

Процессы массопередачи в гомогенных средах

В гомогенном процессе химической стадии тоже предшествует стадия диффузии, молекулы реагентов должны равномерно распределиться по всему объему реактора.

В жидкофазных процессах диффузию интенсифицируют, используя различные способы перемешивания. Различают два вида смешения, обеспечивающие различную степень гомогенизации среды.

1. Состояние жидкости, при котором молекулы совершенно свободно перемещаются по объему реактора, называется **несегрегированным**.

При таком перемешивании происходит равномерное распределение веществ по объему реактора; скорость перемешивания и другие гидродинамические факторы не влияют на скорость

2. В сегрегированном состоянии жидкость представляет собой совокупность большого числа глобул, каждая из которых содержит порядка 10^{12} молекул.

Считают, что внешняя оболочка глобулы химически инертна, ее единственное назначение – сохранение глобулы.

Сегрегированное состояние жидкости способствует возникновению локальных высоких концентраций реагентов, особенно в местах их подачи.

Реальные жидкофазные системы чаще всего являются сегрегированными.

Сегрегация нарушает нормальное распределение реагентов и может влиять на селективность сложных реакций.

Например, $A + B \rightarrow C$ (целевой продукт)



Если молекула целевого продукта окажется в одной

Закономерности управления простым обратимым гомогенным процессом



$$\begin{matrix} \rightarrow & \rightarrow \\ r = k & C_A^{n_A} C_B^{n_B} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \leftarrow & \leftarrow \\ r = k & C_C^{n_C} C_D^{n_D} \end{matrix}$$

Химическое равновесие

$$\begin{matrix} \rightarrow & \leftarrow \\ r & = & r \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \rightarrow \\ k C_A^{n_A} C_B^{n_B} \end{matrix} = \begin{matrix} \leftarrow \\ k C_C^{n_C} C_D^{n_D} \end{matrix}$$

$$\frac{\begin{matrix} \rightarrow \\ k \end{matrix}}{\begin{matrix} \leftarrow \\ k \end{matrix}} = \frac{C_C^{n_C} C_D^{n_D}}{C_A^{n_A} C_B^{n_B}} = K_c$$

Для газофазных реакций $p_+ = C_+ RT$ $K_p = \frac{P_C^{n_C} P_D^{n_D}}{P_A^{n_A} P_B^{n_B}}$

$$K_p = K_c (RT)^{n \rightarrow - n}$$

Где $n \rightarrow = n_A + n_B$ - суммарный порядок прямой реакции
 $n \leftarrow = n_C + n_D$ - суммарный порядок обратной реакции.

Константу равновесия газофазной реакции можно также выразить через:

$$K_N = \frac{N_C^{n_C} N_D^{n_D}}{N_A^{n_A} N_B^{n_B}}$$

Парциальное давление каждого компонента $p_i = p N_i$
 где p – общее давление системы, N_i - мольная доля компонента в смеси

$$N_i = \frac{v_i}{\sum v_i}$$

$$K_p = K_N p^{n \rightarrow - n}$$

v_i – число молей данного компонента.

Константы K_c и K_p зависят только от температуры, константа K_N еще и от давления.

пределом протекания обратимых процессов является состояние равновесия, при котором скорости прямой и обратной реакции равны, а концентрации и парциальные давления продуктов и реагентов остаются постоянными во времени.

При этом достигается некоторая максимальная в этих условиях степень превращения реагентов – равновесная конверсия α^* и равновесный выход целевого продукта - β^* .

величина α^* и β^* зависит от степени смещения равновесия в сторону образования целевого продукта.

Следовательно, при управлении обратимым процессом важно не только обеспечить высокую скорость процесса, но и создать условия, при которых химическое равновесие смещено в сторону

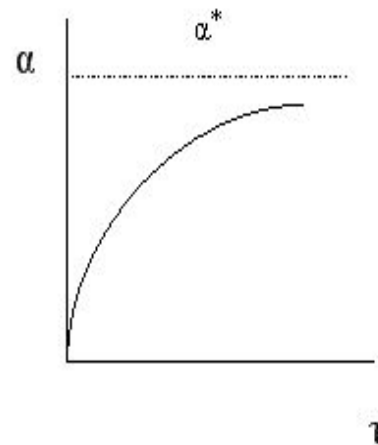
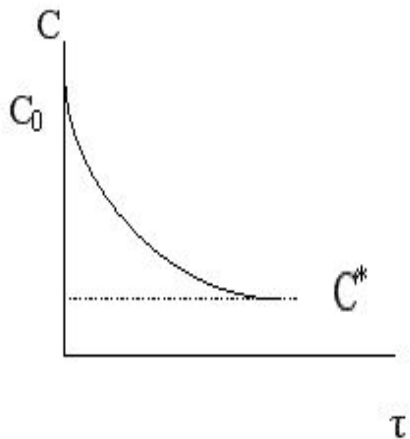
Характеристика модели:

- 1) Процесс простой – можно описать одним стехиометрическим уравнением



$\beta = \alpha$, так как весь реагент превращается только в целевой продукт.

