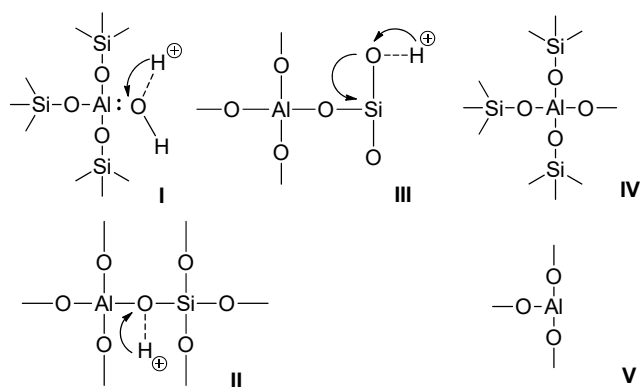


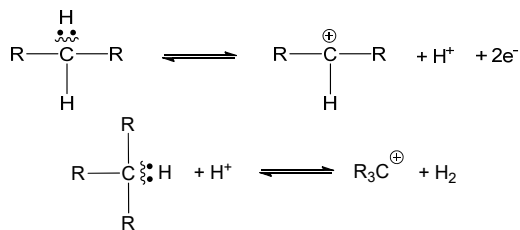
Рис. 4.7. Активные центры на поверхности алюмосиликатных катализаторов

Структуры I, II и III типа относятся к содержащим протонные центры, а IV и V типов – апротонные. Образование структур I, II, III обусловлено:

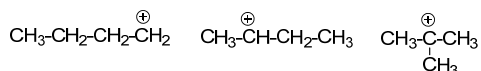
- I – наличием хемосорбированной воды атомом алюминия;
- II – гидроксильной группой, сорбированной атомом алюминия;
- III – свободной структурой.

### *Механизм каталитического крекинга*

В отличие от термического крекинга углеводородов, протекающего по радикально-цепному механизму, каталитический крекинг протекает **по ионному** механизму через образование карбокатиона:



Образование карбокатиона может проходить под действием как апротонного, так и протонного кислотного центра. Различают первичный, вторичный и третичный карбокатион:



Высокая устойчивость третичного карбокатиона обуславливает образование изоалканов.

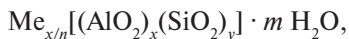
**Каталитический крекинг** на алюмосиликатных катализаторах — один из самых многотоннажных процессов в нефтеперерабатывающей промышленности.

**Целевым назначением процесса** является получение высокооктанового бензина из вакуумных дистиллятов различных нефтей, выкипающих в пределах 300–500 °С.

Кроме высокооктанового бензина, на установках каталитического крекинга получают также углеводородный газ, легкий и тяжелый газойли. Количество и качество продуктов зависят от характеристики перерабатываемого сырья.

В последнее время в промышленности активно внедряются **цеолитсодержащие катализаторы**. Каталитический крекинг на цеолитсодержащих катализаторах проводят при 450–530° С под давлением, близким к атмосферному (0,07–0,3 МПа).

**Цеолиты представляют собой каркасные кристаллические алюмосиликаты**. Их химический состав может быть представлен общей формулой, отражающей состав элементарной ячейки, в таком виде:



где Me — катионы с валентностью  $n$  (K, Ca, Mg, Na);  $m$  — число молекул воды;  $y/x$  — мольное отношение оксида кремния к оксиду алюминия в цеолите.

Совершенствование цеолитсодержащих катализаторов, связанное с необходимостью повышения их активности, стабильности и селективности, способствовало разработке современных процессов крекинга с кипящим слоем катализатора.

Современные промышленные установки каталитического крекинга различаются по типу применяемого цеолитсодержащего катализатора: с движущим слоем шарикового катализатора, с кипящим слоем микросферического катализатора.

На рис. 4.8 представлены установки каталитического крекинга.

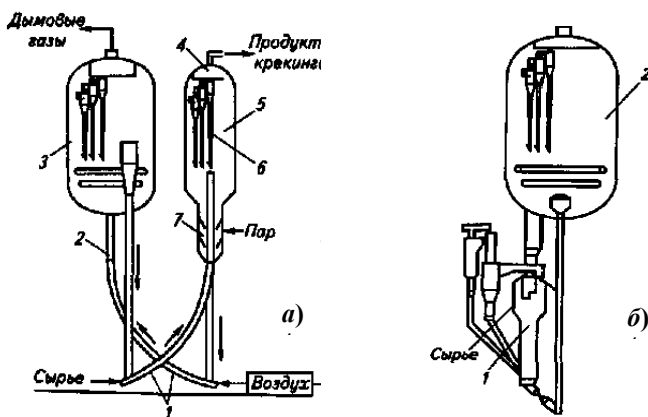


Рис. 4.8. Установки каталитического крекинга:

а) реакторно-регенерационный блок установки каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем микросферического катализатора:

1 — пневмотранспорт; 2 — цилиндрическая камера; 3 — регенератор;

4 — сепарационная камера; 5 — реактор с концевым кипящим слоем;

6 — циклон; 7 — десорбер; 8 — лифтреактор; б) реакторно-

регенерационный блок установки каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем микросферического катализатора Millisecond

(MSCC): 1 — миллисекундный реактор; 2 — регенератор

Характеристики технологического режима и выход продуктов установок каталитического крекинга с микросферическим катализатором представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Наименование показателей	Установка с равно- высотным располо- жением реактора и регенератора	Установка с со- осным расположе- нием реактора и регенератора
Температура крекинга, °С	475–485	465–475
Массовая скорость подачи сы- рья, час <sup>-1</sup>	10–12	90–110
Кратность циркуляции	5,0–5,5	4,5–5,0
Давление в реакторе, МПа	0,06	0,1
Температура регенерации, °С	610–620	660–680
Давление в регенераторе, МПа	0,01	0,04
Содержание остаточного кокса на катализаторе, % масс.	0,02	0,1
Выход продуктов, % масс.		
$\Sigma C_2$	3,0	3,6
$\Sigma C_3 - C_4$	5,6	6,5
Бензин ( $C_5 - 205^\circ C$ )	38,0	37,0
Легкий газойль	30,0	29,0
Тяжелый газойль	20,2	19,1
Кокс	3,2	4,8

Конструкция установок существенно сказывается на параметрах их работы. Соосное расположение реактора и регенератора более энергозатратно по сравнению с равновысотным.

Установка с миллисекундным реактором позволяет существенно снизить время пребывания сырья в реакционной зоне, что препятствует развитию вторичных процессов в сырье.

### *Каталитический риформинг*

Основные цели каталитического риформинга углеводородов в нефтехимическом комплексе следующие:

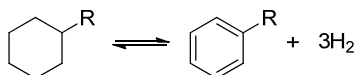
- 1) превращение низкооктановых бензиновых фракций в катализат – высокооктановые компоненты бензина;
- 2) превращение бензиновых фракций в катализат, из которого выделяют ароматические углеводороды – бензол, толуол, этилбензол, изомеры ксилола.

Каталитический риформинг проводят в среде водорода при высоких температурах (480–530 °С), сравнительно низких давлениях (2–4 МПа) и с применением специальных катализаторов.

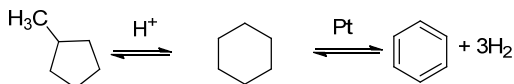
В процессе образуется избыточное количество водорода, которое выводится в виде водородсодержащего газа (до 80 % H<sub>2</sub>) и используется для процессов гидрирования.

Каталитический риформинг – сложный химический процесс, в котором протекают реакции, приводящие к образованию ароматических углеводородов:

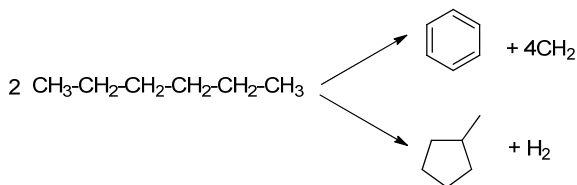
- дегидрирование шестичленных нафтенов



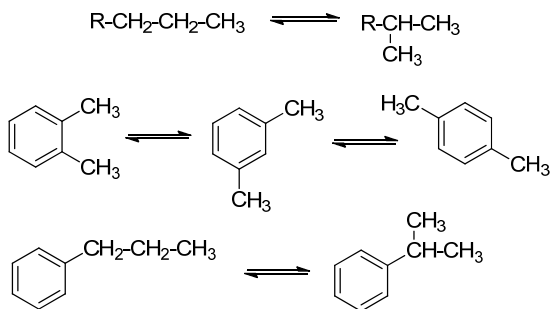
- дегидроизомеризация пятичленных нафтенов



- дегидроциклизация парафинов



- изомеризация n-парафинов и аренов



Основные реакции каталитического риформинга – дегидрирование нафтенов и дегидроциклизация парафинов – протекают со значительным тепловым эффектом. Теплота дегидрирования ме-

тилциклогексана в толуол при рабочей температуре 800 К составляет 2212 кДж/кг, а теплота дегидрирования п-гептана в толуол — 2539 кДж/кг.

Реакции ароматизации в процессе риформинга сопровождаются изомеризацией и гидрокрекингом углеводородов. Теплота реакций изомеризации невелика, а гидрокрекинг протекает с выделением тепла, которое частично компенсирует эндотермический эффект основных реакций риформинга.

Реакции ароматизации являются высокотемпературными. Температура процесса риформинга зависит от применяемого катализатора и достигает 740–800 К.

Мольные соотношения циркулирующего водородсодержащего газа и жидкофазного углеводородного сырья находятся в пределах от 6:1 до 10:1. Увеличение содержания водорода за счет повышения кратности циркуляции повышает расход энергии на компримирование циркулирующего газа и расход топлива в трубчатой печи для подогрева этого газа. Оптимальная концентрация водорода в циркулирующем газе составляет 80–90 % (об.).

В каталитическом риформинге применяют гетерогенные бифункциональные катализаторы. Эти катализаторы содержат металлы (платину, платину и рений, платину и иридий), которые катализируют реакции дегидрирования и гидрирования. Носителем катализаторов служит промотированный галогенами оксид алюминия, обладающий кислотными свойствами и катализирующий реакции изомеризации и крекинга углеводородов.

На катализаторах риформинга протекают также реакции дегидроциклизации парафиновых углеводородов. В отечественной промышленности используют алюмоплатиновые катализаторы АП-56 и АП-64, которые содержат соответственно 0,65 и 0,64 % платины, нанесенной на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Каталитический риформинг, основные реакции которого эндотермические, осуществляют в адиабатических реакторах на неподвижном катализаторе. Реакторный блок промышленных установок риформинга обычно состоит из трех или четырех последовательно работающих реакторов с промежуточным подогревом парогазовой смеси в печи.



Однако всё большее распространение получает технологическая схема с движущим слоем катализатора и его непрерывной регенерацией. Данная технология получила название «CCR-платформинг» – риформинг с непрерывной регенерацией платинового катализатора (рис. 4.9).

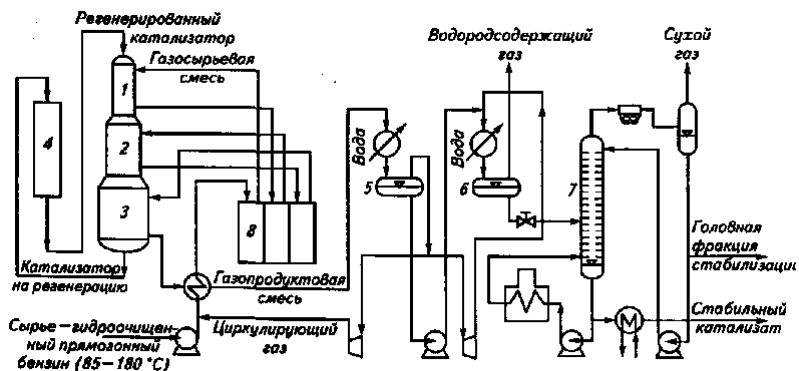


Рис. 4.9. Технологическая схема установки риформинга с движущим слоем катализатора (CCR-платформинг): 1, 2, 3 – реакторы; 4 – регенератор; 5, 6 – сепараторы высокого и низкого давления; 7 – стабилизационная колонна; 8 – многосекционная печь

Работа установки характеризуется показателями, представленными в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Наименование показателей	Значение
Температура на входе в реактор, °С	495–540
Объемная скорость подачи сырья, час <sup>-1</sup>	1,8–1,9
Кратность циркуляции ВСГ, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> сырья	800–900
Давление в реакторе, МПа	0,9–1,2
Содержание ароматических углеводородов в продукте, % об.	55–58
Октановое число продукта	100

Катализат процесса риформинга перерабатывают по схеме нефтехимического комплекса по двум альтернативным вариантам:

- получение автомобильного бензина;

- получение ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол, изомеры ксилола).

### 4.3. Газопереработка

#### 4.3.1. Состав широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ)

Углеводородные газы нефтепереработки включают газы, растворенные в нефти и газовом конденсате и выделяющиеся при атмосферно-вакуумной перегонке, и газы, полученные при деструктивной переработке нефти.

В зависимости от состава и природы компонентов газы разделяют на сухие и жирные, предельные и непредельные.

Сухие газы содержат в основном компоненты  $C_1$  и  $C_2$ , жирные —  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  и выше. Сухие газы используются как топливо. Компоненты жирных газов применяют в быту и как сырье для дополнительной переработки.

Предельные газы состоят из углеводородов метанового ряда и получают при первичной переработке нефти и в процессах вторичной переработки, протекающих под давлением водорода.

Непредельные газы включают значительное количество непредельных углеводородов и получают на установках термического и каталитического крекинга и коксования. Предельные и непредельные газы разделяют на газофракционирующих установках различного типа.

Состав углеводородных газов основных процессов нефтепереработки представлен в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Компоненты	Состав газов, масс. %							
	АВТ	КР	ГДТ	ГВД	ЗКГ	ТКД	КК	Пиролиз бензина
$CH_4 + H_2$	2,7	19,0	34,0	6,9	36,3	16,2	13,0	18,2
Этилен	—	—	—	—	1,7	2,5	5,0	43,4
Этан	5,1	21,0	24,5	14,0	18,2	17,0	8,0	3,5
Пропилен	—	—	—	—	5,9	9,0	23,8	20,8
Пропан	41,3	32,0	20,5	44,7	17,0	21,5	10,8	0,4
Изобутилен	—	—	—	—	2,3	4,5	7,2	1,0

Компоненты	Состав газов, масс. %							
	АВТ	КР	ГДТ	ГВД	ЗКГ	ТКД	КК	Пиролиз бензина
Н-бутилен	–	–	–	–	3,7	0,8	12,8	3,9
Н-бутан	50,9	16,0	–	10,4	9,5	14,5	4,8	0,4
Изобутан	13,0	12,0	21,0	24,0	5,6	5,0	14,6	3,0
Бутадиен	–	–	–	–	–	–	–	5,4
Сумма непредельных газов	–	–	–	–	13,6	25,8	48,8	74,5

*Примечание.* АВТ – атмосферно-вакуумная разгонка; КР – каталитический риформинг; ГДТ – гидроочистка дизельного топлива; ГВД – гидроочистка вакуумного дистиллята; ЗКГ – замедленное коксование гудрона; ТКД – термический крекинг под давлением; КК – каталитический крекинг.

При переработке предельных углеводородных газов в зависимости от назначения получают фракции:

- метан-этановую (сухой газ), которую используют как сырье пиролиза или в качестве хладагента на установках глубокой депарафинизации масел;
- пропановую – сырье пиролиза, бытовой сжиженный газ, хладагент на промышленных установках;
- изобутановую – сырье установок алкилирования, производств синтетического каучука и МТБЭ, ЭТБЭ;
- бутановую – используется для получения бутадиена, в качестве бытового сжиженного газа и компонента автобензинов;
- пентановую – сырье для процессов пиролиза, изомеризации.

Продуктами непредельного углеводородного сырья являются следующие фракции:

- пропан-пропиленовая – сырье для процессов полимеризации и алкилирования;
- бутан-бутеновая – сырье для установок алкилирования, для производств метилэтилкетона, полиизобутилена, синтетических каучуков;
- этан-этиленовая и пентан-амилленовая, используемые как нефтехимическое сырье.

Технологический процесс газофракционирования углеводородного сырья включает следующие операции: осушку, очистку, абсорбцию, компрессию, конденсацию, ректификацию.

**Осушку** применяют при последующей низкотемпературной ректификации газа (например, с выделением этилена). Проводят КК с использованием как жидких (гликолей), так и твердых поглотителей (кислотоустойчивых цеолитов).

**Очистку** применяют для удаления химических примесей (сероводорода, нафтеновых кислот, меркаптанов), вызывающих коррозию оборудования и дезактивацию катализаторов последующих процессов переработки. Часто для этих целей применяют раствор щелочи – эффективный, технологичный, дешевый реагент. В последнее время проводят очистку с применением моноэтаноламина.

**Абсорбция** – обратимый процесс разделения углеводородных газов, основанный на избирательном поглощении отдельных компонентов (жирного газа) абсорбентом (бензиновая или керосиновая фракция). Растворимость углеводородов в абсорбенте увеличивается с повышением давления, молекулярной массы и снижением температуры процесса ниже критической температуры абсорбируемого газа. Повышение температуры и низкое давление – благоприятные условия для процесса десорбции или регенерации абсорбента.

