**Скорость ХТП, способы ее регулирования. Кинетические уравнения.**

***Кинетика химико-технологических процессов***.

Термодинамическая возможность является необходимым условием протекания реакции, однако осуществление превращения во времени зависит от кинетики процесса.

Химические реакции протекают с различными скоростями. Учение о скоростях химических реакций называют *химической кинетикой*. Практическое значение ее велико, так как зная законы кинетики и механизмы реакций, можно управлять химическими процессами. От скорости процесса зависит объем реакционных аппаратов, производительность и интенсивность их работы.

***Скорость реакции*** зависит от условий ее протекания, главным образом, от температуры и концентрации (парциальных давлений) компонентов. На скорость реакции в каталитических процессах влияет также природа и концентрация катализатора, на скорость фотохимических реакций–интенсивность излучения и т.д.

***Кинетическое уравнение***, или ***кинетическая модель реакции***устанавливает зависимость скорости реакции от условий ее протекания.

Формы кинетических уравнений весьма разнообразны. Методы построения кинетических моделей и способы определения ее параметров являются предметом специального раздела физической химии.

Для реакции *А* + *В* = *R* + …, кинетическое уравнение строится на основе закона действующих масс

**,

где *u*– скорость реакции; *k*– константа скорости реакции; *СА*, *СВ–* концентрации компонентов *А* и *В*; *nA*и *nB*– частные порядки реакции по соответствующим компонентам.

В запись кинетического уравнения не входят концентрации реагирующих веществ, находящихся в твердом состоянии.

*Скорость химической реакции* определяется количеством прореагировавшего исходного вещества или количеством полученного целевого продукта в единицу времени в единице объема системы. Если объем системы не изменяется в ходе реакции, тогда скорость химической реакции выражается уравнением:



где n – порядок реакции.

***Общий порядок реакции*** определяется как сумма показателей степеней в кинетическом уравнении.

Большинство реакций – сложные по механизму и состоят из ряда последовательных взаимодействий (стадий). Тогда скорость реакции определяется *лимитирующей стадией*.

Для сложных реакций порядок определяют экспериментально и теоретически обосновывают, почему данная реакция имеет такой порядок. Для этого изучают ***механизм реакции***.

***Молекулярность***– это число молекул, участвующих в элементарном акте химического превращения. Порядок и молекулярность совпадают лишь для простых одностадийных реакций. Классификация реакций по молекулярности приведена в таблице 1.

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса:



где ko – предэкспоненциальный множитель,связанный с вероятным числом соударений реагирующих молекул; Е – энергия активации.

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

***Предэкспоненциальный множитель k0***учитывает число соударений, вероятность распада активированного комплекса реакции на исходные реагенты без образования продуктов, пространственную ориентацию молекул реагентов, а также ряд других факторов, влияющих на скорость реакции и не зависящих от температуры.



Из уравнения Аррениуса следует, что скорость реакции увеличивается с ростом температуры. Константа скорости изменяется тем сильнее, чем больше энергия активации.

Подставив выражение для константы в уравнение скорости, получим:



Для ускорения процесса в реагирующую систему вводят ***катализаторы.*** Это могут быть элементарные вещества (металлы, активированный уголь), химические соединения (оксиды, сульфиды, хлориды), а также сложные комплексы. Широко используется кислотно-основной катализ. При гомогенном катализе реагирующиевещества и катализатор находятся в одной фазе, при гетерогенном– в разных. Большинство химических реакций, на которых основаны ХТП, это каталитические реакции.

***Скорость превращения i-го вещества*** *wi* определяется количеством вещества, превращающегося в единицу времени в единице реакционного пространства



В случае гомогенных реакций реакционным пространством является объем *V*, для гетерогенных реакций (проходящих на границе раздела фаз) реакционным пространством считается поверхность*F*. Скорость не может быть величиной отрицательной, поэтому для исходных веществ в уравнении появляется знак «–». Скорости *wi*, вычисленные по разным веществам, отличаются между собой, а соотношение между количеством *∆Ni*превращенных веществ и их стехиометрическими коэффициентами *vi* постоянны, то есть *∆Ni/vi* = const. Аналогично, соотношение *wi/vi =* сonst. Это соотношение – ***скорость реакции****u:*



Через скорость реакции можно вычислить скорости превращения веществ:



Если реакция сложная и вещество участвует в нескольких частных реакциях, то



где *uj*– скорость *j*-й реакции (этапа сложной реакции).

