**Процессы в химическом реакторе**.

**Химические процессы**

Химические процессы осуществляются в химическом реакторе, представляющем основной аппарат производственного процесса. От конструкции химического реактора и режима его работы зависит эффективность всего ХТП. В технологической схеме химический реактор сопряжен с другими ее элементами – аппаратами подготовки сырья, аппаратами разделения реакционной смеси и очистки продуктов.

Под химическим процессом в реакторе понимают химическую реакцию или совокупность нескольких реакций и сопутствующие ей явления массо - и - теплопереноса. В химическом реакторе условно выделяют три зоны, в каждой из которых протекают процессы, подчиняющиеся разнообразным закономерностям: зону подвода реагирующих веществ в зону химической реакции, зону химических реакций и зону отвода продуктов из зоны химических реакций. В первой и третьей зонах реактора протекают физические процессы, подчиняющиеся общим законам массопередачи: закон фазового равновесия, коэффициент скорости массообмена процесса и т. д. Ускорение этих процессов и интенсификация работы химических реакторов могут быть достигнуты путем перемешивания системы, интенсификации подачи реагентов, увеличение скорости потока. Во второй зоне реактора протекает ряд последовательных или параллельных химических реакций, каждая их которых характеризуется скоростью (кинетический фактор), состоянием равновесия в системе (термодинамический фактор).



Следовательно, для оценки протекающих в этой зоне явлений, необходимо исследовать влияние различных факторов на скорость химических реакций и состояние равновесия в системе.

**Скорость химической реакции**

Скорость химической реакции, протекающей в реакторе, описывается общим уравнением: V = K\*L\*ΔC, L-параметр, характеризующий состояние реагирующей системы; *К*-константа; ΔС-градиент концентраций, представляющий частный случай движущей силы реакции.

*Движущей силой процесса (ДС)* называется разность между предельным значением данного параметра процесса (температура, давление, концентрация) и его действительным значением в данный момент времени, т.е. ΔТ, ΔР, ΔС. Чем больше ДС процесса при постоянстве других параметров, тем выше скорость характеризуемого этим параметром процесса. *К* и α - различны для гетерогенных и гомогенных систем. Для реакций, протекающих в гомогенной системе, скорость определяется количеством полученного целевого продукта в единицу времени в единице объема системы Vгом= κ\*V\*ΔC, κ - константа скорости химической реакции, V –реакционный объем, величина которого обратно пропорциональна времени контактирования.

Для реакций, протекающих в гетерогенной системе, количество получаемого целевого продукта в единицу времени относят к единице поверхности соприкосновения фаз, на которой протекает реакция:

V гет. = κm\*ΔС\*F, κ - коэффициент массопередачи, представляющий количества вещества в кг, передаваемого из одной фазы в другую через поверхность раздела фаз равную 1 м2 при градиенте концентрации равном

1 кг/м2 в течение одного часа, м/ч. F – поверхность раздела фаз м2 Выражение для ДС процесса ΔС зависит от обратимости химической реакции. Для необратимых гомогенных реакций:

ΔА+bB = dD +ΔH

ДС равна произведению конечных концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.

ΔС=СAа\* СВb

Для обратимых гомогенных реакций:

аА+вВ= dD

ДС представляет произведение разности конечных концентраций реагирующих веществ и их равновесных концентраций:

ΔС= (СА – САх) а - (СВ – СВх)в

СА и СВ - концентрации вещества на выходе из реактора;

САх и СВх – равновесная концентрация веществ.

Одним из важнейших условий интенсификации ХТП, от которых зависят производительность и размеры аппарата, является повышение скорости химической реакции. В общем случае она является функцией четырех переменных: константы скорости или коэффициента массопередачи κ ( κМ ), ДС процесса ΔС, реакционного объема V, поверхности раздела фаз F, увеличение каждой из них способствует увеличению скорости реакции.

1.Константа κ (κm) – сложный параметр, значение которого зависит от химической природы и физических характеристик реагентов, их агрегатного состояния, конструкции реактора. Она может быть увеличена за счет повышения температуры, использования катализатора и т.п.

2. Реакционный объем связан со временем пребывания реагентов в зоне реакции и его увеличение определяет возможность достижения равновесия химических реакций.

