

ЗАКОНОМІРНОСТІ І МЕТОДИ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

Значення термодинамічних і кінетичних (мікро- і макро-) закономірностей для хімічної технології.

Хімічна технологія розглядає такі фізичні і хімічні явища, які в комплексі становлять технологічний процес. В основі хімічної технології лежать хімічні, фізичні та фізико-хімічні закономірності, знання яких допомагає знаходити оптимальні умови для проведення технологічних процесів з найбільшою ефективністю, тобто з найвищим виходом продукту високої якості.

За рівняннями хімічних реакцій на основі фізико-хімічних закономірностей розраховують технологічні процеси. Оскільки ці рівняння здебільшого відображають лише початковий і кінцевий стан процесу, не торкаючись можливих технологічних ускладнень, на основі термодинаміки вносять потрібні поправки і доповнення. Вони вказують на напрямок, за яким може відбуватися процес при даних фізико-хімічних умовах, визначають його енергетичний ефект і ступінь перетворення, тобто кінцевий стан системи. Другий закон термодинаміки лежить в основі всього вчення про рівновагу. Він дає змогу визначити як зміна зовнішніх умов (температури, тиску, тощо) впливає на стан рівноваги і, що особливо важливо для практики, якими мають бути ці зовнішні умови, щоб цей процес міг відбутися самочинно у потрібному напрямі і в найвищому ступені.

Не менше значення має знання кінетики процесу, що дає можливість визначити перебіг технологічного процесу з часом і створювати умови для його прискорення. Основні фізико-хімічні закономірності використовуються як при аналізі перебігу процесу, так і при його організації.

На стан рівноваги найбільше впливають зміни концентрації, температури і тиску. Зміни в реакційному середовищі, які можуть відбутися внаслідок зміни згаданих вище умов, у загальній формі визначаються принципом ле Шательє. Цей принцип є однією з найбільш загальних закономірностей у фізиці і хімії і дуже важливий для хімічної технології.

Основним законом, який дає змогу визначити вихід того чи іншого продукту рівноважної реакції є закон діючих мас. Законом діючих мас і рівнянням ізотерми реакції в технології широко користуються для визначення виходів продуктів процесу, для з'ясування напряму і межі, до якої відбуватиметься реакція при заданому кількісному складі вихідної реакційної суміші, та інше.

Вивчення кінетики реакції з використанням термодинаміки дає змогу передбачити перебіг процесу і вжити потрібних заходів для його прискорення. Рівняння хімічної кінетики диференціальні. З часом перебігу процесу рушійна сила, а також швидкість процесу безперервно змінюється, найчастіше вона зменшується. Ця закономірність поширюється як на хімічні реакції, так і на механічні, теплові, електричні та інші фізичні процеси. Чим більша різниця електричних потенціалів, тим більша сила струму. Тому рушійна сила процесу може зображатися у вигляді різниці енергетичних потенціалів, віднесеної до довжини шляху, протягом якого відбувається процес. Частковим від цієї загальної закономірності кінетики є ряд законів і рівнянь для окремих стадій технологічного процесу, як, наприклад, закон швидкості дифузії, закони масо- і теплопередачі та інші.

В технології широко використовуються графічні методи зображення рівноважних багатокомпонентних систем у вигляді плоских і просторових діаграм або діаграм "склад-властивості", які побудовані на основі числових даних, знайдених в результаті експериментального вивчення відповідних параметрів системи. Вивчення діаграм "склад-властивості" з використанням геометричних методів становить предмет фізико-хімічного аналізу, роль якого в хімічній технології дуже важлива.

Застосовуючи в фізико-хімічному аналізі кінетичний метод дослідження, що ґрунтується на вивченні часу (швидкості) перетворення системи залежно від її складу, будують діаграми стану і діаграми "склад-властивість". Ці діаграми називають фізико-хімічними і хімічними. За хімічною діаграмою можна встановити характер взаємодії компонентів, склад і межі існування

утворених ними фаз постійного і змінного складу, не вилучаючи ці фази у не проводячи їх хімічного аналізу. В тих випадках коли рівновага у виробничому процесі не досягається, ці кінетичні дані мають велике практичне значення.

Розрахунки пов'язані з застосуванням тисків ґрунтуються на законах Бойля-Маріюта - Гей-Люсака, Менделєєва -Клайперона, Авогадро-Жерара, Дальтона та Генрі. Для технології зрідження і розділення газових сумішей і парів велике значення має застосування закону Томсона-Джоуля про еквівалентність енергії розширення стиснених газів зниженню температури.

В хімічній технології нирого користуються законом Гесса, особливо в тих випадках, коли теплоту реакції не можна визначити експериментально.

В технології електрохімічних виробництв дуже часто використовуються закони Фарадея, Джоуля, Ома, Гесса та Кірхгоффа.

Фактори, які визначають швидкість гомогенної і гетерогенної реакцій.

Швидкість технологічного процесу.

Швидкість технологічного процесу є сумарною величиною швидкостей прямої, зворотної і побічних реакцій, а також дифузії вихідних речовин у зону реакції і продуктів реакції з цієї зони.

Основні формули швидкості процесу для гомогенних реакцій згідно закону діючих мас

$$u = \frac{dG}{d\tau} = K \cdot v \cdot \Delta c$$

або

$$u = \frac{dc}{d\tau} = K \cdot \Delta c$$

Для гетерогенних процесів, тобто при фазовому переході речовини, рівняння масопередачі записується аналогічно рівнянню Ньютона для теплопередачі

$$u = \frac{dG}{d\tau} = K \cdot F \cdot \Delta c$$

Для гомогенних і гетерогенних процесів також застосовують рівність

$$u = \frac{dx}{d\tau} = K \cdot \Delta c$$

де $\frac{dG}{d\tau} = u$ – сумарна швидкість процесу, визначена диференціалом

збільшення кількості продукту dG за час τ ;

K – константа швидкості процесу (реакції) в гомогенних середовищах, або коефіцієнт масопередачі в гетерогенних;

Δc – рушійна сила процесу (різниця концентрацій, тисків, температур, потенціалів і т.п.);

v – реакційний об'єм;

F – поверхня контакту реагуючих фаз.

