

**А.Н. Евдокимов**

**ТЕОРИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

**Ч.1. Гетерофазные реакции**

**Учебное пособие**

**Санкт-Петербург**

**2011**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»

---

**А.Н. Евдокимов**

**ТЕОРИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**  
**Ч. 1. Гетерофазные реакции**

**Учебное пособие**

**Санкт-Петербург**  
**2011**

УДК 665.64/65:541(075.8)

ББК 30.605я7

Т 29

Теория химико-технологических процессов органического синтеза: Ч. 1. Гетерофазные реакции: учебное пособие / А.Н. Евдокимов: СПбГТУРП. СПб., 2011. - 64 с.

В учебном пособии рассмотрены теоретические основы гетерофазных технологических процессов.

Предназначено для студентов IV курса специальности 240401 «Химическая технология органических веществ» и направления 240100 «Химическая технология и биотехнология», при изучении курсов «Теория химико-технологических процессов органического синтеза» и «Теоретические основы химической и биотехнологии органических веществ».

Рецензенты: канд. хим. наук, ст. преп. кафедры физической химии СПбГТИ (ТУ) М.А.Радин;

канд. техн. наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии СПбГТУРП Н.П.Мидуков

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия.

© Евдокимов А.Н., 2011

© ФГБОУВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров», 2011

## ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавров 240100 «Химическая технология и биотехнология» при изучении курса «Теоретические основы химической и биотехнологии органических веществ» и инженеров по специальности 240401 «Химическая технология органических веществ», при изучении курса «Теория химико-технологических процессов органического синтеза».

В первой части пособия рассмотрены теоретические аспекты гетерофазных реакций, лежащих в основе соответствующих технологических процессов органического синтеза. Кроме теоретического материала, пособие содержит примеры, которые позволяют продемонстрировать, как теоретические положения можно использовать на практике, и, прежде всего, для управления технологическими процессами. В конце пособия приведены практические задания для самостоятельной работы, позволяющие закрепить пройденный материал.

Теоретический материал базируется также на ранее изученных студентами дисциплинах: «Общая химическая технология», «Органическая химия и основы биохимии», «Физическая химия» и «Процессы и аппараты химической технологии».

## 1. Классификация химических реакций

В технологии органического синтеза встречаются практически все реакции органических, а часто и неорганических веществ: окисление и дегидрирование, гидрирование и нитрование, сульфирование и этерификация и др. Выбор реактора и условий проведения процессов в значительной степени зависит от типа протекающих в нем реакций.

Химические реакции можно классифицировать по следующим основным признакам:

- 1) по числу стадий химических превращений;
- 2) по термическим условиям;
- 3) по агрегатному (фазовому) состоянию реагентов;
- 4) по наличию и типу катализаторов.

По числу стадий химические реакции можно разделить на простые и сложные. Простые реакции обычно подразделяют на практически необратимые (односторонние) и обратимые (двусторонние). Последние, в свою очередь, можно разделить на реакции, которые могут проводиться как в закрытых, так и в частично открытых системах (например, за счет удаления одного из целевых продуктов из зоны реакции). Кроме того, простые реакции могут быть мономолекулярными и бимолекулярными, а также элементарными и неэлементарными.

**Обратимые и необратимые реакции.** При проведении практически необратимой реакции главной задачей является обеспечение ее протекания с высокой скоростью. Ускорить необратимую реакцию можно, например, за счет увеличения начальных концентраций реагирующих веществ, повышения температуры.

При осуществлении простых обратимых реакций побочные реакции практически не протекают. Процесс протекает до установления динамического равновесия, когда скорость прямой реакции станет равной скорости обратной, и характеризуется равновесным выходом продуктов.

При реализации обратимых реакций, как правило, на первом месте стоит задача сдвига равновесия в нужную сторону или организация ее проведения в частично открытой системе.

**Сложные реакции.** В органическом синтезе наряду с простыми реакциями широко встречаются сложные реакции (последовательные, параллельные и последовательно-параллельные). Под сложными реакциями понимают совокупность двух и более химических реакций, протекающих в реакционной системе и приводящих к образованию двух и более конечных и/или промежуточных продуктов.

Широкое распространение имеют последовательно-параллельные реакции. Для такого типа реакций на каждой последовательной стадии в реакции участвует общий реагент, который параллельно взаимодействует с исходным веществом и/или промежуточным продуктом. К таким реакциям относятся многие процессы хлорирования, окисления, сульфирования, нитрования, гидрирования, алкилирования.

*Экзотермические реакции* протекают с выделением тепла. Следовательно, в реакторах, в которых проводятся такого рода реакции, необходимо предусматривать отвод тепла. Наиболее характерным примером экзотермических реакций являются все реакции окисления.

*Эндотермические реакции* протекают с поглощением тепла. Поэтому при осуществлении этого рода реакций в реакторах предусматривается подвод тепла. К эндотермическим относятся реакции дегидрирования, крекинга и др.

Так как реагенты могут находиться при определенных условиях в газообразном, жидком или твердом состоянии, то в зависимости от их фазового состояния и сочетания фаз реакции могут протекать в одной фазе, на границе фаз или в нескольких фазах.

*Гомофазными* называются реакции, которые протекают в пределах одной фазы, так как все компоненты (в том числе и катализатор) находятся только в этой фазе. В свою очередь, эти реакции делятся на газофазные,

если все компоненты (реагенты и продукты) газообразные, и жидкофазные, когда все реагенты и продукты являются жидкими.

*Гетерофазными* называются такие реакции, которые протекают в системе, состоящей из нескольких фаз, т. е. когда компоненты (реагенты и продукты) находятся в двух или более фазах. В этом случае имеют место системы газ – жидкость, жидкость – жидкость, т. е. две несмешивающиеся фазы.

Реакции подразделяются на кинетически-контролируемые и диффузионно-контролируемые, в зависимости от того, какой стадией определяется их общая скорость (химическим взаимодействием или диффузией реагентов и продуктов реакций). Все это относится, главным образом, к гетерогенным процессам, в которых реакции могут протекать как на поверхности раздела сред (фаз), так и в одной из сред (фаз). При этом реакция может протекать и в кинетической, и в диффузионной области. Если скорость процесса лимитируется скоростью диффузии, например газа в жидкость, то процесс протекает во внутренней диффузионной области. Если же скорость процесса лимитируется скоростью диффузии в дисперсной фазе, например для системы жидкость - жидкость, то процесс протекает во внешней диффузионной области.

По кинетическому признаку, определяющему зависимость скорости реакции от концентрации или парциального давления реагента, реакции делятся на реакции *нулевого порядка, первого порядка, более высокого порядка и дробного порядка*. Для реакций нулевого порядка скорость постоянна и не зависит от концентрации или парциального давления реагента, для реакций первого порядка эта зависимость прямолинейна, а для реакций более высокого порядка характеризуется экспоненциальной кривой.

В зависимости от того, участвует или не участвует катализатор в химическом превращении веществ, все реакции подразделяются на *каталитические* и *некаталитические*. Если катализатор и реагенты

находятся в одной фазе (например, в жидкой), то говорят о гомогенно-каталитической реакции. Если катализатор и реагенты находятся в разных фазах и реакция протекает только на поверхности катализатора, то эту реакцию принято называть гетерогенно-каталитической реакцией.

## 2. Классификация химических процессов

Процессы, протекающие в реакторе, определяются фазовым состоянием исходных реагентов и продуктов реакций (фазовая характеристика), видом катализатора (твердый или жидкий), теплотой реакций и, соответственно, тепловым режимом (энергетические и термодинамические характеристики), динамикой процессов, характером движения реагентов и продуктов реакций, а также гидродинамикой системы. Кроме того, следствием энергетической и термодинамической характеристик является режим теплообмена.

По фазовому состоянию исходных реагентов и продуктов реакции процессы, протекающие в реакторах, делятся на *гомогенные парофазные*, *гомогенные жидкофазные* и *гетерогенные процессы*. К первым относятся процессы, в которых все реагенты и продукты реакций в условиях проведения процесса находятся в газовой фазе. К гомогенным жидкофазным относятся процессы, в которых реагенты и продукты находятся в жидком состоянии. Широко применяются гетерогенные процессы, в которых реагенты и продукты реакций присутствуют в разных фазах. Наиболее важна для технологической организации процесса и прежде всего для выбора типа реактора классификация катализаторов по их агрегатному состоянию. Подобно тому, как химические реакции подразделяют в зависимости от агрегатного состояния реагентов и продуктов реакций на гомогенные и гетерогенные, так и катализ подразделяется на *гомогенный* и *гетерогенный*. При этом определяющим является агрегатное состояние прежде всего катализатора, т. е. в зависимости от агрегатного состояния катализатора и реагентов процессы,

протекающие в реакторе, подразделяются на *гомогенные* и *гетерогенные*. К гетерогенному катализу и, соответственно, к гетерогенным процессам относят процессы, в которых катализатор и реагенты находятся в разных фазах и реакции протекают на границе раздела этих фаз.

В том случае, когда катализатор и реагенты находятся в одной фазе, процесс называется *гомогенным* (реакции протекают в объеме). Широко применяются жидкофазные гомогенные процессы, протекающие в присутствии металлокомплексных катализаторов.

В некоторых процессах (реакциях) каталитическое действие может оказывать один из продуктов, образующийся в результате реакций. Такие процессы называют *автокаталитическими* (автокатализ). Чаще всего к их числу относят цепные процессы.

Выход целевых продуктов в значительной степени зависит от температурного режима в реакторе. Поэтому важно подобрать такие температурные условия, которые обеспечат максимальный выход целевого продукта. При этом определяющим фактором является теплота реакций, протекающих в реакторе. Температурный режим в реакторе может быть *изотермическим*, *адиабатическим* и *политермическим*.

*Изотермический режим* характеризуется постоянством температуры во всем реакционном объеме.

*Адиабатический режим* характеризуется отсутствием теплообмена с окружающей средой. Поэтому выделяемое тепло экзотермических реакций приводит к повышению температуры системы; в этом случае температура на входе реагентов ниже, чем на выходе. При проведении же эндотермических реакций имеет место обратная картина, т.е. наблюдается понижение температуры системы; температура исходного сырья на входе в реактор будет выше, чем на выходе из него.

*Политермический режим* характеризуется таким внешним теплообменом, который не является пропорциональным теплоте реакций.

Подача или отвод тепла в этом случае может осуществляться через стенку, разделяющую охлаждающие или нагревающие потоки, или непосредственное их смешение. При этом теплообмен может быть непрерывным или ступенчатым, когда теплообменные устройства вынесены из зоны реакций.