3.Увеличение поверхности раздела фаз достигается:

– для системы Г-Ж созданием пленки жидкости, стекающей по насадке, вспениванием жидкости и т.п.;

– для системы Г-Т фильтрацией газа через твердую фазу и перемешиванием;

– для системы Ж-Т измельчением твердой фазы, применением кипящего слоя и т.п.;

– для системы Ж-Ж интенсивным перемешиванием, созданием эмульсии.

4 Увеличение ДС обеспечивается:

– повышением концентрации реагентов за счет использования более концентрированного сырья;

– увеличением давления для систем с участием газообразных веществ;

– уменьшением концентрации продуктов реакции отводом их из системы;

– изменением температуры и как следствие интенсификацией процессов сорбции и десорбции реагентов и продуктов реакции.

**Общая скорость химического процесса**

Поскольку для гетерогенных систем процессы в зонах реактора 1, 3 и 2 подчиняются различным законам, они протекают с различной скоростью. Общая скорость химического процесса в реакторе определяется скоростью наиболее медленной стадии его. Здесь возможны два крайних случая:

1.Скорость химической реакции (в зоне 2) меньше скорости физических процессов подвода реагентов и отвода продуктов (в зонах 1 и 3).

V хр < V под (от).

В этом случае химический процесс лимитируется скоростью химической реакции и ускоряется факторами, влияющими на нее: повышение температуры, увеличение концентрации реагентов, повышение давления (для газообразных систем). Принято говорить, что в этом случае гетерогенный химический процесс протекает в кинетической области.

2.Скорость химической реакции (в зоне 2) больше скорости физических процессов подвода реагентов и отвода продуктов (в зоне 1 и 3)

V хр> V под (от)

В этом случае химический процесс лимитируется процессом диффузии (масса переноса) компонентов к поверхности раздела фаз и обратно и ускоряется факторами, влияющими на диффузию:

повышение давления, перемешивание, гомогенизация системы. Принято говорить, что в этом случае гетерогенный химический процесс протекает в диффузионной области.

Очевидно, что зависимость скорости процесса от важного фактора – температуры в этих областях различна.



В кинетической области скорость химического процесса является сильной функцией температуры, в диффузионной области – скорость практически не зависит от температуры. Следовательно, в зоне А процесс протекает в кинетической области.

V=ƒ(Т),

а в зоне С - в диффузионной области

V≠ƒ(Т)

Зона В – переходная зона. При изменении условий (в данном случае температуры) гетерогенный химический процесс может переходить из одной области в другую, при этом на скорость будут воздействовать другие факторы.

**Термодинамические расчеты химико-технологических процессов**

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

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

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

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

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

## Равновесие химических реакций

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

*Устойчивое равновесие* характеризуется следующими общими условиями:

1) неизменностью равновесного состояния системы во времени при постоянных внешних условиях;

2) подвижностью равновесия (самопроизвольным восстановлением состояния равновесия после снятия внешнего воздействия, вызвавшего отклонение системы от положения равновесия);

3) динамическим характером равновесия, т. е. установлением и сохранением равновесия вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов;

4) возможностью подхода к состоянию равновесия с двух противоположных сторон;

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

Из этих общих условий выводятся конкретные условия для химического равновесия.

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

,

гдеμ*J* – химический потенциал компонента *J*; *nJ* – количество компонента *J* (моль).

Известно, что химическим потенциалом называется величина



Большая положительная величина μуказывает на высокую реакционную способность частиц.

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

Рассмотрим кинетический вывод закона действующих масс на примере гомогенной реакции

*аА + bВ  rR + sS.* (I)

Как известно из курса общей химии, скорость прямой реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов *А* и *В*:

******

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

********

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

******

получаем

******

где ****** – равновесные концентрации.

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

*******.*(1)

Как следует из выражения (1), константа равновесия не зависит от концентрации, так как изменение концентрации одного из участников реакции вызовет такие изменения концентрации всех остальных веществ, что *К*ссохранит свое числовое значение. Таким образом, основное значение закона действующих масс состоит в том, что он устанавливает связь между равновесными концентрациями всех реагирующих веществ.

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

******

Так как в соответствии с уравнением Менделеева – Клапейрона
*рJ = сJRT*,то

*К*c*= К*р(*RT*)*–∆n*,

где *∆n =* (*r + s – a – b*),если все участники реакции (I) – газообразные вещества.

