**Гетерогенные некаталитические системы. Поверхность соприкосновения. Лимитирующая стадия. Процессы в системе Г-Ж.**

***Гетерогенные процессы.***

Большинство химических реакций, используемых в химико-технологических процессах, протекает с участием веществ, находящихся в разных фазах. По виду участвующих в процессе фаз различают следующие гетерогенные процессы:

● газ – твердое (Г – Т); к этому типу процессов относятся адсорбция и десорбция газов, возгонка, обжиг руд, окисление металлов, восстановление твердых оксидов, горение твердых топлив;

● жидкость – твердое (Ж – Т); адсорбция, растворение, выщелачивание, кристаллизация;

● газ – жидкость (Г – Ж); абсорбция, десорбция из жидкости, концентрирование растворов испарением растворителя, конденсация, перегонка жидких смесей - дистилляция, ректификация;

● несмешивающаяся система жидкость – жидкость (Ж – Ж); экстракция, эмульгирование;

● твердое – твердое (Т – Т); спекание, процессы получения цемента и керамики, высокотемпературный синтез неорганических материалов;

● многофазные системы газ – жидкость – твердое и др.

Механизм гетерогенных процессов сложнее, чем механизм гомогенных процессов. Особенностью гетерогенных процессов является то, что прежде чем произойдёт химическая реакция, должен осуществиться перенос реагентов из одной фазы к поверхности раздела фаз или в объём другой фазы. Перенос вещества происходит в результате диффузии, абсорбции, адсорбции, испарения и т.п. Гетерогенные процессы протекают на поверхности соприкосновения реагирующих фаз.

Сами по себе химические реакции могут протекать гомогенно, т.е. внутри одной из фаз, или гетерогенно, т.е. на границе раздела фаз. На границе раздела фаз протекают реакции между компонентами, один из которых находится в твёрдой фазе, а другой в газовой, жидкой или отдельной твёрдой фазе.

Примером гетерогенного процесса может служить процесс горения угля, который складывается изпяти стадий (рисунок 1):

• внешняя диффузия О2 (через пограничный газовый слой);

• внутренняя диффузия О2 (через слой золы);

• химическая реакция;

• внутренняя диффузия СО2 (через слой золы);

• внешняя диффузия СО2 (через пограничный слой газа).

Горение угля сравнительно простой пример; на практике обычно протекают более сложные процессы. Однако в любом гетерогенном химическом процессе можно выделить три основных одновременнопротекающих процесса:

1) диффузия реагентов к границе раздела фаз;

2) химическая реакция;

3) диффузия продуктов реакции из зоны реакции.



1 – уголь; 2 – зола; 3 – пограничный слой газа

Рисунок 1 – Схема горения угля

***Скорость гетерогенных процессов.***

Итак, гетерогенные процессы протекают в несколько стадий, Скорости отдельных могут существенно различаться и по-разному зависеть от изменения параметров технологического режима. Например, температура неодинаково влияет на скорости химической реакции и диффузии.

Под скоростью гетерогенного химического процесса понимают количество одного из реагентов или продуктов реакции, которое прореагирует или образуется в единицу времени на единице поверхности раздела фаз:



где i – стехиометрический коэффициент i –го реагента или продукта; F–реакционная поверхность.

Уравнение скорости гетерогенного химико-технологического процесса можно записать и таким образом:



где К – коэффициент массопередачи (зависит от химической природы и физических характеристик реагентов, их агрегатного состояния, гидродинамики процессов, конструкции реактора и др.); Fуд– удельная поверхность контакта фаз, приходящаяся на единицу объема или массы; ∆С – движущая сила процесса (разность концентраций или давлений).

***Интенсификация гетерогенных процессов.***

Гетерогенный химико-технологический процесс обычно состоит из нескольких стадий, а его ***общая скорость определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) стадии***. Поэтому, для интенсификации гетерогенного процесса необходимопрежде всего определить, какая из стадий является наиболее медленной, и ускорить ее. Такими наиболее медленными стадиями, каждая из которых может тормозить весь процесс, являются:

1) химическая реакция;

2) диффузия;

3) одновременно химическая реакция и диффузия.

В первом случае, скорость диффузии велика по сравнению со скоростью химической реакции;тогда говорят, что процесс протекает в кинетической области. Во втором случае, скорость химической реакции значительно больше скорости диффузии – процесс протекает в диффузионной области(во внешне- или внутридиффузионной). В третьем случае, скорости отдельных стадий соизмеримы,тогда говорят, что процесс протекает в переходной (смешанной) области.