Возможны случаи, когда тепла, выделяющегося в результате реакций, достаточно, чтобы нагреть сырье (исходные реагенты) до нужной температуры, и исключается необходимость подвода тепла извне. Такие процессы называются *автотермическими*.

Характер движения исходных реагентов и продуктов реакций в значительной степени определяется объемом выпускаемой продукции.

В зависимости от объема продукции используют *периодические, полунепрерывные, непрерывные и циклические* или *сменно-циклические* процессы.

В технологии органического синтеза периодические процессы применяются, как правило, только для получения малотоннажных и вспомогательных продуктов, в том числе и катализаторов. Такие процессы обладают следующими преимуществами: характеризуются большой гибкостью (в одном и том же реакторе можно получать разные продукты); реактор периодического действия предусматривает меньшие капиталовложения, чем реактор, работающий в непрерывном режиме.

Процессы полупериодического действия широко применяются при использовании реакторов, в которых катализатор требует регенерации. Примером такого процесса является триадная схема процесса оксосинтеза. В этом случае в одном реакторе протекает основной процесс, а в другом – регенерация катализатора. А затем они переключаются и меняют свои функции.

Кроме того, к числу полупериодических процессов можно отнести такие, когда одни реагенты вводятся непрерывно, а другие – периодически.

Подобные процессы используют, как правило, в случае высокоэкзотермических реакций.

Наиболее широкое распространение в технологии основного органического и нефтехимического синтеза получили непрерывные процессы. Эти процессы имеют следующие преимущества: более низкие по сравнению с периодическими процессами эксплуатационные расходы из-за отсутствия таких операций, как многократные загрузки и выгрузки аппаратов; легко поддаются автоматизации, что также снижает эксплуатационные расходы; устойчивость технологического режима, так как легко поддерживать постоянными параметры процесса. Это, в свою очередь, приводит к стабильности качества выпускаемого продукта.

К циклическим или сменно-циклическим процессам относятся такие, в которых для достижения непрерывности применяется каскад реакторов. Причем в разных реакторах могут протекать разнонаправленные по теплоте химические реакции, а через определенный промежуток времени реакторы переключают и в них осуществляют другие стадии или циклы процесса. Обычно такое переключение реакторов происходит автоматически.

По характеру движения исходных реагентов и продуктов реакций процессы могут быть подразделены на *прямоточные, перекрестноточные, процессы с постепенным добавлением реагентов и противоточные.*

С точки зрения гидродинамики процессы, протекающие в реакторах, могут быть подразделены на процессы с *полным перемешиванием* реагентов, с *многоступенчатым (секционным) перемешиванием* и *без перемешивания*. Другими словами, может происходить полное перемешивание (идеальное смешение реагентов) как во всем реакторе, так и в отдельных его секциях, а также вытеснение реагентов.

### **3. Гетерофазные процессы**

Значительное число процессов органического синтеза проводят в гетерофазных условиях, а именно в системах из газа и жидкости или из

двух несмешивающихся жидкостей. При этом в жидкой либо в одной из жидких фаз находятся один из реагентов, гомогенный катализатор, продукт реакции или растворитель, а в другой – второй реагент или даже оба.

В системах *жидкость – жидкость* обычно реализуются гидролиз и щелочное дегидрохлорирование хлорпроизводных при помощи водных растворов щелочей, сульфирование и нитрование ароматических соединений, алкилирование изобутана бутенами (когда во второй жидкой фазе находится катализатор – серная кислота или безводный фторид водорода) и т. д.

В системах из газа и жидкости осуществляют многие процессы хлорирования молекулярным хлором или газообразным HCl, окисления органических веществ воздухом или кислородом, реакции сульфохлорирования и сульфоокисления (когда в газовой фазе находятся два из трех реагентов: SO<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub> или SO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>), процессы оксосинтеза и др.

Имеются и трехфазные системы, например алкилирование бензола этиленом или пропиленом в присутствии малорастворимого в углеводородах жидкого комплекса хлорида алюминия.

Особенностью гетерофазных процессов является необходимость переноса реагентов из одной фазы в другую за счет массопередачи. При этом, в зависимости от относительной скорости химической реакции и массопередачи, существует несколько областей гетерофазных реакций, различающихся своими закономерностями, кинетическими моделями и методикой исследования, которые усложняются по сравнению с гомофазными процессами.

### **3.1. Равновесие при физической абсорбции газов**

При физической абсорбции растворение газа не сопровождается химической реакцией (или, по крайней мере, эта реакция не оказывает заметного влияния на процесс). В данном случае более или менее

значительное парциальное давление компонента и поглощение последнего происходит лишь до тех пор, пока его парциальное давление в газовой фазе выше равновесного давления над раствором. Полное извлечение компонента из газа при этом возможно только при противотоке и подаче в абсорбер чистого поглотителя, несодержащего поглощаемого компонента. Для физической абсорбции обычно применяются вода, органические растворители, не реагирующие с растворяемым газом, и их водные растворы.

Зависимость растворимости от давления при небольших концентрациях газа в растворе (точнее, при  $x \rightarrow 0$ ) и небольших парциальных давлениях описывается законом Генри:

$$P = K_{\Gamma} x, \quad \text{или} \quad P = H_{\Gamma} C_{\Gamma, \text{ж}}, \quad (1)$$

где  $K_{\Gamma}$  ( $H_{\Gamma}$ ) – коэффициент Генри;  $P$  – парциальное давление газа,  $x$  – мольная доля газа в растворе,  $C_{\Gamma, \text{ж}}$  – концентрация газа в растворе.

Влияние повышенного давления на растворимость газа при малой концентрации его в жидкости передается уравнением Кричевского-Казарновского:

$$\ln \frac{f_{\Gamma}}{x_{\Gamma}} = \ln K_{\Gamma} + \frac{\bar{V}_{\Gamma}}{RT} (P - P_{\text{p}}^0), \quad (2)$$

где  $f_{\Gamma}$  – летучесть газа над раствором;  $\bar{v}_{\Gamma}$  – парциальный мольный объем газа в бесконечно разбавленном растворе;  $P_{\text{p}}^0$  – давление насыщенного пара чистого растворителя.

При значительной растворимости газа, а также при наличии в растворе других примесей – растворенных газов, воды, солей – необходимо учитывать влияние изменения состава раствора на растворимость. В общем случае зависимость растворимости газа от его концентрации в растворе и

от концентрации третьего компонента в разбавленном растворе при малой величине  $P_r$  описывается уравнением Сеченова:

$$\ln K_\phi = \ln(P_r / x_r) = \ln K_r + ax_r + bx_3 + \dots, \quad (3)$$

где  $K_\phi = P_r / x_r$  (при  $x \rightarrow 0$ ) – коэффициент физической растворимости;  $x_3$  – концентрация третьего компонента в растворе. Коэффициенты  $a$  и  $b$  не зависят от состава раствора. Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$  и величины  $v_r$  обычно определяют из экспериментальных данных.

Зависимость растворимости от температуры описывается термодинамическим уравнением:

$$\ln K_{r,T} = \ln K_{r,0} + \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

или

$$\ln \frac{K_{r,1}}{K_{r,2}} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (5)$$

где  $K_{r,1}$  и  $K_{r,2}$  – коэффициенты Генри при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно;  $\Delta H$  – энтальпия растворения газа (точнее, изменение энтальпии раствора при растворении газа по сравнению с энтальпией исходных компонентов). В ограниченном интервале температур теплота растворения  $\Delta H$  есть величина постоянная.

От теплоты растворения зависит знак и скорость изменения растворимости с температурой. При физической абсорбции не происходит сильного взаимодействия молекул газа с молекулами растворителя, теплота растворения невелика и составляет обычно не более 20 кДж/моль. В этом случае растворимость относительно мало зависит от температуры, поэтому десорбцию целесообразнее проводить в основном путем снижения давления, а не повышения температуры. В промышленных условиях

регенерация физических абсорбентов осуществляется, как правило, снижением давления до атмосферного или до остаточного давления 0,02 – 0,03 МПа (0,2 – 0,3 ат) либо за счет отдувки газом.

### **3.2. Равновесие при абсорбции с обратимой химической реакцией**

Хемосорбция – абсорбция, сопровождаемая химической реакцией. При хемосорбции абсорбируемый компонент связывается в жидкой фазе в виде химического соединения. При необратимой реакции равновесное давление компонента над раствором ничтожно мало и возможно полное его поглощение. При обратимой реакции весьма значительно давление компонента над раствором, хотя оно меньше, чем при физической абсорбции. Большинство реакций при хемосорбции являются экзотермическими и обратимыми, поэтому при повышении температуры раствора образующееся химическое соединение разлагается с выделением исходных компонентов.

Растворимость газа при хемосорбции зависит от физической растворимости газа, константы равновесия химической реакции, стехиометрических соотношений при реакции и других факторов. Характерная особенность растворимости газов в хемосорбентах заключается в неравномерном росте растворимости при увеличении давления: чем выше давление, тем медленнее (по мере расхода хемосорбента) повышается растворимость.

В отличие от физической абсорбции теплота растворения при хемосорбции велика – до 80–200 кДж/моль; соответственно растворимость сильно зависит от температуры. Чем меньше концентрация растворенного газа, тем больше мольная теплота растворения, поэтому при малых концентрациях газа в регенерированных растворителях давление его над раствором резко уменьшается с понижением температуры. Это позволяет

достигать более тонкой очистки, чем при физической абсорбции, следовательно, при тонкой очистке хемосорбция более эффективна.

Емкость хемосорбента обычно мало зависит от давления, поэтому хемосорбция более выгодна при небольшой концентрации примесей в газе. Из сказанного выше следует, что регенерацию хемосорбентов нужно проводить главным образом путем повышения температуры, а не снижения давления.

Расход энергии на хемосорбцию, как правило, заметно возрастает с увеличением количества извлекаемого компонента. Следовательно, при высокой концентрации примеси целесообразно применять двухступенчатые схемы, включающие физическую абсорбцию в первой ступени (грубая очистка) с регенерацией абсорбента путем снижения давления и хемосорбцию во второй ступени.

Для химической абсорбции характерны следующие особенности:

- возможность абсорбции при низком парциальном давлении извлекаемого газа вследствие более высокой поглотительной способности раствора;
- относительно низкая циркуляция раствора и соответственно малый расход электроэнергии;
- регенерация растворителя путем нагревания (либо в сочетании со сбросом давления), вследствие уменьшения растворимости с ростом температуры;
- достижение более полного извлечения компонента из газовой фазы, чем при физической абсорбции;
- более высокая селективность абсорбента и, следовательно, отсутствие рециркуляции газовых потоков;
- возрастание коррозии и протекание побочных реакций, что обусловлено применением повышенных температур и щелочных реагентов - сильных и слабых электролитов;
- возрастание расхода энергии при увеличении количества извлекаемого компонента.