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

******

или через их количество *nJ* (моль):

******

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

******

При небольших давлениях при любых температурах

 (2)

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

 (3)

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

, (4)

где ** – стандартный химический потенциал вещества *J* (индекс ° означает стандартное состояние). Для идеальных газов за стандартное принято их состояние, при давлении 0,098 МПа и температуре 298 К. Подставляя химические потенциалы, выраженные в соответствии с формулой (4), в уравнение (3) и группируя слагаемые, получим



Так как первое выражение в скобках есть *∆G*o, т. е. изменение энергии Гиббса в стандартном состоянии, то



В условиях химического равновесия *∆G* = 0 и, следовательно,



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

 (5)

Величина *К*р,входящая в уравнение (5), является *термодинамической константой равновесия.*

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

Уравнение (5) называется *уравнением изотермы Вант-Гоффа.* Оно в общем виде связывает между собой энергию Гиббса и константу равновесия, которую можно вычислить, зная *∆G*o*.*

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

, (6)

где *∆Н°*, *∆S° –* стандартные изменения энтальпии и энтропии. Значения этих стандартных термодинамических величин также приводятся в литературе.

Порядок и знак величины *∆G*o позволяют качественно предвидеть положение равновесия реакции. Если *∆G*o<<0, равновесие сдвинуто вправо, выход продукта велик, а константа равновесия имеет большое числовое значение. Если *∆G*o >> 0, равновесие сдвинуто влево, выход продукта мал, *К*р<< 1.

Для протекания реакции слева направо благоприятны большие отрицательные значения *∆Н°* (т. е. значительный тепловой эффект) и большие положительные значения *∆S*° (возрастание энтропии). Энтропийный член входит в уравнение (6) в виде произведения *T∆S°*,поэтому и повышение температуры усиливает влияние, оказываемое изменением энтропии. В условиях равновесия при любой температуре *∆Н°* = *T∆S°*,т. е. влияние энергетического и энтропийного факторов одинаково.

Решая совместно уравнения (5) и (6) относительно *К*p,получим

 (7)

Из анализа выражения (7) очевидно, что для экзотермических реакций (*∆Н° <*0), протекающих с возрастанием энтропии, *K*р> 1, a *∆G°<*0. Для эндотермических реакций (*∆Н°* > 0) при убыли энтропии (*∆S° <* 0) самопроизвольное протекание процесса невозможно. Если *∆Н°* и *∆S°* имеют один и тот же знак, термодинамическая вероятность протекания процесса определяется конкретными значениями *∆Н°*, *∆S°* и *Т.*

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

N2 + 3Н2  2NH3

 0 0 2∙(–46,1)

 191,6 3∙130,4 2∙192,4

Для данной реакции:

 = –92,2 кДж/моль,  = 198,0 Дж/(моль ∙ К),

= 59 кДж/моль,  = –33,2 кДж/моль.

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

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

*dG* = 0; .

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

Тогда 

где , в отличие от , при данной температуре постоянная величина, так как является химическим потенциалом насыщенного пара компонента *В*.

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

где *р'В* – давление насыщенного пара компонента *В*, являющееся постоянной величиной.

Вводя новую постоянную величину *К'*р *= К*р(*р'В*,*е*)*b*,получим выражение для константы равновесия гетерогенной реакции



Так, например, для реакции

FeO + Н2 = Fe + Н2О

 твердое газ твердое пар

 вещ-во вещ-во

константа равновесия

**

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

СаСО3  СаО + СО2

твердое твердое газ

вещ-во вещ-во

*К*р *= Р*СО2,*е*,так как в этой реакции только один газообразный участник. Равновесное давление *Р*СО2,*е* должно быть для каждой температуры величиной постоянной, не зависящей ни от количества карбоната кальция, ни от количества оксида кальция. Оно сильно возрастает с повышением температуры и называется *давлением диссоциации.*

## Способы смещения равновесия

Положение равновесия всегда зависит от внешних условий, а так как внешние условия не могут сохраняться неизменными, то равновесие рано или поздно нарушается (смещается). Влияние изменения внешних условий на положение равновесия – принцип смещения равновесия, называемый в литературе принципом Ле Шателье, можно сформулировать следующим образом:

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

Рассмотрим реакцию *аА* + *bВ*  *rR* + *sS*, где реагенты (*А*, *В*) и продукты реакции (*R*, *S*) – идеальные газы. При равновесии справедливо равенство

.