- 2) Процесс обратимый – $\alpha_{\max} = \alpha^* \neq 100\%$.



Процесс гомогенный – скорость процесса равна скорости химической реакции.

в обратимых процессах скорость равна разности скорости прямой и обратной реакции



Она уменьшается во времени и $r = 0$

Объекты управления: скорость химической реакции и положение равновесия.

Инструменты управления: кинетические параметры.

$$r = f(t, C, p, kat)$$

$$\alpha^* = f_1(t, C, p)$$

Правила смещения равновесия в обратимых процессах сформулированы химиком Ле-Шателье.

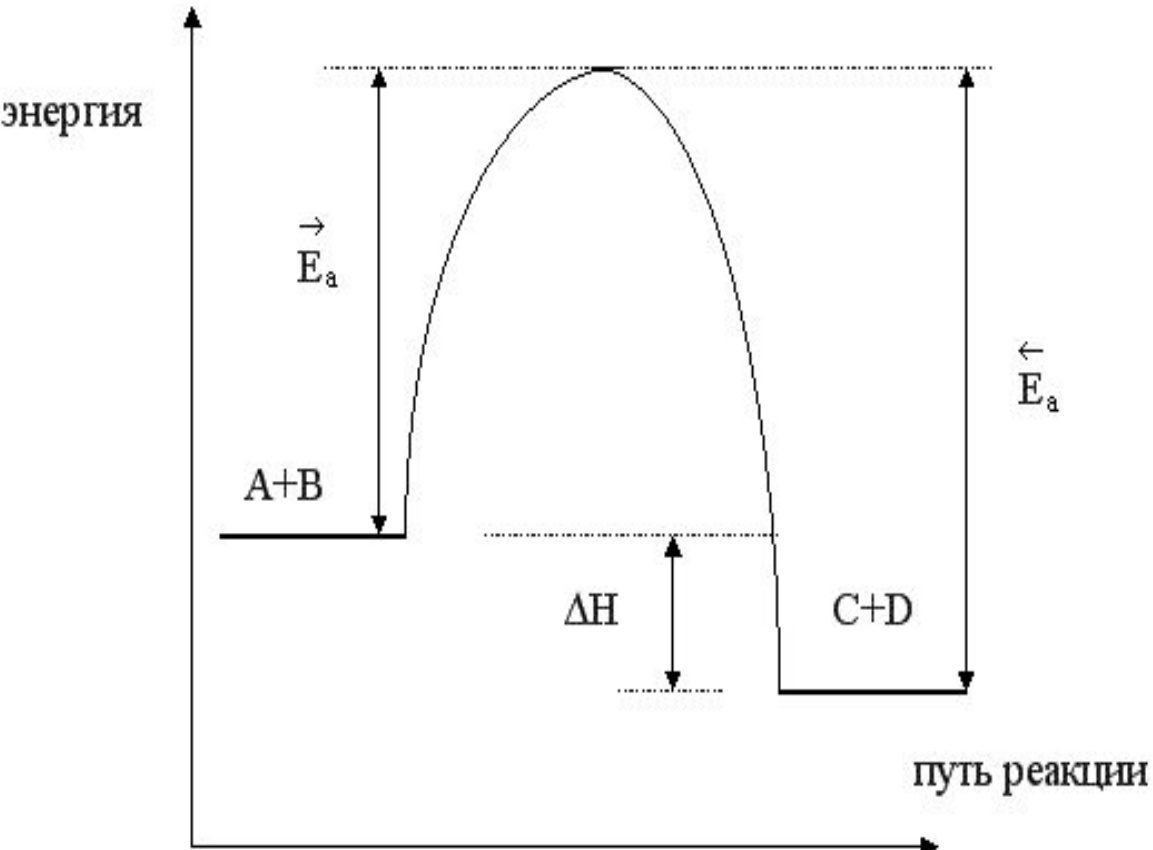
Смещение равновесия происходит только в том случае, когда произведенное воздействие неодинаково влияет на скорость прямой и обратной реакции.

Например, катализатор всегда одинаково ускоряет как прямую, так и обратную реакцию, и поэтому не оказывает влияния на положение равновесия.

1. Влияние температуры

При повышении температуры скорость химической реакции увеличивается за счет увеличения константы скорости, причем, чем больше энергия активации процесса, тем больше влияние температуры на скорость.

Энергия активации эндотермического процесса всегда больше энергии активации обратного экзотермического процесса на величину теплового эффекта реакции.



Если $A+B \rightarrow C+D$ $\Delta H < 0$.

Тогда энергия системы в результате реакции будет понижаться; энергетический уровень продуктов C и D будет меньше энергетического уровня исходных реагентов.