При повышенных давлениях, пониженных температурах и грубой очистке физическая абсорбция потребляет меньше энергии. В этих случаях она является предпочтительной. При высоком парциальном давлении примеси и в случае необходимости тонкой очистки целесообразно применять двухступенчатые схемы, включающие физическую абсорбцию в первой ступени (грубая очистка) с регенерацией абсорбента путем снижения давления и хемосорбцию во второй ступени.

Промышленное проведение абсорбции может сочетаться или не сочетаться с десорбцией. Если десорбцию не производят, поглотитель используется однократно. При этом в результате абсорбции получают готовый продукт, полупродукт или, если абсорбция проводится с целью санитарной очистки газов, отбросный раствор, сливаемый (после обезвреживания) в канализацию.

Сочетание абсорбции с десорбцией позволяет многократно использовать поглотитель и выделять абсорбированный компонент в чистом виде. Для этого раствор после абсорбера направляют на десорбцию, где происходит выделение компонента, регенерированный (освобожденный от компонента) раствор вновь возвращают на абсорбцию. При такой схеме (круговой процесс) поглотитель не расходуется, если не считать некоторых его потерь, и все время циркулирует через систему

*абсорбер – десорбер – абсорбер.*

Условия, благоприятные для десорбции, противоположны условиям, способствующим абсорбции. Поглотители, абсорбция в которых сопровождается необратимой химической реакцией, не поддаются регенерации путем десорбции. Регенерацию таких поглотителей можно производить химическим методом.

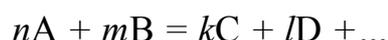
Одним из наиболее простых случаев равновесия системы *газ - жидкость* при хемосорбции является равновесие при следующих условиях:

1) в растворе протекает только одна химическая реакция;

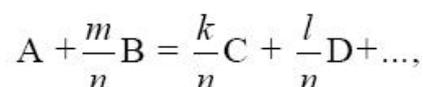
2) коэффициенты активности компонентов не зависят от состава и в простейшем случае равны единице;

3) физическая растворимость газа  $x_{\phi}$  мала по сравнению с химической растворимостью  $x_x$ , т. е. общая растворимость  $x = x_{\phi} + x_x \approx x_x$ .

В этом случае уравнение химической реакции может быть записано следующим образом:



или



где A – растворяемый газ; B – хемосорбент; C и D – продукты реакции;  $n$ ,  $m$ ,  $k$ ,  $l$  – стехиометрические коэффициенты.

Учитывая второе условие, константу равновесия можно записать через концентрации реагирующих компонентов. Если при равновесии прореагировало  $x$  молей газа A, то в растворе останется  $(B_0 - mx/n)$  молей хемосорбента ( $B_0$  – количество молей хемосорбента в начале) и появится  $kx/n$  молей вещества C,  $lx/n$  молей вещества D и т. д. Следовательно,

$$K_p = \frac{\left(\frac{k}{n}x\right)^{k/n} \left(\frac{l}{n}x\right)^{l/n} \dots}{x_{\phi} \left(B_0 - \frac{m}{n}x\right)^{m/n}} = i \frac{x^h}{x_{\phi} (B_0 - jx)}, \quad (6)$$

где  $(k/n)^{k/n}$ ,  $(l/n)^{l/n}$ ,  $h = (k + l + n \dots)/n$ ,  $j = m/n$  – коэффициенты, зависящие от стехиометрических соотношений при реакции растворенного газа с хемосорбентом.

Коэффициент  $h$  представляет собой общее число молей (или ионов) продукта на 1 моль (ион) прореагировавшего газа. Аналогично коэффициент  $j$  равен числу молей (ионов) хемосорбента, реагирующих с 1

модем (ионом) растворенного газа. Если справедливо первое условие, коэффициенты  $i, h, j$  являются целыми числами.

Переход от уравнения (6) к условиям равновесия с газовой фазой можно осуществить через константы равновесия для физически растворенного газа:

$$x_{\phi} = \frac{P_A}{K_{\phi}}.$$

Тогда

$$P_A = K_{\phi} \cdot \frac{i \cdot x^h}{K_p \cdot (B_0 - jx)^j} = K \cdot \frac{x^h}{(B_0 - jx)^j}. \quad (7)$$

При принятых допущениях величина  $K$  зависит только от температуры и характеризует равновесие *газ – жидкость* с учетом физического равновесия *газ – жидкость* и химического равновесия *растворенный газ – хемосорбент*. Так как

$$K_{\phi} = K_{\phi,0} \cdot e^{\frac{\Delta H_1}{RT}} \text{ и } K_p = K_{p,0} \cdot e^{\frac{\Delta H_2}{RT}} \quad (8)$$

(где  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  соответственно изменения энтальпии при растворении газа и при химической реакции), то

$$K = i \cdot \frac{K_{\phi}}{K_p} = i \cdot (K_{\phi,0} / K_{p,0}) \cdot e^{\Delta H / (RT)} = K_0 \cdot e^{\Delta H / (RT)}, \quad (9)$$

где  $\Delta H$  – общее изменение энтальпии при растворении газа, сопровождаемое химической реакцией.

Уравнение (7) иногда удобно применять в таком виде, чтобы в него входила степень использования хемосорбента  $\alpha = x/B_0$  (степень насыщения, степень протекания реакции). Тогда

$$P_A = K \cdot \frac{(\alpha B_0)^h}{(B_0 - j\alpha B_0)^j} = K \cdot B_0^{h-j} \cdot \frac{\alpha^h}{(1 - j\alpha)^j}. \quad (10)$$

Таким образом, в уравнение равновесия газ – жидкость при хемосорбции входят не менее трех констант. Эти константы могут быть определены либо независимым путем (на основе данных о механизме и константе равновесия реакции, о физической растворимости газа в абсорбенте), либо непосредственной обработкой экспериментальных данных о химической растворимости газа в этой системе.

Из уравнений (7) и (10) следует, что при равных значениях  $K$  и  $B_0$  большое влияние на ход кривой равновесия оказывает стехиометрия процесса. Так, хемосорбенты с высоким значением  $h$  ( $h > 1$ ) хуже регенерируются при снижении давления, но выгодны при тонкой очистке и при низких парциальных давлениях исходного газа.

Из уравнения (7) видно, что увеличение концентрации хемосорбента  $B_0$  приводит к уменьшению давления газа над раствором при одинаковой концентрации  $x$  газа в растворе. Однако при одинаковом значении  $\alpha$  влияние концентрации хемосорбента может сказываться по-разному, в зависимости от знака коэффициента ( $h - j$ ).

Экспериментальные данные в ряде случаев хорошо описываются уравнениями типа (7), в которые входят коэффициенты  $i$ ,  $h$  и  $j$ , представляющие собой целые числа. В более сложных условиях, когда в процессе абсорбции протекают две или несколько последовательных или параллельных реакций, коэффициенты  $i$ ,  $h$  и  $j$  могут быть дробными и будут зависеть от  $x_x$ . Однако во всех случаях их физический смысл остается неизменным и отражает стехиометрические соотношения между реагирующими компонентами.

Чем меньше значения  $h$ ,  $j$ ,  $i$ , тем выше поглотительная способность абсорбента; однако чем больше коэффициент  $h$ , тем более тонкая очистка достигается при использовании данного абсорбента. Из уравнения (7)

следует: если при химической реакции  $h > 1$ , емкость абсорбента быстро падает с увеличением концентрации поглощенного вещества (вследствие быстрого возрастания его парциального давления).

После того как хемосорбент полностью прореагирует с поглощаемым веществом, растворимость его с увеличением давления будет возрастать только за счет физической абсорбции.

В отличие от физической абсорбции теплота растворения  $\Delta H$  при хемосорбции велика; соответственно растворимость сильно зависит от температуры. Чем меньше концентрация растворенного газа, тем больше мольная теплота растворения, поэтому при малых концентрациях газа в регенерированных растворителях давление его над раствором резко уменьшается с понижением температуры. Это позволяет достигать более тонкой очистки, чем при физической абсорбции, следовательно, при тонкой очистке хемосорбция более эффективна.

Емкость хемосорбента обычно мало зависит от давления, поэтому хемосорбция более выгодна при небольшой концентрации примесей в газе. Из сказанного выше следует, что регенерацию хемосорбентов нужно проводить главным образом путем повышения температуры, а не снижения давления.

Расход энергии на хемосорбцию, как правило, заметно возрастает с увеличением количества извлекаемого компонента. Следовательно, при высокой концентрации примеси целесообразно применять двухступенчатые схемы, включающие физическую абсорбцию в первой ступени (грубая очистка) с регенерацией абсорбента путем снижения давления и хемосорбцию во второй ступени.

### **3.3. Равновесие в гетерофазных системах *жидкость - жидкость***

Движущей силой перехода (диффузии) компонентов из одной жидкой фазы в другую является разность концентраций в обеих средах. Как

и в других процессах массообмена (абсорбции, ректификации), этот переход прекращается по достижении равновесного состояния системы, т.е. независимо от агрегатного состояния исходной смеси процесс переноса базируется на законах диффузии и равновесного распределения переходящих компонентов между двумя фазами.

Важнейшей характеристикой равновесия в гетерофазных системах *жидкость - жидкость* является коэффициент распределения  $\gamma_i$  ( $K_p$ ), равный отношению равновесных концентраций переходящего компонента  $i$  в жидких фазах  $C_{i,2} = \gamma_i \cdot C_{i,1}$ . Форма этого уравнения подобна форме уравнения (1), что еще раз подтверждает единство физических законов для всех процессов массопереноса в гетерофазных системах. Величина  $\gamma_i$  не поддается теоретическому расчету и определяется для каждой индивидуальной системы опытным путем.

Подобно одноименным параметрам других диффузионных процессов величины  $\gamma_i$  растут с повышением температуры. Влияние давления на растворимость и коэффициент распределения  $\gamma_i$  практически очень мало и не оправдывает усложнения аппаратуры и осуществления процесса при избыточных давлениях.

### **3.4. Кинетика гетерофазных процессов**

#### **3.4.1. Кинетика физической абсорбции**

Кинетика физической абсорбции изучена относительно хорошо. Для описания процесса межфазного переноса веществ наиболее часто пользуются двухпленочной моделью, согласно которой с обеих сторон поверхности раздела фаз имеются пограничные пленки (рис. 1). Перенос вещества в этих пленках осуществляется за счет молекулярной диффузии, а в объеме фаз – за счет быстрой конвективной или турбулентной диффузии. В результате диффузионное сопротивление сосредоточивается в этих двух

пограничных пленках, причем принимается, что на границе раздела фаз устанавливается равновесие согласно уравнению (11).