**Компрессия и конденсация** – два взаимосвязанных процесса, позволяющие сократить объемы перерабатываемого сырья и разделить его на компоненты в соответствии с их критическими температурами и давлениями.

**Ректификация сжиженных газов** отличается от ректификации нефтяных фракций повышенным давлением и высокой четкостью ректификации (вследствие близости температур кипения разделяемых фракций).

**Выбор сочетаний и последовательности вышеуказанных методов фракционирования технологических углеводородных газов зависит как от состава последних, так и от требуемого ассортимента продукции.**

На рис. 4.10 представлена одна из схем разделения попутного газа. Разделение попутного газа проводят на газофракционных установках (ГФУ) при давлении  $p = 2-4$  МПа и пониженной температуре.

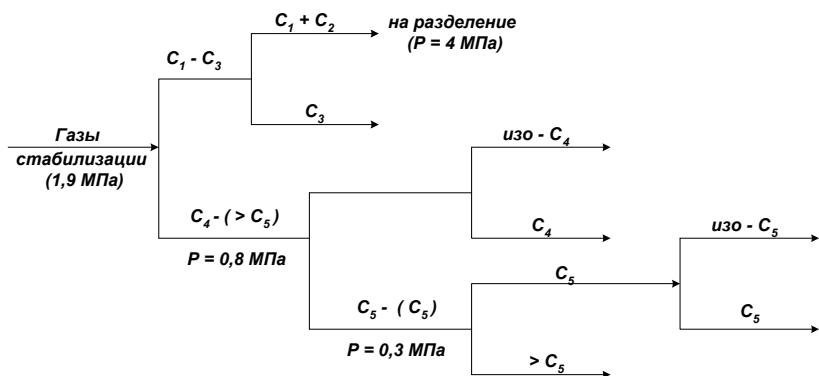


Рис. 4.10. Схема разделения попутного газа

### 4.3.2. Пиролиз

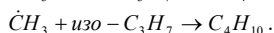
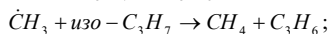
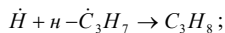
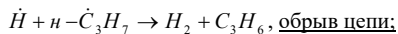
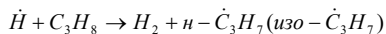
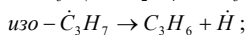
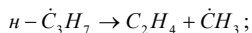
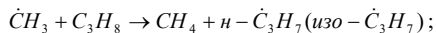
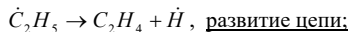
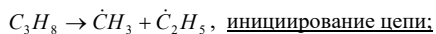
**Пиролиз углеводородного сырья** – это термическое разложение органических природных соединений при атмосферном давлении и повышенной температуре 700–900 °С.

Процесс термического пиролиза углеводородного сырья остается основным **способом** получения низкомолекулярных олефинов – **этилена и пропилена**.

Среднегодовой прирост потребления этилена и пропилена в мире составляет более 4 %. Наряду с производством этилена и пропилена процесс пиролиза является основным источником **дивинила**, выделяемого из сопутствующей **пиролизной C<sub>4</sub> фракции и бензола**, получаемого из жидких продуктов пиролиза.

Около 80 % мирового производства дивинила и 39 % производства бензола осуществляются пиролизом углеводородов.

Условно все реакции при пиролизе можно разделить на первичные и вторичные. **Первичные реакции** протекают с увеличением объема газа реакционной массы. Это в основном реакции расщепления высокомолекулярных парафинов и нефтяных углеводородов с образованием углеводородов с меньшей молекулярной массой:



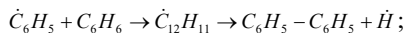
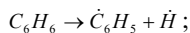
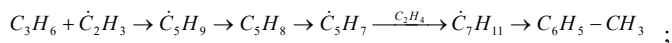
$C_2H_4$  – целевой продукт

$CH_4$  – целевой продукт

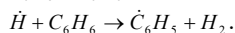
$H_2$  – целевой продукт

$C_3H_6$  – целевой продукт

**Вторичные реакции** конденсации протекают преимущественно на поздних стадиях пиролиза. В связи с увеличением молекулярной массы молекул продуктов реакции происходит уменьшение газообразного объема реакционной массы. В основном реакции образования ароматических, полиядерных ароматических углеводородов типа нафталина, антрацена в результате реакции конденсации и поликонденсации ведут к синтезу термически стабильных ароматических углеводородов, в том числе в результате реакций типа Дильса – Альдера:

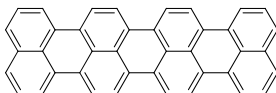


бифенил – целевой продукт



**Также к вторичным реакциям** можно отнести реакции образования различных пастообразных водородных соединений углерода, которые в промышленности принято называть пёком. Лишенный водорода продукт, обожженный при очень высокой температуре, называется коксом. Получаемый **пиролитический кокс** отличается по свойствам от каменноугольного кокса.

**Пиролитический кокс** по своей структуре представляет собой поликонденсированную ароматическую систему, которая может образовываться в результате процесса дегидроконденсации ароматических ядер:



Деление реакций на первичные (разрушение тяжелых молекул) и вторичные (синтез поликонденсированных ароматических углеводородов) условно.

Для снижения скоростей вторичных реакций пиролиза используют разбавление сырья пиролиза водяным паром. В результате парциальное давление углеводородов снижается, и, согласно принципу Ле Шателье, снижение давления в зоне реакции будет способствовать протеканию реакций, идущих с увеличением объема, то есть первичных.

В табл. 4.5 представлен состав газов пиролиза в зависимости от сырья.

Таблица 4.5

Компоненты газов пиролиза, % масс.	Сырье	
	Этан + пропан	Бензин
Водород	0,7–0,9	0,9–1,2
Метан	16–18	15–20
Этан	26–28	5–8
Пропан	5–6	1–3
Бутан	20–32	1–3
Этилен	36–38	30–40
Пропилен	10–12	15–20
Бутилены	19–22	8–12
Бутадиен	–	5–7

**Параметры управления процессом пиролиза.** Расщепление углеводородов с получением олефинов при пиролизе достигает значительной скорости при 500–550 °С и ускоряется с повышением температуры. **Увеличение температуры** до 750–850 °С приводит к ароматизации жидких продуктов на 85–95 %, а в газе увеличивается количество олефинов, особенно этилена и пропилена. Чрезмерно высокие значения температуры увеличивают выход водорода.

**Увеличение времени контакта** снижает содержание олефинов вследствие их полимеризации, увеличивает выход водорода, метана, аренов и кокса (оптимально около 0,1 сек.).

**Повышение давления** снижает выход олефинов за счет их полимеризации, поэтому процессы проводят при понижении давления, например разбавляя сырье водяным паром.

При повышении температуры газ обогащается все более термодинамически стабильными веществами (низшими углеводородами и водородом). Содержание парафинов с увеличением температуры уменьшается, и при 900 °С они полностью исчезают.

На рис. 4.11 представлена зависимость выхода олефинов от температуры при пиролизе газойля.

На рис. 4.12 представлена зависимость состава газа пиролиза от степени конверсии.

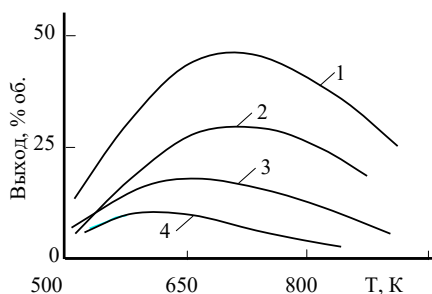


Рис. 4.11. Зависимость выхода олефинов от температуры при пиролизе газойля: 1 — сумма олефинов; 2 — этилен; 3 — пропилен; 4 — бутилен

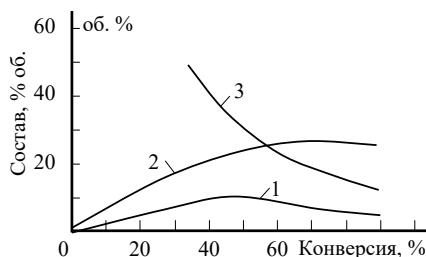


Рис. 4.12. Влияние степени конверсии на состав газа пиролиза пропана: 1 — пропилен; 2 — этилен; 3 — пропан

Увеличение температуры пиролиза выше 800 °С и степени конверсии снижает выход олефинов. Разбавление сырья водяным паром подавляет вторичные реакции полимеризации и увеличивает таким образом выход этилена, а также снижает содержание кокса и сажи.

В зависимости от целевого назначения процесса подбирают сырье, температуру, время контакта и давление (табл. 4.6).



Таблица 4.6

Целевой продукт	Фракции нефти	Условия проведения процесса
Нефтяной кокс	Тяжелые остатки	$T = 500\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $P > 1\text{ атм.}$ ;
Бензин, $\alpha$ -олефины	Средние фракции	$T = 500\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , малое время контакта;
Низшие олефины	Прямогонный бензин	$T = 800\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , время 0,2–0,5 с., разбавление водяным паром

При пиролизе углеводородного сырья, например бензиновых фракций, кроме газов, получается от 3–5 до 15–30 % жидких продуктов. Состав жидких продуктов пиролиза бензиновых фракций представлен в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Продукты	% масс.	Продукты	% масс.
Изопрен	2–2,5	Этилбензол	1,5–2,0
Циклопентадиен	3,5–4,5	Стирол	3–4
Бензол	26–33	Нафталин	3–6
Толуол	14–18	Алкилнафталин	1,5–3
Ксилолы	6–8		

На установке мощностью 300 тыс. т этилена в год наряду с этиленом получают 130–140 тыс. т пропилена, 40–50 тыс. т бутадиена, 45–50 тыс. т бутиленов, 110–120 тыс. т бензола, 8–10 тыс. т циклопентадиена, 5–7 тыс. т изопрена, 16–18 тыс. т нефтеполимерных смол и 40–45 тыс. т сырья для производства технического углерода.

При пиролизе тяжелых фракций нефти применяют гидропироллиз и гидрокрекинг, которые проводятся в присутствии водорода.

Водород препятствует образованию кокса и тяжелых остатков, приводя к повышению выхода олефинов.

### 4.3.3. Технология процессов пиролиза

Пиролиз и термический крекинг – эндотермические и энергоемкие процессы.

#### Способы подвода тепла:

- внешний обогрев топочными газами;
- высокоперегретым водяным паром (адиабатический или гомогенный процесс);

- частичным сжиганием сырья при подаче кислорода (окислительный пиролиз);
- нагрев неподвижным или движущимся твердым теплоносителем (регенеративный пиролиз).

Наиболее часто используется внешний обогрев топочными газами.

**Основной реакционный аппарат** – типовая трубчатая печь, в которой сырье перемещается по трубам, обогреваемым теплом от сгорания жидкого или газообразного топлива (рис. 4.13). Для уменьшения образования в трубах кокса сырье разбавляют водяным паром (до 50 %).

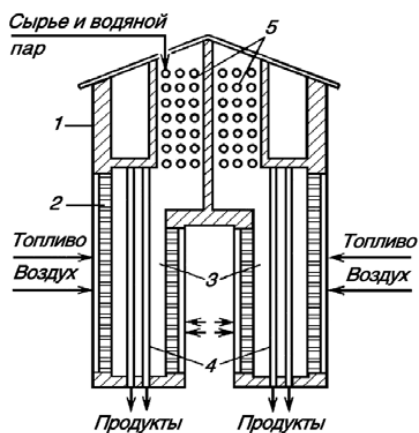


Рис. 4.13. Схема печи пиролиза

Процесс осуществляют в «этиленовом режиме» при 850–870 °С. Применение беспламенных горелок (2), вертикальное расположение труб, их двухсторонний обогрев, блокирование в одном корпусе нескольких топочных камер, градиентный способ обогрева (оптимальная температура, соответствующая протекающей в данном месте стадии пиролиза) обеспечивают мощность печи > 50 тыс. т/год и создание установок производительностью 300–450 тыс. т.

**Радиантная секция** состоит из вертикальных труб (4) и обогревается за счет излучения от раскаленной печи и топочных газов. В них протекает пиролиз и поддерживается наиболее жесткий режим (3).

**В конвективной (верхней) зоне** с горизонтальными трубами теплопередача осуществляется за счет менее эффективной конвекции (5). Здесь сырье с водяным паром подогреваются до заданной температуры, после чего поступают в радиантную секцию. **Топочный газ** после утилизации выводится в атмосферу.

**Продукты пиролиза** с  $t = 850\text{--}870\text{ }^{\circ}\text{C}$  подвергают «закалке» (быстрое охлаждение до  $500\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$  в котлах-утилизаторах) для избежания полимеризации олефинов. Частично охлажденные продукты пиролиза в колонне, орошаемой рециркулируемым маслом, очищаются от кокса (его отделяют от масла на фильтре) и охлаждаются до  $100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (тепло утилизируется), после чего вместе с водяным паром-разбавителем промываются в следующей колонне водой и направляются на дальнейшую переработку. Горячая вода идет в котлы-утилизаторы и возвращается частично в виде пара на пиролиз, а частично на отопление, подогрев технологических потоков и т. д.

Структура сырья в мировом производстве этилена (%): этан – 36; пропан – 11; бутан – 3; бензин прямой гонки – 47; газойль – 3. Баланс разложения газообразных и жидких видов пиролизного сырья приведен в табл. 4.8.

Таблица 4.8

Продукты пиролиза	Сырье *						
	Э	П	н-Б	БПГ	БР	АГ	ВГ
Водород	3,5	1,2	1,2	0,85	1,0	1,0	0,4
Метан	5,0	24,6	21,7	16,8	19,1	19,1	9,1
CO + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	0,5	0,5	0,5	0,1	0,15	0,15	—
Ацетилен	0,5	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3
Этилен	47,6	36,2	34,9	27,5	24,8	24,8	16,6
Этан	37,2	12,7	4,7	4,1	4,5	4,5	4,4
Винилацетилен	—	—	—	0,3	0,2	0,2	0,5
Пропилен	0,9	14,2	16,5	13,0	15,8	15,8	13,3
Пропан	—	—	—	0,55	0,25	0,25	1,0
Бутадиен	1,2	1,3	1,6	4,2	3,5	3,5	4,1
Бутилены	—	—	—	3,1	4,2	4,2	5,1
Бутан	0,1	0,1	5,0	0,4	0,3	0,3	0,1
Бензол	1,2	2,3	3,4	6,9	5,6	5,6	3,3
Пиробензин (от C <sub>5</sub> до 200 °C)	—	—	—	16,3	14,0	14,0	14,0
Тяжелое масло (> 200 °C)	3,1	6,6	9,9	6,5	6,2	6,2	22,3

\* Э – этан; П – пропан; н-Б – бутан; БПГ – бензин прямой гонки (40–180 °C); БР – бензин-рафинат (50–150 °C); АГ – атмосферный газойль (230–260 °C); ВГ – вакуумный газойль (370–470 °C).

## 4.4. Промышленный органический синтез

### 4.4.1. Дегидрирование углеводородов

#### *Дегидрирование бутана*

Дегидрирование парафинов в моноолефины в термодинамическом отношении более благоприятно, чем дегидрирование олефинов и алкилароматических углеводородов. Процесс ведут при  $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  без разбавителей при давлении, лишь немного превышающем атмосферное давление.

При дегидрировании парафинов ( $\text{C}_4$  и  $\text{C}_5$ ) в основном образуется смесь изомерных олефинов, а соответствующие диены образуются в небольших количествах, т. к. условия реакции термодинамически неблагоприятны для их образования.

Побочно протекают крекинг, изомеризация и коксообразование. Так как парафины более способны к расщеплению, чем олефины, образуется значительное количество низших углеводородов (метан, этан, этилен и др., а также водород).

**Катализаторы дегидрирования** должны быть активны к основной реакции, не должны ускорять побочные процессы (крекинг, изомеризация, закоксовывание). Наиболее эффективны алюмохромовые катализаторы на основе оксида Al, содержащие 10–40 % оксида Cr и 2–10 % оксидов щелочных металлов (натрия, калия, бериллия), которые служат для нейтрализации активных центров оксида Al, вызывающих крекинг и изомеризацию. Они чувствительны к влаге, поэтому исходные фракции не должны содержать водяных паров ( $< 1\text{ мг/куб. м}$ ) и нельзя применять разбавление водяным паром. Активны к дегидрированию н-бутана при 560–590  $^{\circ}\text{C}$ , для изопентана – при 530–560  $^{\circ}\text{C}$ .

Повышение температуры ведет к развитию побочных реакций, имеющих более высокую энергию активации.

Селективность процесса достигает 70–75 % при общей конверсии 40–45 %. Регенерация катализатора проводится выжиганием кокса воздухом при 600–650  $^{\circ}\text{C}$ .

**Технологический процесс дегидрирования** состоит из трех этапов:

- 1) дегидрирование с регенерацией катализатора;
- 2) выделение бутан-бутеновой (пентан-пентеновой) фракции из продуктов реакции;
- 3) разделение этой фракции с получением бутенов (или изопентенов).