Из  уравнения следует, что ***скорость реакции зависит от температуры и концентрации реагирующих компонентов*.** Для реакции в газовой фазе скорость r зависит от давления, а для каталитических процессов – и от активности катализатора. То есть в общем случае: r = *f* (C, T, P, cat).

Законы химической кинетики основаны на двух принципах (постулатах):

1 - скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагентов;

2 - суммарная скорость нескольких последовательных превращений, различающихся по скорости, определяется скоростью наиболее медленной стадии.

Рассмотрим влияние различных факторов на скорость химической реакции.

***1.Движущая сила процесса.***

**Движущей силой процесса (ДС)** или **градиентом параметра** называется **разность между предельным значением данного параметра процесса (Т, Р, С) и его действительным значением в данный момент времени, то есть ΔТ, ΔР, ΔС.**

Очевидно, чем больше ДС процесса при постоянстве других параметров, тем выше скорость характеризуемого этим параметром процесса.

Для реакций, протекающих в ***гомогенных системах***, скорость определяется количеством полученного целевого продукта в единицу времени в единице объема системы (реакционный объем) и может быть представлена уравнением:

,

где: *k* - константа скорости химической реакции, *V* - реакционный объем, величина которого обратно пропорциональна времени контактирования.

Для реакций, протекающих в ***гетерогенных системах***, количество полученного целевого продукта в единицу времени относят к единице поверхности соприкосновения фаз, на которой протекает реакция, что может быть представлено уравнением:

,

где: *km*- коэффициент массопередачи, представляющий количество вещества в килограммах, переданного из одной фазы в другую через поверхность раздела фаз в один квадратный метр при градиенте концентрации, равном 1 кг/м в течение одного часа, м/ч, *F* - поверхность раздела фаз, м2.

***Для необратимых гомогенных реакций:***

******

движущая сила процесса равна произведению конечных (то есть на выходе из реактора) концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов:



***Для обратимых гомогенных реакций:***



движущая сила процесса представляет произведение разностей конечных (на выходе из реактора) концентраций реагирующих веществ и их равновесных концентраций:

 (а)

где СА, СВ — концентрация веществ на выходе из реактора, С\*А, С\*В — равновесная концентрация веществ.

***Для обратимых гетерогенных реакций*** движущая сила процесса так же описывается уравнением (а), в котором С - действительная концентрация вещества в передающей фазе, С\* - равновесная концентрация вещества над принимающей фазой.

Очевидно, что для обратимых реакций условие С=С\* превращает ΔС в нуль и процесс прекращается.

***2.Увеличение движущей силы процесса.***

Увеличение движущей силы процесса ΔС может быть достигнуто возрастанием концентраций взаимодействующих компонентов в исходных материалах (сырье), повышением давления, отводом продуктов реакции из реакционного объема с целью сдвига равновесия в сторону продукта, регулированием температуры процесса.

***Способ увеличения концентрации*** взаимодействующих компонентов в исходном сырье зависит от агрегатного состояния материала. **Увеличение содержания полезного составляющего в твердом сырье** называется **обогащением**, **а в жидком и газообразном** - **концентрированием**. Увеличение концентрации взаимодействующих веществ - это один из самых распространенных приемов для интенсификации процессов.

Для ***простых реакций*** увеличение концентрации исходных веществ практически всегда приводит к увеличению скорости (за исключением реакций нулевого порядка, скорость которых не зависит от концентрации).

Для ***сложных реакций***, в частности, для параллельных, вопрос о выборе концентраций реагентов для управления процессом не является однозначным.

Для анализа соотношения скоростей целевого и побочных процессов пользуются величиной мгновенной или дифференциальной селективности

******

где *uA→R*— скорость расхода вещества А на получение вещества R; *uA*— общая скорость расхода вещества А.