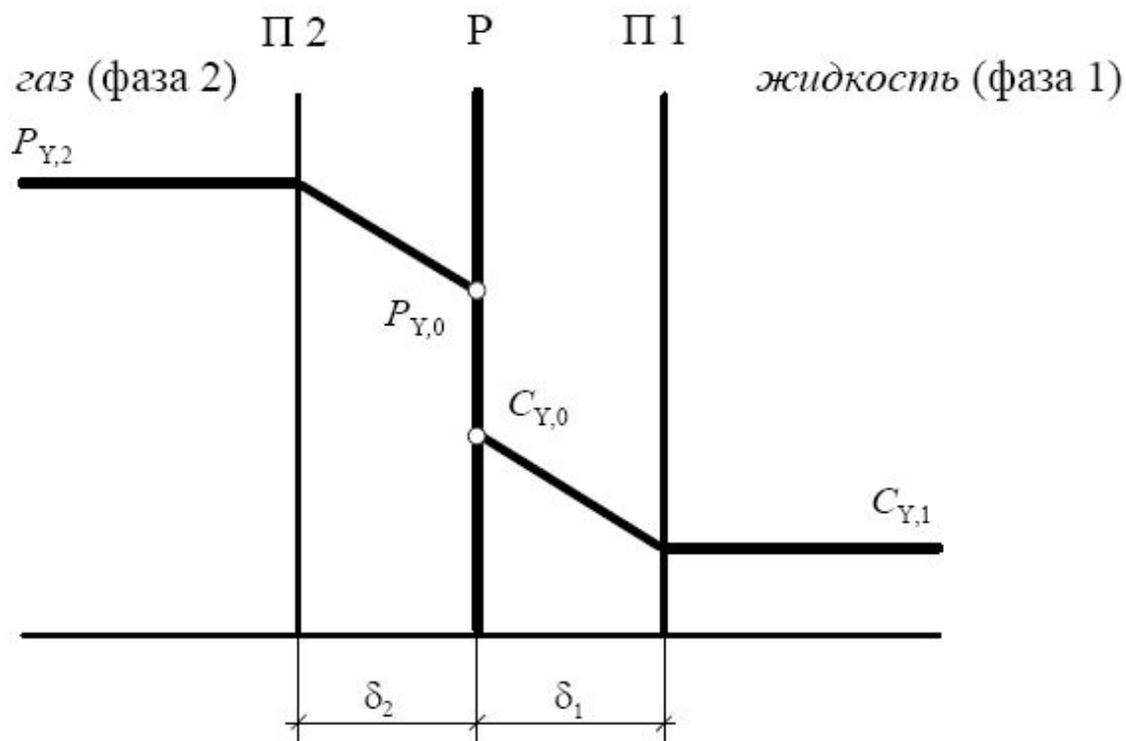


Рис. 1. Профиль концентраций у поверхности контакта фаз при переносе вещества  $Y$  из газовой фазы в жидкую.

Основное расчетное уравнение

$$r_D = -(D/\delta) \cdot \Delta C = -\beta \cdot \Delta C, \quad (11)$$

где  $r_D$  - скорость диффузии газа через пограничную пленку, кмоль / (м<sup>2</sup>·с);  $D$  - коэффициент молекулярной диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $\delta$  - толщина пограничной пленки, м;  $\beta = D/\delta$  - коэффициент массоотдачи для каждой из фаз, м/с;  $\Delta C$  - разность концентраций по обеим сторонам пограничной пленки, являющаяся движущейся силой диффузии, кмоль/м<sup>3</sup>.

Из уравнения равновесия и равенства диффузионных потоков через обе пленки получаем следующее уравнение массопередачи:

$$r_{D,i} = \frac{1}{1/\beta_{i,1} + 1/(H_i \cdot \beta_{i,2})} \cdot \left( \frac{P_{i,2}}{H_i} - C_{i,1} \right), \quad (12)$$

где  $\beta_{i,1}$  и  $\beta_{i,2}$  – коэффициенты массоотдачи в жидкой (индекс 1) и газовой (индекс 2) фазах соответственно.

Движущая сила процесса определяется разностью  $P_{i,2}/H_i - C_i$ ; коэффициент массопередачи обратно пропорционален сумме диффузионных сопротивлений в каждой из пограничных пленок. В некоторых случаях это сопротивление сосредоточивается в одной из пленок. Так, для газов, хорошо растворимых в жидкости ( $\text{NH}_3$  или  $\text{HCl}$  в воде),  $H_i$  очень мало, и поэтому членом  $1/\beta_{1,i}$  можно пренебречь по сравнению с величиной  $1/(H_i \cdot \beta_{i,2})$ . В результате получим

$$r_D = H_i \cdot \beta_{i,2} \cdot (P_{i,2}/H_i - C_i),$$

т. е. диффузионное сопротивление определяется газовой пленкой. Напротив, для газов, плохо растворимых в жидкости ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ), величина  $H_i$  – большая величина, и поэтому членом  $1/(H_i \cdot \beta_{i,2})$  можно пренебречь по сравнению с  $1/\beta_{1,i}$ . В этом случае

$$r_D = \beta_{i,1} \cdot (P_{i,2}/H_i - C_{i,1}),$$

т.е. диффузионное сопротивление сосредоточивается в пограничной пленке жидкости.

Вышеприведенное уравнение относится к единице поверхности раздела фаз. Величина ее обычно неизвестна, и, как правило, пользуются уравнением диффузионного потока, отнесенного к единице объема. Для этого введем параметр, называемый удельной поверхностью раздела фаз,  $f = S/V$ . Если умножить на  $f$  обе части уравнения и обозначить  $r_{D,V} = r_D \cdot f$  и  $\beta_{i,V} = \beta_i \cdot f$ , отнесенные к единице не поверхности, а объема, то вид уравнения не изменится.

Удельная поверхность контакта фаз существенно зависит от гидродинамического режима в аппарате, т. е. от интенсивности перемешивания. Так, в аппарате с мешалкой (если он снабжен так называемыми отражательными перегородками, препятствующими вращению жидкости в целом) поверхность контакта фаз при прочих равных условиях пропорциональна числу оборотов мешалки в третьей степени. В барботажных аппаратах поверхность зависит от линейной скорости газа в свободном сечении колонны. При небольшом ее значении поверхность контакта фаз растет примерно пропорционально линейной скорости газа, но затем рост замедляется. Из этого следует, что объемная скорость массопередачи зависит от гидродинамических условий в аппарате, определяющих возможность интенсификации процессов.

Характерной чертой массообменных процессов является слабая зависимость коэффициента массопередачи от температуры, что обусловлено небольшим увеличением коэффициентов диффузии с температурой. При этом справедливо уравнение типа уравнения Аррениуса

$$\beta_T = \beta_0 \cdot e^{-E_D/(R \cdot T)}, \quad (13)$$

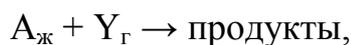
но кажущаяся энергия активации массопередачи составляет всего 5,20 кДж/моль.

### 3.4.2. Кинетика гетерофазных реакций

Особенностью гетерофазных процессов является необходимость переноса реагентов из одной фазы в другую за счет массопередачи. При этом в зависимости от относительной скорости химической реакции и массопередачи существует несколько областей гетерофазных реакций, различающихся своими закономерностями, которые усложняются по сравнению с гомогенными гомофазными процессами.

## *Кинетическая область гетерофазных реакций*

Рассмотрим гетерофазную реакцию



протекающую в гетерофазной системе *газ-жидкость*. Примем, что реагент А находится в жидкой фазе 1, где его концентрация равна  $C_{A,1}$ , а вещество Y – в газовой фазе 2, где его концентрация или парциальное давление составляют  $C_{Y,2}$  или  $P_{Y,2}$  (рис. 2).

В случае, когда массопередача протекает намного быстрее химической реакции, между концентрациями веществ в каждой фазе устанавливается равновесие, и общая скорость процесса лимитируется наиболее медленной стадией – самой химической реакцией, протекающей в объеме. Такая область гетерофазных процессов называется кинетической.

При исследовании и количественном описании процесса важно установить, что реакция протекает в кинетической области. Если жидкость реагирует с неразбавленным газом-реагентом и не образуются газообразные продукты, то кинетическая область достигается при такой скорости подачи газа, при которой скорость реакции больше не увеличивается. Труднее решить этот вопрос для реакции с газами, парциальное давление которых меняется в ходе процесса (большинство процессов санитарной очистки газов). В любом случае одним из признаков протекания гетерофазной реакции в кинетической области является независимость скорости процесса от внешних гидродинамических условий. В кинетической области скорость процесса определяется химической реакцией, которая является лимитирующей.

Рассмотрим несколько типичных случаев построения кинетических моделей для простых реакций.