После установления лимитирующей стадии процесса принимают меры, обеспечивающиеповышение скорости этой стадии. Так, если процесс протекает в кинетической области, создают условия,ускоряющие химическую реакцию; если процесс протекает в диффузионной области, то ускоряютпроцесс диффузии; если же процесс протекает в переходной области, то создают условия, повышающие и скорость химической реакции, и скорость диффузии.

Температура оказывает сильное влияние на скорость химических реакций. Так при увеличении температуры на 10 °С скорость химической реакции в некоторых случаяхвозрастает в 2–3 раза.

Скорость диффузии газов зависит от температуры в значительно меньшей степени, приближенно при повышении температуры на 10 °С скорость диффузии увеличивается всего на 3…5%. Это разное влияние температуры используют для определения лимитирующей стадии гетерогенного процесса (рисунок 2).



I – кинетическая область; II – переходная область;III – диффузионная область

Рисунок 2 – Зависимость общей скорости процесса rот температурыT

Если процесс протекает в кинетической области (общая скорость процесса определяется скоростью химической реакции), то для увеличения коэффициента скорости и общей скорости процесса необходимо повышать температуру (I-ая область) или применять катализатор, снижающий энергию активации. Если процесс протекает в диффузионной области, то для повышения скорости такого процесса необходимо уменьшить толщину пограничного слоя газа, для чего увеличивают скорость газового потока или усиливают его турбулизацию.

*Поверхность контакта фаз*. Поверхность контакта фаз может быть увеличена главным образом за счет соответствующего аппаратурного оформления процесса, т.е. путем применения различных по устройству реакторов.

*Движущая сила.*Движущая сила гетерогенного процесса выражается уравнением:

∆С =Сп.ф. – Сз.р

где Сп.ф. – концентрация исходного вещества в передающей фазе;Сз.р - концентрация исходного вещества в той же фазе в зоне реакции.

Движущая сила процесса возрастает, если увеличить концентрацию исходных реагентов в передающей фазе (*C*п.ф. ) или повысить давление, а также если выводить продукты реакции из сферы взаимодействия.

По мере протекания реакции концентрация *С*г уменьшается, соответственно снижается движущаясила Δ*C* , а также уменьшается общая скорость процесса, поэтому на практике в целях поддержания высокой скорости процесса его ведут при достаточно большом значении Δ*C* , ограничивая время пребывания реакционной смеси в реакторе некоторым оптимальнымзначением τопт (рисунок 3).



Рисунок 3 – Изменение движущей силы процесса ∆С во времени τ

Таким образом, для интенсификации (увеличения скорости) гетерогенных процессов необходимо:

1 - увеличивать поверхность контакта фаз (независимо от области протекания процесса);

2 - увеличивать движущую силу процесса (независимо от области протекания процесса), для чего надо а) повышать концентрацию исходных веществ (давление в газовой фазе); б) уменьшать концентрацию продуктов;

3 - увеличивать коэффициент массопередачи, для чего надо а) при протекании процесса в кинетической области повышать температуру и концентрации реагирующих веществ; б) при протекании процесса в диффузионной области повышать скорость потоков, увеличивать перемешивание и т.д.

***Гетерогенные процессы в системе газ – жидкость (газожидкостные реакции).***

Процессы, основанные на взаимодействии газообразных и жидких реагентов, широко используются в химической промышленности. С системами газ - жидкость мы встречаемся в процессах выделения из газовых смесей одного или нескольких компонентов путем их растворения в жидкостях (очистка газовых смесей). Этот процесс перехода газовой фазы в жидкую называется *абсорбцией*; обратный переход называется *десорбцией*. К газожидкостным процессам относятся испарение жидкостей, перегонка жидких смесей (дистилляция и ректификация), пиролиз жидкостей с испарением продуктов пиролиза, полимеризация в газовой фазе с образованием жидких полимеров и т.п.

***Газожидкостные реакции*** – это гетерогенные процессы, включающие химическое взаимодействие между реагентами, один из которых находится в газовой фазе, а другой – в жидкой.

Жидкость может представлять собой раствор вещества, химически взаимодействующего с газообразным реагентом.Газожидкостные реакции принято рассматривать как процессы абсорбции, сопровождающиеся химическим взаимодействием. В этом случае к ним можно применить основные закономерности процесса массопередачи.