Свежий и рециркулирующий *n*-бутан в жидком виде поступает в осушитель (оксид Al, цеолиты) и затем в испаритель. Пары подогреваются в трубчатой печи до 540–550 °С и поступают в реактор с псевдоожиженным катализатором. В верхней части реактора имеется закалочный змеевик, где реакционные газы охлаждаются до 450–500 °С бутаном, идущим на дегидрирование, предотвращая их дальнейшее разложение. Горячие газы отдают тепло в котлах-утилизаторах, охлаждаются в скруббере до 60–70 °С циркулирующей через холодильник водой, которая улавливает пыль катализатора. Закоксованный катализатор с нижней части реактора стекает по специальной трубе, где отдувается от углеводородов азотом и потоком газа (воздух + газы сгорания топлива) подается в регенератор. Регенерированный катализатор при 640–650 °С транспортирующим газом возвращается в реактор. Газы регенерации проходят циклоны, отдают тепло в котлах-утилизаторах, очищаются в электрофильтре, сбрасываются в атмосферу. Состав реакционных газов (% масс.) дегидрирования бутана представлен в табл. 4.9.

Таблица 4.9

Метан и водород	3	<i>n</i> -бутан	53
Этан и этилен	2	Бутадиен	2–3
Пропан и пропилен	3	$C_5$ и $> C_5$	2
Изобутан	2	CO	1
<i>n</i> -бутен	31–32		

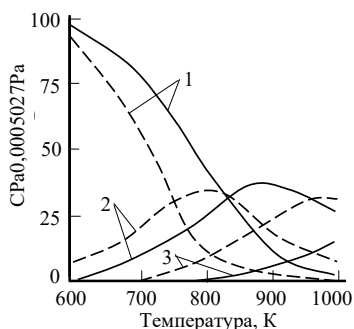


Рис. 4.14. Зависимость состава равновесной смеси при дегидрировании *n*-бутана в *n*-бутен и бутадиен-1,3 от температуры. Сплошные линии — при 0,1, пунктирные — при 0,01 МПа: 1 — *n*-бутан; 2 — *n*-бутен; 3 — бутадиен-1,3

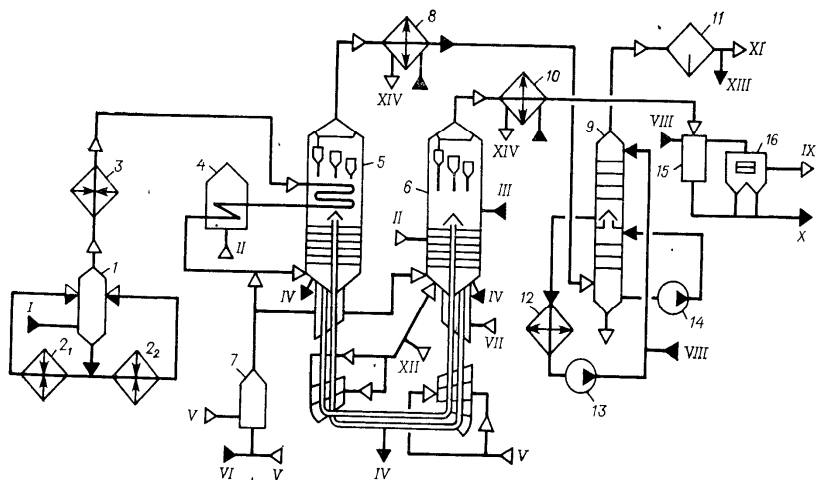
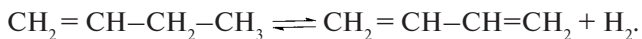


Рис. 4.15. Схема дегидрирования бутана в бутены в кипящем слое пылевидного катализатора: 1, 11 – сепараторы; 2<sub>1</sub>, 2<sub>2</sub> – испарители; 3 – перегреватель; 4 – трубчатая печь; 5 – реактор; 6 – регенератор; 7 – топка; 8, 10 – котлы-утилизаторы; 9 – скруббер; 12 – холодильник; 13, 14 – насосы; 15 – скруббер-увлажнитель; 16 – электрофильтр; I – сырье; II – топливный газ; III – свежий катализатор; IV – отработанный катализатор; V – воздух; VI – дизельное топливо; VII – абгаз; VIII – свежая вода; IX – дымовые газы; X – катализаторная пыль; XI – контактный газ; XII – азот; XIII – конденсат на очистку; XIV – водяной пар

Графическая зависимость, характеризующая процесс дегидрирования до олефинов, приведена на рис. 4.14. Технологическая схема дегидрирования высших парафинов представлена на рис. 4.15.

### Дегидрирование бутенов

Проведение реакции дегидрирования бутенов до бутадиена термодинамически неблагоприятно, поэтому для повышения равновесной степени конверсии при допустимой температуре (600 °С) процесс ведут при разбавлении водяным паром. Непосредственно дегидрируются с получением дивинила только альфа-олефины:



Для β-изомеров необходима предварительная изомеризация. Побочные реакции: крекинг, изомеризация, коксообразование.

**Требования к катализаторам.** Катализаторы должны ускорять дегидрирование и изомеризацию с перемещением двойной связи в альфа-положение и должны быть малоактивными в отношении процессов крекинга, скелетной изомеризации и коксообразования.

В промышленном производстве применяют два основных типа катализаторов, представленных в табл. 4.10.

**Условия проведения процесса:** объемная скорость по газу – 150–200 л/ч, температура – 600–650 °С;  $p > p_{ат}$  (только для преодоления гидравлического сопротивления); адиабатический реактор со стационарным слоем катализатора (пар и подогретые олефины играют роль теплоносителей).

Недостатки: цикличность работы катализатора, низкие степени конверсии и селективности, большой расход энергии.

Таблица 4.10

Кальцийникельфосфатный ИМ-2204	Железооксидный К-16
$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_6$ с промотором $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (2 %)	25–90 % $\text{Fe}_2\text{O}_3$ + 15 % $\text{Cr}_2\text{O}_3$ + $\text{K}_2\text{CO}_3$ и др. компоненты
Регенерация через каждые 15 мин. с предварительной продувкой водяным паром	Регенерация через 24 часа
Разбавление паром 20:1 (об.) К = 40–45 %; С = 85 %	Разбавление паром 10:1 (об.) К = 17–20 %; С = 80–85 %

Графические зависимости конверсии бутиленов от давления представлены на рис. 4.16 и 4.17.

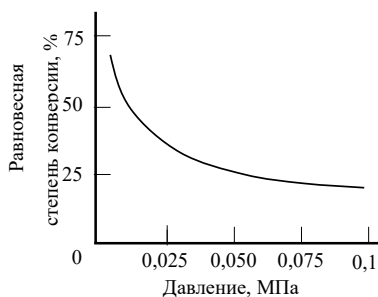


Рис. 4.16. Зависимость равновесной степени конверсии н-бутена при дегидрировании его в бутadiен-1,3 от общего давления реагентов при 860 К

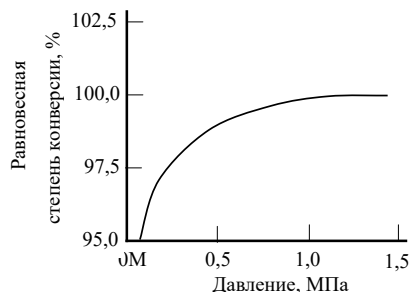


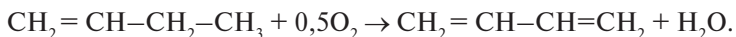
Рис. 4.17. Зависимость равновесной степени конверсии бензола при дегидрировании его в циклогексан от общего давления реактивов при 200 °С и при соотношении  $C_6H_6 : H_2 = 1 : 3$

### ***Окислительное дегидрирование бутиленов***

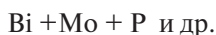
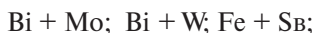
Особенности процесса окислительного дегидрирования:

- устраняется обратимость реакции дегидрирования;
- снимаются ограничения степени конверсии олефина;
- процесс из адиабатического превращается в экзотермический;
- устраняется коксообразование, и катализатор служит длительное время без регенерации.

Процесс окислительного дегидрирования бутиленов протекает по реакции



**Катализаторы** — оксидные композиции:



Варианты проведения процесса:

1. Дегидрирование и окисление проводят в двух разных реакторах с псевдооживленным слоем движущегося катализатора (для предотвращения окисления олефина).

2. Дегидрирование и окисление проводят в одном реакторе со стационарным слоем катализатора.

В обоих случаях процессы проводятся при разбавлении олефина водяным паром (до 30:1). Пар и воздух смешивают и перегревают в трубчатой печи до 500 °С и перед реактором вводят бутеновую фракцию. Процесс проводят в реакторе при  $t = 400-500$  °С и  $p = 0,6$  МПа.



Реакционный газ отдает тепло в котле-утилизаторе, охлаждается в скруббере водой, захлаживаемой в холодильнике, промывается минеральным маслом в абсорбере, где поглощаются углеводороды  $C_4$ .

Конверсия 70–80 %, селективность по бутadiену 90–95 %.

Продукты крекинга, азот и остатки кислорода выводят с верха абсорбера, а насыщенное  $C_4$  масло из куба абсорбера через теплообменник поступает в отпарную колонну. Из фракции  $C_4$  с верха колонны, содержащей 70 % бутadiена, выделяют чистый бутadiен.

**Процесс выделения бутadiена из бутен-бутadiеновой фракции** может проводиться на установке экстрактивной ректификации из пяти ректификационных колонн. В качестве селективного растворителя используют диметилформамид, экстрагирующий бутadiен.

Технологическая схема экстрактивной ректификации бутadiена для выделения его из бутен-бутadiеновой фракции приведена на рис. 4.18.

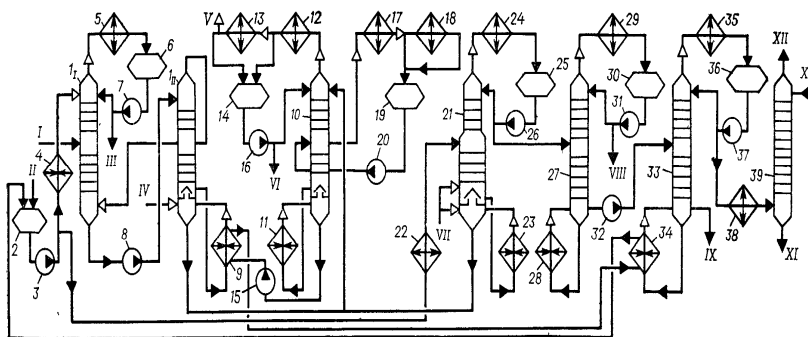
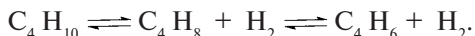


Рис. 4.18. Схема выделения бутadiена экстрактивной ректификацией ДМФА:  $I_1, I_2$  – колонны экстрактивной ректификации; 2 – емкость; 3, 7, 8, 15, 16, 20, 26, 31, 32, 37 – насосы; 4, 22, 38 – холодильники; 5, 12, 13, 17, 18 – конденсаторы; 6, 14, 19, 25, 30, 36 – сборники; 9, 11, 23, 28, 34 – кипятильники; 10 – десорбер; 21 – колонна экстрактивной ректификации бутadiена от ацетиленовых соединений; 24, 29, 35 – дефлегматоры; 27, 33 – ректификационные колонны; 39 – колонны отмывки бутadiена от азотсодержащих соединений;  $I$  – бутadiен-бутеновая фракция;  $II$  – свежий ДМФА;  $III$  – бутеновая фракция;  $IV$  – бутadiен-рецикл;  $V$  – бутadiен на компрессию;  $VI$  – ДМФА на регенерацию;  $VII$  – бутadiен-рецикл от компрессора;  $VIII$  – низкокипящие углеводороды;  $IX$  – высококипящие углеводороды;  $X$  – вода;  $XI$  – вода на отпарку;  $XII$  – бутadiен-ректикат

### Одностадийное дегидрирование бутана

При одностадийном процессе протекают две обратимые последовательные реакции:



Равновесный состав системы зависит от температуры и давления.

Зависимость состава равновесной смеси при дегидрировании н-бутана в н-бутен и бутadiен-1,3 от температуры представлена на рис. 4.19.

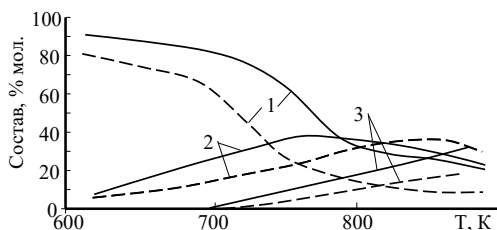


Рис. 4.19. Зависимость состава равновесной смеси от температуры в реакции дегидрирования бутана: 1 — н-бутан; 2 — н-бутен; 3 — бутadiен-1,3. Давление 0,1 МПа — сплошные линии; 0,01 МПа — пунктирные линии

Практически процесс ведут на алюмо-хромовом катализаторе при температуре 580–600 °С (средней для 1-й и 2-й стадий) и пониженном давлении 0,015–0,02 МПа, поскольку для данного катализатора нельзя использовать разбавление сырья водяным паром.

Применение вакуума не позволяет использовать реакторы со взвешенным слоем катализатора, поэтому процесс ведут с использованием регенеративной системы Гудри.

Реакционный узел состоит из блоков, включающих 5–8 горизонтальных реакторов со стационарными слоями катализатора, работающих по регенеративному принципу использования тепла (к катализатору добавляют гранулы прокаленного глинозема, играющего роль аккумулятора тепла).

#### Стадии процесса:

- 1) дегидрирование (5–9 мин.);
- 2) продувка реактора водяным паром для вытеснения (1,5–2 мин.);
- 3) регенерация катализатора — выжигание кокса при 600 °С (5–9 мин.);
- 4) вакуумная эвакуация газов регенерации (1,5–2 мин.).

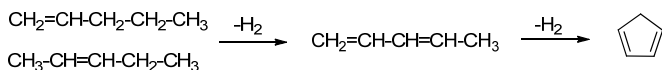
Из-за проведения обеих стадий одновременно не в оптимальных для каждой из них условиях степень конверсии исходного сырья ниже (20–30 %), чем при двухстадийном процессе. Селективность составляет около 55 %. Контактный газ содержит примерно 11 % бутадиена и 25–30 % бутенов. Эти недостатки компенсируются снижением капиталовложений и энергетических затрат на производство.

### *Дегидрирование изопентана*

Технический изопентан – смесь углеводородов  $C_3 - C_5$  с содержанием изопентана > 75 %. Содержится в газах стабилизации нефти и попутных газах.

При каталитическом дегидрировании изопентана образуется три изомера изоамиленов (2-метилбутен-1, 3-метилбутен-1, 2-метилбутен-2), каждый из которых дает изопрен.

Побочные реакции изомеризации приводят к образованию сначала пиперилена, а затем циклопентадиена:



### *Стадии двухстадийного технологического процесса*

#### *1 стадия*

1. Осушка, испарение и перегрев изопентана ( $t = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 0,45 \text{ МПа}$ ).

2. Каталитическое дегидрирование изопентана в изоамилены (катализатор; 40 % оксида хрома, 50 % оксида алюминия; 10 % оксида бериллия, таблетки  $3,2 \times 3,2 \text{ мм}$  или гранулы  $0,9 \text{ мм}$ ). Срок службы 4–5 тыс. часов, чувствителен к водяному пару.

$t = 530\text{--}560 \text{ }^\circ\text{C}$  – дегидрирование (регенерация воздухом при  $t = 600\text{--}650 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Конверсия 35–40 %, селективность 75–81 %.

Выход на пропущенное сырье составляет 30–35 %, выход на разложенное сырье составляет 70–80 %.

#### *Реакторы:*

а) трубчатый с неподвижным слоем катализатора (процесс фирмы «Филлипс», США) трубы: длина 3045 мм, диаметр 50 мм;

б) с псевдооживленным слоем: гранулы,  $t = 560$  °С,  $p = 1$  атм. Процесс проводится в токе азота. Регенерация катализатора при  $t = 620$  °С в течение 30 сек.

3. Выделение изопентан-изоамиленовой фракции – в абсорбере при  $p = 0,5$  МПа, орошаемом тяжелой углеводородной фракцией. Сверху отводятся метан и водород, абсорбат направляется в десорбер, где от кубовых  $\Sigma C_6$  отгоняются летучие  $\Sigma C_5$  с последующим разделением изопентана и изоамиленов.

## *2 стадия*

Каталитическое дегидрирование изоамиленов проводят в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем кальций-никель-фосфатного катализатора ИМ-2204 (срок службы 2000 часов, конверсия 40 %, селективность 82–84 %) или железоксидного катализатора (25–90 % оксида железа, 2–50 % оксида хрома с промоторами; конверсия 17–20 %, селективность 80–85 %).

**Параметры процесса:**  $p = 0,22$  МПа (только для преодоления гидравлического сопротивления),  $t = 550$ – $600$  °С; разбавление водяным паром (20:1 для ИМ–2204 и 10:1 для железоксидного катализатора), объемная скорость газа 150–200 л/с.

4. Выделение изопрен-изоамиленовой фракции:

- выделение изопрена экстрактивной дистилляцией диметилформамидом;
- очистка его от аминов, кислородосодержащих соединений, промывка, азеотропная осушка изопрена-сырца;
- тонкая очистка и ректификация до 99,8 % (селективное гидрирование для удаления ацетилена);
- отмывка водой карбонильных соединений, осушка на цеолитах.

## *Одностадийный метод дегидрирования (процесс Гудри)*

1. Каталитическое дегидрирование изопентана или изопентан-изоамиленовых смесей.

**Параметры процесса:**  $t = 540$ – $560$  °С;  $p = 0,16$ – $0,2$  МПа; время контакта 5–9 с. **Катализатор:** оксид алюминия + 20 % оксида хрома (таблетки Гудри  $4 \times 4$  мм); срок службы около 6 мес. После каждого цикла – восстановление водородом 5–9 мин. Конверсия изопентана около 25 %.