Розглянемо суть незалежних змінних K , Δc , v , F , які визначають швидкість процесу.

Константа, або коефіцієнт швидкості процесу, K є складною величиною, що залежить від хімічних і фізичних властивостей реагуючих речовин, конструкції апарату, швидкостей потоків реагуючих мас або ступеня перемішування компонентів у гомогенному середовищі.

Для гідродинамічно подібних систем K в загальному вигляді є величиною рівнодіючих констант швидкостей: прямої реакції K_1 , зворотної реакції K_2 , побічних реакцій K'_n , K''_n , а також коефіцієнтів переносу (дифузії) вихідних речовин в зону реакції D_1 , D_2 і продуктів реакції D'_1 , D'_2

$$K = f(K_1, K_2, K'_n, K''_n, \dots, D_1, D_2, \dots, D'_1, D'_2, \dots)$$

Крім того K залежить від конструктивних параметрів апарату і режиму його роботи (геометричних характеристик апарату або його основних деталей—наприклад, відношенням діаметру і висоти або довжини апарату, мішалки, насадки і т.п., коефіцієнтів в'язкості фаз, густини реагентів, лінійних швидкостей потоків і т.п.

Технологи-дослідники, як правило, встановлюють, які із впливаючих величин є основними, а якими можна знехтувати в технічних розрахунках

величини K . При цьому визначальними є величини, які мають найменше числове значення і тому гальмують швидкість процесу. Для гомогенних процесів при хорошому перемішуванні дифузія реагуючих компонентів один до одного відбувається швидко і тому не грає ролі:

$$K = f(K_1, K_2, K'_n, K''_n, \dots)$$

Процес протікає в кінетичній області.

Для гетерогенних процесів саме дифузія в багатьох випадках лімітує швидкість процесу і визначає коефіцієнт масопередачі:

$$K = f(D_1, D_2, \dots, D'_1, D'_2, \dots)$$

тобто процес протікає в дифузійній області.

Насамкінець можливі випадки, коли коефіцієнти масопередачі достатньо повно для приблизних технологічних розрахунків визначається тільки одним коефіцієнтом дифузії, наприклад D' , тобто

$$K = \frac{D'}{\delta} \quad (1)$$

де δ – товщина дифузійного шару.

Однак слід відмітити, що δ є функцією багатьох параметрів і тому важка для визначення.

Для незворотніх процесів, що протікають в кінетичній області, може бути

$$K = K_1 \quad (2)$$

Виходячи з рівнянь (1) і (2), запропоновано визначати K в перехідній області від кінетичної до дифузійної

$$K = \frac{K_1 D / \delta}{K_1 + D / \delta} = \frac{K_1 D}{K_1 \delta + D} \quad (3)$$

Однак рівність (3) справедлива тільки при постійності конструктивних і режимних параметрів реактора, що визначають процес, тобто для реактора даної конструкції при постійності швидкостей потоків реагуючих мас і їх фізичних властивостей.

Вирази для обчислення K різноманітні, для ряду процесів вони є в спеціальних довідниках, в більшості ж випадків беруть експериментальні значення K .

Поверхня контакту реагуючих фаз.

Поверхня контакту реагуючих фаз в гетерогенній системі визначається гідродинамічними умовами процесу. При сильному перемішуванні поверхня контакту в системах газ-тверде (Г-Т) і рідке-тверде (Р-Т) на межі рівна поверхні всіх твердих частинок, що омиваються газом або рідиною. В системах газ-рідке (Г-Р) і рідке-рідке (незмішуючі) (Р-Р_{незм.}) при сильній турбулізації їх визначення істинної поверхні неможливе внаслідок взаємного проникання фаз у вигляді вихрових струменів, пухирців, крапель і плівок.

Якщо дійсну поверхню контакту взаємодіючих фаз важко визначити, то при розрахунках підставляють у формулу $u = K \cdot F \cdot \Delta c$ умовну величину, чисельно рівну, наприклад, площі перерізу апарату, площі всіх його полок, поверхні насадки, яка омивається рідиною і т.п. Вплив перемішування на поверхню контакту переноситься в цьому випадку на константу швидкості процесу, яка стає також умовною величиною.

При цьому слід враховувати, що перемішування фаз для збільшення поверхні контакту може привести одночасно і до зростання константи швидкості процесу дякуючи зміні повільної молекулярної дифузії турбулентною дифузиею (конвекцією).

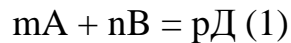
У ряді випадків, коли важко визначити поверхню контакту взаємодіючих фаз, проводять розрахунок на одиницю реакційного об'єму, тобто застосовують для розрахунку гетерогенних процесів формулу $u = K \cdot v \cdot \Delta c$.

Таким чином величини, що визначають швидкість процесу K , v , F не залежать від концентрацій взаємодіючих речовин і тому, при інших постійних умовах, можуть залишатися незмінними на протязі всього процесу.

Рушійна сила процесу Δc .

Для гомогенних реакцій Δc визначається згідно закону діючих мас, як добуток концентрацій реагуючих речовин у даний момент (текучих концентрацій).

Для модельної реакції



рушійна сила може виражатися по різному в залежності від співвідношення констант швидкостей прямої K_1 і зворотної K_2 реакцій

$$\begin{aligned} \vec{u}_1 &= K_1 [A]^m \cdot [B]^n \\ \overleftarrow{u}_2 &= K_2 \cdot [D]^p \end{aligned}$$

тобто від степені приближення до рівноважного стану.