Чтобы молекулы веществ A и B прореагировали, они должны преодолеть некоторый энергетический барьер. На это затрачивается энергия, называемая энергией активации E_a

вещества C и D, они тоже должны обладать энергией активации E_a

$$E_a < E_a$$

Если реакция взаимодействия $A + B$ будет эндотермической, то получим такую же диаграмму, отличающуюся лишь тем, что энергетический уровень системы $A + B$ ниже, чем уровень энергии системы $C + D$.

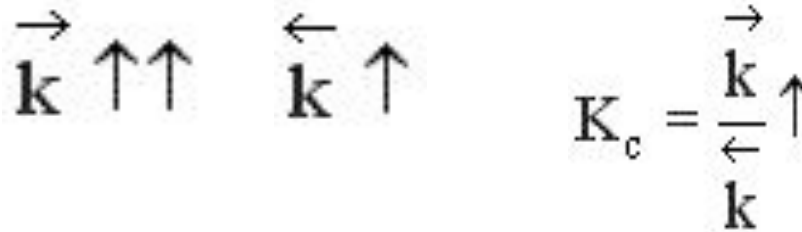
$$E_a^{\rightarrow} > E_a^{\leftarrow}$$

энергия активации эндотермического процесса всегда больше энергии активации обратного экзотермического процесса на величину теплового эффекта реакции.

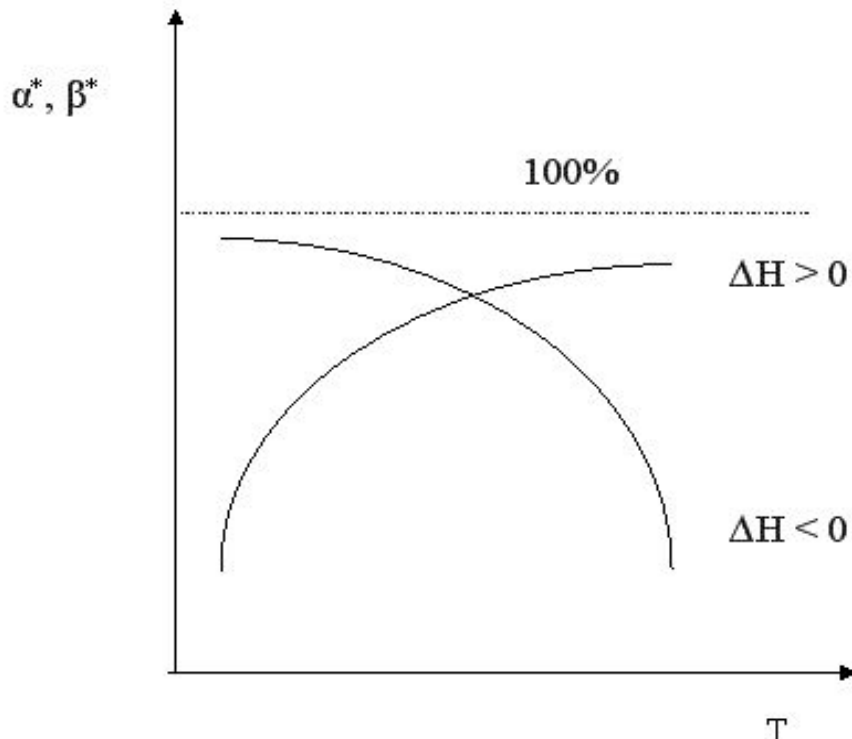
Следовательно, повышение температуры увеличивает в большей степени константы скорости эндотермической реакции.

$$K_c = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}}$$

Если прямая реакция эндотермическая, повышение температуры в большей степени увеличит константу прямой реакции; константа равновесия увеличится, равновесие сместится в сторону образования целевого продукта.



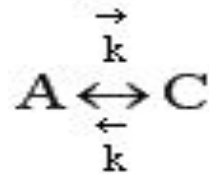
Если $\Delta H > 0$, при $T \uparrow$



Чем больше ΔH , то есть чем больше разница энергий активации прямой и обратной реакции, тем больше смещается равновесие.

Если $\Delta H \approx 0$, температура почти не влияет на положение равновесия.