Если под внешним воздействием изменится значение одного из членов равенства *∆G°/*(*RT*)или ,оно нарушится и система выйдет из состояния равновесия. В результате система будет стремиться к достижению нового состояния равновесия, характеризующегося новыми значениями равновесных парциальных давлений реагентов и продуктов.

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

**Влияние давления.** Характер влияния давления на равновесие химических реакций определяется знаком разности числа молей газообразных участников реакции ∆*n* или знаком изменения объема *∆V.*

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

Чувствительность положения равновесия к изменениям давления тем больше, чем большим изменением объема *∆V* (или ∆*n*)сопровождается тот или иной процесс. Значительные изменения объема могут происходить только в реакциях, в которых участвуют газы, или в тех случаях, когда хотя бы один из компонентов находится в газообразном состоянии. Количественная оценка влияния давления на состояние равновесия дается уравнением (2).

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

Выводы о влиянии инертного газа непосредственно следуют и из закона Дальтона

 (8)

из которого видно, что эффект разбавления (уменьшения *N*1)подобен эффекту снижения общего давления *р* в системе.

**Влияние концентрации.** Всоответствии с принципом Ле Шателье введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо вещества вызывает смещение равновесия в том направлении, при котором концентрация этого вещества уменьшается. Поэтому введение избытка исходных веществ смещает равновесие вправо; введение избытка продукта вызовет смещение равновесия влево. Так, избыток кислорода увеличивает равновесную степень превращения SO2 в SO3.

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

Во многих случаях смещение равновесия процесса вправо можно осуществить и выводом продуктов из реакционной зоны – уменьшением концентрации продукта. Так, введение в систему водоотнимающих средств (например, H2SO4) позволяет сместить равновесие реакции этерификации вправо:

СН3ОН + СН3СООН  СН3СООСН3 + Н2О.

**Влияние температуры.** Направление смещения равновесия при изменении температуры зависит от знака теплового эффекта реакции. Повышение температуры всегда благоприятствует накоплению веществ, образующихся в данной реакции с поглощением теплоты, т. е. усиливает эндотермическое направление процесса. Понижение температуры действует в противоположную сторону, т. е. усиливает экзотермическое направление.

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

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

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

## Зависимость константы равновесия от температуры

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

 (9)

где *∆H°* – изменение энтальпии при стандартном состоянии.

Из уравнения (9) следует, что при положительных значениях *∆H°* (эндотермические реакции) >0 и *К*р(*Т*)– возрастающая функция. Если *∆H° <*0 (экзотермические реакции), то  < 0 и константа равновесия уменьшается с повышением температуры. В обоих случаях равновесные концентрации участников реакции меняются, т. е. анализ уравнения показывает, что оно в количественной форме отражает вывод, вытекающий из принципа смещения равновесия: повышение температуры всегда смещает равновесие в направлении эндотермической реакции.

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

,

где *∆U°* – изменение внутренней энергии в стандартном состоянии.

Уравнения изобары и изохоры реакции определяют зависимость константы равновесия от температуры в дифференциальной форме. Для практических расчетов равновесия при различных температурах требуется провести интегрирование этих уравнений. Если *∆H°* не зависит от температуры (это справедливо для узкого интервала температур), то из выражения (9) получаем



по которому, располагая данными о *∆Н°* и *К*рдлякакой-либо одной температуры *Т*1 можно легко определить значение константы равновесия при другой температуре *Т*2*.*

Интегрируя уравнение (9) при условии независимости теплового эффекта от температуры, можно вынести *∆Н°* из-под знака интеграла и получить следующее уравнение:



где *В* – постоянная интегрирования.

Так как согласно уравнению изотермы Вант-Гоффа



то *В = ∆S°/R* (при условии независимости *∆Н°* и *∆S°* от температуры).

## Расчет равновесия по термодинамическим данным

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

**Определение констант равновесия химических реакций.** Воснове расчета констант равновесия для идеальных газов по термодинамическим данным лежат уравнения (5) и (6). Эти уравнения связывают константу равновесия с изменением энергии Гиббса *∆G°*, зависящей от изменения энтальпии *∆Н°* и энтропии *∆S°.* При этом, поскольку важно не абсолютное значение термодинамических функций отдельных участников реакции, а лишь их изменение, необходимо иметь какую-то точку отсчета. В качестве таковой принято, что для простых веществ (С, О2, Н2 и т. п.) в стандартных условиях и стандартном состоянии (для газов – идеальный газ, для жидкостей – чистая жидкость, для твердого тела – наиболее стабильная при данных условиях модификация)  = 0 и  = 0. Тогда каждое сложное соединение можно охарактеризовать стандартной энергией Гиббса энтальпией  и энтропией его образования из простых веществ.