**Реакционный узел** состоит из 5–8 горизонтальных реакторов со стационарным слоем катализатора, работающих по регенеративному принципу использования тепла. Диаметр 3,7–5,8 м. Длина 11–13 м.

2. Выделение изопентан-изоамиленовой фракции из контактного газа.

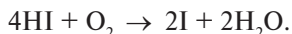
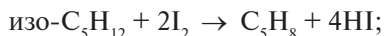
3. Выделение изопрена из смеси углеводородов  $C_5$  и его очистка.

Выход изопрена на пропущенное сырье 20–30 % при селективности около 55 %.

### *Окислительное дегидрирование изопентана*

Окислительное дегидрирование изопентана проводят в одну стадию в присутствии свободного йода при 500–575 °С.

**Катализатор:** ( $Fe_3O_4 + LiOH$ ) или бромиды  $KBr$  на оксидах кремния или алюминия. Реакционную массу разбавляют большим количеством водяного пара:



#### *Условия процесса:*

температура 500–520 °С;

об. скорость 220–410  $c^{-1}$ ;

мольное соотношение реагентов:  $I_2 : O_2 : H_2O = 0,1 : 1,0 : (7,8-8,0)$ .

Конверсия 48–50 %, выход на пропущенное сырье 38–49 %; селективность 78–82 %.

Реакция идет с выделением тепла (3350–6700 кДж/кг), поэтому процесс нужно проводить с отводом тепла при небольшой продолжительности (1,5–3 сек.). Процесс проводят в реакторе со стационарным слоем катализатора или в псевдооживленном слое.

В первом случае затруднен отвод тепла, во втором – сложность улавливания йода.

### *Дегидрирование ароматических углеводородов*

Процесс дегидрирования ароматических углеводородов имеет основное практическое значение при получении стирола и альфа-метилстирола из этилбензола и изопропилбензола. Для дегидрирования применяют реакторы адиабатического типа по принципу действия, сходному с реакторами дегидрирования бутиленов в бутадии и изоамиленов в изопрен.

Реактор представляет собой цилиндрический аппарат с коническим днищем, футерованный изнутри огнеупорным кирпичом. Недостатком является резкий перепад температуры по высоте слоя катализатора (до 50 °С), что не позволяет достигнуть высокой степени конверсии и заставляет использовать большой избыток водяного пара.

Разработана конструкция двухступенчатого реактора с секционированным введением водяного пара перед каждой полкой, что приближает условия работы к изотермическому режиму.

**Технология процесса.** Этилбензольная шихта (этилбензол-ректификат + возвратный этилбензол) подогревается в теплообменнике до 80 °С, поступает в испаритель (< 210 °С), затем в предварительный перегреватель (перегрев продуктами дегидрирования из реактора до 550 °С), затем – в смесительную камеру реактора, где смешивается с перегретым в трубчатой печи до 630 °С водяным паром.

Соотношение этилбензола и водяного пара на входе в реактор 1:3 по массе. Смесь паров на входе в реактор имеет температуру 600 °С.

Контактный газ с первой ступени реактора с  $t = 565$  °С подогревается в межступенчатом перегревателе вновь до 630 °С и подается на вторую ступень реактора. Продукты реакции охлаждаются в котле-утилизаторе до 180 °С и поступают на трехступенчатую конденсацию (воздушные – до 60 °С, водяные – до 40 °С и рассольные конденсаторы) и разделяются в отстойниках на углеводородный и водный конденсат.

Выделение стирола из катализата (печного масла) осложнено его полимеризацией при  $t > 90$  °С и наличием дивинилбензола, активирующего этот процесс. Поэтому стирол выделяют вакуумной ректификацией ( $p = 1,3\text{--}2$  кПа) с введением ингибиторов полимеризации фенольного типа.

Установка состоит из 3–4 ректификационных колонн. На первой выделяется бензол-толуол-ксилольная фракция, на второй – этилбензол, на третьей и четвертой – стирол (с третьей колонны стирол направляется в рецикл). Вакуум создается парорезекционными установками.

Выделение  $\alpha$ -метилстирола проводится аналогично, но с меньшими трудностями, т. к. он менее подвержен полимеризации.

Показатели процесса дегидрирования этилбензола при 600 °С на калий-железоокисном катализаторе К-24 при разбавлении 18 моль/моль ( $m$  – масса катализатора,  $F$  – мольная скорость подачи сырья) представлены в табл. 4.11.

Таблица 4.11

$V$ , л/ч	$m/F$ кг · ч/ моль	Состав печного масла, % масс.				$C$ , % мол.	$K$ , % масс.
		бензол	толуол	этил- бензол	стирол		
0,5	260	1,6	4,0	28,0	6,65	92,2	72,2
1,0	127,5	1,0	3,1	32,0	63,8	92,2	68,2
3,0	43,5	—	—	62,6	37,4	99,0	37,9
6,0	22,7	—	—	75,1	24,9	99,3	25,4

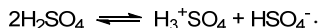
#### 4.4.2. Процессы гидратации низших олефинов

Существуют два промышленных процесса синтеза спиртов из низших олефинов: сернокислотная жидкофазная гидратация и гетерогенно-каталитическая, или прямая, гидратация.

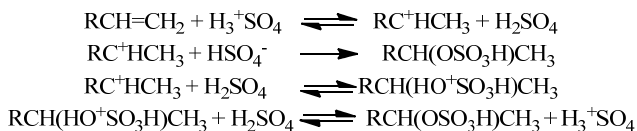
##### *Механизм гидратации низших олефинов*

В обоих процессах в реакции участвует промежуточный карбкатион, образующийся при протонизации олефинов сильными протонными (минеральными) кислотами. Целевым продуктом реакции являются вторичные или третичные спирты (кроме этилена).

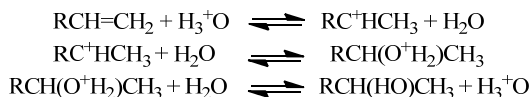
Сила протонных кислот, их способность протонировать основания (олефины) растет с увеличением концентрации кислот. В разбавленных растворах кислот протонирующим агентом является  $[H_3^+O]$ , в концентрированных кислотах выступает кислота в недиссоциированной форме или катион, получающийся в результате автопротолиза:



В концентрированных растворах серная кислота выступает как реагент:

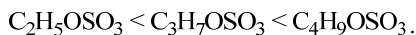


В водных растворах кислота выступает в качестве катализатора:



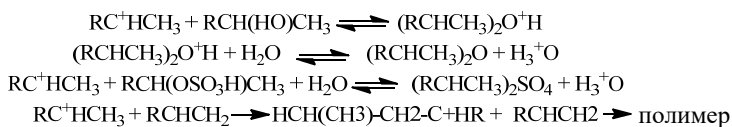
В водных растворах образование спиртов происходит в одну стадию. В концентрированных кислотах — в две стадии, так как требуется проведение стадии гидролиза алкилсульфатов.

Способность алкилсульфатов к гидролизу представлена следующим рядом:



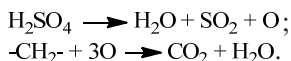
### *Побочные реакции при сернокислотной гидратации*

Высокая реакционная способность карбкатиона приводит к протеканию побочных реакций: простых эфиров, диалкилсульфатов, полимеров:



Побочные реакции (образование полимеров и диалкилсульфида) интенсифицируются при повышении концентрации кислоты и температуры.

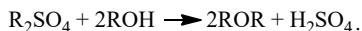
При концентрировании серной кислоты топочным газом протекают следующие реакции:



Потери олефина за счет образования полимера, потери кислоты составляют около 21 м. ч. на 1 м. ч. полимера с выделением сернистого газа 13,7 м. ч.

Образованию диалкилсульфида способствуют повышение давления и концентрации кислоты, увеличение соотношения олефин : кислота.

Диалкилсульфиды приводят к образованию простых эфиров:

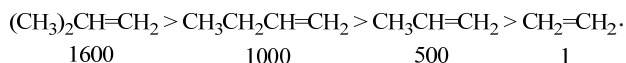




### *Термодинамика гидратации низших олефинов*

Процессы образования моно- и диалкилсульфатов протекают через стадию абсорбции газообразных углеводородов, что приводит к уменьшению объема реакционной массы. Процессы образования моно- и диалкил-сульфатов являются экзотермическими. Смещению равновесия в этих обратимых процессах в сторону образования алкил-сульфатов способствует повышение парциального давления олефина и понижение температуры процесса.

**Реакционная способность низших олефинов в реакции гидратации.** Реакционная способность олефина определяется его основностью. Константа протонизации олефина при 25 °С при переходе от этилена к пропилену увеличивается в  $10^5$  раз. Скорость поглощения олефина 80%-й серной кислотой представлена в ряду



Условия поглощения олефина серной кислотой представлены в табл. 4.12. Из таблицы следует, что самые жесткие условия характерны для этилена.

**Кинетические закономерности процесса сернокислотной гидратации низших олефинов.** Взаимодействие олефинов с серной кислотой – процесс гетерогенный, протекающий в системе газ – жидкость (хемосорбция этилена, пропилена) или жидкость – жидкость (хемэкстракция высших олефинов).

Таблица 4.12

Олефин	Концентрация серной кислоты, %	Температура, °С	Парциальное давление олефина, кПа
Этилен	96–98	80–90	1013,2–1519,8
Пропилен	75–80	50–60	607,9–810,6
н-Бутилены	75–80	20–30	303,9–405,3
Изобутилен	55–65	10–20	202,6–303,9

Процесс протекает в диффузионной области и описывается уравнением первого порядка по поглощаемому олефину:

$$dG/dt = K \cdot F \cdot p \cdot f(c),$$

где  $G$  – количество поглощаемого олефина;  $t$  – время;  $K$  – коэффициент, зависящий от интенсивности диффузии (барботаж, пере-

мешивание);  $F$  – поверхность контакта реагентов;  $p$  – парциальное давление олефина;  $f(c)$  – множитель, зависящий от концентрации серной кислоты.

**Основные положения для разработки рациональной технологической схемы.** Для каждого олефина должны быть выбраны свои оптимальные условия взаимодействия с серной кислотой: температура процесса, парциальное давление олефина, концентрация кислоты.

Для предотвращения побочного процесса полимеризации необходимо отсутствие в исходной смеси высших олефинов, полное извлечение полимеров из отработанной серной кислоты до ее концентрирования, проведение концентрирования в условиях, исключающих разложение серной кислоты.

Для проведения с максимальной скоростью первой стадии процесса – поглощения олефинов серной кислотой – следует:

- использовать давление исходной олефин-содержащей смеси, получаемой на предшествующих установках разделения;
- обеспечить интенсивное перемешивание реагентов и развитие поверхности контакта, максимальную растворимость олефина в реакционной смеси, используя рециркуляцию получаемых алкилсульфатов.

Максимальная полнота гидролиза обеспечивается непрерывным отводом получающегося спирта в виде его паров с водяным паром.

### *Прямая гидратация олефинов*

Газофазный процесс:



Катализаторами служат  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и соли фосфорной кислоты (простые и сложные соли) на носителях (алюмосиликаты, силикагель, пемза) или нелетучие катализаторы на основе оксидов металлов, ионообменные смолы.

Этот экзотермический процесс протекает с уменьшением объема, и, следовательно, снижение температуры и повышение давления способствуют увеличению равновесного выхода этанола. В табл. 4.13 приведены равновесные выходы этанола при различных температурах и давлении для эквимолярной смеси этилена и водяного пара при 0,1 МПа. При атмосферном давлении равновесный выход

этанол очень низкий. При атмосферном давлении и температуре 150 °С выход достигает лишь 0,4 %, соответственно, и скорость процесса тоже очень низка.

Таблица 4.13

Температура, °С	Давление, МПа			
	0,5	0,8	1,0	1,5
150	58,0	65,0	67,0	74,0
200	30,5	38,7	45,0	54,0
250	14,1	21,4	20,0	35,0
300	6,7	10,3	12,5	18,3
350	3,5	5,6	7,0	12,2

### *Технология прямой гидратации низших олефинов*

В основу технологической схемы (рис. 4.20) положен принцип многократной циркуляции реагирующей газовой смеси с отводом целевого продукта (этанола) посредством конденсации.

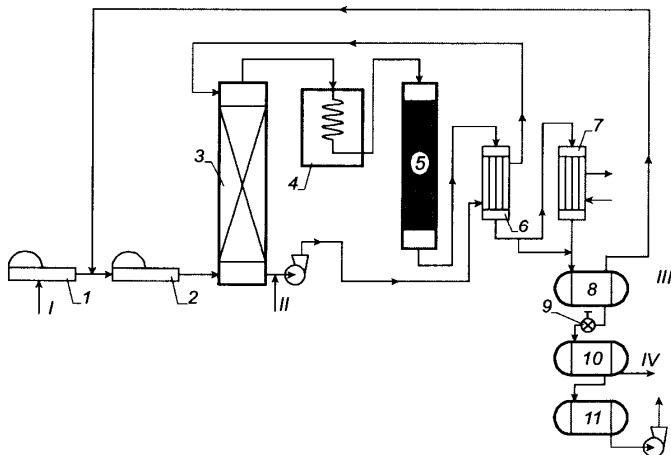


Рис. 4.20. Технологическая схема прямой гидратации этилена с приготовлением исходной смеси путем сатурации и перегрева:  
 1 – компрессор свежего этилена; 2 – компрессор газовой смеси;  
 3 – сатурационная колонна; 4 – печь для перегрева смеси; 5 – реактор;  
 6 – теплообменник газ – вода; 7 – конденсатор этанола-сырца;  
 8 – сепаратор высокого давления; 9 – дроссельный вентиль;  
 10 – сепаратор низкого давления; 11 – сборник этанола-сырца; I – свежий этилен; II – фузельная вода (горячая) с установки ректификации;  
 III – инертные газы; IV – отдувочные газы низкого давления

В качестве исходного продукта следует использовать чистый этилен, примеси выводить в виде отдувок.

Повышение давления процесса ограничено из-за опасности конденсации воды, снижающей активность катализатора.

Процесс необходимо проводить при эквимолярном или близком соотношении этилен / водяной пар.

Возможно применение адиабатического реактора колонного типа простейшей конструкции.

Целесообразно проводить подпитку в реактор газовой смеси фосфорной кислотой.

Необходимо проводить нейтрализацию фосфорной кислоты на выходе из реактора.

#### 4.4.3. Реакции этерификации

**Реакции этерификации** – это все процессы, ведущие к образованию сложных эфиров.

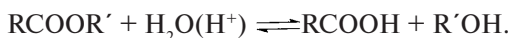
Большое значение в промышленности получили эфиры одноосновных ( $C_1 - C_4$ ) и двухосновных карбоновых кислот ( $C_1 - C_4$ ) и низших спиртов ( $C_1 - C_5$ ), а также эфиры двухосновных кислот и низших спиртов.

Реакция этерификации является равновесной:

– прямая

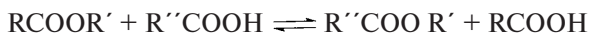


– обратная (гидролиз)



Скорость этерификации в ряду *первичные спирты* > *вторичные спирты* > *третичные спирты* снижается. Увеличение молекулярной массы первичного спирта снижает скорость этерификации.

**Переэтерификация** осуществляется при получении сложных эфиров карбоновых кислот и высокомолекулярных спиртов (алкоголиз) или высокомолекулярных карбоновых кислот и простых спиртов (ацидолиз). Катализаторы – едкая щелочь, алкоголяты щелочных металлов:



Другие методы получения сложных эфиров:

- взаимодействие спиртов с хлорангидридами карбоновых кислот;
- взаимодействие карбоновых кислот с олефинами;
- взаимодействие окиси углерода со спиртом и олефином;
- конденсация двух молекул альдегида;
- взаимодействие кетена со спиртами;
- взаимодействие спиртов с ангидридами карбоновых кислот.

### *Термодинамика реакций*

Взаимодействие спиртов с карбоновыми кислотами *в жидкой фазе* протекает с нулевым тепловым эффектом ( $\Delta H = 0$ ).

Алкоголиз, ацидолиз, переэтерификация протекают также с нулевым тепловым эффектом ( $\Delta H = 0$ ).

Взаимодействие спиртов с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот является экзотермическим процессом. Константа равновесия определяется следующим уравнением:

$$K_c = [\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]/[\text{RCOON}][\text{R}'\text{OH}] .$$

$K_c$  зависит от строения кислоты и особенно спирта. Наибольшей активностью обладают первичные спирты и замещенные карбоновые кислоты.

Взаимодействие спиртов с карбоновыми кислотами *в газовой фазе* является экзотермической реакцией. Константа равновесия зависит от температуры. Так, при получении этилацетата в газовой фазе при увеличении температуры от 150 до 300 °С  $K_c$  снижается с 30 до 9.

Положение равновесия при алкоголизе, ацидолизе, переэтерификации определяется равновесием соответствующих процессов этерификации.

### *Технология получения эфиров*

Технологические процессы синтеза сложных эфиров можно разделить на две главные группы:

- жидкофазные процессы — некаталитические или гомогенно-каталитические, в которых химическая реакция совмещена с процессом разделения;
- гетерогенно-каталитические реакции в жидкой или газовой фазе, осуществляемые в проточных реакторах без совмещения с разделительными процессами.