Необратимая реакция



$$r = \vec{k} C_A - \overset{\leftarrow}{k} C_C$$

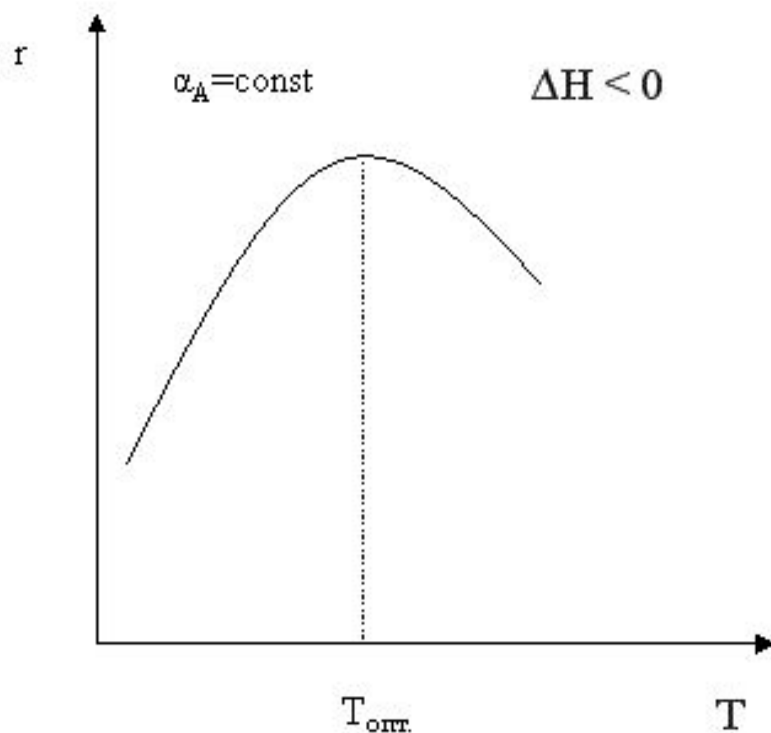
$$C_A = C_{A0}(1 - \alpha_A) \quad C_C = \alpha_A C_{A0} \quad \overset{\leftarrow}{k} = \frac{\vec{k}}{K_c}$$

$$r = \vec{k} C_{A0}(1 - \alpha_A) - \frac{\vec{k}}{K_c} C_{A0} \alpha_A = \vec{k} C_{A0} \left[1 - \alpha_A \left(1 + \frac{1}{K_c} \right) \right]$$

$$r = \vec{k}_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} C_{A0} \left[1 - \alpha_A \left(1 + \frac{1}{K_c} \right) \right]$$

При $T \uparrow$ $e^{-E_a/RT} \uparrow$ $r \uparrow$

если $K_c \downarrow$ $r \downarrow$, если $K_c \uparrow$ $r \uparrow$



В обратимых экзотермических реакциях при повышении температуры скорость сначала возрастает за счет увеличения

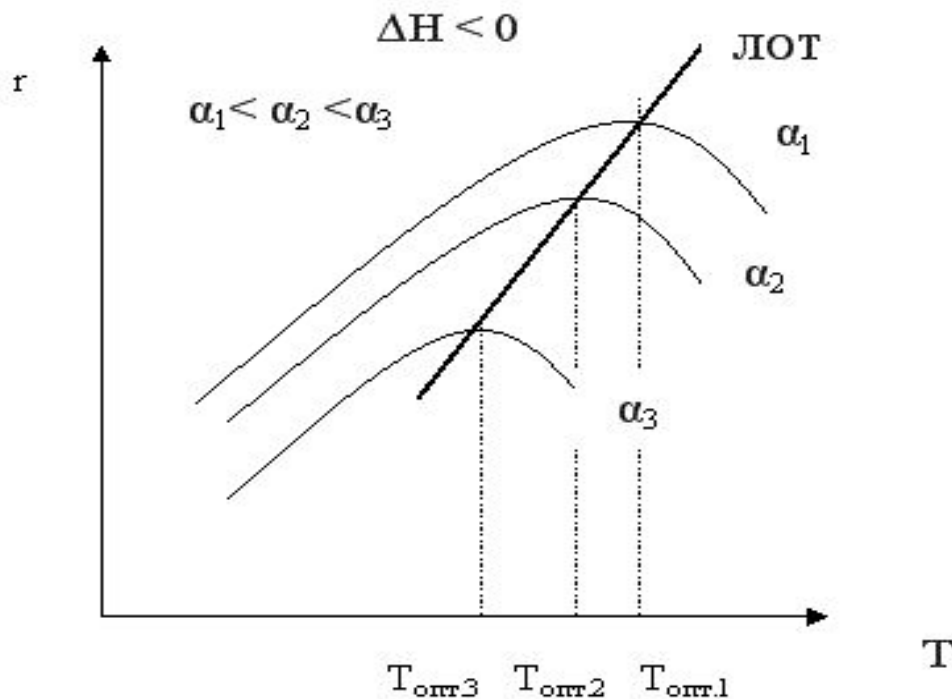
$$e^{-E_a/RT}$$

достигает некоторого max значения, а затем начинает уменьшаться за счет уменьшения константы равновесия.

Температура, при которой достигается максимальная скорость, называется оптимальной.

Из уравнения также видно, что при увеличении конверсии α_A скорость процесса уменьшается.