Якщо реакція (1) незворотна, тобто $K_2 = 0$, або протікає зліва направо і знаходиться у стані далекому від рівноваги, тобто константа рівноваги $K \rightarrow 0$, то швидкість реакції u

$$u = \frac{dG_D}{d\tau} = K \cdot \Delta c = K C_A^m \cdot C_B^n \quad (2)$$

Якщо реакція зворотна і константа рівноваги K ($K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[D^*]^p}{[A^*]^m \cdot [B^*]^n}$)

Має значну величину, то можна записати, з врахуванням рівноважних концентрацій вихідних речовин швидкість сумарної реакції

$$u = \frac{dG_D}{d\tau} = K \cdot \Delta c = K [C_A - C_A^*]^m \cdot [C_B - C_B^*]^n \quad (3)$$

Для тих же умов загальну швидкість реакції можна виразити різницею швидкостей прямої і зворотної реакцій

$$\vec{u}_1 - \overleftarrow{u}_2 = \frac{dG_D}{d\tau} = K_1 C_A^m \cdot C_B^n - K_2 C_D^p$$

де C_A, C_B, C_D – діюча дійсна концентрація;

C_A^*, C_B^*, C_D^* - рівноважна концентрація речовин А,В,Д.

Загальний порядок прямої реакції (2) і сумарної (3) однаковий і рівний $(m + n)$. Порядок реакції по компоненту А рівний m і по В - n . У формулі (3) рушійна сила по компоненту А рівна $[C_A - C_A^*]^m$ і по В - $[C_B - C_B^*]^n$.

В загальному випадку часткову рушійну силу по одній з вихідних речовин можна представити різницею дійсної (діючої) концентрації цієї речовини C_d і рівноважної концентрації її C^* в степені, що відповідає порядку реакції по даному компоненту: $\Delta C = [C_d - C^*]^n$ (5).

В рівняннях (2-5) введені діючі концентрації, які безперервно і нелінійно міняються в ході реакції. Такі формули зручні для аналізу механізму процесу.

Для обчислення швидкості реакції рушійна сила процесу виражається через початкові концентрації реагуючих речовин і степені перетворення їх. Для масопередачі рушійна сила в даний момент описується виразом:

$$\Delta C = C - C^*$$

де C – діюча (текуча) дійсна концентрація компоненту в перехідній фазі, наприклад, в газовій фазі при абсорбції;

C^* - рівноважна концентрація в передаючій фазі, наприклад, при абсорбції—парціальний тиск поглинаючого компоненту над розчином.

Для гетерогенних процесів масопередачі зміна концентрації компонентів не однакою в прямотечій них, протитечій них і перехресних процесах; відповідно не однакові і формули для обчислення рушійної сили. Відомо, що прямотечія характеризується рухом реагентів в одному напрямку, протитечія—назустріч, а перехресна течія—під кутом один до одного.

Характер зміни рушійної сили процесу при прямо- і протитечії зображені на рис. 1.

Тут C_n і C_k – початкова і кінцева концентрації абсорбованого компоненту в газі;

C_n^* і C_k^* - початковий і кінцевий рівноважний парціальний тиск абсорбованого компоненту над його розчином у рідині.

Рушійна сила процесу ΔC при прямотечії змінюється нерівномірно з часом, який визначається довжиною шляху спільного руху реагентів в апараті. Для приведеного випадку час перебування визначається висотою насадки башти H (час пропорційний висоті апарату); ΔC висока на вході в апарат і прямує до нуля на виході. Таким чином, і швидкість процесу не однакова в різних точках апарату. Цим пояснюється велика нерівномірність процесів при прямотечійному русі компонентів, в порівнянні з протитечійним.

При протитечії рушійна сила процесу в ході його змінюється менше. Якщо для прямотечії при одному і тому самому значенні ΔC в кінці процесу $C_k^* < C_k$, то при протитечії $C_k^* > C_k$, а це значить, що при протитечії вихід продукту значно більший. Тому на практиці завжди прагнуть здійснити процес по принципу протитечії. Прямотечію ж застосовують вимушено. Наприклад, сушку вогнебезпечних матеріалів здійснюють в прямотечійних сушильних апаратах, так як при стиканні висушеного матеріалу з гарячими газами, що могло б бути при протитечії, можливе загорання і навіть вибух.

Як видно з рис. концентрації реагуючих речовин при прямо- і протитечії змінюються в ході процесу по логарифмічних кривих. Відповідно середня рушійна сила процесу $\Delta C_{\text{сер.}}$ обчислюється як середнє логарифмічне з початкової ΔC_n і кінцевої ΔC_k рушійної сили по рівнянню

$$\Delta C_{\text{сер.}} = \frac{\Delta C_n - \Delta C_k}{2,31 \lg \frac{\Delta C_n}{\Delta C_k}} \quad (5)$$

Для процесу абсорбції формула (5) приймає вигляд:

$$\text{а) при прямотечії} \quad \Delta C_{\text{сер.}} = \frac{(C_n - C_n^*) - (C_k - C_k^*)}{2,31 \lg \frac{C_n - C_n^*}{C_k - C_k^*}} \quad (6)$$

$$\text{б) при протитечії} \quad \Delta C_{\text{сер.}} = \frac{(C_n - C_k^*) - (C_k - C_n^*)}{2,31 \lg \frac{C_n - C_k^*}{C_k - C_n^*}} \quad (7)$$

При перехресній течії концентрація в абсорбуючій фазі змінюється і по висоті, і по перерізу апарату. Тому закономірність зміни рушійної сили при перехресній течії дуже складна і може бути визначена по приблизних формулах. Наприклад, для абсорбції

$$\Delta C_{\text{сер.}} = \frac{(c_n - c_n^*) - (c_n - c_n^*)}{2,31g \frac{c_n - c_n^*}{c_n - c_n^*}} - \frac{C_{\text{п}} - C_{\text{к}}}{2} \quad (8)$$

Однак в інженерній практиці зазвичай обчислюють умовну рушійну силу процесу в перехресній течії по формулі (7).

Апарати з перехресною течією забезпечують найвищу інтенсивність процесу внаслідок одночасного підвищення ΔC , F і K в порівнянні з протитечією.

Способи підвищення швидкості процесу.

Для підвищення швидкості процесу треба знайти способи збільшення визначальних величин—рушійної сили ΔC , константи швидкості реакції K , та поверхні контактування реагуючих речовин F .