**Реакция протекает в одной жидкой фазе**, что наиболее типично для систем газ–жидкость. Допустим, что скорость реакции описывается уравнением

$$r = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_Y^{n_Y}$$

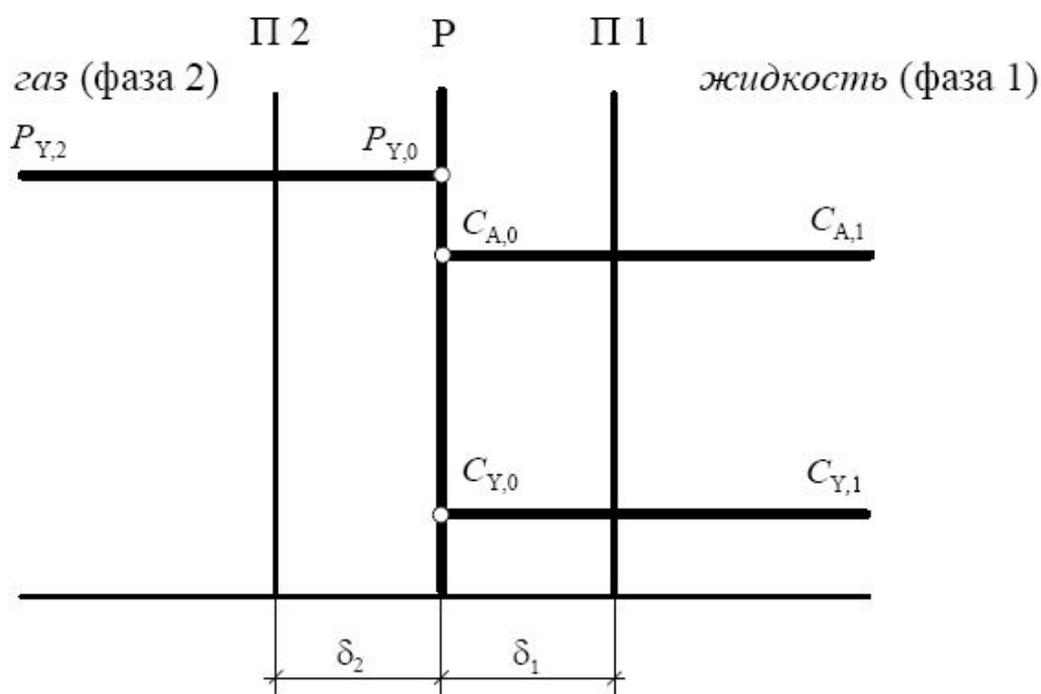


Рис. 2. Профиль концентраций реагентов у поверхности контакта фаз при протекании гетерофазной реакции в кинетической области

Концентрацию второго реагента Y в фазе 1, где протекает реакция, находим из уравнения (1)

$$C_{Y,1} = P_{Y,2} / H_Y$$

и тогда скорость реакции, отнесенная к единице объема этой фазы, будет равна:

$$r = k \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,1}^{n_Y} = \frac{k}{H_Y^{n_Y}} \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot P_{Y,2}^{n_Y} \quad (14)$$

Для других типов кинетических уравнений они сохраняют вид, аналогичный уравнениям для гомогенных реакций, но учитывается межфазное распределение веществ.

Постоянную при данной температуре величину  $k/H_Y^n$  можно назвать эффективной константой скорости гетерофазной реакции  $k_{эф}$ ; она учитывает межфазное распределение одного из реагентов. Входящие в нее коэффициенты Генри зависят от температуры в соответствии с уравнением (4):

$$H_T = H_0 \cdot e^{\Delta H/(RT)},$$

где  $\Delta H$  – энтальпия растворения. Поэтому эффективная энергия активации гетерофазного процесса равна:

$$E_{эф} = E + n_Y \cdot \Delta H \quad (15)$$

Это означает, что, если реагент Y растворяется в фазе 1 с выделением тепла ( $\Delta H$  – величина отрицательная), эффективная энергия активации уменьшается по сравнению с ее истинным значением, и наоборот. При изучении зависимости эффективной константы скорости от температуры в системе *газ–жидкость* может встретиться одно усложнение. Когда жидкость достаточно летуча, то при постоянном общем давлении давление насыщенных паров ее растет с температурой, а это снижает парциальное давление газа. При равновесном насыщении газа парами жидкости имеем

$$P_{Y,2} = P_{Y,2}^0 \cdot \left( \frac{P_{общ} - p_{пар}}{P_{общ}} \right) = P_{Y,2}^0 \cdot \left( 1 - \frac{p_{пар}}{P_{общ}} \right),$$

где  $P_{Y,2}^0$  – парциальное давление газа-реагента в исходной газовой смеси;  $P_{общ}$  – общее давление в аппарате;  $p_{пар}$  – давление насыщенных паров жидкости. Если не учитывать происходящего снижения  $P_{Y,2}$ , то в аррениусовских координатах  $\ln k_{эф} - 1/T$  получим кривую с уменьшающимся тангенсом угла наклона, а вблизи точки кипения – даже кривую с максимумом.

Кинетическое уравнение (14) или другое, построенное из механизма реакции, для гетерофазных реакций может приобретать иные формы, зависящие от межфазного распределения веществ и изменения объема фаз

во время реакции. Эти факторы влияют на концентрации веществ, и их следует учитывать при составлении кинетических уравнений или моделей. Концентрацию реагентов выражают с учетом коэффициента изменения объема фазы

$$\varepsilon = (V - V_0)/V_0 = (W - W_0)/W_0, \quad (16)$$

где  $V$  ( $W$ ) и  $V_0$  ( $W_0$ ) – объем (или объемный поток) фазы после полного расходования находящегося в ней реагента и в исходном состоянии.

Несколько типичных случаев, которые встречаются как варианты уравнения (14), приведены ниже.

1. Вторая фаза состоит из чистого реагента  $Y$ , и в нее не переходят какие-либо продукты реакции. Если вторая фаза жидкая, то

$$C_{Y,2} = C_{Y,2}^0 \cdot (1 - X_Y) / (1 + \varepsilon_2 \cdot X_Y).$$

При  $X_Y = 1$  фаза полностью исчезает и, следовательно,  $\varepsilon_2 = -1$ , а  $C_{Y,2} = C_{Y,2}^0$ .

Реакция приобретает псевдонулевой порядок по реагенту  $Y$ , и при  $\varepsilon_1 = 0$  получим

$$r = k \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,1}^{n_Y} = k \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot \left( \frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y} \right)^{n_Y} = k \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot \left( \frac{C_{Y,2}^0}{\gamma_Y} \right)^{n_Y} = k_{эф} \cdot C_{A,1}^{n_A}$$

Если вторая фаза – газ, то, принимая во внимание, что

$$C_{Y,2} = P_{Y,2} / (RT)$$

получим

$$P_{Y,2} = P_{Y,2}^0 \cdot (1 - X_Y) / (1 + \varepsilon_2 \cdot X_Y).$$

При  $X_Y = 1$   $\varepsilon_2 = -1$ , а, следовательно,

$$P_{Y,2} = P_{Y,2}^0.$$

При  $\varepsilon_2 = 0$  кинетическое уравнение будет выглядеть следующим образом:

$$r = k \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,1}^{n_Y} = k \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot \left( \frac{P_{Y,2}}{H_Y} \right)^{n_Y} = k \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot \left( \frac{P_{Y,2}^0}{H_Y} \right)^{n_Y} = k_{\text{эф}} \cdot C_{A,1}^{n_A}$$

$$k_{\text{эф}} = k \cdot \left( \frac{P_{Y,2}^0}{H_Y} \right)^{n_Y}$$

Для установления зависимости скорости от  $C_Y$  ( $P_Y$ ) приходится изменять начальную концентрацию реагента Y, разбавляя его инертным газом либо органическим растворителем.

2. Объем обеих фаз меняется, но реагенты по-прежнему сосредоточены в разных фазах, что дает следующее выражение:

$$\frac{dn_A}{V_1 \cdot dt} = v_A \cdot k_{\text{эф}} \cdot \left( C_{A,1}^0 \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_1 \cdot X_A} \right)^{n_A} \cdot \left( C_{Y,2}^0 \cdot \frac{1 - X_Y}{1 + \varepsilon_2 \cdot X_Y} \right)^{n_Y}$$

$$n_A = n_{A,0} \cdot (1 - X_A),$$

$X_A$  и  $X_Y$  связаны обычным соотношением баланса

$$n_{A,0} \cdot X_A = (v_A / v_Y) \cdot (n_{Y,0} \cdot X_Y)$$

что позволяет преобразовать уравнение как функцию одной переменной.

3. Во второй фазе находятся оба реагента, а в первой, реакционной фазе - гомогенный катализатор. Так, например, при получении 1,2-дихлорэтана из этилена и хлора оба газа барботируют через жидкую фазу продукта, где растворен катализатор  $\text{FeCl}_3$ ; при алкилировании изобутана бутенами реагенты находятся в органической фазе, откуда они поступают в слой гомогенного катализатора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HF}$ . К такому же типу принадлежат реакции с некоторыми иммобилизованными гомогенными катализаторами, а именно: гелевыми ионитами; включенными в гель катализаторами; гетерогенными контактами, полученными заполнением пор носителя каталитическим раствором ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  или водным раствором  $\text{ZnCl}_2$ ). Во всех этих случаях реагенты переходят в фазу катализатора и там реагируют. При

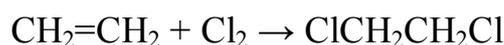
первом порядке по каждому из реагентов и при наличии межфазного равновесия в системе *газ–жидкость* получим

$$r = \frac{k}{H_A \cdot H_Y} \cdot P_A \cdot P_Y \cdot C_{\text{кат},1} = k_{\text{эф}} \cdot P_A \cdot P_Y \cdot C_{\text{кат},1}$$

Следовательно, эффективная константа скорости будет включать коэффициенты распределения обоих реагентов, но концентрационная зависимость скорости не изменится по сравнению с гомогенным процессом.

### Пример 1.

Вывести кинетическое уравнение для гетерофазного процесса хлорирования этилена газообразным хлором в присутствии  $\text{FeCl}_3$ :



Известно, что кинетика этого процесса в гомогенных условиях (в растворе дихлорэтана) подчиняется следующему кинетическому уравнению:

$$r_{\text{ДХЭ}} = k \cdot C_{\text{Э,ж}} \cdot C_{\text{Х,ж}} \cdot C_{\text{кат,ж}},$$

где  $r_{\text{ДХЭ}}$  – скорость образования дихлорэтана;  $C_{\text{Э,ж}}$ ,  $C_{\text{Х,ж}}$ ,  $C_{\text{кат,ж}}$  – концентрации этилена, хлора и катализатора в жидкой фазе.

Реакция проводится в барботажной колонне при мольном отношении этилен:хлор =  $\alpha$ . Принять, что этилен и хлор используются в виде чистых газов.

### Решение

Примем, что в барботажную колонну подается в виде газов  $W$  ( $\text{м}^3/\text{с}$ ) хлора и  $\alpha W$  ( $\text{м}^3/\text{с}$ ) этилена. Суммарный расход газов  $(1+\alpha)W$ . При полной конверсии хлора остаточный расход непрореагировавших газов  $(\alpha-1)W$ . Коэффициент изменения объема

$$\varepsilon = \frac{W - W_0}{W_0} = \frac{(\alpha - 1)W - (\alpha + 1)W}{(\alpha + 1)W} = -\frac{2}{(\alpha + 1)}$$

Текущие концентрации этилена и хлора в жидкой фазе:

$$C_{\text{Э,ж}} = \frac{P_0}{H_{\text{Э}}} \cdot \frac{\alpha}{\alpha + 1} \cdot \frac{1 - X_{\text{X}}}{1 + \varepsilon \cdot X_{\text{X}}} = \frac{P_0}{H_{\text{Э}}} \cdot \frac{\alpha \cdot (1 - X_{\text{X}})}{\alpha + 1 - 2 \cdot X_{\text{X}}}$$

$$C_{\text{Х,ж}} = \frac{P_0}{H_{\text{Х}}} \cdot \frac{1}{\alpha + 1} \cdot \frac{1 - X_{\text{X}}}{1 + \varepsilon \cdot X_{\text{X}}} = \frac{P_0}{H_{\text{Х}}} \cdot \frac{(1 - X_{\text{X}})}{\alpha + 1 - 2 \cdot X_{\text{X}}}$$

где  $P_0$  – давление в колонне.