Если $\alpha_2 > \alpha_1$, кривая зависимости $r = f(T)$ располагается ниже кривой, соответствующей α_1 . Если $\alpha_3 > \alpha_2$, то соответствующая кривая располагается еще ниже

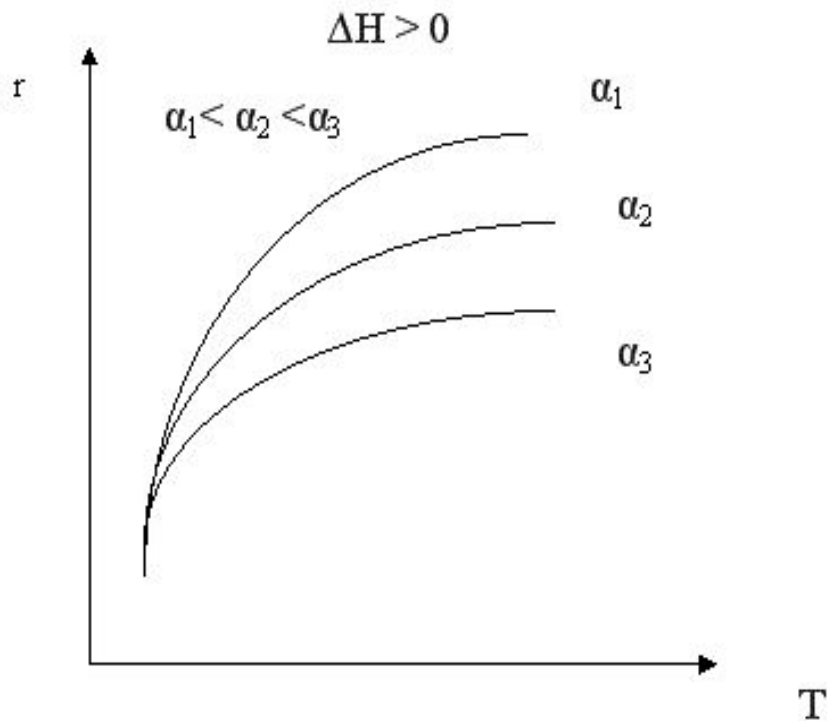


мумы полученных таким
линей оптимальных

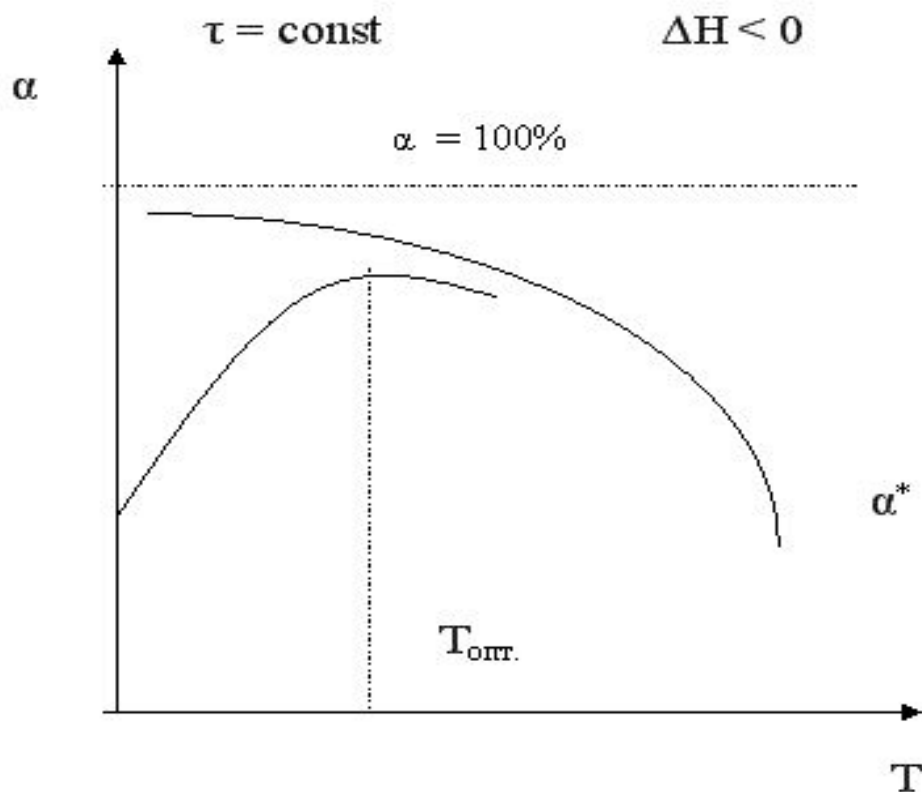
ужно изменять
за для того, чтобы

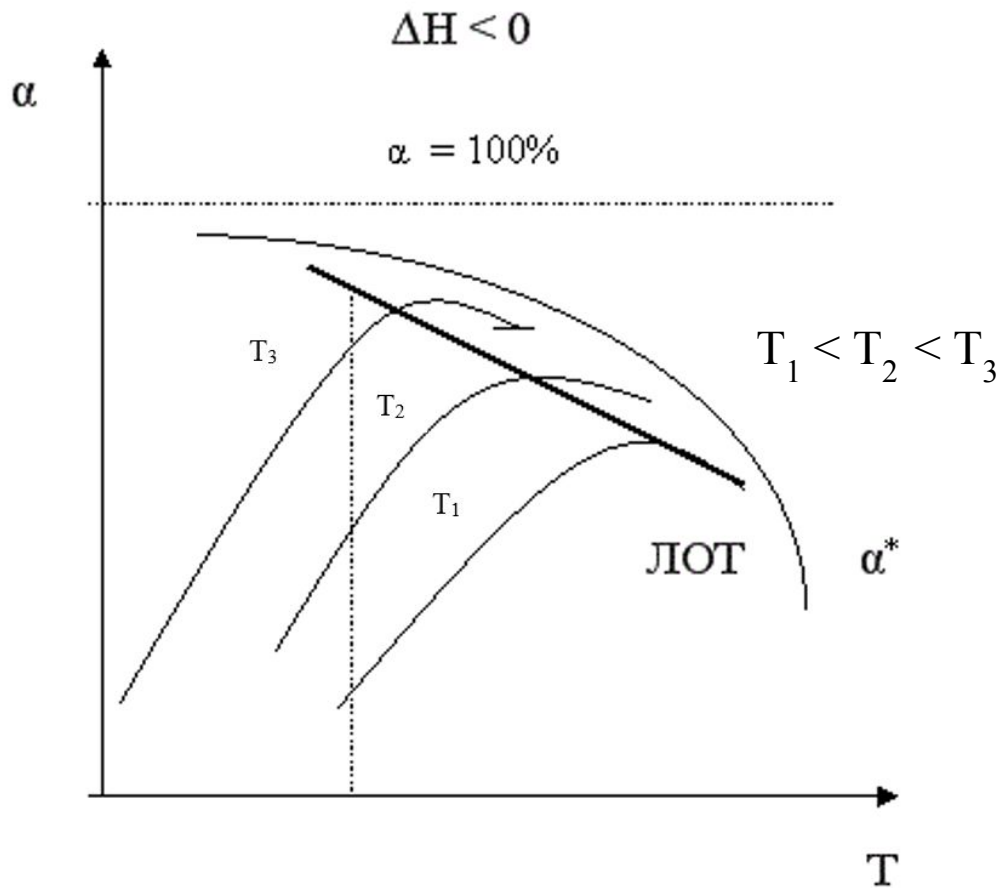
ботая все время при
этих условиях скоростях

В простых обратимых эндотермических процессах скорость процесса при повышении температуры возрастает и за счет увеличения члена $k e^{-E_a/RT}$ и за счет увеличения k



Для обратимого экзотермического процесса зависимость $\alpha = f(T)$ при $\tau = \text{const}$ сначала увеличивается, достигая максимального значения, а затем снижается. Снижение α_A связано с достижением равновесной конверсии, которая при повышении температуры в экзотермическом процессе уменьшается за счет смещения