Збільшення рушійної сили ΔC процесу досягається:

- а) збільшенням концентрації реагуючих компонентів у вихідних матеріалах (сировині);
- б) підвищенням тиску;
- в) регулюванням температури;
- г) Відведенням продуктів реакції з зони реакції.

Збільшення концентрації реагуючих компонентів у вихідних матеріалах (сировині).

Спосіб збільшення концентрації реагуючих компонентів у вихідній сировині залежить від агрегатного стану матеріалу і пов'язаний зі збагаченням сировини у твердому стані, а в рідкому і газоподібному—концентруванням. Цей спосіб один із самих розповсюджених прийомів для інтенсифікації процесів.

Важливим фактором, що впливає на швидкість реакції, є енергія активації молекул, яка визначає ту частину стикань молекул, що приводять до реакції. Перебіг реакції буде тим інтенсивнішим, чим більшою буде концентрація молекул і чим меншою буде енергія їх активації.

Підвищення концентрації реагентів зумовлює не тільки прискорення реакції, а і зменшення об'єму апаратури, виробничих площ, економію транспорту, матеріалів і т.п.

Підвищення тиску.

Підвищення тиску впливає як на швидкість процесу, так і на стан рівноваги. Ефективність підвищення тиску залежить від агрегатного стану реагуючих речовин. Найбільш сильно впливає тиск на швидкість процесів, які відбуваються в газовій фазі, або ж при взаємодії газів з рідинами і твердими тілами. В гомогенних процесах, що проходять в газовій фазі, або ж в гетерогенних з участю газоподібних компонентів підвищення тиску приводить до зменшення об'єму газової фази і відповідному збільшенню концентрації взаємодіючих речовин. Таким чином, підвищення тиску рівносильне росту концентрації реагентів.

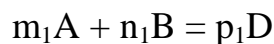
Чисельно вплив тиску визначається кінетичними рівняннями. Швидкість гомогенного процесу в газовій фазі можна виразити формулою:

$$u = \frac{dp_{np}}{d\tau} = K \cdot \Delta p$$

де p_{np} – парціальний тиск продукту в газовій фазі;

Δp – рушійна сила процесу.

Для модельної реакції



якщо вона незворотна або протікає далеко від стану рівноваги

$$\Delta p = p_A^{m_1} \cdot p_B^{n_1}$$

де загальний порядок реакції $n = m_1 + n_1$. Парціальний тиск кожного компоненту пропорційний загальному тиску p .

$$p_A = a \cdot P \quad \text{і} \quad p_B = b \cdot P$$

значить
$$u = \frac{dp_{np}}{d\tau} = \beta P^n$$

де β – коефіцієнт, який залежить від константи швидкості реакції і рушійної сили процесу;

P – безрозмірний тиск, тобто відношення фактичного тиску до нормального (1 атм.).

Таким чином швидкість реакції газових компонентів пропорційна тиску в степені рівній порядку реакції. Тиск найбільш сильно інтенсифікує реакції високого порядку. Однак іноді з ростом тиску може мінятися порядок реакції n і зменшуватися K .

Для адсорбції, абсорбції, конденсації та інших процесів перетворення газоподібних компонентів в тверду або рідку фазу

$$u = \frac{dG}{d\tau} = K \cdot F \cdot \Delta p$$

Якщо процес незворотний або далекий від рівноваги, то

$$\Delta p = p_r$$

де p_r – парціальний тиск компоненту в газовій фазі.

Для процесів десорбції газів і випаровування рідин прискорення процесу і збільшення виходу досягається зниженням тиску, тобто застосуванням вакууму.

Без застосування тиску деякі процеси хімічної технології взагалі не можна реалізувати, як наприклад, синтез аміаку, метилового спирту, поліетилену, гідрування вугілля і ін. Застосування надвисокого тиску дає змогу здійснювати процеси без каталізаторів.

Регулювання температури.

Регулювання температури процесу, як засобу підвищення рушійної сили застосовується головним чином в сорбційних і десорбційних процесах.

Рушійна сила процесів абсорбції, адсорбції, конденсації виражається як

$$\Delta C = C - C^*$$

Знижуючи температуру рідкої фази, зменшують парціальний тиск парів газового парового компоненту над нею, тобто C^* , і відповідно збільшують рушійну силу ΔC і загальну швидкість процесу u . Зниження температури в протічних апаратах частіше всього досягається подачею рідини, попередньо охолодженої в холодильниках. Застосовують також холодильні елементи (труби, змійовики), розміщені безпосередньо в апараті або охолодження стінок апарату.

Рушійна сила процесів десорбції і випарювання виражається, як

$$\Delta C = C^* - C$$

Зсув рівноваги і збільшення швидкості цих процесів досягається підвищенням температури рідини перед подачею її в апарат (в теплообмінниках, трубчатих печах і інших типах нагрівачів) або безпосередньо в апаратах гарячими газами, гострою або глухою парою.

Однчасне регулювання тиску і температури дозволяє збільшити рушійну силу процесу за рахунок обох складових.

Відведенням продуктів реакції з зони реакції.

Відведення продуктів реакції з реакційної зони збільшує сумарну швидкість зворотної реакції $u = \bar{u}_1 - \bar{u}_2$ за рахунок зменшення u_2 або збільшує рушійну силу гетерогенного процесу $\Delta C = C - C^*$ за рахунок зниження або повного усунення величини C^* . Якщо реакція протікає в газовій фазі то відведення продукту в рідку (або тверду) фазу означає зменшення C^* аж до 0.

Із газової суміші продукт реакції може відводитися конденсацією, вибірковою абсорбцією або адсорбцією.

Із рідкої суміші продукт реакції відводиться в залежності від його властивостей осадженням у вигляді кристалів, десорбцією (випарюванням) у вигляді пари, або адсорбцією на твердому поглиначі.

Збільшення константи швидкості процесу досягається:

а). підвищенням температури;

- б). застосуванням каталізаторів;
 в). посиленням перемішування реагуючих мас (турбулізація системи).

Підвищення температури.