Кинетическое уравнение для гетерофазного процесса хлорирования этилена газообразным хлором

$$r_{\text{ДХЭ}} = k \cdot \frac{P_0}{H_{\text{Э}}} \cdot \frac{\alpha \cdot (1 - X_{\text{X}})}{\alpha + 1 - 2 \cdot X_{\text{X}}} \cdot \frac{P_0}{H_{\text{Х}}} \cdot \frac{(1 - X_{\text{X}})}{\alpha + 1 - 2 \cdot X_{\text{X}}} \cdot C_{\text{кат,ж}} =$$

$$= k \cdot \frac{P_0^2}{H_{\text{Э}} \cdot H_{\text{Х}}} \cdot C_{\text{кат,ж}} \cdot \frac{\alpha \cdot (1 - X_{\text{X}})^2}{(\alpha + 1 - 2 \cdot X_{\text{X}})^2} = k_{\text{набл}} \cdot C_{\text{кат,ж}} \cdot \frac{\alpha \cdot (1 - X_{\text{X}})^2}{(\alpha + 1 - 2 \cdot X_{\text{X}})^2}$$

где  $k_{\text{набл}}$  -- наблюдаемая константа скорости гетерофазного процесса.

Для частного случая, когда  $\alpha = 1$ , уравнение примет вид

$$r_{\text{ДХЭ}} = k \cdot \frac{P_0^2}{4 \cdot H_{\text{Э}} \cdot H_{\text{Х}}} \cdot C_{\text{кат,ж}} = k_{\text{набл}} \cdot C_{\text{кат,ж}}$$

т.е. скорость процесса не зависит от степени конверсии; зависит только от концентрации катализатора в жидкой фазе и от общего давления в колонне.

*Пример 2.*

Гетерофазный процесс



протекает в барботажной колонне при следующих условиях: концентрация реагента А на входе в реактор  $C_{\text{А},0} = 5$  кмоль/м<sup>3</sup>; давление газа на входе в колонну  $P_0 = 0,15$  МПа; объемная концентрация реагента Y на входе 50%;

скорость подачи газа  $0,1 \text{ м}^3/\text{с}$ ; скорость подачи жидкости  $0,01 \text{ м}^3/\text{с}$ ; температура в колонне  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ; реакционный объем  $2 \text{ м}^3$ ; доля жидкости в единице реакционного объема  $l = 0,8$ . Скорость гетерофазного процесса подчиняется уравнению

$$r_{\text{гет}} = k_{\text{набл}} \cdot C_{\text{A},0} P_{\text{Y}},$$

где  $r_{\text{гет}}$  - скорость процесса, отнесенная к единице реакционного объема;  $k_{\text{набл}} = 0,00000025 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{-1}$ . Гидродинамический режим в колонне – идеального смешения, как по газовой, так и по жидкой фазе. Исследование кинетики этой же реакции в жидкой фазе показало, что скорость реакции подчиняется уравнению  $r_{\text{хим}} = kC_{\text{A},\text{ж}}C_{\text{Y},\text{ж}}$ . Определить степень конверсии реагента Y.

### Решение

Подобие кинетических уравнений для жидкофазного и гетерофазного процессов указывает на то, что процесс в колонне протекает в кинетической области. Определим нагрузку на колонну по исходным реагентам. Мольная скорость подачи реагента А

$$F_{\text{A},0} = C_{\text{A},0} \cdot W_{\text{ж},0} = 5 \cdot 0,01 = 0,05 \text{ кмоль/с.}$$

Скорость подачи газа при нормальных условиях

$$W_{\text{г},0} = \frac{P \cdot W_{\text{г}}}{T} \cdot \frac{T_0}{P_0} = \frac{0,15 \cdot 100000 \cdot 0,1}{(273 + 40)} \cdot \frac{273}{101325} = 0,12912 \text{ нм}^3/\text{с}.$$

Мольная скорость подачи реагента Y

$$F_{\text{Y},0} = C_{\text{A},0} \cdot W_{\text{г},0} = \frac{50}{100} \cdot \frac{0,12912}{22,4} = 0,002882 \text{ кмоль/с}.$$

Нагрузка колонны по реагенту А намного превышает нагрузку по реагенту Y. Т. е. концентрация реагента А практически не меняется и ее можно принять постоянной, равной концентрации на входе в колонну. Для колонны, работающей в режиме идеального смешения, справедливо следующее уравнение:

$$\frac{V_{p,j}}{F_{Y,0}} = \frac{X_Y}{R_Y} \quad \text{или} \quad \frac{l \cdot V_p}{F_{Y,0}} = \frac{X_Y}{k_{\text{набл}} \cdot C_{A,0} \cdot P_{Y,0} \cdot \frac{1 - X_Y}{1 + \varepsilon_r \cdot X_Y}},$$

где  $V_{p,j}$  – реакционный объем жидкой фазы, т.е. объем той фазы, к которому отнесена скорость процесса. Коэффициент изменения объема  $\varepsilon_r$

$$\varepsilon_r = \frac{W_r - W_{r,0}}{W_{r,0}} = \frac{(1 - 0,5)W_{r,0} - W_{r,0}}{W_{r,0}} = -0,5.$$

Неизвестную величину  $X_Y$  найдем графическим методом как точку пересечения функций

$$y_1 = X_Y \quad \text{и} \quad y_2 = \frac{V_{p,j} \cdot R_Y}{F_{Y,0}}.$$

Для этого, зададимся рядом значений  $X_Y$  и вычислим величины  $y_1$  и  $y_2$ . Результаты расчета представлены в табл. 1.

Таблица 1

Исходные данные для определения степени конверсии реагента Y

$X_Y$	$y_1 = X_Y$	$y_2$	$R_Y$
0,500	0,500	3,516	0,00633
0,600	0,600	3,013	0,00543
0,700	0,700	2,434	0,00438
0,800	0,800	1,758	0,00317
0,900	0,900	0,959	0,00173
0,905	0,905	0,915	0,00165
0,906	0,906	0,906	0,00163
0,910	0,910	0,871	0,00157
0,920	0,920	0,781	0,00141
0,925	0,925	0,736	0,00133
0,930	0,930	0,690	0,00124
0,950	0,950	0,502	0,00090

На рис. 3 представлены функции  $y_1$  и  $y_2$ . Точка пересечения этих функций имеет значение 0,906. Искомая степень конверсии реагента Y равна 0,906.

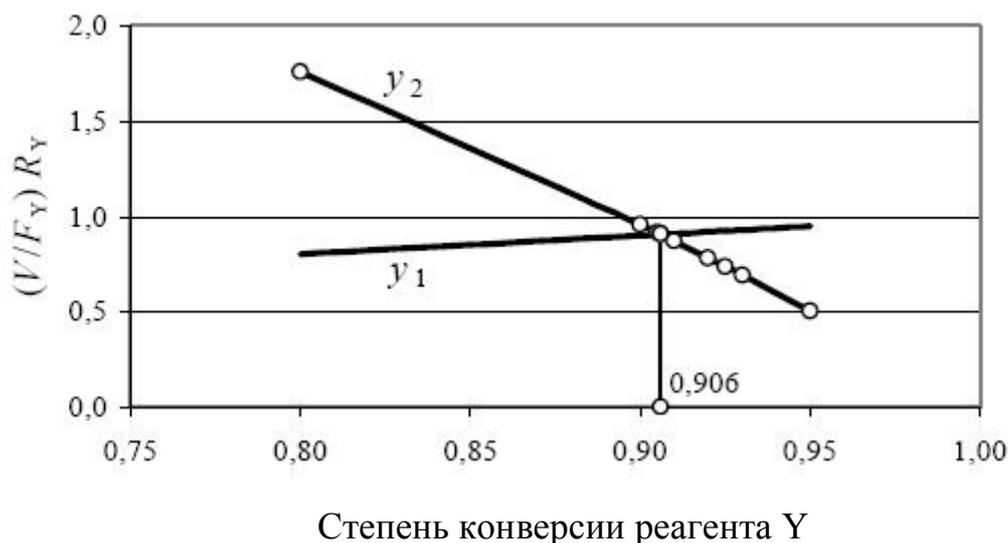


Рис. 3. Графический способ определения степени конверсии реагента Y.

4. Реакция протекает в обеих фазах, что чаще встречается в системах из двух несмешивающихся жидкостей. Обозначим через  $V_1$  и  $V_2$  объемы фаз, в которых находятся основные количества соответственно реагентов A и Y в концентрациях  $C_{A,1}$  и  $C_{Y,2}$ . Концентрации этих веществ в других фазах при равновесии равны

$$C_{A,2} = \gamma_A \cdot C_{A,1},$$

$$C_{Y,1} = C_{Y,2} / \gamma_Y.$$

Если отнести скорость к общему объему системы  $V=V_1+V_2$ , то

$$V \cdot r = -\frac{dC_{A,1}}{dt} \cdot V_1 - \frac{dC_{A,2}}{dt} \cdot V_2.$$

Обозначим долю первой фазы от общего объема как  $\alpha$ , а долю второй как  $(1-\alpha)$ . Тогда

$$r = -\alpha \cdot \frac{dC_{A,1}}{dt} - (1-\alpha) \cdot \frac{dC_{A,2}}{dt}.$$

Можно полагать, что кинетические уравнения одинаковы для обеих фаз, но константы скорости различны и равны соответственно  $k_1$  и  $k_2$ . При этом допущении получим

$$\begin{aligned}
 r &= \alpha \cdot k_1 \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,1}^{n_Y} + (1 - \alpha) \cdot k_2 \cdot C_{A,2}^{n_A} \cdot C_{Y,2}^{n_Y} = \\
 &= \left[ \left( \alpha \cdot k_1 / \gamma_Y^{n_Y} \right) + (1 - \alpha) \cdot k_2 \cdot \gamma_A^{n_A} \right] \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,2}^{n_Y} = \\
 &= \left[ \alpha \cdot k'_{эф} + (1 - \alpha) \cdot k''_{эф} \right] \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,2}^{n_Y} = k_{эф} \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,2}^{n_Y} .
 \end{aligned}
 \tag{17}$$

Если определить  $k_{эф}$  для нескольких соотношений объемов фаз, то полученные данные в координатах  $k_{эф} - \alpha$  должны уложиться на прямую 1 (рис. 4). При этом отрезок на оси ординат (при  $\alpha = 0$ ) будет равен

$$k''_{эф} = k_2 \cdot \gamma_A^{n_A},$$

а отрезок, отсекаемый на ординате при  $\alpha = 1$ , равен

$$k'_{эф} = k_1 / \gamma_Y^{n_Y}.$$

Когда реакция протекает только в одной (первой) фазе, прямая выходит из начала координат - прямая 2. Этим путем можно установить долю участия каждой фазы в химической реакции и найти значения каждой константы скорости.