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

***Повышение давления*** влияет на скорость процесса (скорость достижения равновесного состояния обратимых процессов) и состояние равновесия. ***Эффективность повышения давления зависит*** от агрегатного состояния обрабатываемых веществ. Наиболее сильно влияет давление на скорость процессов, идущих в газовой фазе или же при взаимодействии газов с жидкостями и твердыми телами. В меньшей степени давление сказывается на скорости процессов, протекающих в жидкой и твердой фазах. Таким образом, повышение давления равносильно росту концентрации реагентов.

***Для обратимых газовых реакций, протекающих с уменьшением объема****,* скорость реакции и выход продукта будут возрастать с повышением давления за счет увеличения действительных концентраций (парциальных давлений) компонентов. Выход продукта по такой реакции непрерывно увеличивается при повышении давления. Однако градиент увеличения выхода с повышением давления непрерывно снижается, и поэтому слишком высокие давления применять невыгодно, особенно в тех случаях, когда газовая смесь содержит значительные количества инертных примесей.

***Для обратимых газовых реакций, идущих с увеличением объема***, давление сказывается положительно вдали от состояния равновесия за счет роста действительных концентраций исходных компонентов. Значение оптимального давления колеблется от сотых до десятых долей МПа (от долей атмосферы до нескольких атмосфер) в зависимости от характера реакции, ее порядка *n* и от заданной степени превращения *х*.

***Отвод продуктов реакции из реакционной зоны*** увеличивает суммарную скорость обратимой реакции за счет уменьшения скорости обратной реакции или увеличивает движущую силу гетерогенного процесса за счет снижения или полного устранения величины равновесной концентрации компонента в принимающей фазе. Если реакция протекает в газовой фазе, то отвод продукта в жидкую (или твердую) фазу означает уменьшение его равновесной концентрации вплоть до нуля.

Из газовой смеси продукт реакции может отводиться конденсацией, избирательной абсорбцией или адсорбцией.

Из жидкой смеси продукт реакции отводится в зависимости от его свойств осаждением в виде кристаллов, десорбцией (испарением) в виде паров или адсорбцией на твердом поглотителе. Осаждение кристаллов с последующим возвратом маточного раствора в процесс часто применяется в технологии минеральных солей, например, в производстве хлорида калия, сульфата аммония.

***Применение катализаторов*** значительно повышает константу скорости реакции, не вызывая изменения движущей силы процесса.

Из трех рассмотренных направлений увеличения константы скорости процесса используют, прежде всего, то, которое ускоряет наиболее медленную стадию процесса.

***Регулирование температуры процесса*** как средство повышения движущей силы применяется главным образом в сорбционных и десорбционных процессах. Понижая температуру жидкой фазы, уменьшают парциальное давление паров газового (парового) компонента над ней, и соответственно, увеличивают движущую силу ДС и общую скорость процесса. Снижение температуры в проточных аппаратах чаще всего достигается подачей жидкости, предварительно охлажденной в холодильниках.

***3.Увеличение константы скорости процесса***

Увеличение константы скорости процесса может достигаться повышением температуры взаимодействующей системы, применением катализаторов, усилением перемешивания реагирующих масс (турбулизацией системы). ***Влияние температуры***. ***Выбор оптимальных температур для обратимых и необратимых экзо- и эндотермических процессов.***Температура оказывает сильное влияние на скорость химической реакции, так как в уравнении Аррениуса температура входит в показатель степени. Однако, это влияние неодинаково для различных типов реакций (рисунки 4 и 5).



А Б

Рисунок 4 – Зависимость скорости реакции r от температуры Т для простой обратимой экзотермической (А) и необратимой (Б) реакций

При проведении необратимых реакций (рисунок 4, Б) температура должна быть максимально допустимой (она ограничивается неустойчивостью материалов, разложением продуктов и сырья при повышенных температурах).

Для обратимых эндотермических реакций с повышением температуры растут равновесный выход продукта и скорость реакции. Поэтому обратимые эндотермические реакции следует проводить при максимально возможной температуре (рисунок 5).