Растворимость газа в жидкости подчиняется закону Генри: концентрация газа, растворённого в жидкости, пропорциональна давлению газа над поверхностью жидкости.

Основными условиями эффективного проведения этих процессов, при которых достигаются высокие степень превращения и селективность, а также устойчивость процесса, являются обеспечение хорошего контакта фаз.

***Контакт фаз*** достигается перемешиванием. Перемешивание (увеличение поверхности контакта фаз) может осуществляться различными способами:

1) барботаж газа через жидкость (например, в тарельчатых колоннах), газ диспергирован в жидкости; пузырьки газа служат своеобразными перемешивающими агентами (рисунок 6)



Рисунок 6 – барботаж газа (пара) через жидкость

2) распыление жидкости в виде капель или струй в газовом потоке, жидкость диспергирована в газе (рисунок 7)



Рисунок 7 – Распыление жидкости

3) перемешивание механическими мешалками.

Для увеличения контакта фаз в системе Г – Ж процесс часто проводят в башнях с насадкой или в полых башнях. В первом случае насадка орошается жидкостью, которая, стекая вниз, смачивает насадку (рисунок 8). Газ проходит через насадку и соприкасается с жидкостью, смачивающей насадку. Поверхность жидкости, т.е.поверхность контакта фаз (*F*), тем больше, чем больший объем насадки приходится на единицу объемапропускаемого газа, чем меньше размер насадки и чем более развита поверхность этой насадки. Например, суммарная поверхность правильно уложенных керамических колец размером 50× 50 × 5 мм составляет 100 м2/м3, а колец размером 100 × 100 × 10 – 60 м2/м3.

В полых башнях поверхностью соприкосновения фаз служит поверхность капель, образующихсяпри разбрызгивании жидкости в башне с помощью различных устройств (рисунок 3, *б*). Общая поверхность (поверхность контакта фаз *F*) определяется по формуле:

F = 0,3/ρR

где F - поверхность, приходящаяся на 1 кг разбрызгиваемой жидкости; ρ - плотность жидкости, г/см3; R - радиус капель, см.



А – башня с насадкой; б – полая башня;

1 – башня; 2 – холодильник; 3 – насос

Рисунок 8 - Реакторы для осуществления химических процессов Г – Ж

**ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ**



Рисунок 9 - Типы реакторов для гетерогенных процессов с участием газовых и жидких ингредиентов: *а* - полый колонный реактор с разбрызгиванием жидкости; *б -* пенный реактор; *в -* реактор с распылением жидкости; *г -* циклонный колонный реактор с разбрызгиванием жидкости

**Химический реактор −** аппарат, предназначенный для проведения в нем химическихпревращений. Химическийреактор − обобщенное понятие, относящееся к реакторам, колоннам, башням,автоклавам, камерам, печам,

контактным аппаратам, полимеризаторам и другимаппаратам.

Эффективность всего технологического процессаопределяется правильностью выбора конструкции реактора, материала, из которого он должен быть изготовлен, совершенством средств автоматизации, надежностью в эксплуатации.

Требования, предъявляемые к химическим реакторам: 1) обеспечение наибольшей производительности и интенсивности; 2) максимально высокаястепень превращения при максимальной селективности процесса; 3) малые энергетические затраты натранспортировку и перемешивание реагентов; 4) простота устройства и дешевизна; 5) наиболее полное использование теплоты экзотермических реакций и теплоты, подводимой извне, для осуществления эндотермических реакций; 6) надежность в работе, по возможности механизация и автоматизация ХТП.

Для реакторов характерны разнообразные конструктивные решения и различные способы их действия. Но несмотря на различия в конструкции, имеются общие для всех реакторов характеристики их функционирования. К ним относятся способ подвода реагентов и продуктовреакции; режим движения и перемешивания реагентов в реакционномпространстве реактора; условия теплообмена и температурный режим ваппарате; фазовый состав реагентов и продуктов реакции.

Вопросы для самоконтроля:

1. Какие процессы называют гетерогенными? Приведите примеры промышленных процессов.

2. Чем отличаются системы Г-Ж?

3. Как определяется скорость гетерогенного процесса? Что такое лимитирующая стадия? Способы ее определения.

4. Какие факторы влияют на коэффициент массопередачи? Приведите уравнение.

5. Основные промышленные реакторы для систем Г-Ж.