Процессы первой группы являются традиционными и наиболее распространенными в технологии этерификации. Их суть состоит в том, чтобы возможно полнее осуществить обратимый синтез сложного эфира, сдвигая равновесие за счет отгонки летучих продуктов (вода, сложный эфир или их азеотропная смесь).

Все жидкофазные процессы подразделяются на 4 группы.

**Жидкофазные процессы 1.** Высококипящие эфиры малолетучих кислот и спиртов, а также эфиры монокарбоновых кислот  $C_4 - C_5$  и выше с гликолями, глицерином и высшими одноатомными спиртами.

Наиболее летучим компонентом является вода, отгоняемая без существенных примесей эфира и спиртов по мере образования.

**Жидкофазные процессы 2.** Высококипящие эфиры достаточно летучих кислот или спиртов высших кислот со спиртами  $C_1 - C_8$ , кислот  $C_1 - C_2$  с гликолями и глицерином.

Отгоняют воду из реакционной массы вместе с летучим исходным реагентом в виде азеотропов. Гетероазеотропы при конденсации легко разделяются, и реагент возвращается в реакционную зону.

В случае получения гомогенного азеотропа добавляют вещества, образующие с водой легкокипящие азеотропные смеси (бензол, дихлорэтан). Вода удаляется с ними, после разделения смеси азеотропная добавка возвращается в реактор, а вода удаляется. При получении этанола и метанола отгоняется водный спирт с последующей его ректификацией.

**Жидкофазные процессы 3.** Сложные эфиры средней летучести, дающие с водой (или с водой и спиртом) азеотропные смеси, в которых в мольном соотношении вода преобладает над спиртом. С азеотропной смесью часто уходит большое количество воды, и реакционная масса непрерывно обогащается эфиром.

При конденсации отгоняющихся паров происходит разделение на два слоя – водный и органический. Последний содержит эфир и спирт, которые возвращают в реактор.

**Жидкофазные процессы 4.** Легколетучие сложные эфиры, дающие со спиртом и водой тройные азеотропные смеси, в которых в мольном соотношении эфир преобладает над водой. При отгонке таких смесей реакционная масса обогащается водой. Следовательно,

в этом случае сложный эфир получается в виде дистиллята, отгоняемого из реактора вместе с некоторым количеством воды и спирта.

Благодаря отгонке летучего вещества исходные реагенты можно использовать в соотношении, близком к стехиометрическому. При получении полных эфиров стараются достичь высоких степеней конверсии кислоты за счет применения избытка спирта.

### Реакционные узлы

Процесс этерификации, совмещенный с отгонкой, можно осуществлять периодически или непрерывным способом. Основные варианты оформления реакционных узлов непрерывной этерификации представлены на рис. 4.21.

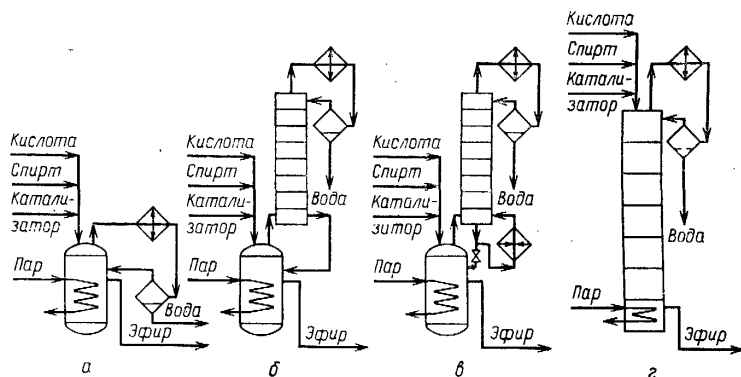


Рис. 4.21. Варианты оформления реакционных узлов непрерывной этерификации: *а* – куб с конденсатором; *б* – куб с дефлегмирующей колонной; *в* – куб с ректификационной колонной; *г* – реактор типа тарельчатой колонны

**Этерификация при гетерогенном катализе.** При катализе протонными кислотами обязательна последующая стадия нейтрализации продукта.

В большинстве случаев эфир остается в кубе, и после нейтрализации кислоты необходима промывка эфира, что приводит к повышенному расходу реагентов, потере эфира и образованию сточных вод.

В последние годы активно развивается гетерогенный катализ, особенно с помощью сульфокатионитов, применяемых при температуре синтеза 150–160 °С.

Этерификацию при катализе сульфокатионитом ведут в колонном реакторе со сплошным слоем катализатора, так как отсутствие теплового эффекта делает теплообменные устройства ненужными. Реакция протекает в жидкой фазе в избытке спирта. Одна из возможных схем (рис. 4.19) включает адиабатический реактор с насадкой (сульфокатионит), экстракционную колонну, в которой из реакционной массы извлекают водой избыточный спирт, и отпарную колонну для отгонки спирта, возвращаемого на реакцию. Эфир-сырец, выходящий с верха экстракционной колонны, очищают ректификацией. Селективность процесса – 100 %.

## 4.5. Производство высокомолекулярных соединений

### 4.5.1. Сырьевая база, состав и основные свойства ВМС

По происхождению высокомолекулярные соединения (ВМС) делят на природные, или биополимеры, и синтетические. Сырьем для производства синтетических полимеров являются вторичные процессы переработки нефти с получением низших олефинов (этилена, пропилена, бутадиена). Кроме того, мономеры получают в процессах основного органического синтеза, таких как алкилирование, этерификация и других.

В соответствии с химической природой ВМС делят на органические, неорганические и элементоорганические. Органические полимеры содержат атомы углерода, водорода, кислорода, азота, галогенов. Неорганические полимеры (например, линейные модификации серы и селена, полидихлорфосфазен  $[-\text{PCl}_2=\text{N}-]_n$ ) построены из неорганических главных цепей и не содержат органических боковых радикалов (обрамляющих групп). Элементоорганические полимеры содержат в звене макромолекулы неорганических элементов наряду с углеводородными группами, например полисилоксаны  $[-\text{SiR}_2\text{O}-]_n$ , полиорганодифосфазены  $[-\text{PR}_2=\text{N}-]_n$ .

В зависимости от расположения в макромолекуле атомов и атомных групп различают: 1) линейные ВМС, макромолекулы которых представляют собой открытую линейную цепь (как натуральный каучук) или вытянутую в линию последовательность циклов



(как целлюлоза); 2) разветвленные ВМС, макромолекулы которых имеют форму линейной цепи с ответвлениями (как амилопектин); 3) сетчатые ВМС – трехмерные сетки, образованные отрезками ВМС цепного строения (как отвержденные фенолоальдегидные смолы, вулканизированный каучук).

Макромолекулы одного и того же химического состава могут быть построены из различных стереоизомеров звена. ВМС, молекулы которых состоят из одинаковых стереоизомеров или из различных стереоизомеров, чередующихся в цепи с определенной периодичностью, называются стереорегулярными. ВМС, в которых каждый или некоторые стереоизомеры звена образуют достаточно длинные непрерывные последовательности, сменяющие друг друга в пределах одной макромолекулы, называются стереоблоксополимерами. В нестереорегулярных, или атактических, ВМС звенья различной пространственной конфигурации чередуются в цепи произвольно.

По химическому составу макромолекулы различают гомополимеры, образованные из звеньев одного мономера, и сополимеры, образованные из звеньев по меньшей мере двух различных мономеров. ВМС, состоящие из одинаковых мономерных звеньев, но различающиеся по молекулярной массе, называют полимергомологами.

Сополимеры, в зависимости от характера распределения различных звеньев в макромолекуле, делят на регулярные и нерегулярные. В регулярных макромолекулах наблюдается определенная периодичность распределения звеньев. Для нерегулярных сополимеров характерно случайное, или статистическое, распределение звеньев; оно наблюдается у многих синтетических сополимеров. Сополимеры, в которых достаточно длинные непрерывные последовательности, образованные каждым из звеньев, сменяют друг друга в пределах макромолекулы, называют блок-сополимерами. Последние называют регулярными, если длины блоков и их чередование подчиняются определенной периодичности.

В соответствии со свойствами, определяющими область применения, ВМС делят на волокнообразующие, пластомеры и эластомеры.

### *Молекулярная масса высокомолекулярных соединений*

В силу особенностей процесса синтеза макромолекул и возможности их случайной деструкции большинство синтетических полимеров являются *полимолекулярными (полидисперсными)*, т. е. состоят из макромолекул различной молекулярной массы. Биополимеры в нативном (врожденном, немодифицированном) состоянии обычно монодисперсны, однако в процессе их выделения может происходить расщепление некоторых связей, в результате чего они также становятся неоднородными по молекулярным массам.

Поскольку высокомолекулярные соединения представляют собой смеси макромолекул различной молекулярной массы, привычное понятие «молекулярная масса» в применении к ним теряет свой смысл, и его заменяют выражением «средняя молекулярная масса», которая уже является не константой, однозначно определяющей индивидуальные свойства данного соединения, а среднестатистической величиной.

Более полную характеристику полимера представляет собой кривая распределения по молекулярным массам или молекулярно-массовое распределение (ММР), показанное на рис. 4.22; часто их заменяют менее полной характеристикой — *степенью полидисперсности*, которая тем больше, чем шире кривая распределения и ММР.

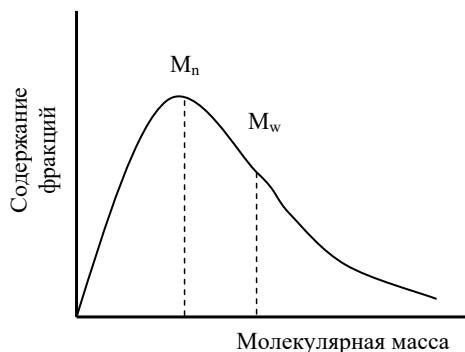


Рис. 4.22. Кривая распределения полимера по молекулярным массам

Так как молекулярная масса полимера является среднестатистической величиной, то различные методы определения дают и разные ее значения. Если метод определения слабо чувствителен

к молекулам малого размера, то значение молекулярной массы получится выше, чем в случае, если метод одинаково чувствителен к макромолекулам любого размера. Поэтому значение молекулярной массы, полученное с помощью какого-либо одного метода, не может точно характеризовать соотношение больших и сравнительно малых молекул в данном полимере. Методы определения молекулярной массы полимера в целом или молекулярных масс отдельных фракций обычно объединяют в две группы — среднечисловые и среднемассовые.

К *среднечисловым* относят методы, основанные на определении числа молекул в разбавленных растворах полимеров: понижение температуры замерзания раствора (криоскопия), повышение температуры кипения раствора (эбулиоскопия), определение числа концевых групп в макромолекулах, измерение осмотического давления раствора. Получаемое при этих измерениях значение *среднечисловой молекулярной массы*  $M_n$  представляет собой суммарную массу всех молекул в образце полимера, отнесенную к одной среднестатистической молекуле:

$$M_n = \Sigma N_i M_i / \Sigma N_i,$$

где  $i$  изменяется от 1 до  $\infty$ , а  $N_i$  — число молекул с молекулярной массой  $M_i$ .

К *среднемассовым* относят такие методы определения молекулярной массы, которые основаны на установлении массы отдельных макромолекул: измерение скорости седиментации, скорости диффузии, светорассеяния в растворах полимеров. Значение *среднемассовой молекулярной массы*  $M_w$  представляет собой произведение массы всех фракций полимера на молекулярную массу фракции, отнесенное к массе одной фракции:

$$M_w = \Sigma w_i M_i / \Sigma w_i = \Sigma N_i M_i^2 / (\Sigma N_i M_i),$$

где  $w_i$  — масса фракции с молекулярной массой  $M_i$ , т. е.  $w_i = N_i M_i$ ;  $N_i$  — число молекул с молекулярной массой  $M_i$ .

Близка к среднемассовому значению *средневязкостная молекулярная масса* полимера, которая определяется измерением вязкости разбавленных растворов.

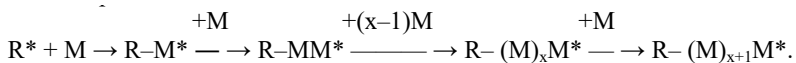
В случае если полимер состоит из одной фракции с очень близкими друг к другу размерами молекул ( $M_n \approx M_w$ ), он называется **монодисперсным**. Во всех остальных случаях  $M_w > M_n$  и отношение  $M_w/M_n > 1$  является мерой **полидисперсности** полимера. Обычно на кривой распределения полимера по молекулярным массам значение  $M_n$  приходится на максимум, т. е. на фракцию, доля которой в составе полимера наибольшая, а значение  $M_w$  сдвинуто вправо по оси абсцисс (рис. 4.22).

#### 4.5.2. Полимеризационные и поликонденсационные полимеры. Полимеризационные полимеры

Синтетические полимеры получают в результате реакций многократного соединения мономерных структурных единиц (звеньев) в одну макромолекулу. Реакции их получения по своему характеру подразделяются на цепные и ступенчатые. Цепные реакции получения полимеров называются **реакциями полимеризации** и представляют собой реакции соединения друг с другом молекул мономеров в линейные или разветвленные цепи или сетчатые структуры за счет раскрытия кратных связей или циклов (о кинетике цепных реакций см. п. 2.11.5). Элементный состав исходных мономеров и образовавшихся полимеров одинаков, т. е. в результате реакций цепной полимеризации не происходит выделения каких-либо побочных низкомолекулярных продуктов. Полимеризация большинства мономеров идет с выделением тепла ( $\Delta H^0 < 0$ ) и уменьшением энтропии, главным образом за счет потери поступательных степеней свободы молекулами мономера ( $\Delta S^0 < 0$ ).

Элементный состав исходных мономеров и образовавшихся полимеров одинаков, т. е. в результате реакций цепной полимеризации **не происходит** выделения каких-либо **побочных низкомолекулярных продуктов**.

Характерная особенность реакций цепной полимеризации состоит в том, что присоединение мономера М осуществляется с участием активных центров  $R^*$ , причём после каждого акта присоединения возникает новый активный центр:



Рост цепи продолжается до тех пор, пока концевое звено не утратит активности, или до полного исчерпания мономера. Высокомолекулярное соединение образуется почти сразу после начала реакции, и вплоть до завершения ее в реакционной смеси находятся мономер и полимер большой молекулярной массы. До достижения сравнительно большой глубины реакции увеличение продолжительности ее практически не влияет на молекулярную массу полимера, растет в основном его количество (выход). **Активным центром** в реакциях цепной полимеризации может быть свободный радикал или ион, в зависимости от чего различают **радикальную и ионную полимеризацию**. В зависимости от знака заряда, который имеет растущий конец полимерной цепи, и наличия его координации с очередной молекулой мономера различают **катионную, анионную и координационно-ионную полимеризацию**.

**Радикальная полимеризация** всегда протекает по цепному механизму. Функции активных промежуточных продуктов при радикальной полимеризации выполняют свободные радикалы. К числу распространенных мономеров, вступающих в радикальную полимеризацию, относятся этилен, винилхлорид, винилацетат, тетрафторэтилен, акрилонитрил, метилметакрилат, стирол, бутадиен, хлоропрен и другие мономеры. Радикальная полимеризация обычно включает несколько элементарных химических стадий: иницирование, рост цепи, обрыв цепи и передачу цепи. Обязательными стадиями являются иницирование и рост цепи.

**Ионная полимеризация**, приводящая к образованию высокомолекулярных соединений, так же как и радикальная полимеризация, представляет собой цепную реакцию, но в этом случае растущая цепь является не свободным радикалом, а катионом или анионом. Иницирующие системы в ионной полимеризации в основном являются каталитическими, т. е. восстанавливают свою исходную структуру, а не расходуются необратимо, как в случае радикальных инициаторов. Во многих случаях катализаторы ионной полимеризации осуществляют не только химическое иницирование полимеризации, но и координируют молекулы мономера около растущих частиц. Это позволяет получать строго регулярное пространственное расположение звеньев мономера в цепи полимера.

Суммарная энергия активации ионной полимеризации меньше, чем при радикальной полимеризации. Поэтому ионная полимеризация проводится при низких температурах, часто отрицательных. Скорость реакции при этом очень высока.

Кинетические закономерности и механизмы ионной полимеризации имеют более сложный характер, чем при радикальной, так как промежуточные активные центры могут сосуществовать в равновесии в виде различных форм: свободных ионов, ионных пар, поляризованных комплексов и др. Смещение этого равновесия в ту или иную сторону путем изменения условий проведения реакций (температуры, природы растворителя, катализатора и др.) позволяет достаточно активно воздействовать на кинетику процесса и структуру образующегося полимера, что, как правило, исключается в случае радикальной полимеризации.

Ионная полимеризация характеризуется полным отсутствием или очень малыми разветвлениями основной цепи полимера, а также более высоким значением средней молекулярной массы и узким молекулярно-массовым распределением полимеров по сравнению с радикальной. Этому способствует невозможность обрыва цепи путем соударения двух растущих частиц, имеющих одинаковый по знаку заряд. Обрыв цепи в ионной полимеризации происходит либо в результате реакции растущей цепи с низкомолекулярными добавками и примесями, либо путем передачи реакционной цепи на мономер и растворитель.

Таким образом, ионная полимеризация обеспечивает получение полимеров с более регулярной и стабильной структурой, а следовательно, и с лучшим комплексом свойств, но технологическое оформление процессов ионной полимеризации по сравнению с радикальной значительно сложнее.