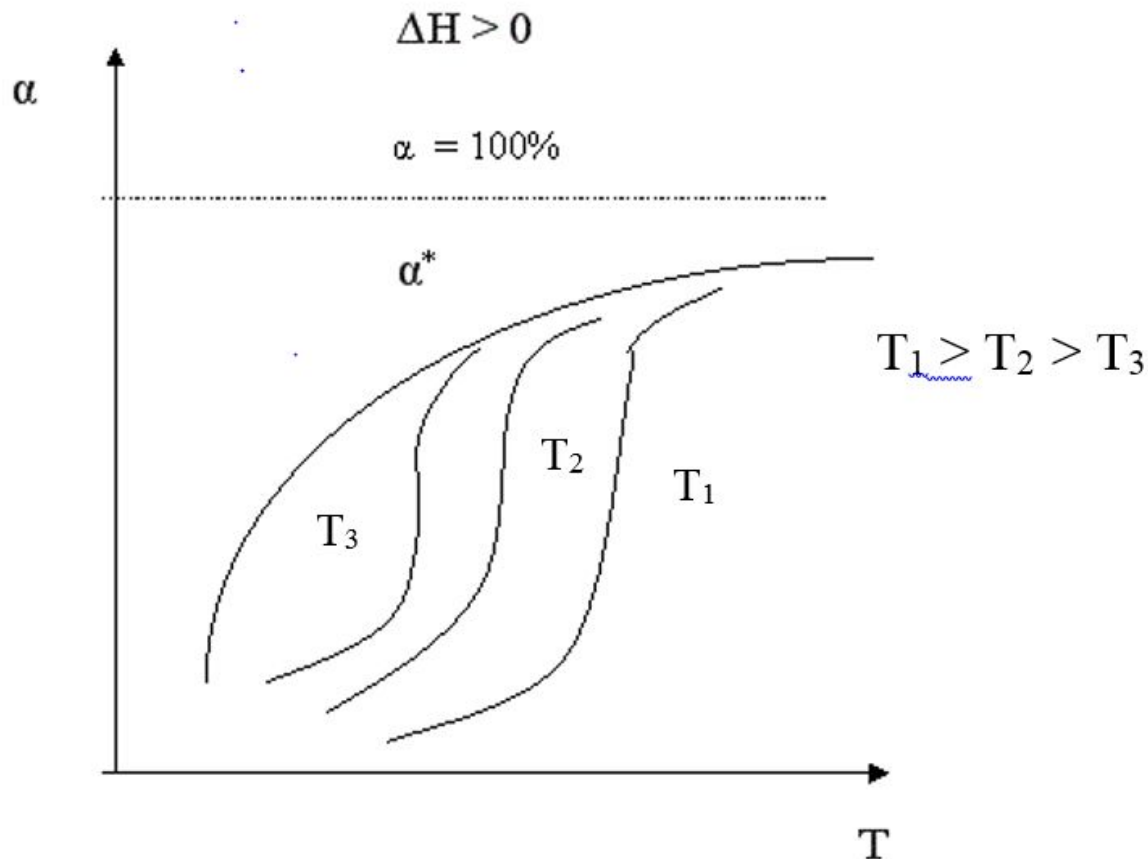




для обратимого экзотермического процесса не существует единой оптимальной температуры.

В начале процесса нужно задавать более высокую температуру для поддержания высокой скорости процесса, а затем температуру следует снижать по ЛОТ, чтобы при достижении более высоких значений конверсии поддерживать максимально возможную скорость процесса.

Для простого обратимого эндотермического процесса вопрос о влиянии температуры решается однозначно: при повышении температуры увеличивается и равновесная и фактическая степень превращения. Однако, и в этом случае есть некоторая оптимальная температура, выше которой процесс вести нерационально, поскольку **ительно.**



Для всех кривых зависимости $\alpha = f(T)$ характер изменения конверсии при невысоких температурах одинаков, поскольку в этих условиях влияние термодинамических факторов (т.е. обратной реакции) незначительно.

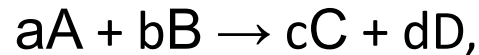
С повышением температуры влияние термодинамических факторов увеличивается.

Степень этого влияния зависит от типа реакции.

Для необратимых реакций кривые зависимости $\alpha = f(T)$ асимптотически приближаются к единице.

Для обратимых реакций они ограничиваются кривой равновесной степени превращения, которая для экзотермических процессов с повышением температуры уменьшается, а для эндотермических процессов возрастает.

Влияние концентрации участников реакции на скорость процесса



Суммарная скорость обратимого процесса равна

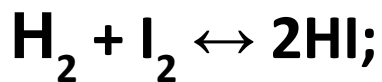
$$r = \vec{r} - \overset{\leftarrow}{r} = k C_A^{n_A} C_B^{n_B} - k C_C^{n_C} C_D^{n_D}$$

$$K_c = \frac{\vec{k}}{\overset{\leftarrow}{k}} = \frac{C_C^{n_C} C_D^{n_D}}{C_A^{n_A} C_B^{n_B}}$$

при этом не меняется: во сколько раз увеличивается

произведение равновесных концентраций реагентов, во столько раз увеличивается и произведение равновесных концентраций продуктов.

Однако равновесный состав смеси будет другой.



$$K_c = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{I}_2} C_{\text{H}_2}} = 1$$

Пусть $C_0(\text{I}_2) = 1$ моль/л; $C_0(\text{H}_2) = 1$ моль/л.

К моменту установления равновесия образовалось x моль HI, при этом в реакцию вступило $x/2$ моль I_2 и H_2 . Равновесные концентрации I_2 и H_2 р:

$$K_c = \frac{x}{(1 - 0,5x)^2} = 1$$

$$0,75x^2 + x - 1 = 0; \quad x = 0,7$$

Состав равновесной смеси: 0,7 моль/л HI, $(1 - 0,7/2) = 0,65$ моль/л H_2 и I_2 .

Равновесная конверсия водорода равна:

$$\alpha_{\text{H}_2}^* = \frac{(1 - 0,65)}{1} 100 = 35\%$$

Увеличим начальную концентрацию йода:

$C_0(I_2) = 2$ моль/л; $C_0(H_2) = 1$ моль/л.

Равновесная смесь содержит x моль HI, $(2-0,5x)$ моль I_2 и $(1-0,5x)$ моль H_2 .

$$K_c = \frac{x}{(1-0,5x)(2-0,5x)} = 1$$

$$0,75x^2 + 1,5x - 2 = 0; \quad x = 0,9$$

Состав равновесной смеси: $0,9$ моль/л HI, $(2-0,9/2) = 1,55$ моль/л I_2 ;

$(1-0,9/2) = 0,55$ моль/л H_2 .

Равновесная конверсия $\alpha_{H_2}^* = \frac{(1-0,55)}{1} 100 = 45\%$

Вывод: При увеличении концентрации одного из реагентов увеличивается равновесная конверсия другого реагента, выход целевого продукта увеличивается

Значит в случае обратимого процесса также целесообразно работать с высококонцентрированным сырьем и можно использовать избыток одного из реагентов. Это позволяет не только поддерживать высокую скорость процесса в течение необходимого времени, но и сдвигает равновесие в сторону образования целевого продукта.