Підвищення температури приводить до значного збільшення швидкостей реакцій і в меншій мірі до збільшення коефіцієнтів дифузії. В результаті сумарна швидкість любого процесу збільшується при підвищенні температури до деякої межі, при якій більше значення набувають швидкості зворотної або побічних реакцій, точніше збільшуються константи швидкостей K_2 , K'_n , K''_n .

Вплив температури реагуючих мас на константу швидкості реакції для більшості процесів, які відбуваються в кінетичній області визначаються формулою Ареніуса

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

яка для застосування у розрахунках логарифмується і перетворюється у вид

$$2,31g \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

де K_0 , K_1 , K_2 – константи швидкості реакції при відповідних абсолютних температурах;

e – основа натуральних логарифмів;

E – енергія активації реагуючих речовин, тобто найменша енергія, якою повинні володіти молекули для того щоб відбулася реакція;

R – газова постійна, рівна 8,3 Дж/моль·град.

Користуючись цим рівнянням при відомих E і K_1 при певній температурі T_1 , можна знайти K_2 при будь-якій температурі T_2 , а потім обчислити температурний коефіцієнт швидкості реакції β

$$\beta = \frac{K_{T+10}}{K_T}$$

Практично при підвищенні температури на 10°C швидкість реакції збільшується приблизно у 2-4 рази. Чим більша енергія активації тим вищий

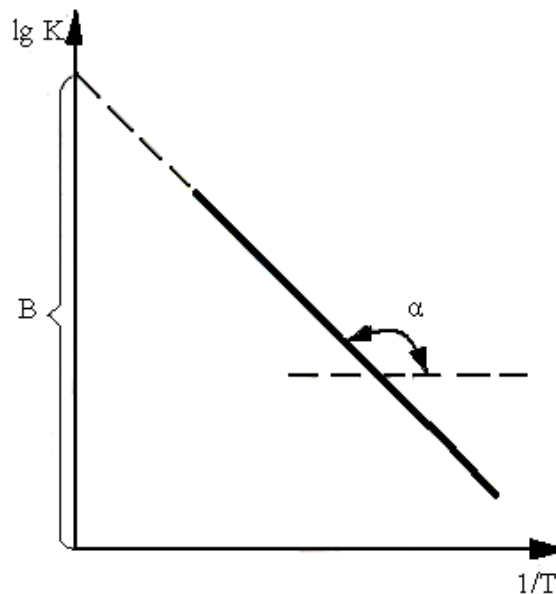
температурний коефіцієнт. Це не зовсім точне правило Вант-Гоффа справджується тільки для невеликого інтервалу температур (0-400°C).

Знаючи температурний коефіцієнт реакції за рівнянням Арреніуса визначають енергію активації.

У ряді випадків рівняння Арреніуса записують у вигляді

$$\lg K = B - \frac{A}{T} \quad B = \lg K_0; \quad A = \frac{E}{2,3R}$$

зі сталими коефіцієнтами A і B , які справедливі тільки для даної реакції в межах практичної сталості температурного коефіцієнта. Коефіцієнт B визначають експериментально, A обчислюють або теж визначають експериментально. Графічно залежність логарифму концентрації від температури зображається так:



Екзотермічні оборотні реакції, які нині переважають в процесах хімічних виробництв, прискорюються при підвищенні температури лише в результаті збільшення константи швидкості прямої реакції (за формулою Арреніуса). Швидкість зворотної ендотермічної реакції при збільшенні температури, починаючи з деякої межі, зростає швидше, ніж прямої, внаслідок чого вихід продукту X підвищується зі зростанням температури лише до деякої межі (максимуму), що відповідає оптимальній температурі. При підвищенні температури вище оптимальної вихід продукту падає так само як і рівноважний.

Для ендотермічних процесів високі температури більш сприятливі, ніж для екзотермічних, оскільки з підвищенням температури підвищується і константа швидкості і константа рівноваги. Однак і в цьому випадку безмежне підвищення температури недоцільне.

Сильне підвищення температури у багатьох виробничих процесах стає шкідливим так як приводить до видалення реагуючих речовин із зони реакції, наприклад за рахунок десорбції компонентів з рідкого реакційного середовища, або до зменшення поверхні контакту газів з твердими речовинами внаслідок спікання в агломерати твердих зернистих матеріалів.

Підвищення температури в багатьох випадках обмежується термостійкістю конструкційних матеріалів, з яких виготовлені реакційні апарати, а також затратами енергії на підвищення температури особливо в ендотермічних процесах.

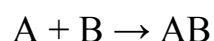
Застосування каталізаторів.

Застосування каталізаторів приводить до сильного підвищення константи швидкості реакції, не викликаючи зміни рушійної сили процесу.

Каталізатори прискорюють хімічні реакції внаслідок зміни одностадійного процесу, який потребує великої енергії активації E , двох- або більш стадійним процесом, в кожній послідовній стадії якого потрібна енергія активації e_1, e_2, \dots, e_n значно менша ніж E .

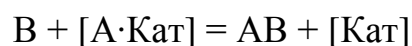
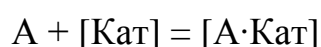
Схему каталітичного синтезу можна представити наступними рівняннями:

а) без каталізатора реакція протікає повільно в одну стадію



яка потребує великої енергії активації E .

б) в присутності каталізатора вона ділиться на дві послідовні швидкі стадії



з меншими значеннями енергії активації e_1 і e_2 .

В тих випадках, коли каталізатор знаходиться в одній фазі з реагуючими речовинами, проміжна сполука $[A \cdot \text{Кат}]$ може існувати у вигляді окремого хімічного компонента, який можна виявити хімічним аналізом. Якщо ж каталізатор є твердою речовиною, то поверхнева проміжна сполука $[A \cdot \text{Кат}]$ або продукт активованої адсорбції, утворений каталізатором з рідким або газовим компонентом, не є трьохмірним тілом і його не можна виявити хімічним аналізом. Однак і в цьому випадку між каталізатором і реагуючими речовинами відбувається електронний обмін, тобто є хімічний зв'язок.