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

СО2 (г) + 4Н2 (г) СН4 (г) + 2Н2О (г)

–394,4 0 –50,8 –228,4

значения  всех участников реакции известны и приведены под уравнением (в кДж/моль).

Тогда для реакции

 = –50,8 – 2·228,4 + 394,4 = –113,2 кДж/моль.

Отсюда легко рассчитать константу равновесия при 298 К:



и, следовательно, значение константы равновесия при температуре процесса.

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

Так, для последовательных превращений

1) *А* + *B*  *R*

2) *R*  *S* + *Z*

*A* + *B*  *S* + *Z*

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



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

****

**Определение состава реакционной смеси при химическом равновесии.** Рассмотрим связь константы равновесия *K*р и равновесной степени превращения *хa*,*е* для газовой реакции *А*  2*R*.

После установления равновесия на 1 моль введенного вещества реакционная смесь будет содержать (1 – *хa*,*е*) моль реагента *А* и 2*хa*,*е* моль продукта *R*. Всего в равновесном состоянии будет находиться
1 – *хa*,*е* *+*2*хa*,*е* = = 1 + *хa*,*е* моль. Если общее давление системы в момент равновесия равно *р*,можем записать равновесные парциальные давления компонентов согласно выражению (8):



Тогда связь между константой равновесия и равновесной степенью превращения выразится уравнением



Получили простое уравнение, из которого видно также влияние давления: при постоянной температуре снижение общего давления ведет к увеличению *хa*,*е*. Перегруппировав это выражение, получаем

 (10)

Расчетная формула (10) позволяет найти значения *хa*,*е* для разных давлений при постоянной температуре и, следовательно, рассчитать равновесный состав смеси. На рис. 1 приведена зависимость равновесной степени превращения реагента *хa*,*е* при протекании реакции *А*  2*R* от относительного давления  *= р/р*0, где *р*0 – стандартное давление, равное 0,098 МПа.



Рис. 1. Зависимость равновесной степени превращения
обратимой реакции *А* 2*R* от давления для разных значений
константы равновесия *К*р:1 – 0,1; 2 – 1,0; 3 – 10,0; 4 – 100,0

**Пример.** Рассмотрим расчет равновесия по известным значениям *Kр* для реакции окисления диоксида серы:

SO2 + 0,5О2 + *z*N2  SO3 + *z*N2,

*a b n*

где *а*, *b*, *n* – количество (моль) компонентов исходной смеси SO2, O2, N2, (*а*+ *b* + *n*) = 1.

Количество каждого компонента (моль) при достижении равновесной степени превращения *хA*,*е* составит

SO2 O2 N2 SO3

*а – ахA*,*е* *b* – 0,5*ахA*,*е  n ахA*,*е*

Общее число молей равновесной смеси



Обозначив общее давление через *р*, выразим равновесные давления компонентов:



Тогда



Отсюда

. (11)

Найдем состав равновесной смеси, если в исходной смеси содержится 7 % SO2, 11 % О2, 82 % N2.

При *T =* 650 К константа равновесия *К*р*=* 629*.* Подставляя исходные данные в уравнение (11), получим



откуда находим *хA*,*е* = 0,994 и, следовательно, в равновесной смеси содержится (моль): SO3 – 0,069, SO2 – 0,001, О2 – 0,076, N2 – 0,82.

В приведенном примере рассмотрена реакция, протекающая с уменьшением числа молей (*∆n* < 0). Полученная расчетная формула (11) наглядно иллюстрирует зависимость равновесной степени превращения от давления в системе – повышение общего давления ведет за собой увеличение *хA*,*е*.

##

## Классификация химических реакторов и режимов их работы

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

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

1) режим движения реакционной среды (гидродинамическая обстановка в реакторе);

2) условия теплообмена в реакторе;

3) способ организации теплообмена;

4) фазовый состав реакционной смеси;

5) способ организации процесса;

6) характер изменения параметров процесса во времени;

7) конструктивные характеристики.

**Классификация реакторов по гидродинамической обстановке.** В зависимости от гидродинамической обстановки можно разделить все реакторы на реакторы смешения и вытеснения.