Рисунок 5 -Зависимость скорости r простой обратимой эндотермической реакции от температуры Т

Для обратимых экзотермических реакций при определенной степени превращения ХА с повышением температуры растёт скорость процесса, но снижается равновесный выход (рисунок 4, А). Поэтому нужно выбрать оптимальную температуру, при которой и выход продукта, и скорость процесса удовлетворительны. Для случая, когда *Х*2>*X*1 кривая зависимости *r*2= ϕ (*Т*) расположится ниже кривой, соответствующей *X*1 (рисунок 6), а кривая зависимости *r*3 = ϕ (*Т*) (когда *X*3>*X*2>*X*1) расположится еще ниже, и т.д. Кривая *АВ*, соединяющая максимумы полученных таким образом кривых, является **линией оптимальных температур (ЛОТ).**

На практике обратимую экзотермическую реакцию начинают вести при высокой температуре, которую в ходе процесса снижают. Высокая температура в начале процесса обеспечивает высокую скорость реакции. При этом превращается основное количество исходных веществ. Снижение температуры в конце процесса уменьшает скорость реакции, но позволяет получить большой выход продукта.



Рисунок 6 - Зависимость скорости *r* простой обратимой

экзотермической реакции *A* → *R* + *Q* от температуры *T*

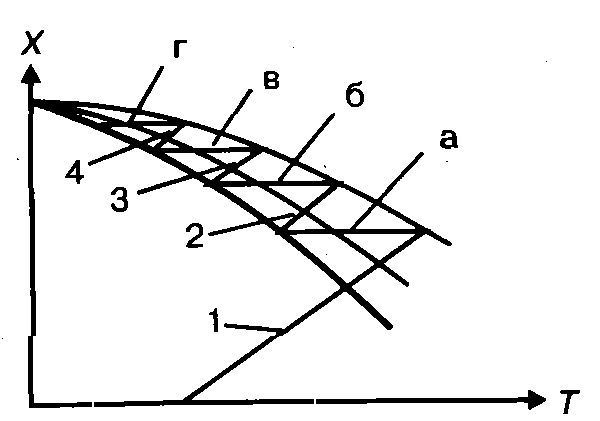
(*X*1<*X*2<*X*3<*X*4)

Например, скорость окисления диоксида серы в триоксид представляет собой гетерогенно-каталитическую обратимую экзотермическую реакцию:

SO2 + 0,5O2 ↔ SO3 - ∆H

Скорость процесса окисления зависит от температуры, так как константа скорости реакции сильно возрастает при повышении температуры. Однако при этом уменьшается константа равновесия, то есть скорость окисления диоксида серы тем больше, чем меньше достигаемая в этом процессе степень превращения SO2 в SO3. Вследствие этого для каждой степени превращения зависимость скорости реакции от температуры будет выражаться индивидуальной кривой, имеющей максимум (рисунок 6). Процесс следует вести в соответствии с ЛОТ, то есть для достижения наилучших результатов процесс окисления надо начинать при высокой температуре, обеспечивающей высокую скорость процесса, а затем для достижения высокой степени превращения надо снижать температуру, выдерживая оптимальный режим по ЛОТ.

На практике газ, поступающий на первый слой катализатора, нагревают до температуры несколько выше температуры зажигания катализатора (около 420оС). В ходе реакции выделяется большое количество тепла и так как процесс в слое катализатора идет без отвода тепла, то температура газа повышается по адиабате 1 (рисунок 7), пока не достигнет величины, равной 0,8 ЛОТ. После этого газ охлаждают в теплообменнике (линия*а*) до тех пор, пока температура не достигнет величины 0,8 ЛОТ. После теплообменника газ направляют на второй слой катализатора и ведут процесс по адиабате 2, затем снова охлаждают и продолжают процесс до тех пор, пока не будет достигнута заданная степень превращения Х (рисунок 7). Таким образом, противоречие между термодинамикой и кинетикой процесса окисления диоксида серы снимается конструкцией и температурным режимом работы контактного аппарата.