Каталізатори не прискорюють дифузійні процеси тому їх застосування доцільне тільки для процесів, що проходять в кінетичній області.

Перемішування реагуючих мас.

Перемішування збільшує коефіцієнт масопередачі або константу швидкості процесу внаслідок заміни молекулярної дифузії конвективною, тобто зниження дифузійних опорів, які перешкоджають взаємодії компонентів. Отже, посилення перемішування взаємодіючих речовин доцільно застосовувати для процесів, які відбуваються в дифузійній області до тих пір, поки загальна константа швидкості процесу K не перестане залежати від коефіцієнтів переносу D , тобто аж до переходу процесу з дифузійної області в кінетичну.

В гомогенних реакціях посилення перемішування сприяє вирівнюванню концентрацій вихідних речовин у всьому об'ємі і збільшення числа зіткнень реагуючих молекул.

В гетерогенних системах Г-Р, Г-Т, Р-Т, Р-Р при відсутності перемішування фаз масопередача повністю визначається швидкістю молекулярної дифузії дифундуючого компонента в нерухомому шарі рідини або газу, що прилягає до поверхні дотику фаз.

При перемішуванні товщина нерухомих шарів (ламінарних) в яких рідина або газ течуть спокійно, паралельно поверхні дотику, зменшується. Відбувається завихрення (турбулізація) спокійних паралельних струменів, повільна молекулярна дифузія замінюється швидкою турбулентною. В той

же час перемішування, як правило, збільшує поверхню контактування реагуючих фаз.

Збільшення поверхні контактування реагуючих речовин.

Збільшення поверхні контактування фаз в технології досягається різними способами залежно від:

- а) виду системи: Г-Р, Г-Т, Р-Т, Р-Р_{незм.}, Т-Т;
- б) температури;
- в) тиску;
- г) концентрації;
- д) каталізатора, який використовується у цьому процесі.

Спосіб збільшення поверхні контактування визначає конструкцію апаратів для даної агрегатної системи. В усіх випадках намагаються збільшити поверхню важкої фази—твердої в системах Г-Т, Р-Т і рідкої в системі Г-Р, тому легша фаза в усіх типах апаратів обмиває поверхню важкої фази.

А

В системі газ-рідина (Г-Р) основні способи створення поверхні контакту (великої площі) і, відповідно, принципи будови апаратів можна розділити на 3 класи:

1. Збільшення поверхні рідкої фази розподілом рідини у вигляді тонкої плівки на поверхні різних насадок якими заповнюють реакційний об'єм апарату. Рідина розбризкується по всьому периметру башти, змочує всю поверхню насадки і стікає протитечією до газу, який рухається знизу вгору, як, наприклад, при виробництві сірчаної кислоти. Як насадку найчастіше застосовують кільця зі сталі або кераміки різних розмірів і форм. Такі башти дуже поширені у виробництві H_2SO_4 , HNO_3 , HCl та інших кислот, при переробці палива, в органічному синтезі і т.п.
2. Збільшення поверхні дотику пневматичним або механічним розпиленням рідини, або барботажем (пробулькуванням) газу через шар рідини в колонах з сітчатими чи ковпачковими тарілками. Барботаžні колони працюють інтенсивніше, ніж башти з насадкою, але в них створюється

великий гідравлічний опір газовому потоку. Такі колони застосовуються при дистиляції, ректифікації, абсорбції, і адсорбції газів та інших процесах.

3. Створення шару рухомої піни. Це дуже простий і економічний спосіб розвитку поверхні контактування реагуючих фаз. Через цей шар пропускається газ знизу вгору через решітку в пінному апараті. Інтенсивнішим перемішуванням фаз маленькими бульбашками газу і безперервним оновленням рідини усувається дифузійний опір і зростає коефіцієнт масопередачі або теплопередачі.

Б

В системі газ-тверде (Г-Т) і рідина-тверде (Р-Т) більша площа контактування фаз досягається подрібненням твердого матеріалу або застосуванням невеликих і пористих кусків та гранул, в яких внутрішня поверхня пор набагато може перевищити зовнішню поверхню кусків. Оновлення поверхні контактування в таких випадках досягається перемішуванням твердого матеріалу механічними мішалками на полицях апарату. Прикладом такого типу агрегатів в системі Г-Т є випалювальні печі для випалювання сульфідних руд в сірчаноокислотній, металургійній промисловості і інших виробництвах.

Найкраще перемішування тонкоподрібненого твердого матеріалу, при якому площа контактування наближається до максимальної, досягається в печах для випалення в завислому, або киплячому шарі, де кожна частинка твердого матеріалу омивається газом.

Колошникові топки, іонообмінні фільтри, шахтні печі, поличні контактні апарати належать до фільтруючих апаратів, в яких газ або рідина проходять через нерухомий шар кусків або гранул твердого матеріалу. В них омивається лише та частина поверхні, яка не стикається з іншими кусками чи гранулами. Реактори з фільтруючим шаром твердого зернистого матеріалу прості, надійні в роботі і тому найбільш поширені в промисловості. Проте за інтенсивністю вони поступаються перед реакторами з киплячим шаром.

Гідравлічний опір реакторів з фільтруючим шаром сильно зростає, тому твердий матеріал не можна подрібнювати. В реакторах з великою висотою нерухомого шару H_n від 10 до 40 м (домни, вапняно-випалювальні печі, газогенератори) застосовують куски не менше 25 мм. В контактних апаратах, іонітових фільтрах при H_n від 0,1 до 5 м застосовують зерна, таблетки, гранули розміром 4-15 мм. Зовнішня поверхня таких кусків невелика, тому в більшості випадків застосовують спеціально виготовлені пористі матеріали, у яких внутрішня поверхня пор в десятки, сотні і тисячі разів вища їх внутрішньої поверхні.

В

У системі двох рідин, які не змішуються, також створюється завислий шар важкої рідини як шар рухомої емульсії, подібний до рухомої піни. Для збільшення поверхні контактування рідин, що не змішуються, застосовують механічні, або пневматичні мішалки, а для збільшення і оновлення поверхні контактування в системах Т-Т, Р-Т, Г-Р знаходять застосування також обертові барабани.