**Катионная полимеризация.** В катионную полимеризацию легко вступают виниловые и диеновые полимеры, содержащие электронодонорные заместители у двойной связи, например изобутилен,  $\alpha$ -метилстирол, изопрен, винилалкиловые эфиры и др. С увеличением электроположительности заместителя способность виниловых мономеров к катионной полимеризации возрастает. Кроме того, в катионную полимеризацию по связи  $C=O$  могут вступать неко-

торые карбонилсодержащие соединения, например формальдегид, с раскрытием цикла – некоторые гетероциклические соединения, например оксиды олефинов. Катализаторами катионной полимеризации служат электроноакцепторные соединения. Типичными катализаторами являются протонные кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  и др.), а также апротонные кислоты (кислоты Льюиса, такие как  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlBr}_3$ ). При катионной полимеризации в присутствии кислот Льюиса в большинстве случаев необходимы **сокатализаторы** – вода, протонные кислоты, спирты, галогеналкилы, эфиры и другие соединения, образующие комплексы с катализаторами.

**Анионная полимеризация.** В анионную полимеризацию легко вступают виниловые и диеновые мономеры, содержащие электроноакцепторные заместители у двойной связи, например цианистый винилиден, нитроэтилен, акрилонитрил, акриловые и метакриловые эфиры, стирол, бутadiен и др. Способность этих мономеров к анионной полимеризации возрастает с увеличением электроотрицательности заместителя. Кроме того, в анионную полимеризацию могут вступать оксиды олефинов, лактоны, альдегиды (по связи  $\text{C}=\text{O}$ ) и др. Катализаторами анионной полимеризации служат электронодонорные соединения. Типичными катализаторами служат амиды щелочных металлов, щелочные металлы и их растворы в жидком аммиаке и в других сольватирующих электроны растворителях типа эфира, металлоорганические соединения щелочных металлов, например металлалкилы и др.

**Координационно-ионная полимеризация.** Методы координационно-ионной полимеризации применяются для синтеза стереорегулярных полимеров. В каталитических системах, осуществляющих координационно-ионную полимеризацию, присоединению мономера к растущей цепи предшествует стадия образования комплекса между активным центром, в простейшем случае противоионом, и молекулой мономера. Координация в комплексе обеспечивает определенную ориентацию молекул мономера и стереоспецифическое раскрытие кратной связи и тем самым способствует отбору определенной конфигурации каждого мономерного звена, присоединяющегося к растущей цепи.

Эффективными стереоспецифическими катализаторами полимеризации являются металлокомплексные катализаторы Циглера – Натта, которые получают взаимодействием соединений переходных металлов IV–VIII групп или редкоземельных элементов с органическими соединениями непереходных металлов I–III групп, например взаимодействием  $TiCl_3$  и  $Al(C_2H_5)_3$ ; металлоорганические соединения переходных металлов IV–VIII групп, например  $\pi$ -аллильные комплексы Ni или Co; оксидно-металлические катализаторы, например термоактивированные оксиды Cr или Mo на неорганических носителях.

**Сополимеризацией** называется процесс совместной полимеризации двух или нескольких мономеров с образованием макромолекул, содержащих в основной цепи звенья различных исходных мономеров. Соответствующим подбором исходных мономеров полимерным материалам придаются определенные физико-механические свойства. Соотношение компонентов в составе сополимера зависит от реакционной способности мономеров и радикалов. Сополимеризация может протекать по ионному и радикальному механизму.

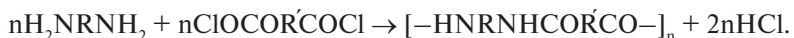
### ***Поликонденсационные полимеры***

Процессы, протекающие ступенчато с образованием ВМС, представляют собой реакции соединения друг с другом мономерных или олигомерных молекул с образованием линейных, разветвленных или сетчатых структур за счет взаимодействия функциональных групп. Каждый акт взаимодействия этих функциональных групп сопровождается выделением низкомолекулярного продукта (**при поликонденсации**).

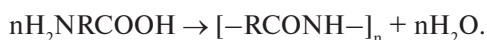
При ступенчатом синтезе рост цепи протекает за счет функциональных групп, присутствующих не только в мономерных молекулах, но и в продуктах их взаимодействия, т. е. по схеме  $M_x + M_y = M_{x+y}$ , где  $x$  и  $y$  могут быть единицей или любым другим целым числом. Иначе говоря, в процессе роста цепи участвуют наряду с молекулами мономера, как в случае цепной полимеризации, еще более крупные частицы, накапливающиеся в ходе реакции. Молекулярная масса непрерывно растет в ходе реакции, и лишь при практическом завершении ее образуется высокомолекулярный полимер.



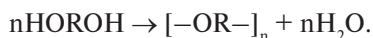
В отличие от полимеризации, при поликонденсации элементный состав полимеров не совпадает с составом мономерных соединений. Различие определяется составом выделяющегося низкомолекулярного продукта. Мономеры, используемые в реакциях поликонденсации, должны содержать функциональные группы, способные участвовать в обменных реакциях или реакциях замещения. Их можно разделить на три основных типа. К **первому типу** относятся мономеры, содержащие в молекулах одинаковые функциональные группы, не способные в определенных условиях реагировать между собой, например диамины или дихлорангидриды карбоновых кислот. Полимер в этом случае образуется в результате поликонденсации разных мономеров, способных взаимодействовать друг с другом:



Ко **второму типу** относятся мономеры, содержащие различные функциональные группы, которые способны реагировать друг с другом, приводя к образованию полимера, например гидроксикислоты или аминокислоты:



К **третьему типу** относятся мономеры, содержащие одинаковые функциональные группы, способные реагировать между собой в данных условиях, например гликоли, поликонденсация которых приводит к образованию простых полиэфиров:



По типу и числу участвующих в реакции мономеров различают гомополиконденсацию, в которой участвует минимально возможное число типов мономеров — один или два, и сополиконденсацию.

Би- или полифункциональность исходных мономеров является обязательным условием получения высокомолекулярных продуктов. В линейной поликонденсации участвуют бифункциональные мономеры, приводящие к образованию линейных полимеров. Для проведения сетчатой (трехмерной) поликонденсации необходимо использование мономеров с тремя или большим числом функцио-

нальных групп. В этом случае образуются пространственно сшитые полимеры, например фенолоформальдегидные смолы.

Реакции поликонденсации, как и все реакции конденсации, большей частью являются равновесными. Их можно осуществлять в условиях, близких к равновесным (*равновесная поликонденсация*), или когда равновесие сдвинуто в сторону образования полимера (*неравновесная поликонденсация*).

Примером равновесной поликонденсации может быть синтез полиамидов из аминокислот или дикарбоновых кислот и диаминов, а образование фенолоформальдегидных смол и полиамидов из дихлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов является примером неравновесной поликонденсации. При проведении неравновесной поликонденсации подбирают такие реагенты и такие условия, чтобы реакция протекала далеко от равновесия, т. е. отсутствовали деструкция полимера низкомолекулярными продуктами, обменные реакции и т. п. Этого достигают проведением процесса при таких низких температурах, при которых обменные реакции замедлены, а исходные вещества достаточно реакционноспособны, чтобы в этих условиях образовывать полимер, а также получением полимера такого химического строения, который не способен к гидролизу и иным деструктивным превращениям при взаимодействии с низкомолекулярным продуктом поликонденсации и с исходными веществами.

При равновесной поликонденсации для максимального превращения исходных веществ в полимер из системы необходимо удалять низкомолекулярный продукт реакции. С этой целью поликонденсацию проводят при повышенных температурах (обычно в токе инертного газа), на заключительной стадии процесс проводят в вакууме. Смещение равновесия путем удаления из сферы реакции низкомолекулярного соединения способствует получению полимера с большей молекулярной массой.

### 4.5.3. Термопластичные и терморезактивные полимеры

#### *Термопластичные полимеры*

**Термопластичными** называют полимеры, способные многократно размягчаться при нагревании и отвердевать при охлаждении. Эти и многие другие свойства термопластичных полимеров объясняются линейным строением их макромолекул. При нагревании взаимодействие между молекулами ослабевает и они могут сдвигаться одна относительно другой, полимер размягчается, превращаясь при дальнейшем нагревании в вязкую жидкость. На этом свойстве основываются различные способы формования изделий из термопластов, а также соединение сваркой. Практически же не все термопласты простым нагреванием можно перевести в вязко-текучее состояние, так как температура начала термического разложения некоторых полимеров ниже температуры их текучести. Однако, используя различные технологические приемы, можно снизить температуру текучести (например, вводя пластификатор) либо оттянуть начало разложения полимера (введением стабилизатора, переработкой в атмосфере инертного газа).

Линейным строением молекул объясняется также способность термопластов не только набухать, но и хорошо растворяться в правильно подобранных растворителях. Тип растворителя зависит от химической природы полимера. Растворы полимеров, даже очень небольшой концентрации (2–5 %), отличаются довольно высокой вязкостью, причиной этого являются большие размеры полимерных молекул по сравнению с молекулами обычных низкомолекулярных веществ. После испарения растворителя полимер вновь переходит в твердое состояние.

На этом основано использование растворов термопластов в качестве лаков, красок, клеев и вяжущего компонента в мастиках и полимер-растворах.

К недостаткам термопластов относятся низкая теплостойкость (обычно не выше 80–120 °С), низкая поверхностная твердость, хрупкость при пониженных температурах и текучесть при высоких, склонность к старению под действием солнечных лучей и кислорода воздуха.

**Термопластичные полимеры** (полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, перхлорвинил, поливинилацетат и поливиниловый спирт, полиизобутилен, полиакрилаты) получили наибольшее применение в строительстве.

Кроме полимеров, получаемых из одного мономера, синтезируют сополимеры — продукты, получаемые совместной полимеризацией (сополимеризацией) двух и более мономеров. В таком случае образуются материалы с новым комплексом свойств. Так, винилацетат полимеризуют совместно с винилхлоридом для получения сополимера более прочного и водостойкого, чем поливинилацетат, но сохраняющего его высокие адгезионные свойства. Широкий спектр сополимеров выпускают на базе акриловых мономеров.

**Полистирол (поливинилбензол)** — прозрачный жесткий полимер плотностью 1050–1080 кг/м<sup>3</sup>; при комнатной температуре жесткий и хрупкий, а при нагревании до 800–1000 °С размягчающийся. Прочность при растяжении (при 20 °С) 35–50 МПа. Полистирол хорошо растворяется в ароматических углеводородах (влияние бензольного кольца, входящего в состав молекул полистирола), сложных эфирных и хлорированных углеводородах. Полистирол горюч и хрупок. Для снижения хрупкости полистирол синтезируют с другими мономерами или совмещают с каучуками, получая ударопрочный полистирол.

В строительстве полистирол применяют для изготовления теплоизоляционного материала — пенополистирола (плотностью 10–50 кг/м<sup>3</sup>), облицовочных плиток и мелкой фурнитуры. Раствор полистирола в органических растворителях — хороший клей.

**Поливинилацетат** — прозрачный бесцветный жесткий при комнатной температуре полимер плотностью 1190 кг/м<sup>3</sup>. Поливинилацетат растворим в кетонах (ацетоне), сложных эфирах, хлорированных и ароматических углеводородах, набухает в воде; в алифатических и герпеновых углеводородах не растворяется. Поливинилацетат нестойк к действию кислот и щелочей; при нагреве выше 130–150 °С он разлагается с выделением уксусной кислоты. Положительное свойство поливинилацетата — высокая адгезия к каменным материалам, стеклу, древесине.

В строительстве поливинилацетат применяют в виде поливинилацетатной дисперсии (ПВАД) – сметанообразной массы белого или светло-кремового цвета, хорошо смешивающейся с водой. Поливинилацетатную дисперсию получают полимеризацией жидкого винилацетата, находящегося в виде мельчайших частиц (менее 5 мкм) в воде. Для стабилизации эмульсии винилацетата используют поливиниловый спирт. При полимеризации капельки винилацетата превращаются в твердые частицы поливинилацетата, таким образом получается поливинилацетатная дисперсия, стабилизатором которой служит тот же поливиниловый спирт. Содержание полимера в дисперсии около 50 %.

Поливинилацетат широко применяют в строительстве. На его основе делают клеи, водно-дисперсионные краски, моющиеся обои. ПВАД применяют для устройства наливных мастичных полов и для модификации цементных растворов (полимерцементные растворы и бетоны). Дисперсией, разбавленной до 5–10%-й концентрации, грунтуют бетонные поверхности перед приклеиванием облицовки на полимерных мастиках и перед нанесением полимерцементных растворов.

Недостаток материалов на основе дисперсий поливинилацетата – чувствительность к воде: материалы набухают, и на них могут появиться высолы.

**Поливинилхлорид** – самый распространенный в строительстве полимер – представляет собой твердый материал без запаха и вкуса, бесцветный или желтоватый (при переработке в результате термодеструкции может приобрести светло-коричневый цвет). Плотность поливинилхлорида 1400 кг/м<sup>3</sup>; предел прочности при растяжении 40–60 МПа. Температура текучести поливинилхлорида 180–200 °С, но уже при нагревании выше 160 °С он начинает разлагаться с выделением HCl. Это обстоятельство затрудняет переработку поливинилхлорида в изделия.

Поливинилхлорид хорошо совмещается с пластификаторами. Это облегчает переработку и позволяет получать пластмассы с самыми разнообразными свойствами: жесткие листы и трубы, эластичные погонажные изделия (поручни, плинтусы и т. п.), мягкие пленки. Поливинилхлорид хорошо сваривается; склеивается он

только некоторыми видами клеев, например перхлорвиниловым. Положительное качество поливинилхлорида – высокие химическая стойкость, диэлектрические показатели и низкая горючесть.

В строительстве поливинилхлорид применяют для изготовления материалов для полов (различные виды линолеума, плитки), труб, погонажных изделий и отделочных декоративных пленок и пенопластов.

**Перхлорвинил** – продукт хлорирования поливинилхлорида, содержащий 60–70 % (по массе) хлора, вместо 56 % в поливинилхлориде. Плотность перхлорвинила около 1500 кг/м<sup>3</sup>. Он характеризуется очень высокой химической стойкостью (к кислотам, щелочам, окислителям), трудносгораем. В отличие от поливинилхлорида перхлорвинил легко растворяется в хлорированных углеводородах, ацетоне, этилацетате, толуоле, ксилоле и других растворителях. Положительное качество перхлорвинила – высокая адгезия к металлу, бетону, древесине, коже и поливинилхлориду. Сочетание высокой адгезии и хорошей растворимости позволяет использовать перхлорвинил в клеях и окрасочных составах.

### *Термореактивные полимеры*

**Термореактивные полимеры** характеризуются необратимым переходом при нагреве в стеклообразное состояние с пространственной сетчатой структурой. Молекулы термореактивных полимеров до их отверждения имеют линейное строение, такое же, как молекулы термопластичных полимеров, но размер молекул реактопластов в этом состоянии существенно меньше, чем у термопластов. В отличие от термопластов, у которых молекулы химически инертны и не способны соединяться друг с другом, молекулы термореактивных олигомеров химически активны. Они либо содержат двойные (ненасыщенные) связи, либо химически активные группы. Поэтому при определенных условиях (при нагревании, облучении или добавлении веществ отвердителей) молекулы термореактивных олигомеров соединяются друг с другом, образуя сплошную пространственную сетку, как бы одну гигантскую макромолекулу.

После отверждения свойства полимеров существенно изменяются: они перестают размягчаться при нагревании, не растворяют-

ся, а только набухают в растворителях, становятся более прочными, твердыми и термостойкими. К термореактивным полимерам относятся различные искусственные смолы: фенолоформальдегидная, эпоксидная, полиэфирная, кремнийорганическая, карбамидная, а также их модификации. Такие полимеры обладают высокими показателями адгезии, теплоустойчивости и коррозионной стойкости, хорошими диэлектрическими свойствами. Значения их прочности и пластичности являются небольшими, поэтому для повышения и стабилизации прочностных качеств таких полимеров на их основе создают реактопласты путем введения специальных органических и неорганических добавок: наполнителей, стабилизаторов, пластификаторов, смазочных материалов, красителей, отвердителей, катализаторов либо замедлителей процесса отверждения.

**Фенолоформальдегидные полимеры** – наиболее распространенный полимер этого класса. Их получают поликонденсацией фенола и формальдегида. Характерная особенность этих полимеров – коричневый цвет. В зависимости от соотношения сырьевых компонентов можно синтезировать новолачные и резольные олигомерные смолы.

Новолачные смолы отверждаются только при добавлении веществ-отвердителей (например, уротропина), а без них ведут себя как термопластичные полимеры (при нагревании плавятся и затвердевают при охлаждении).

**Резольные смолы** способны к отверждению при нагревании без добавления отвердителей. Они сначала плавятся, потом в расплавленном состоянии начинают густеть и постепенно необратимо переходят в твердое состояние.

До отверждения фенолоформальдегидные смолы хорошо растворяются в спиртах, ацетоне и других растворителях. Фенолоформальдегидные полимеры имеют хорошую адгезию к тканям, древесине и другим материалам и хорошо совмещаются с наполнителями. Отвержденные полимеры обладают высокой химической стойкостью; они прочны, но хрупки. Для повышения эластичности и улучшения клеящих свойств их модифицируют другими полимерами. Например, совмещая фенолоформальдегидную смолу резольного типа с поливинилбутиралем, получают водостойкие и прочные клеи типа БФ. Такие клеи могут склеивать материалы при

обычной температуре, но при горячем отверждении имеют большую прочность.