1; 2; 3; 4 – адиабаты;

а, б, в, г – линии охлаждения

Рисунок 7 – диаграмма контактирования для 4-х слоев катализатора

Для сложных реакций увеличение температуры не только повышает их скорость, но и меняет ход процесса. Например, две параллельные реакции:

А → В – целевая

A → D – побочная

Если энергия активации целевой реакции превышает энергию активации побочной реакции, то с ростом температуры скорость целевой реакции будет расти быстрее, чем скорость побочной реакции. Таким образом, при повышении температуры выход продукта ***В*** (за определённый период времени) возрастёт больше, чем выход продукта ***D***, т.е. изменится соотношение между содержанием конечных продуктов ***B*** и ***D***, или что тоже самое, увеличится селективность процесса. Наоборот, если энергия активации целевой реакции меньше, чем энергия активации побочной реакции, то для увеличения селективности температуру нужно понижать. Это необходимо учитывать, когда стремятся повысить выход того или иного продукта в сложной реакции.

***4.Увеличение поверхности соприкосновения фаз.***

Увеличение поверхности соприкосновения фаз в гетерогенных системах производится различно в зависимости от вида системы: Г-Ж, Г-Т, Ж-Т, Ж-Ж (несмешивающиеся) и Т-Т, а также от необходимого режима процесса, т.е. применяемых давлений, температур, концентраций реагентов, катализаторов. Способ создания поверхности соприкосновения определяет конструкцию аппарата для данной агрегатной системы.

Во всех случаях стремятся увеличить поверхность более тяжелой (плотной) фазы, более же легкая фаза во всех типах аппаратов омывает поверхность тяжелой фазы.

***Классификация химических реакций, лежащих в основе промышленных химико-технологических процессов***.

Одним из важнейших элементов ХТП является химический процесс, который представляет собой одну или несколько химических реакций, сопровождаемых явлениями переноса теплоты, массы и импульса, оказывающих влияние как друг на друга, так и на протекание химической реакции. В реагирующей системе обычно происходит несколько последовательных (а иногда и параллельных) химических реакций, приводящих к образованию основного продукта, а также ряд побочных реакций между основными исходными веществами и примесями, содержащимися в сырье. В результате кроме основного образуются побочные продукты или же отходы производства.

Химические реакции, лежащие в основе промышленных ХТП, классифицируют по ряду общих признаков. В зависимости от того, какие признаки взяты за основу, существует несколько видов классификации химических реакций:

- Для выбора конструкции химического реактора и способов управления проведением процесса существенное значение имеет фазовый состав реакционной системы. В зависимости от фазового состава (агрегатного состояния) реагентов и продуктов различают гомогенные и гетерогенные химические реакции.

В случае гомогенных реакций реагенты и продукты находятся в одной фазе (жидкой или газообразной). Например, окисление оксида азота NO кислородом воздуха в производстве азотной кислоты – газофазная реакция, а реакции этерификации (получение эфиров из органических кислот и спиртов) – жидкофазные.

При протекании гетерогенных реакций по меньшей мере один из реагентов или продуктов находится в фазовом состоянии, отличающемся от фазового состояния остальных участников реакции. Различают двухфазные системы газ – жидкость, газ – твердое вещество, жидкость – твердое вещество, жидкость – жидкость (две несмешивающиеся жидкости), твердое – твердое и различные варианты трехфазных реакционных систем. Гетерогенные процессы более распространены в промышленной практике, чем гомогенные. Гетерогенные реакции происходят, в частности, при горении твёрдых жидких топлив, растворении металлов и минералов в кислотах.

- Другим важным видом классификации является классификация по механизму осуществления реакции. Различают простые (одностадийные) и сложные (многостадийные)реакции.

Простыми называют реакции, для осуществления которых требуется преодоление лишь одного энергетического барьера (реакции, протекающие в одну стадию):

A → R

A + B → R

Сложные реакции включают в себя несколько параллельных и последовательных стадий (простыхреакций):

A → R, A → S

A → R → S

Здесь примерами могут служить многие органические превращения; например, при нагревании метана до высоких температур (выше 1000°С), кроме углерода (сажи) и водорода образуются также и разные углеводороды, в частности ацетилен. При крекинге нефтепродуктов протекает множество параллельных и последовательных реакций.

На практике одностадийные реакции встречаются очень редко. Однако некоторые сложные реакции, проходящие через ряд промежуточных стадий, можно считать формальнопростыми. Это возможно в тех случаях, когда промежуточные продукты реакции в условиях рассматриваемой задачи не обнаруживаются.