Перспективи застосування біологічних та фізичних методів впливу в хімічній технології.

Серед нових видів технологічних процесів насамперед слід відмітити біохімічні процеси. Каталітичні реакції властиві живій природі і відбуваються в клітинах організмів і рослин. Жива матерія має в своєму розпорядженні високоактивні, тонко селективні біологічні каталізатори, які за ефективністю значно перевищують каталізатори, які використовуються в хімічній технології. Так жива клітина зв'язує атмосферний азот у вигляді хімічної сполуки при звичайній температурі ґрунту і атмосферному тиску, тоді як у промисловості фіксація атмосферного азоту досягається тільки при високих температурах і тисках.

Біологічні каталізатори синтезуються в організмах у вигляді ферментів (ензимів) і гормонів. Використання принципів каталізу, за якими він здійснюється в природі, дало б змогу перебудувати деякі галузі хімічної промисло-

вості, а також інтенсифікувати велику кількість хімічних процесів. Незважаючи на це, біохімічний катализ не дуже поширений. Причина в тому, що більшість біохімічних процесів відбувається повільно і потребує додержання:

- а). суворих умов температури;
- б) реакції середовища;
- в) стерильності виробничого мікроклімату.

Простота здійснення біохімічних процесів, величезна здатність мікроорганізмів до розмноження, велика продуктивність ряду ферментативних процесів роблять цю галузь хімічної технології досить перспективною.

Для застосування біохімічних процесів велике значення має розв'язання проблем фіксації атмосферного азоту, синтезу білків і жирів, використання необмежених ресурсів CO₂ повітряного басейну для органічного синтезу та багато інших. Вже тепер використовуються такі біохімічні процеси, як різні форми бродіння з метою добування спиртів, ацетону, органічних кислот, біологічний синтез білкових кормових дріжджів, біологічне очищення стічних вод та ін.

Усі ці процеси відбуваються за участю різних видів мікроорганізмів, але з дуже малою швидкістю. Тому апаратура для проведення відомих в даний час біохімічних процесів відрізняється великими об'ємами і представляє собою, як правило, батарею з'єднаних між собою чанів або відстійників.

В даний час досліджується моделювання ферментативного каталізу на основі каталітичних властивостей синтетичних органічних катализаторів, які менш складні за своєю структурою і складом, ніж ферменти, але деякою мірою подібні до них своїми каталітичними властивостями. До таких катализаторів належать, наприклад, органічні напівпровідники, комплекси з металами та ін.

Дедалі більшого значення в промисловості набувають штучні нерозчинні похідні ферментів, які називаються іммобілізаційними ферментами; їх рекомендують застосовувати в технологічних процесах, аналітичній хімії та

медицині. Імобілізація ферментів полягає у зв'язуванні ферментів з нерозчинними носіями для утворення гетерогенних ферментних каталізаторів. Такі препарати утворюються внаслідок адсорбції ковалентного зв'язку і включення в структуру гелю. Імобілізовані ферменти мають підвищену стабільність і застосовуються в технологічних процесах як ефективні каталізатори.

За своїм призначенням процеси із застосуванням іммобілізаційних ферментів можна поділити на такі групи:

1. Добування потрібної продукції у вигляді чистої речовини або у вигляді компонента добутої суміші;
2. Видалення небажаних домішок з продукції або з відходів виробництва;
3. Хімічне перетворення одного з оптичних ізомерів з метою полегшення розділення рацемічної суміші.
4. Концентрування або виділення необхідної речовини специфічною сорбцією.

Під впливом світла відбуваються фотохімічні процеси, які мають вирішальне значення в житті рослинного світу і широко використовуються нині в хімічній технології, фотографії, медицині та ін. Механізм фотохімічних процесів полягає в активації молекул реагуючих речовин при поглинанні фотонів. При цьому змінюється електронна структура молекул: електрони зовнішніх оболонок атомів, які здійснюють хімічний зв'язок, збуджуються і молекула стає здатною до хімічних перетворень.

Фотохімічні реакції можна поділити на дві основні групи:

1. Реакції термодинамічно здатні до самочинного перебігу в даних умовах. Для них світло та інші електромагнітні коливання є ініціатором;
2. Реакції, які в даних умовах термодинамічно відбуватись самочинно не здатні; для їх перебігу потрібна безперервна витрата світлової енергії. Кількість перетвореної речовини в цьому разі прямо пропорційна кількості поглинутої енергії світла.

Обидві групи фотохімічних реакцій відбуваються у природі і використовуються в промисловості. До фотохімічних реакцій належать реакції хлорування і бромовання вуглеводнів та інших сполук, синтези деяких високополімерів (полістиролу), сульфохлорування парафінів та ін. До фотохімічних реакцій другої групи можна віднести природний процес фотосинтезу, тобто синтез вуглеводнів у рослинах під дією сонячного світла, яке поглинається пігментом рослин—хлорофілом.

Окремою групою хімічних процесів, що здійснюються під впливом світла, є фото каталітичні реакції, в яких світло поглинається не реагуючими речовинами, а каталізатором, що прискорює фотохімічну реакцію. Такі реакції відбуваються, як правило, між газоподібними або рідкими реагентами на поверхні твердого каталізатора внаслідок взаємодії каталізатора і світлової енергії. Під дією світла відбувається збудження електронів на поверхні твердого каталізатора, тобто звільнення частини електронів і збільшення їх концентрації біля поверхні, що сприяє подоланню енергетичного бар'єру реакції. Фотокаталізаторами служать деякі напівпровідники (ZnO , CdO , SnO_2), які здатні до фото утворення продуктів реакції без зміни свого складу і структури після закінчення процесу.