**Резорцинформальдегидные смолы** аналогичны по свойствам фенолформальдегидным. Так как резорцин значительно активнее фенола, то отверждение резорцинформальдегидных смол может происходить без нагревания. Поэтому резорциновые смолы используют для получения замазков, мастик и клеев холодного отверждения. Твердость, тепло- и химическая стойкость резорцинформальдегидных полимеров выше, чем фенолоформальдегидных.

**Карбамидные полимеры** — продукты поликонденсации мочевины и ее производных с формальдегидом; к ним относятся мочевиноформальдегидные и меламинаформальдегидные полимеры. По своим свойствам карбамидные полимеры имеют много общего с фенолоформальдегидными. Особенности карбамидных полимеров являются их бесцветность, светостойкость, отсутствие запаха и меньшая токсичность.

**Мочевиноформальдегидные полимеры** — одни из самых дешевых полимеров, что объясняется доступностью сырья и простотой синтеза. В строительстве мочевиноформальдегидные полимеры широко применяют в качестве полимерного связующего.

**Меламинаформальдегидные полимеры.** В отвержденном состоянии они имеют лучшие, чем мочевиноформальдегидные полимеры, свойства. Они характеризуются высокой твердостью и водостойкостью. Часто применяют смешанные мочевино- и меламинаформальдегидные полимеры.

**Из меламинаформальдегидных полимеров получают** клеи для склеивания древесины, бумаги. Пример материала, получаемого на таких клеях, — декоративный бумажно-слоистый пластик, имеющий гладкую твердую поверхность, с довольно высокой термостойкостью, и ламинированные покрытия для полов (ламинат).

**Ненасыщенные полиэфирсы** — олигомерные продукты в виде вязких жидкостей, способные переходить в твердое состояние при введении отвердителей. В строительстве применяют полиэфирные смолы двух типов: полиэфирмалеинаты и полиэфиракрилаты.

**Полиэфирмалеинатные смолы** представляют собой раствор линейного ненасыщенного полиэфира в стироле. При введении



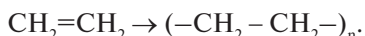
в смолу иницирующей пары: перекисный инициатор (например, гипериз) и ускоритель разложения перекиси (например, нафтенат кобальта) – за счет распада перекиси происходит взаимодействие стирола по ненасыщенным связям полиэфира с образованием пространственной сетки. При этом жидкая смола превращается в твердый прочный материал.

**Полиэфиракрилаты** – олигомерные смолы, не содержащие стирола и отверждаемые перекисными отвердителями в сочетании с ускорителями.

#### 4.5.4. Промышленное получение полиэтилена и полипропилена

##### *Получение полиэтилена*

Полиэтилен получается полимеризацией этилена по уравнению



Полиэтилен – твердый, белого цвета, несколько жирный на ощупь материал, по внешнему виду напоминает парафин. Он легче воды (удельный вес 0,92–0,95), при поджигании загорается медленно и горит синеватым пламенем без копоти. **Полиэтилен термопластичен.** Температура его размягчения около 110 °С. В нагретом состоянии из полиэтилена легко формируются изделия, прочно сохраняющие форму после охлаждения.

В настоящее время промышленное производство полиэтилена осуществляется тремя способами:

##### 1. *Получение полиэтилена высокого давления.*

Полиэтилен высокого давления (ПЭВД), или полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), образуется в автоклавном или трубчатом реакторах при следующих условиях:

- температура 200–260 °С;
- давление 150–300 МПа;
- присутствие инициатора (кислород или органический пероксид).

Реакция идет по радикальному механизму. Получаемый по этому методу полиэтилен имеет средневесовой молекулярный вес 80 000 – 500 000 и степень кристалличности 50–60 %. Жидкий продукт впоследствии гранулируют. Реакция идет в расплаве.

## 2. Получение полиэтилена среднего давления.

Полиэтилен среднего давления (ПЭСД) образуется при следующих условиях:

- температура 100–120 °С;
- давление 3–4 МПа;
- присутствие катализатора (катализаторы Циглера – Натта, например смесь  $TiCl_4$  и  $AlR_3$ ).

Продукт выпадает из раствора в виде хлопьев. Получаемый по этому методу полиэтилен имеет средневесовой молекулярный вес 300 000 – 400 000, степень кристалличности 80–90 %.

## 3. Получение полиэтилена низкого давления.

Полиэтилен низкого давления (ПЭНД), или полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), образуется при следующих условиях:

- температура 120–150 °С;
- давление ниже 0,1–2 МПа;
- присутствие катализатора (катализаторы Циглера – Натта, например смесь  $TiCl_4$  и  $AlR_3$ ).

Полимеризация идет в суспензии по ионно-координационному механизму. Получаемый по этому методу полиэтилен имеет средневесовой молекулярный вес 80 000 – 300 000, степень кристалличности 75–85 %.

**Сырьем** для производства полиэтилена служит этилен –  $C_2H_4$  – бесцветный газ, представляющий простейший непредельный углеводород класса олефинов. Для получения полиэтилена используют нефтяные газы вторичных процессов переработки нефти. Нефтяные газы образуются в процессе крекинга при 400–450 °С и пиролиза нефти при 700–900 °С и содержат, кроме этилена, водород, метан, этан, пропан, пропилен, бутан, изобутилен и бутадиен. Для выделения концентрированного этилена из газовых смесей применяют следующие методы:

- ректификационный (глубокого охлаждения) – газовая смесь сжимается под давлением и при охлаждении от –100 до –118 °С ( $t_{кип} = -103,8$  °С) разгоняется на ректификационных колонках на отдельные фракции – из исходной смеси предварительно адсорбируют растворителями все компоненты, кроме метана и водорода, а затем производится ректификация адсорбированных компонентов;

- адсорбционно-десорбционный (гиперсорбция) — разделение смеси газов в непрерывно движущемся слое гранулированного адсорбента. Концентрация получаемого этилена составляет не менее 97–98 %.

Для полимеризации требуется этилен высокой степени чистоты, в котором не допускается никаких примесей, кроме незначительного количества парафиновых углеводородов (этана и пропана). Во избежание проскока ацетилена и кислорода полученный этилен подвергают очистке, например методом **селективного гидрирования**. Достигаемая степень очистки составляет 99,99 %.

Требование к этилену (% по объему): этилен — 99,6, ацетилен — 0,001–0,003; двуокись углерода — 0,05; окись углерода — 0,05; кислород — 0,001; водород и предельные углеводороды — 0,3–0,4; пропилен — 0,03.

**Полиэтилен низкого давления (ПЭНД)** получают полимеризацией этилена в среде органического растворителя (бензин, гексан и др.) при давлении 0,15–0,5 МПа и температуре 120–150 °С непрерывным методом в присутствии катализаторов Циглера — Натта. Полимеризация этилена в присутствии таких катализаторов протекает по анионно-координационному механизму. В качестве каталитической системы используют  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$  (диэтилалюминий хлорид — четыреххлористый титан).

Активность катализатора определяется мольным соотношением алкилов алюминия и четыреххлористого титана. Изменяя это соотношение, можно регулировать процесс полимеризации, получая полиэтилен с заданными свойствами. При увеличении содержания четыреххлористого титана возрастает скорость полимеризации этилена, значительно повышается выход полиэтилена, но уменьшается его молекулярная масса. Для регулирования индекса расплава и молекулярной массы полимера в реакционную среду подают водород.

В промышленности применяют полунепрерывные и непрерывные методы полимеризации этилена в присутствии катализаторов Циглера — Натта. Технологические процессы получения ПЭНД могут несколько различаться по рецептурам, технологическим режимам.

**Одна из самых распространенных технологий — суспензионная.** Технологический процесс производства полиэтилена высокой

плотности проводится **в жидкой фазе** в присутствии каталитического комплекса, получаемого в виде суспензии, и состоит из следующих основных стадий: приготовление катализатора, полимеризация этилена, выделение, промывка и сушка порошка полимера.

Данный метод полимеризации этилена в присутствии катализаторов Циглера – Натта позволяет получать высокомолекулярный полиэтилен, молекулярная масса которого может достигать 2–3 миллионов, плотность – 936–940 кг/м<sup>3</sup>, температура плавления – 133–137 °С, модуль упругости при изгибе – 540–580 МПа. Полимер имеет высокую стойкость к растрескиванию – не менее 500 часов.

Получаемый этим способом ПЭНД предназначен для изготовления методом прессования различных технических изделий, несущих большие ударные нагрузки и стойких к истиранию.

#### *Получение ПЭВП в газовой фазе*

Для устранения применения больших количеств углеводородных растворителей, используемых в суспензионном методе полимеризации этилена при низком давлении, был разработан газофазный способ проведения полимеризации.

Для газофазного метода были разработаны высокоэффективные хромоорганические катализаторы на силикатных носителях, позволяющие получать полимер с узким ММР. К таким катализаторам относятся хромоцен [дициклопентадиенил хром ( $C_5H_5)_2Cr$ ], нанесенный на активированный силикагель, и би(трифенилсилил)хромат, восстановленный алюминийалкилом и нанесенный на активированный силикагель. Активность катализатора в процессе полимеризации определяется удельной поверхностью носителя, объемом пор и их средним диаметром, а также температурой дегидратации носителя и условиями взаимодействия хромоорганического соединения с носителем.

На основе соединений хрома также можно использовать хром-титан-фторсодержащий катализатор, получаемый последовательным нанесением на пористый порошкообразный силикагель триоксида хрома, тетраизопропоксититана и кремнефторида алюминия с последующим прокаливанием на воздухе при 750–850 °С.

Технологический газофазный процесс состоит из стадий очистки газов, приготовления катализатора, полимеризации этилена,

компаундирования (стабилизация и грануляция), расфасовки и упаковки готового продукта.

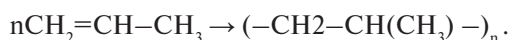
Глубокая очистка этилена и других газов проводится для предотвращения отравления катализатора и получения полиэтилена с требуемыми значениями молекулярной массы. Приготовление катализатора включает активацию силикатного носителя и получение компонентов катализатора.

Полимеризацию этилена в газовой фазе при низком давлении проводят при температуре 90–115 °С и давлении 2,1 МПа в кипящем слое катализатора. На скорость полимеризации этилена в газовой фазе оказывают влияние лишь такие факторы, как температура полимеризации, концентрация исходных компонентов катализатора и мономера, объемная скорость мономера, подаваемого через слой полимеркатализатора; скорость перемешивания реакционной массы не оказывает заметного влияния на скорость полимеризации.

**Достоинствами** приведенной технологии являются отсутствие операций удаления катализатора, растворителя, низкомолекулярного полимера, стадии сушки полимера, характерной для суспензионного метода.

### *Получение полипропилена*

Полипропилен получают по уравнению



Молекулярная масса полипропилена 300–700 тыс., плотность 0,92–0,93 г/см<sup>3</sup> при 20 °С, максимальная степень кристалличности 73 ( $t_{\text{плавл}} = 175$  °С).

### *Свойства полипропилена*

**Для полипропилена характерны:** высокая ударная прочность (чем он выгодно отличается от ПЭ), высокая стойкость к многократным изгибам, твердость, низкая паро- и газопроницаемость; износостойкость, устойчивость к действию полярных органических растворителей, таких как спирты, сложные эфиры, кетоны (например, ацетон) и кислоты, даже при высокой их концентрации и температуре выше 60 °С. Также полипропилен устойчив к воздействию водных растворов неорганических соединений – солей, кипящей воды и щелочей.

В зависимости от условий проведения процесса полимеризации пропилена получают полимеры с различной молекулярной структурой, которая и определяет их физико-механические свойства.

**Изотактическая и синдиотактическая** молекулярные структуры могут характеризоваться разной степенью совершенства пространственной регулярности. Структуры представлены на рис. 4.23.



Рис. 4.23. Молекулярные структуры полиизопрена

Стереизомеры полипропилена существенно различаются по механическим, физическим и химическим свойствам. **Атактический** полипропилен представляет собой каучукоподобный материал с высокой текучестью, температурой плавления около 80 °С, плотностью 850 кг/м<sup>3</sup>, хорошей растворимостью в диэтиловом эфире. **Изотактический** полипропилен по своим свойствам выгодно отличается от атактического, а именно: он обладает высоким модулем упругости, большей плотностью (910 кг/м<sup>3</sup>), высокой температурой плавления (165–170 °С) и лучшей стойкостью к действию химических реагентов. Стереоблокполимер полипропилена при исследовании с помощью рентгеновских лучей обнаруживает определенную кристалличность, которая не может быть такой же полной, как у чисто изотактических фракций, поскольку атактические участки вызывают нарушение в кристаллической решетке.

Изотактический полипропилен резко отличается от атактического, причем не только в твердом виде, но и в расплаве. Удельная

теплоемкость изотактического полипропилена возрастает линейно при температуре до 100 °С, а при более высокой температуре удельная теплоемкость резко возрастает, переходит через крутой максимум в область температуры плавления (166 °С), а затем падает до относительно постоянной величины примерно 2,72 кДж/кг·град (для расплава). На рис. 4.24 представлены полипропиленовые цепочки различной структуры.

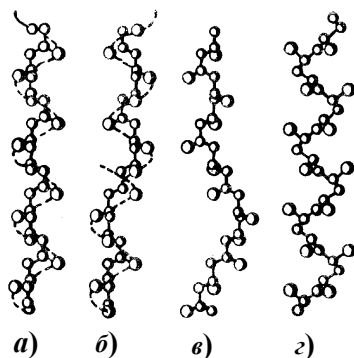


Рис. 4.24. Полипропиленовые цепочки различной структуры:  
 а) изотактическая; б) стереоблочная; в) атактическая;  
 з) синдиотактическая

### *Жидкофазный суспензионный метод получения полипропилена*

В промышленности полипропилен получают полимеризацией пропилена в растворителе (бензине, гектане, пропане) при давлении 1–4 МПа (в зависимости от применяемого растворителя). Реакция идет при 70 °С в присутствии каталитического комплекса  $[AlR_3 + TiCl_3]$ . Максимальная активность катализатора при молярном соотношении  $AlR_3 : TiCl_3 > 3 : 2$ . Степень кристалличности полипропилена зависит от размера частиц катализатора. Активность наиболее часто применяемого каталитического комплекса уменьшается в присутствии кислорода воздуха или следов влаги, поэтому полимеризацию производят в атмосфере азота, используя тщательно осушенные растворитель и пропилен. Катализатор готовят в аппаратах на 1 м<sup>3</sup>. Компоненты катализатора дозируются насосами и попадают в заданном соотношении в полимеризатор, куда одновременно поступает и мономер. Тепло полимеризации отводят

за счет охлаждения стенок реактора или охлаждающим змеевиком. Образующаяся суспензия полимера самотеком поступает в сборник, в котором находится спирт (высший) для прекращения полимеризации и разложения катализатора. Затем производят фильтрацию полимера и удаление остатков растворителя острым водяным паром. В силу малой плотности полипропилена он всплывает на поверхность воды. После отделения полипропилена от воды и сушки он подвергается окончательной просушке в потоке азота.

**Получение блочного стереорегулярного полипропилена (СБПП)** связано с созданием так называемых «осциллирующих» циркониевых катализаторов. Типичным представителем этого класса соединений является ди(2-фенилинденил) дихлорид циркония. У этого металлоцена нет мостика между двумя инденильными циклами, вследствие чего они могут свободно вращаться. Циклы находятся в постоянном вращении друг относительно друга. Когда цирконий находится в рацемической или рацформе (*однотипные циклы направлены в разные стороны*), к нему могут приближаться молекулы пропилена только с одной ориентацией – той, которая обеспечивает образование **изотактического** полипропилена. При переходе в мезоформу (*однотипные циклы расположены друг над другом*) молекула пропилена может подходить к цирконату с произвольной ориентацией. В результате образуется блок **атактического** полиизопрена.

За один цикл вращения происходит присоединение четырех молекул пропилена в изотактический блок и четырех – в атактический блок. На рис. 4.25 представлены равновесные молекулярные структуры циркоцена.

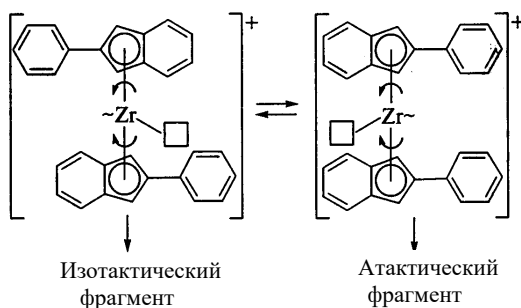


Рис. 4.25. Равновесные молекулярные структуры циркоцена



Промышленный синтез стереоблочного полипропилена осуществляют в газовой фазе с использованием реактора с псевдооживленным слоем. Процесс протекает при давлении в реакторе 2–4 МПа и температуре 70–115 °С. Для проведения полимеризации в газовой фазе необходимо закрепить металлоценовый катализатор на носителе без потери свойств гомогенных комплексов. В качестве носителя используются силикагель и другие носители: оксид алюминия, цеолиты. Частицы нанесенного катализатора не слипаются, поэтому не происходит загрязнение реактора и достигаются оптимальные морфологические характеристики полимеров.