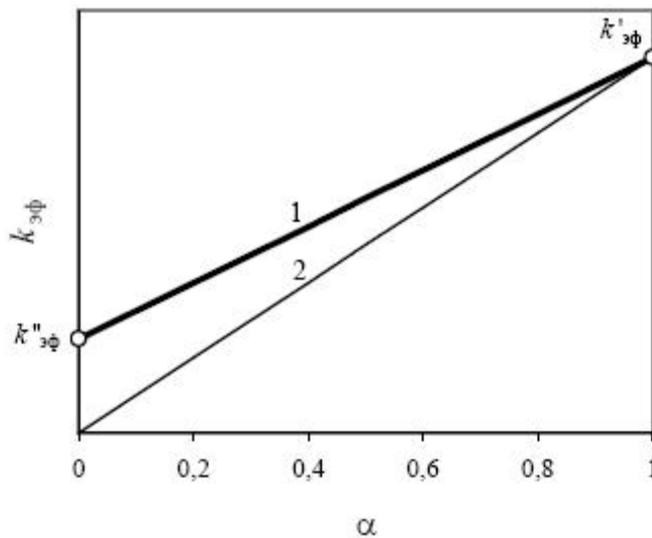
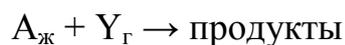


Рис. 4. Определение эффективных констант скорости в каждой фазе при протекании гетерофазной реакции в кинетической области.

### Пример 3.

Реакция



проводится в гетерофазной водно-органической системе в кинетической области. Исследование процесса показало, что при разных соотношениях фаз  $\alpha$  наблюдаемая константа скорости меняется. Получены следующие результаты (табл. 2):

Таблица 2

$\alpha$	0,2	0,4	0,6	0,8
$k_{\text{набл}}, \text{М}^3/\text{кмоль}\cdot\text{с}$	0,202	0,295	0,402	0,495

Определить эффективные константы скоростей для каждой фазы. Найти константы скоростей для гомогенных условий, если коэффициенты растворимости равны  $\gamma_A = 0,02$  и  $\gamma_Y = 20$ .

### Решение

Методом наименьших квадратов обработаем экспериментальные данные, предполагая линейную зависимость  $k_{\text{набл}}$  от  $\alpha$ . Регрессионное уравнение имеет следующий вид  $k_{\text{набл}} = 0,493\alpha + 0,102$  (коэффициент корреляции 0,999).

Отрезок на оси ординат (при  $\alpha = 0$ ) будет равен

$$k'_{\text{эф}} = k_2 \cdot \gamma_A^{n_A} = 0,493 \cdot 0 + 0,102 = 0,102, \text{ а } k_2 = 0,102/0,02 = 5,1.$$

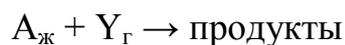
Отрезок, отсекаемый на ординате при  $\alpha = 1$ , равен

$$k'_{\text{эф}} = k_1 \cdot \gamma_Y^{n_Y} = 0,493 \cdot 1 + 0,102 = 0,595, \text{ а } k_1 = 0,595/20 = 0,02975.$$

### ***Переходная область без учета реакции в пограничной пленке***

Рассмотрим теперь область гетерофазных процессов, в которой определенную роль играет диффузионное торможение, но можно

пренебречь взаимодействием в пограничной пленке из-за ее малого объема по сравнению с объемом фазы, где протекает реакция. Примем, что реакция



идет в жидкой фазе 1 и диффузионное сопротивление сосредоточено в пограничной пленке этой фазы, причем ввиду быстрой конвективной диффузии или перемешивания концентрация реагента  $Y$ , перешедшего в фазу 1, постоянна по всему ее объему (рис. 5).

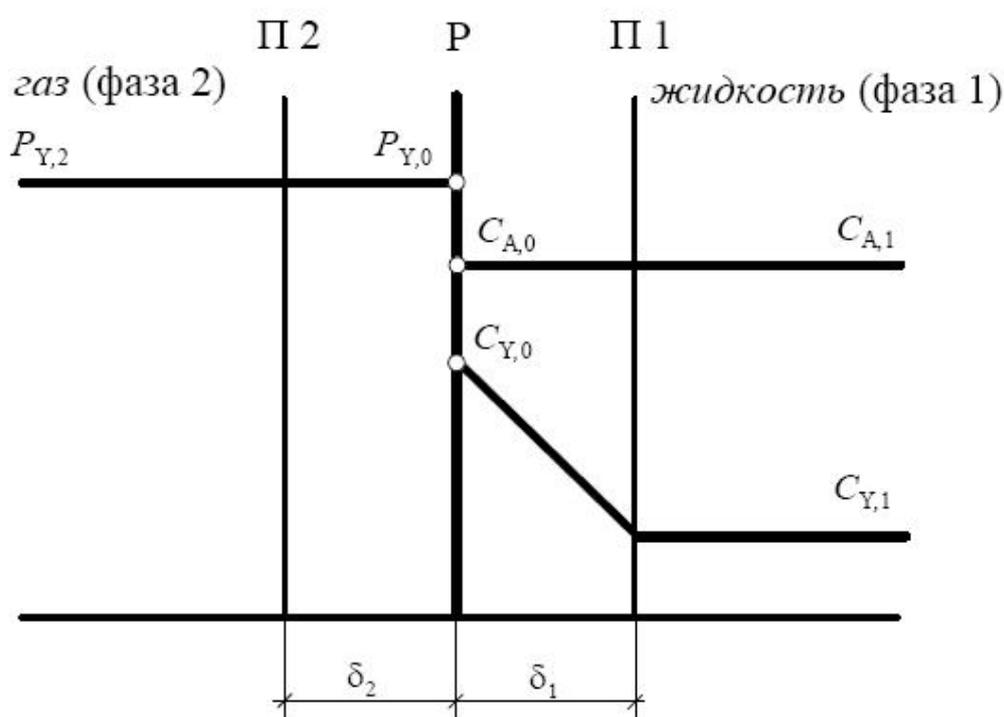


Рис. 5. Профиль концентраций реагентов у поверхности контакта фаз при протекании гетерофазной реакции в переходной области без учета химической реакции в пограничной пленке

В стационарном режиме скорость диффузии реагента  $Y$  должна быть равна скорости его превращения по химической реакции в единице объема фазы 1:

$$r = f \cdot \beta_Y \cdot (P_{Y,2}/H_Y - C_{Y,1}),$$

где  $f$  – удельная поверхность контакта фаз,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ .

Если реагент А находится в фазе 1 с концентрацией  $C_{A,1}$ , а реакция  $A + Y \rightarrow$  продукты имеет первые порядки по реагентам, то для скорости получим равенство

$$r = k \cdot C_{A,1} \cdot C_{Y,1} = f \cdot \beta_Y \cdot (P_{Y,2}/H_Y - C_{Y,1}),$$

из которого находим неизвестную концентрацию

$$C_{Y,1} = \frac{f \cdot \beta_Y}{k \cdot C_{A,1} + f \cdot \beta_Y} \cdot \frac{P_{Y,2}}{H_Y}.$$

Подставляя найденную величину в уравнение скорости, получим

$$r = \frac{1}{1/(f \cdot \beta_Y) + 1/(k \cdot C_{A,1})} \cdot \frac{P_{Y,2}}{H_Y}. \quad (18)$$

Из последнего уравнения видно, что в случае  $f\beta_Y \gg kC_{A,1}$  диффузионным торможением можно пренебречь, и тогда процесс переходит в кинетическую область, описываемую уравнением (14). В переходной области реакция сохраняет первый порядок по реагенту Y, диффундирующему из фазы 2, но имеет сложную зависимость скорости от концентрации реагента А. При низком значении  $C_{A,1}$  кажущийся порядок по нему может приближаться к единице, но затем рост скорости от  $C_{A,1}$  замедляется. В зависимости от соотношения  $f\beta_Y$  и  $kC_{A,1}$  область низких значений  $C_{A,1}$  может соответствовать кинетическому режиму, а для высоких значений  $C_{A,1}$  и для случая, когда  $f\beta_Y \ll kC_{A,1}$ , – одной из областей диффузионного режима (когда реакция протекает на внутренней поверхности пограничной пленки и ее скорость не зависит от  $C_{A,1}$ ). Уравнение (18) имеет еще несколько частных случаев. При нулевом порядке реакции по реагенту А выражение его концентрации исчезает из уравнения, и тогда оказывается, что величина, обратная эффективной константе скорости – общее сопротивление, равна сумме диффузионного и кинетического сопротивлений, т. е.

$$\frac{1}{k_{эф}} = \frac{1}{1/(f \cdot \beta_Y) + 1/k}$$

с уже рассмотренными вариантами соотношений между ними. При нулевом порядке по веществу  $Y$  и первом по реагенту  $A$  получим  $r = k C_{A,1}$ . Таким образом, рассматриваемая здесь область гетерофазных реакций часто приводит к иным зависимостям скорости от концентраций реагентов, чем в кинетической области или тем более в гомогенной среде. Однако во всех случаях можно считать, что общее сопротивление процесса  $1/k_{эф}$  равно сумме диффузионного и кинетического сопротивлений. Доля каждого из них зависит от удельной поверхности контакта фаз. Например, при барботаже газа через жидкость скорость реакции и удельной поверхности контакта фаз вначале линейно растут с повышением линейной скорости газа (диффузионная область), а при большой ее величине скорость оказывается постоянной (кинетическая область). В промежутке между ними, отмеченном на рис. 6 отметками (о) и характеризующемся замедлением роста скорости с повышением  $r$  и  $f$ , наблюдается переходная область гетерофазных реакций. Для нее характерно немного пониженное значение энергии активации из-за наложения диффузионного торможения. Эта область встречается при определенном соотношении между толщиной пограничной пленки, константой скорости и коэффициентом молекулярной диффузии.