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

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

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

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

Реальные реакторы в большей или меньшей степени приближаются к модели идеального вытеснения или идеального смешения. Внесение определенных поправок на неидеальность позволяет использовать модели идеальных аппаратов в качестве исходных для описания реальных реакторов.

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

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

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

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

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

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

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

**Классификация по способу организации процесса.** По способу организации процесса (способу подвода реагентов и отвода продуктов) реакторы подразделяют на: периодические, непрерывно действующие и полунепрерывные (полупериодические).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

* емкостные реакторы (автоклавы; реакторы-камеры; вертикальные и горизонтальные цилиндрические конверторы и т. п.);
* колонные реакторы (реакторы-колонны насадочного и тарельчатого типа;
* каталитические реакторы с неподвижным, движущимся и псевдоожиженным слоем катализатора; полочные реакторы);
* реакторы-теплообменники;

реакторы типа реакционной печи (шахтные, полочные, камерные, вращающиеся печи) и т. д.

## Моделирование химических реакторов и протекающих в них химических процессов

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

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

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

Во-первых, модель должна быть проще реального объекта, наглядно и отчетливо передавать все качественные стороны интересующего нас явления. Только в этом случае можно сохранить «физический контроль» над моделью. Если модель будет сложнее объекта, то моделирование теряет смысл, так как в этом случае для изучения явления легче было бы исследовать сам объект, а не модель. Чем сложнее математическая модель, тем меньше вероятность получения аналитических решений на ее основе, следовательно, тем больше вероятность появления больших ошибок при расчетах на ее основе.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Структура математической модели
химического реактора**

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

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

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

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

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

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

Так как химический процесс в реакторе протекает во времени и в пространстве, то для составления балансовых уравнений нужно предварительно выбрать некоторые элементарный объем *∆V* и элементарный промежуток времени *∆*τ.

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

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

Рассмотрим общую структуру балансовых уравнений.

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

*Уравнение материального баланса* по веществу *J* учитывает все виды поступления, и расходования этого компонента в пределах элементарного объема *∆V* течение промежутка времени *∆*τ:



где *nJ*,вх– количество вещества *J*, внесенное в элементарный объем *∆V* за время *∆*τ с потоком участников реакции; *пJ*,вых *–* количество вещества *J*, вынесенное из объема *∆V* за время *∆*τ с потоком участников реакции;
*nJ*,хр – количество вещества *J*, израсходованное на химическую реакцию (или образовавшееся в результате ее протекания) в объеме *∆V* за время *∆*τ; *nJ*,нак – накопление вещества *J* в объеме *∆V* за время *∆*τ (изменение количества вещества *J*, одновременно содержащегося в объеме *∆V*)*.*

Аналогично составляют и уравнение теплового баланса. Для элементарного промежутка времени *∆*τ рассматривают все тепловые потоки, которые входят, выходят или образуются внутри элементарного объема *∆V.* Их алгебраическая сумма равна накоплению (изменению количества) теплоты в объеме *∆V* за промежуток времени *∆*τ:



где *Q*вx– теплосодержание веществ, входящих в объем *∆V* завремя *∆*τ; *Q*вых – теплосодержание веществ, выходящих из объема *∆V* за время *∆*τ; *Q*хр – теплота, выделившаяся или поглотившаяся в результате протекания химической реакции в объеме *∆V* за время *∆*τ; *Q*то– теплота, израсходованная на теплообмен объема *∆V* с окружающей средой за время *∆*τ; *Q*нак*–* накопление теплоты за время *∆*τ в объеме *∆V.*

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

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

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

## Уравнение материального баланса для элементарного объема проточного химического реактора

Давайте составим уравнение материального баланса по произвольному участнику реакции – веществу *J* – для элементарного объема произвольного проточного химического реактора и элементарного промежутка времени.

Рассмотрим поток жидкости, протекающей через реактор. О ходе химического процесса в реакторе будем судить по изменению молярной концентрации вещества *J* в жидкости *сJ*. Так как, в общем случае, в реакторе имеет место то, или иное распределение концентрации *сJ* по объему, а в каждой произвольно выбранной точке еще и распределение концентрации во времени, то считается, что *сJ* является функцией четырех переменных: трех пространственных координат *х*, *у*, *z* и времени τ: *сJ= сJ*(*х*, *у*, *z*, τ).