Стереоблочный эластомерный полипропилен имеет молекулярную массу от 120 000 до 200 000, а коэффициент его полидисперсности  $M_w/M_n$  меняется от 1,7 до 6,0. Стереоблочный полипропилен долговечен, проявляет высокую устойчивость к истиранию. На его основе можно получать окрашенные изделия. Благодаря дешевизне пропилена и возможности проведения газофазной полимеризации СБПП является доступным материалом.

#### 4.5.5. Технология полимеризации синтетических каучуков

В промышленном производстве синтетических каучуков преобладают процессы полимеризации, которые, несмотря на многообразие, можно представить следующей принципиальной схемой:

*подготовка исходных компонентов → полимеризация →  
→ выделение и обработка полимера.*

**Первая стадия технологии – подготовка реагентов** – включает обычно приготовление растворов (эмульсий или суспензий) определенных концентраций и их дозирование в полимеризационные аппараты. Процессы очистки мономеров, растворителей, воды и других компонентов осуществляются на стадии получения мономера и растворителя. Типовые операции, которые протекают на первой стадии: дозирования, растворения, фильтрации, подогрева или охлаждения – являются типовыми процессами химической технологии и могут проводиться в типовой химической аппаратуре.

**Вторая стадия процесса – полимеризация** – является основной стадией технологии, именно здесь происходит образование высокомолекулярного соединения – каучука. Независимо от способов

проведения полимеризации **особенностью** этой стадии является значительное тепловыделение. Присоединение молекулы ненасыщенного соединения к растущей цепи является экзотермической реакцией и сопровождается выделением тепла, определяемым следующим выражением:

$$Q_p = 2 E_{c-c} - E_{c=c} = 95 \text{ кДж/моль},$$

где  $E_{c-c}$  — энергия одинарной связи;  $E_{c=c}$  — энергия двойной связи.

Полимеризация с раскрытием цикла также является экзотермической реакцией, при этом чем напряженнее цикл, тем выше тепловой эффект. Полимеризация сопровождается изменением вязкости реакционной среды и возможностью налипания полимера на стенках оборудования, что затрудняет протекающие процессы массо- и теплообмена и требует использования специальных видов оборудования.

Различают несколько способов проведения полимеризации:

- в массе мономера;
- в растворе;
- в эмульсии.

При этом в зависимости от состояния мономера различают жидкофазный и газофазный процессы.

Процесс полимеризации в массе мономера представляется наиболее простым и экономным, так как не требуется никаких дополнительных компонентов. Мономер может быть в жидком и газообразном состоянии. Полимеризация мономера в жидкой фазе сопровождается увеличением вязкости полимера, существенно ухудшаются условия теплообмена, наблюдается дезактивация катализатора.

Получаемые таким способом каучуки существенно проигрывают каучукам, получаемым другими способами, по таким показателям, как полидисперсность и вязкость по Муни. В настоящее время этот метод не применяется в промышленности. Газофазный процесс, оформленный в кипящем слое катализатора, имеет хорошие перспективы к внедрению.

В последние десятилетия основным способом получения синтетических каучуков стала *полимеризация в растворе*. Процессы растворной полимеризации являются ионными.

**Различают системы**, в которых мономер и полимер **растворяются** в исходном растворителе (1). Реакционная масса сохраняет гомогенность в течение всего процесса, но по мере превращения мономера в полимер вязкость раствора значительно увеличивается. Это накладывает определенные ограничения на концентрацию в шихте исходного мономера (не более 15 % масс.). Получаемый продукт (*полимеризат*) представляет собой раствор каучука и незаполимеризовавшегося мономера и остатки каталитического комплекса. Присутствие двух последних компонентов полимеризата требует дезактивации каталитического комплекса и отгонки мономера и растворителя, и только после этих операций происходит выделение каучука. Высокая вязкость полимеризата затрудняет теплообмен.

**Следующий тип систем** (2) растворной полимеризации предполагает использование растворителя, в котором растворяется мономер, а образующийся полимер выделяется в виде суспензии набухшего полимера. При этом вязкость данной дисперсии всегда ниже, чем полимеризата, что позволяет использовать шихту с более высокой (> 15 % масс.) концентрацией мономера. Выделение дисперсии происходит со значительно меньшими затратами на выделение каучука и регенерацию растворителя.

Значительное распространение в промышленности получил **способ полимеризации в эмульсии**. В отличие от полимеризации в растворе, протекающей по ионному механизму в присутствии катализаторов, полимеризация в эмульсии протекает по радикальному механизму. Особенностью данного способа является многокомпонентность рецептуры проведения. В ходе полимеризации исходная водная эмульсия мономеров превращается в коллоидную дисперсию полимера — *латекс* с размерами частиц от 30 до 300 нм. Низкая вязкость реакционной среды позволяет успешно проводить отвод тепла полимеризации. Однако процесс отгонки незаполимеризовавшихся мономеров из латекса технологически затруднен процессами вспенивания, а процесс выделения каучука из латекса приводит к образованию большого количества водных стоков, содержащих электролиты и слабую серную кислоту. Получаемый каучук обычно загрязнен остатками эмульгатора и неорганических солей (компонентов рецептуры), что существенно сказывается на его

свойствах. Эмульсионные каучуки по структурным характеристикам существенно уступают стереорегулярным каучукам, но имеют более низкую себестоимость.

Крупнотоннажные процессы эмульсионной и растворной полимеризации осуществляются по непрерывной схеме в каскаде реакторов, в режиме, близком к режиму идеального смешения, в то время как работа всего каскада приближается к режиму аппаратов идеального вытеснения. Увеличение объемов полимеризаторов снижает удельные затраты на производство единицы продукции, однако с увеличением объема реактора усложняются проблемы перемешивания и отвод тепла. Оптимальный размер реактора 16–20 м<sup>3</sup>.

**Для выделения каучуков из растворов** существует несколько приемов, из которых наиболее важными являются:

- *водная дегазация* — диспергирование полимеризата в горячей воде при одновременной подаче полимеризата и пара в крошкообразователь; при этом происходит удаление летучих продуктов в паровой фазе, а полимер выделяется в виде диспергированной в воде крошки, которую затем отделяют и сушат;
- осаждение полимера при добавлении в раствор жидкостей, не растворяющих каучук, с последующими процессами фильтрования, сушки каучука и разделения смеси растворителей и мономеров;
- упаривание полимеризата до полного удаления из полимера всех летучих продуктов (растворителя и мономера).

При эмульсионной полимеризации сначала из реакционной массы отгоняют мономеры (дегазация латекса), а лишь затем выделяют каучук коагуляции латекса.

**На стадии выделения и сушки каучука** *пульпа* (водный раствор каучука) проходит:

- стадию концентрирования до влажности 30–60 % на виброситах;
- механическое обезвоживание в червячных аппаратах до содержания воды 7–15 %;
- сушку каучука в сушильных аппаратах до установленных норм влажности.

Выделение каучука возможно в виде брикетов, гранул и ленты.

**Среди каучуков общего назначения**, получаемых полимеризацией в растворе, выделяют:

- (система 1):
  - полиизопреновые каучуки марки СКИ-3, СКИ-5;
  - бутадиеновые каучуки марки СКД;
  - бутадиен-стирольные каучуки марки ДССК, ДСТ;
  - бутилкаучук в изопентане;
- (система 2):
  - этиленпропиленовые каучуки марки СКЭП;
  - бутилкаучук в метилхлриде;
  - эмульсионные каучуки – СКС, СКМС.

### **Контрольные вопросы**

1. Представьте основные схемы переработки нефти на НПЗ.
2. Выделите основные характеристики работы на НПЗ.
3. Предложите принципиальную структуру нефтехимического комплекса.
4. Назовите основную классификацию технологических процессов переработки нефти.
5. Охарактеризуйте основные типы нефтепродуктов.
6. Что такое «термическая стабильность» углеводородов?
7. В чем заключается сущность термического превращения углеводородов?
8. Назовите основные промышленные процессы переработки нефти.
9. Опишите прямую разгонку нефти на установках АВТ.
10. Каковы условия процесса термического крекинга и висбрекинга, используемое сырье и целевые продукты?
11. Каковы особенности проведения процесса пиролиза, сырье и целевые продукты?
12. Приведите классификацию установок пиролиза по методу передачи теплоты.
13. Назовите основные характеристики конструкции печного блока пиролиза.
14. Дайте определение явлению «катализ».
15. Назовите основные характеристики катализатора и его свойства.
16. Что такое гетерогенный катализ?

17. Представьте механизм гетерогенного катализа.
18. Назовите требования к современным катализаторам каталитического крекинга.
19. Представьте основные реакции углеводородов, протекающие в процессе каталитического крекинга.
20. Как влияет сырье на получаемые продукты при каталитическом крекинге?
21. Каковы параметры процесса каталитического крекинга?
22. Приведите классификацию установок каталитического крекинга.
23. В чем заключаются основные цели и задачи процесса каталитического риформинга?
24. Представьте основные схемы проведения риформинга.
25. Представьте основные реакции углеводородов, протекающие в процессе риформинга.
26. Назовите условия проведения риформинга.
27. В чем заключается сущность процесса гидрогенолиза углеводородного сырья?
28. В чем отличие процессов гидроочистки и гидрокрекинга?
29. Назовите основные характеристики переработки нефтезаводских газов.
30. Представьте поточные технологические схемы переработки углеводородного сырья.
31. Представьте основные реакции, протекающие при дегидрировании низших углеводородов.
32. Назовите основные закономерности процесса двухстадийного дегидрирования бутана.
33. Сравните термодинамику реакций дегидрирования бутана до бутенов и бутенов до бутадиена.
34. Назовите основные характеристики технологии дегидрирования бутана в псевдооживленном слое катализатора.
35. Назовите основные закономерности процесса окислительного дегидрирования бутенов.
36. Представьте механизм сернокислотной гидратации низших олефинов.
37. Определите реакционную способность олефинов в реакции сернокислотной гидратации в зависимости от молекулярной массы.

38. Представьте кинетические закономерности процесса серноокислотной гидратации олефинов.
39. Укажите основные стадии технологии серноокислотной гидратации этилена.
40. Сравните технологию серноокислотной гидратации пропилена и этилена.
41. Сравните промышленные методы гидратации низших олефинов.
42. Представьте механизм прямой гидратации низших олефинов.
43. Какие побочные реакции протекают при прямой гидратации олефинов?
44. В чем сущность технологии прямой гидратации низших олефинов?
45. Назовите пути совершенствования газофазного процесса гидратации олефинов.
46. В чем особенность технологии прямой гидратации этилена?
47. Назовите методы получения сложных эфиров.
48. Представьте основные реакции этерификации и переэтерификации.
49. Определите общие закономерности технологии жидкофазных процессов получения сложных эфиров.
50. Представьте типовые реакционные узлы для процессов этерификации.
51. Назовите основные промышленные способы получения полиэтилена.
52. В чем отличие структуры полиэтилена, получаемого разными способами?
53. Назовите основные способы выделения этилена из газовых смесей.
54. В чем особенность получения полиэтилена низкого давления.
55. Назовите основные стадии технологии суспензионной полимеризации этилена.
56. Назовите основные стадии технологии получения полиэтилена в газовой фазе.
57. Опишите молекулярную структуру полипропилена.
58. Назовите основные стадии жидкофазного суспензионного метода получения полипропилена.

59. Назовите основные стадии технологии получения блочного стереорегулярного полипропилена.
60. В чем заключается принцип действия циркоценовых катализаторов полимеризации пропилена?
61. Назовите основные стадии процесса получения каучуков.
62. Назовите основные способы проведения полимеризации.
63. В чем сущность технологии полимеризации в растворе?
64. Назовите основные технологические стадии эмульсионной полимеризации.
65. Назовите способы выделения каучуков из растворов.
66. Что является сырьем для производства синтетических полимеров?
67. Какие высокомолекулярные соединения называют стереорегулярными?
68. Какие высокомолекулярные соединения называют блок-сополимерами?
69. Какие методы определения средней молекулярной массы относят к среднечисловым?
70. Какие методы определения средней молекулярной массы относят к среднемассовым?
71. За счет чего происходят реакции соединения друг с другом молекул мономеров при цепной полимеризации?
72. Какие элементарные стадии являются обязательными при радикальной полимеризации?
73. В присутствии каких катализаторов можно проводить координационно-ионную полимеризацию олефинов и диенов?
74. От каких факторов зависит состав сополимера?
75. За счет чего происходят реакции соединения друг с другом молекул мономеров при ступенчатом синтезе полимеров?
76. Что приводит к уменьшению длины полимерной цепи в процессе равновесной поликонденсации?
77. Какие полимеры называют термопластичными?
78. Какие полимеры называют терморективными?



## Рекомендуемая литература

1. Султанова, Р.Б. Технология основного органического и нефтехимического синтеза : в 3 ч. Ч. 3 [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Р.Б. Султанова [и др.]. – Электрон. дан. – Казань : КНИТУ, 2017. – 128 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/102106>.
2. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки [Электронный ресурс] : учебник для вузов / В.М. Потехин, В.В. Потехин. – Электрон. текст. дан. – СПб. : Химиздат, 2017. – 943 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/67346.html>.
3. Ахмедьянова, Р.А. Технология нефтехимического синтеза [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Р.А. Ахмедьянова, А.П. Рахматуллина, Н.В. Романова. – Электрон. дан. – Казань : КНИТУ, 2013. – 100 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/73447>.
4. Медведева, Ч.Б. Прикладная химия: химия и технология подготовки нефти [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Ч.Б. Медведева, Т.Н. Качалова, Р.Г. Тагашева. – Электрон. дан. – Казань : КНИТУ, 2012. – 81 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/73374>.
5. Носенко, В.Н. Технология переработки нефти и газа [Электронный ресурс] : метод. рек. / В.Н. Носенко. – Электрон. дан. – Омск : ОмГУ, 2017. – 48 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/101817>.
6. Рахматуллина, А.П. Химическая технология переработки газового сырья. Химия синтез-газа [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А.П. Рахматуллина, Д.В. Бескровный. – Электрон. дан. – Казань : КНИТУ, 2017. – 160 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/102112>.
7. Солодова, Н.Л. Химическая технология переработки нефти и газа [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Н.Л. Солодова, Д.А. Халикова. – Электрон. дан. – Казань : КНИТУ, 2012. – 120 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/73481>.
8. Агаев, В.Г. Теория химико-технологических процессов органического синтеза [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.Г. Агаев, О.П. Дерюгина. – Электрон. дан. – Тюмень : ТюмГНГУ, 2012. – 96 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/28282>.

9. Журавлев, В.А. Химия и технология органических веществ [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.А. Журавлев, Т.С. Котельникова. – Электрон. дан. – Кемерово : КузГТУ имени Т.Ф. Горбачева, 2011. – 215 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/6641>.
10. Химическая технология органических веществ [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Т.Н. Качалова [и др.]. – Электрон. дан. – Казань : КНИТУ, 2008. – 138 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13355>.
11. Химическая технология органических веществ. Часть 2 [Электронный ресурс] : учеб. пособие / С.Х. Нуртдинов [и др.]. – Электрон. дан. – Казань : КНИТУ, 2010. – 164 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13356>.
12. Химическая технология органических веществ. Часть 2 [Электронный ресурс] : учеб. пособие / С.Х. Нуртдинов [и др.]. – Электрон. дан. – Казань : КНИТУ, 2010. – 164 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13356>.
13. Бухаров, С.В. Химия и технология продуктов тонкого органического синтеза [Электронный ресурс] : учеб. пособие. – Электрон. дан. – Казань : КНИТУ, 2013. – 268 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/73483>.
14. Исляйкин, М.К. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Механизмы органических реакций [Электронный ресурс] : учеб. пособие – Электрон. дан. – Иваново : ИГХТУ, 2016. – 129 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/96118>.
15. Смит, В.А. Основы современного органического синтеза [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.А. Смит, А.Д. Дильман. – Электрон. дан. – М. : Лаборатория знаний, 2015. – 753 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/66366>.
16. Борисов, И.М. Органический синтез [Электронный ресурс] : учеб.-метод. пособие / И.М. Борисов, А.З. Исламгулова, Л.Р. Якупова. – Электрон. дан. – Уфа : БГПУ имени М. Акмуллы, 2014. – 66 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/72508>.
17. Кленин, В.И. Высокомолекулярные соединения [Электронный ресурс] : учебник / В.И. Кленин, И.В. Федусенко. – Электрон.

- дан. – СПб. : Лань, 2013. – 512 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/5842>.
18. Сулягин, В.М. Общая химическая технология полимеров [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.М. Сулягин, А.А. Ляпков. – Электрон. дан. – СПб. : Лань, 2018. – 208 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/99211>.
  19. Физические и химические процессы при переработке полимеров [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М.Л. Кербер [и др.]. – Электрон. дан. – СПб. : НОТ, 2013. – 314 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/35861>.
  20. Усачева, Т.С. Общая химическая технология полимеров [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Т.С. Усачева. – Электрон. дан. – Иваново : ИГХТУ, 2012. – 238 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4535>.
  21. Давлетбаева, И.М. Химия и технология синтетического каучука [Электронный ресурс] : учеб. пособие / И.М. Давлетбаева, Е.И. Григорьев. – Электрон. дан. – Казань : КНИТУ, 2010. – 116 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13361>.
  22. Михеев, В.В. Химия мономеров [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.В. Михеев. – Электрон. дан. – Казань : КНИТУ, 2006. – 100 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13363>.