Радіаційно – хімічні реакції відбуваються під дією іонізуючого випромінювання високої енергії—високочастотних електромагнітних коливань (рентгенівське проміння і γ -промені) і частинок високої енергії (прискорені β і α -частинки, нейтрони та ін.). Як джерела випромінювання використовують ізотопні установки з довго живучими радіоактивними ізотопами, наприклад ^{60}Co , ядерні реактори, прискорювачі частинок і т.п. Механізм дії іонізуючих випромінювань відрізняється і від дії каталізаторів, і від дії світлової енергії. Під час проходження випромінювань високої енергії через реагуючу систему відбувається передача енергії реагентам, що супроводжується іонізацією і збудженням молекул. Безпосередня активація молекул внаслідок дії випромінювання супроводжується відриванням електронів з внутрішніх оболонок атомів з наданням їм енергії. Вторинні електрони, в свою чергу ,

іонізують або активують молекули. Таким чином, первинний процес відривання електронів супроводжується вторинними процесами—руйнуванням зв'язків між атомами, утворенням вільних атомів і валентно-ненасичених атомів, тобто певними хімічними перетвореннями.

Вивчення впливу випромінювання на активність гетерогенних каталізаторів показує, що в такий спосіб можна в широких межах змінювати і регулювати активність та селективність каталізаторів, особлива напівпровідникових.

Прикладами радіаційних хіміко-технологічних процесів у промисловості є: реакції органічного синтезу, які відбуваються за ланцюговим або близьким до нього механізмом, який ініціюється випромінюванням—хлорування, сульфурвання, окислення, приєднання за подвійним зв'язком, тощо. Слід згадати також синтез етилброміду, що здійснюється прямим приєднанням HBr до C_2H_4 під дією γ -променів.

Надзвичайно важливою галуззю промислової радіаційної хімії є різні перетворення полімерів, особливо вулканізація каучуку. Промисловість вже освоїла радіаційну полімеризацію етилену і пряме добування поліетиленових плівок і виробів зшиванням макромолекул, тобто утворенням хімічних зв'язків між ними внаслідок випромінювання.

Великі перспективи має використання в хімічній технології плазмо-хімічних процесів. Плазма—це своєрідний стан, коли внаслідок дії високої температури речовина перетворюється на іонізований газ, в якому містяться заряджені частинки—вільні електрони та іони. В результаті іонізації плазма стає електропровідною, але вона електронейтральна (квазінейтральна), оскільки позитивний заряд іонів і негативний заряд електронів в середньому взаємно нейтралізуються.

Плазма виникає при високих температурах, що утворюються в електричній дузі, в механічних і електромагнітних ударних трубах, при високочастотних газових розрядах, ядерних реакціях і т.п.

У хімічній технології застосовується в основному низькотемпературна плазма, що утворюється у плазмових генераторах (плазмотронах). В електродугових вона утворюється за допомогою електричної дуги, а в індукційних – за допомогою високочастотних газових розрядів. Низькотемпературна плазма має температуру 15000-30000 °К. В такій плазмі ще є недисоційовані молекули, але в основному в ній містяться іони газу і вільні радикали. Молекули і вільні радикали в плазмі вступають в різні хімічні реакції, причому в щільній рівноважній плазмі реакції відбуваються головним чином внаслідок активуючої дії високих температур. У розрідженій нерівноважній плазмі (високо іонізованій) механізм хімічних реакцій аналогічний радіаційним і фотохімічним реакціям, тобто активація молекул відбувається безпосередньо в результаті ударів швидких електронів або іонів.

У високо іонізованій плазмі можуть відбуватися реакції, які неможливі в інших умовах, як, наприклад, з участю важких іонів H_3^+ , CH_5^+ , He_2^+ , Ar_2^+ , метастабільних негативних іонів H^- , P^- , V^- , а також вільних електронів.

Низькотемпературну плазму використовують в технологічних процесах, в основі яких лежать такі реакції: прямий синтез NO з повітря, добування C_2H_4 з CH_4 , відновлення оксидів металів і металоїдів, добування іонних сполук інертних газів та багато інших.

Апаратура для плазмохімічних процесів поєднує плазмотрон і реактор, реагенти при цьому надходять у зону розряду. В плазмоструминних реакторах реагенти надходять у високотемпературний плазмовий струмінь поза зоною розряду.

Тепер у хімічній промисловості дедалі частіше використовують дію ультразвуку, тобто дію пружних коливань ультразвукового діапазону частот. Цей метод застосовується для виконання фізичних стадій хіміко-технологічних процесів: розпилювання рідин (в тому числі розплавів), диспергування рідин і твердих матеріалів до емульсій і суспензій, коагуляція аерозолів та емульсій, керування процесами кристалізації, зокрема зменшення кристалоутворення на стінках трубопроводів, сушка і т.п.

Ультразвук інтенсифікує деякі гетерогенні процеси, перебіг яких відбувається в рідинах або газових середовищах. За допомогою ультразвуку можна змінювати також перебіг деяких хімічних реакцій, прискорюючи або сповільнюючи їх, наприклад, окисно-відновні реакції, реакції полімеризації, гідролізу та ін.

Механізм дії ультразвуку полягає насамперед у механічному впливі пружних коливань на середовище. При проходженні хвиль, інтенсивність яких $1-5 \text{ Вт/см}^2$ і більше, властивості середовища і хід гетерогенної реакції в ньому змінюється, головним чином, через вторинні залишкові ефекти: кавітації, радіаційного тиску і звукового вітру.

Кавітація—це утворення в рідині розривів або порожнин, заповнених парою цієї рідини і розчиненим у ній газом. Заповнення цих порожнин супроводжується інтенсивними ударами. Енергія звукової кавітації є основною причиною ультразвукового диспергування суспензій, утворення нових центрів кристалізації, коагуляції аерозолів, розвитку між фазної поверхні і інше. Вплив кавітації на гетерогенні процеси підсилюється дією радіаційного тиску і звукового вітру.

Радіаційний тиск—це сила, яка виникає при падінні звукової хвилі на границю двох середовищ з різними акустичними опорами.

Звуковий вітер пов'язаний з в'язкістю середовища, в якому поширюється ультразвук. Звуковий вітер і радіаційний тиск відіграють значну роль у процесах звукового фонтанування, в прискоренні дифузії та ін.