В соответствии с рассмотренными требованиями к размеру элементарного объема и значению элементарного промежутка времени выберем в качестве элементарного промежутка времени бесконечно малый интервал *d*τ (*d*τ  0), а в качестве элементарного промежутка пространства – параллелепипед с бесконечно малыми сторонами *dx*, *dy* и *dz* и объемом *dV = dxdydz* (рис. 1).

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



Рис. 1. Элементарный объем химического реактора:

*1*, *1/* – конвективный и *2*, *2/* – диффузионный потоки соответственно
на входе в элементарный объем и на выходе из него

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

Диффузионный перенос вызван наличием неравномерного распределения вещества *J* в пространстве. Вследствие выравнивания концентрации молекулярным переносом веществ реакционной смеси из одного участка жидкости в другой также происходит изменение состава внутри элементарного объема. Охарактеризовать диффузионный перенос можно в соответствии с законами Фика изменением диффузионного потока вещества *J*, равного *D* grad *cJ* (*D* – коэффициент диффузии).

Протекание химической реакции в элементарном объеме – неотъемлемая часть любого химического процесса. Расход или образование вещества *J* в ходе химической реакции пропорционален скорости реакции *wrJ.*

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

Запишем теперь отдельные составляющие уравнения материального баланса.

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

Аналогично через грань *dy dz* войдет *cJ ux dy dz d*τмоль вещества *J*, а через грань *dx dz* *cJ uy dx dz d*τмоль *J*.

Суммарно с конвективным потоком в элементарный объем будет внесено

*cJ* (*uzdxdy + uxdydz + uydxdz*) *d*τ*.* (1)

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

* в направлении оси *z*



* в направлении оси *у*



* в направлении оси *х*



Суммарно по всем осям:

*cs*(*uzdxdy + uxdydz + uydxdz*)*d*τ + [*u* grad *cj* + *cj* div *u*] *dxdydzd*τ, (2)

где .

После вычитания выражения (2) из (1) получим (с учетом того, что для несжимаемой жидкости div *u* = 0) изменение количества вещества в элементарном объеме в результате конвективного переноса за время *d*τ:

*∆nJ*, конв *=* –*и* grad *сJ dVd*τ*.* (3)

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

**

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

**

Изменение количества вещества *J* в результате диффузионного переноса через все грани параллелепипеда за время *d*τ

** (4)

Расход вещества на химическую реакцию (или его образование в ходе химической реакции) внутри элементарного объема *dV* заэлементарный промежуток времени *d*τ пропорционален скорости реакции *wrJ* (она определяется концентрацией вещества *J cJ*,установившейся внутри элементарного объема), объему *dV* ивремени *d*τ*:*

** (5)

Следует отметить, что в соответствии с формальным правилом о знаках при составлении кинетических уравнений *∆nJ*,хрположительно, если вещество *J* – реагент, и отрицательно, если *J* – продукт. Поэтому для сохранения физического смысла в уравнение материального баланса член *∆nJ*,хрдолжен всегда входить со знаком «минус».

Накопление вещества *J* за время *d*τ внутри элементарного объема может произойти в результате приращения концентрации *сJ* при изменении времени на величину *d*τ*.* Это изменение концентрации равно (*дcj/д*τ)*d*τ. Соответственно накопление вещества в элементарном объеме *dV*

** (6)

Таким образом, уравнение материального баланса по веществу *J* в соответствии с выражениями (3)–(6) можно записать как:

**

или, сократив все его члены на *dVd*τ,

** (7)

Уравнение (7) достаточно полно описывает химический процесс, протекающий в любом химическом реакторе (при его выводе не было принято никаких допущений об его применимости только к какому-то одному определенному типу химических реакторов). В нем отражен перенос импульса (первый член уравнения), диффузионный перенос (второй член) и протекание химической реакции (третий член).

Уравнение (7) вместе с уравнением теплового баланса, учитывающим явления теплопереноса в элементарном объеме реактора, составят полную математическую модель реактора. Таким образом, будет решен вопрос и о небольшом числе уравнений, составляющих математическую модель, и об ее полноте.

Однако уравнение (7) слишком сложно для решения (дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных). Следовательно, реальный путь создания математических моделей, пригодных для решения практических инженерных задач по расчету и проектированию химических реакторов, заключается в упрощении математической модели, которое можно провести для различных частных случаев – создания математических моделей различных типов реакторов:

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