Равновесие обратимого процесса можно сместить вправо также уменьшая концентрацию продуктов C и D, выводя их из реакционной зоны. Константа равновесия K_c при этом также не изменяется: во сколько раз уменьшается произведение концентраций продуктов, во столько же раз уменьшается и равновесная концентрация исходных реагентов. При заданных значениях начальных концентраций реагентов это означает увеличение степени переработки сырья.

Уменьшение концентрации продуктов в реакционной смеси приводит к уменьшению скорости обратной реакции и к увеличению суммарной скорости процесса.

Способы удаления продуктов из зоны реакции могут быть разные. Продукт либо химически связывают вводимым извне веществом, например,



либо переводят в другое фазовое состояние (конденсируют или кристаллизуют при охлаждении, испаряют или возгоняют при нагревании и т.д.). В последнем случае, как правило, используют циркуляционную схему процесса.

Влияние давления

Скорость обратимого газофазного процесса зависит от давления, причем тем больше, чем больше отличаются порядки прямой и обратной реакции.

$$r = r_{\rightarrow} - r_{\leftarrow} = k_{\rightarrow} p^{n_A + n_B} N_A^{n_A} N_B^{n_B} - k_{\leftarrow} p^{n_C + n_D} N_C^{n_C} N_D^{n_D} = p^{n_{\rightarrow} - n_{\leftarrow}} [k_{\rightarrow} N_A^{n_A} N_B^{n_B} - k_{\leftarrow} N_C^{n_C} N_D^{n_D}],$$

где $n_{\rightarrow} = n_A + n_B$, $n_{\leftarrow} = n_C + n_D$

Если реакция протекает без изменения числа молей, скорость обратимого процесса не зависит от давления.

Если число молей в результате реакции уменьшается, увеличение давления приводит к увеличению скорости процесса. В противном случае повышение давления вызывает уменьшение скорости установления химического равновесия.

при $p \uparrow$ $r = \text{const}$, если $\vec{n} = \overset{\leftarrow}{n}$

$r \uparrow$, если $\vec{n} > \overset{\leftarrow}{n}$

$r \downarrow$, если $\vec{n} < \overset{\leftarrow}{n}$

Давление также влияет на положение равновесия. Для анализа этого влияния воспользуемся уравнением

$$K_p = K_N p^{\overset{\leftarrow}{n} - \vec{n}}$$

Константа равновесия K_p зависит только от температуры, поэтому при $T = \text{const}$, $K_p = \text{const}$.

Если $\vec{n} = \overset{\leftarrow}{n}$ $K_p = K_N = \text{const}$. Константа K_N не зависит от давления; давление не влияет на положение равновесия, на равновесную конверсию и выход.

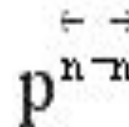
Если $n_{\rightarrow} > n_{\leftarrow}$ увеличение давления приводит к уменьшению $p^{n_{\leftarrow} - n_{\rightarrow}}$

K_N должна увеличиться, равновесие сдвигается в сторону образования целевого продукта.

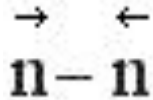
Если $n_{\rightarrow} < n_{\leftarrow}$ увеличение давления приводит к увеличению

K_N уменьшается, равновесие сдвигается в сторону образования исходных реагентов.

Вывод: если число молей в результате реакции уменьшается, увеличение давления способствует сдвигу равновесия в сторону образования целевого продукта и увеличению скорости процесса.



Если число молей в результате прямой реакции увеличивается, для увеличения скорости процесса и сдвига равновесия в сторону образования целевого продукта нужно уменьшить давление в системе.



Если $\Pi - \Pi$ близко к нулю, использовать давление для повышения эффективности процесса нецелесообразно, так как затраты намного превысят полученный эффект.

Выводы

1. для эффективного проведения простого обратимого гомогенного процесса необходимо не только обеспечить высокую скорость процесса, но и сместить равновесие в сторону образования целевого продукта;

2. равновесие можно смещать, используя такие технологические параметры, как температура, давление, концентрация. Выбор метода смещения определяется расчетами.

3. Для обратимого экзотермического процесса требования кинетики и термодинамики находятся в противоречии, поэтому регулирование температуры необходимо осуществлять по линии оптимальных температур.

4. Повышение давления благоприятно лишь для газофазных процессов, протекающих с уменьшением числа молей. Но и в этом случае существует некоторое оптимальное давление, выше которого

5. В обратимых процессах желательно осуществлять ступенчатое удаление продуктов реакции из реакционной зоны, а также работать с избытком одного из реагентов, причем вводить его можно тоже ступенчато.

6. В случае, когда условия, благоприятствующие смещению равновесия в сторону образования целевого продукта, приводят к уменьшению скорости процесса, в начале поддерживают высокую скорость, а затем создают условия для получения максимально возможного равновесного выхода.

7. Чтобы сохранить достаточно высокую скорость обратимого процесса (производительность реактора), процесс осуществляют до степени превращения реагентов 0,8 – 0,9 от равновесного значения.