- В зависимости от того, применяют или не применяют для изменения скорости реакцииспециальные вещества – катализаторы, различают каталитические и некаталитическиереакции и соответственно химико-технологические процессы. Подавляющее большинство химических реакций, на которых основаны промышленные химико-технологические процессы, – это каталитические реакции.

- Химические реакции различают также по тепловому эффекту. При протекании экзотермических реакций, сопровождающихся выделением теплоты (Q > 0), происходит уменьшение энтальпии реакционной системы (ΔН < 0); при протекании эндотермических реакций, сопровождающихся поглощением теплоты (Q < 0), происходит увеличение энтальпии реакционной системы (ΔН > 0).

- Химические реакции по обратимости подразделяют на обратимые и необратимые.Необратимые процессы протекают лишь в одном направлении. Обратимые реакции отличаются от необратимых тем, что продукты реакции способны вновь превращаться в исходные вещества.

- С точки зрения кинетики химические реакции классифицируют по молекулярностиреакций, либо по порядку реакций.

Классификация реакций по молекулярности учитывает, сколько молекул (частиц) одновременно участвует в элементарном акте реакции. По этому признаку различают моно-, би- и тримолекулярные реакции (таблица 1).

Классификация реакций по молекулярности

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Химические реакции | | |
| мономолекулярные | бимолекулярные | тримолекулярные |
| А → В  Изомеризация:  *н*-бутан → изобутан | 2А → АА  Присоединение:  2NO2 → N2O4 | 2A + B → D + F  2NO + O2 → 2 NO2  2FeCl3 + SnCl2 → 2FeCl2 + SnCl4  Тримолекулярные реакции встречаются довольно редко |
| A + B → AB  Присоединение:  С2Н4 + Н2 → С2Н6 |
| А → В + D  Разложение:  С2Н6 →С2Н4 + Н2 | 2А → В + D  Разложение:  2NO2 → 2NO + O2 |
| A + BB\* →AB + B\*  Реакции обмена:  NO2 + СО → NO2 + СО2  NO2 + N2O→ NO2 + N2 |

Для простых реакций, протекающих в соответствии с уравнением реакции в одном направлении и содержащих один химический этап, порядок реакции совпадает с её молекулярностью.

Чаще всего порядок реакции не совпадает с её молекулярностью, так как суммарное уравнение реакции, как правило, не может показать действительный механизм реакции, которая обычно протекает в несколько стадий.

По порядку реакции подразделяют на реакции нулевого, первого, второго, третьего и дробного порядков.

*Порядком реакции* называется сумма показателей степеней у концентраций реагентов в кинетическом уравнении. Кинетическим уравнением называется уравнение, связывающее скорость химической реакции и концентрации реагентов. Например, для реакции

aA + bB → rR + sS

скорость реакции определяется уравнением:



Различают частный и полный порядок реакции. Для приведённой выше реакции:

а – частный порядок по реагенту А;

b – частный порядок по реагенту В;

N = a + b – полный порядок реакции

Дляреакции

NO2 + CO → NO + CO2

кинетическое уравнение можно представить в виде:



1 - частный порядок по реагенту NO2;

1 – частный порядок по реагенту СО;

Реакция в целом является реакцией второго порядка (1 + 1).

**Контрольные вопросы:**

1.Сформулируйте основные задачи технологических расчетов на основании термодинамических закономерностей химических превращений.

2.Напишите формулы для расчета количества выделившейся (поглощенной) теплоты в результате химического превращения.

3.Как определить возможность протекания химической реакции и как используются эти данные в технологических расчетах?

4.Как рассчитать направленность химического превращения в реакционной смеси при заданном составе, температуре и давлении.

5. Как рассчитывается равновесный состав реакционной смеси? Выведите уравнение для расчета равновесной степени превращения при протекании реакций *А* = *R*.

6.Представьте зависимость константы равновесия от температуры.

7.Предложите возможные способы увеличения равновесного превращения исходных веществ при протекании реакции N2 + 3H2 = = 2NH3 + *Q*p.

8.Объясните, как влияет давление на сажеобразование в реакции СО + Н2О = Ств + Н2О?