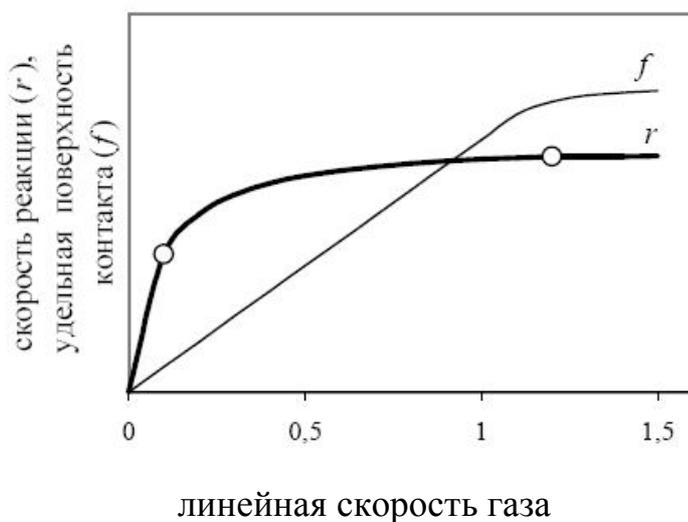
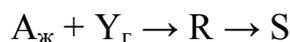


Рис. 6. Зависимость скорости реакции  $r$  и удельной поверхности контакта фаз  $f$  от линейной скорости газа в барботажной колонне

#### Пример 4

Экспериментальные исследования гетерофазного процесса



на опытно-промышленном барботажном реакторе с мешалкой были проведены при большом разбавлении реагента Y инертным газом, мольном избытке реагента A над Y более 50 и при постоянном расходе газа. Полученные результаты свидетельствуют, что гетерофазный процесс протекает в переходной области и значение наблюдаемой константы скорости зависит от начальной концентрации реагента A (табл. 3):

Таблица 3

$C_{A,0}$	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
$k_{\text{набл}}, \text{с}^{-1}$	0,106	0,124	0,143	0,151	0,164

Определить константу скорости первой химической реакции и эффективный коэффициент массоотдачи  $f\beta_Y$ .

#### Решение

Для гетерофазного процесса, протекающего в переходной области и псевдонулевым порядке реакции по реагенту A, справедливо следующее выражение:

$$r_Y = \frac{1}{\frac{1}{f \cdot \beta_Y} + \frac{1}{k_1 \cdot C_{A,0}}} \cdot \frac{P_{Y,г}}{H_Y} = k_{\text{набл}} \cdot \frac{P_{Y,г}}{H_Y},$$

где  $k_{\text{набл}}$  - наблюдаемая константа скорости:

$$\frac{1}{k_{\text{набл}}} = \frac{1}{f \cdot \beta_Y} + \frac{1}{k_1 \cdot C_{A,0}}$$

Величины  $f\beta_Y$  и  $k_1$  можно найти, построив график зависимости  $1/k_{\text{набл}}$  от  $1/C_{A,0}$ . В табл. 4 представлены исходные расчетные данные для построения этого графика.

Таблица 4

Исходные данные для определения  $f\beta_Y$  и  $k_1$

$C_{A,0}$ , кмоль/м <sup>3</sup>	$k_{\text{набл}}$ , с <sup>-1</sup>	$1/C_{A,0}$	$1/k_{\text{набл}}$
2,0	0,106	0,500	9,41
3,0	0,124	0,333	8,08
4,0	0,143	0,250	6,97
5,0	0,151	0,200	6,62
6,0	0,164	0,167	6,09

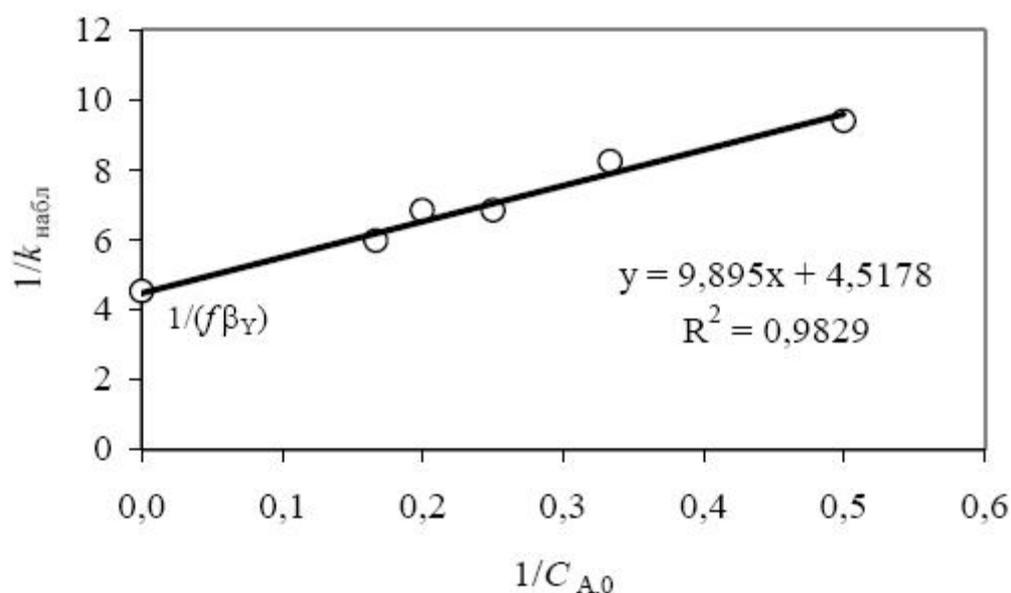
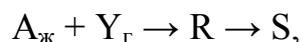


Рис. 7. Графический способ определения  $f\beta_Y$  и  $k_1$

Отрезок, который отсекается на оси ординат, равен  $1/f\beta_Y$ . Эффективный коэффициент массоотдачи  $f\beta_Y = 1/4,5178 = 0,22 \text{ с}^{-1}$ . Тангенс угла наклона равен  $1/k_1 = 9,895$ . Константа скорости химической реакции  $k_1 = 0,1 \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ .

### Пример 5

Определить необходимый реакционный объем барботажного аппарата с мешалкой, чтобы при проведении в нем реакции



где R - целевой продукт; S - побочный продукт, обеспечить оптимальную степень конверсии исходного реагента A  $x_A = 0,69$ . Условия проведения процесса: концентрация реагента A на входе в реактор  $C_{A,0} = 5$  кмоль/м<sup>3</sup>; давление газа на входе в колонну  $P_{Y,0} = 0,35$  МПа; скорость подачи жидкости 0,01 м<sup>3</sup>/с; соотношение исходных реагентов – эквимолярное; коэффициент заполнения реактора 0,75. Экспериментально установлено, что  $k_1 = 0,1$  м<sup>3</sup>/(кмоль·с);  $f\beta_Y = 0,22$  с<sup>-1</sup>;  $H_Y = 1000000$  Па·м<sup>3</sup>/кмоль; доля жидкости в единице реакционного объема  $l = 0,8$ .

### Решение

Мольная скорость подачи реагента A  $F_{A,0} = C_{A,0} \cdot W_{\text{ж},0} = 5 \cdot 0,01 = 0,05$  кмоль/с. Для реактора, работающего в режиме идеального смешения, справедливо следующее уравнение:

$$\frac{V_{\text{р,ж}}}{F_{A,0}} = \frac{x_A}{R_A}, \quad \text{или} \quad V_{\text{р,ж}} = \frac{F_{A,0} \cdot x_A}{R_A},$$

где  $V_{\text{р,ж}}$  – реакционный объем жидкой фазы, т. е. объем той фазы, к которому отнесена скорость процесса.

Коэффициент изменения объема

$$\varepsilon_{\text{г}} = \frac{W_{\text{г}} - W_{\text{г},0}}{W_{\text{г},0}} = \frac{0 - 1}{1} = -1.$$

Скорость гетерофазного процесса

$$r_A = \frac{1}{1/(f \cdot \beta_Y) + 1/(k \cdot C_A^*)} \cdot \frac{P_Y^r}{H_Y} = \frac{1}{\frac{1}{f \cdot \beta_Y} + \frac{1}{k_1 \cdot C_{A,0} \cdot (1 - x_A)}} \cdot \frac{P_{Y,0}}{H_Y} =$$

$$= \frac{1}{\frac{1}{0,22} + \frac{1}{0,1 \cdot 5 \cdot (1 - 0,69)}} \cdot \frac{350000}{1000000} = 0,31827 \text{ кмоль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}).$$

Реакционный объем

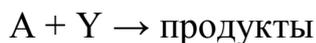
$$V_{\text{р.ж}} = \frac{0,05 \cdot 0,69}{0,031827} = 1,084 \text{ м}^3.$$

Объем реактора

$$V = \frac{1,084}{0,8 \cdot 0,75} = 1,81 \text{ м}^3.$$

### *Диффузионная область гетерофазного процесса при мгновенной химической реакции*

При наличии очень быстрой химической реакции



вещества диффундируют навстречу друг другу и немедленно реагируют внутри пограничной пленки на некоторой поверхности  $\Pi$  1,0, где их концентрация должна равняться нулю (рис. 8). При этом ни один из реагентов не может присутствовать в объеме другой фазы.

Принимая, что реакция протекает в пограничной пленке фазы 1, где находится вещество А, получим следующее равенство диффузионных потоков:

$$r = \beta_{Y,2} \cdot (P_{Y,2} - P_{Y,0}) = \beta_{Y,1} \cdot (C_{Y,0} - 0) \cdot \frac{\delta_1}{x_0} = \beta_{A,1} \cdot (C_{A,1} - 0) \cdot \frac{\delta_1}{\delta_1 - x_0}. \quad (19)$$

Коэффициенты  $\beta_{y,2}$ ,  $\beta_{y,1}$ ,  $\beta_{A,1}$  относятся соответственно к массопередаче веществ А и Y в пограничных пленках первой и второй фаз, а множители

$\delta_1/x_0$  и  $\delta_1/(\delta_1-x_0)$  учитывают, что реагентам приходится преодолеть только часть сопротивления той пограничной пленки, в которой протекает химическая реакция.

Из равенства (19) вычисляем неизвестные величины  $P_{Y,0}$ ,  $C_{Y,0}$  и  $x_0/\delta_1$ , из которых первая и вторая связаны условием равновесия ( $P_{Y,0} = H_Y \cdot C_{Y,0}$ ). В результате находим положение поверхности П 1,0 химической реакции (рис. 8):

$$\frac{x_0}{\delta_1} = \frac{P_{Y,2} - (\beta_{A,1}/\beta_{Y,2}) \cdot C_{A,1}}{P_{Y,2} + (H_Y \cdot \beta_{A,1}/\beta_{Y,1}) \cdot C_{A,1}}. \quad (20)$$

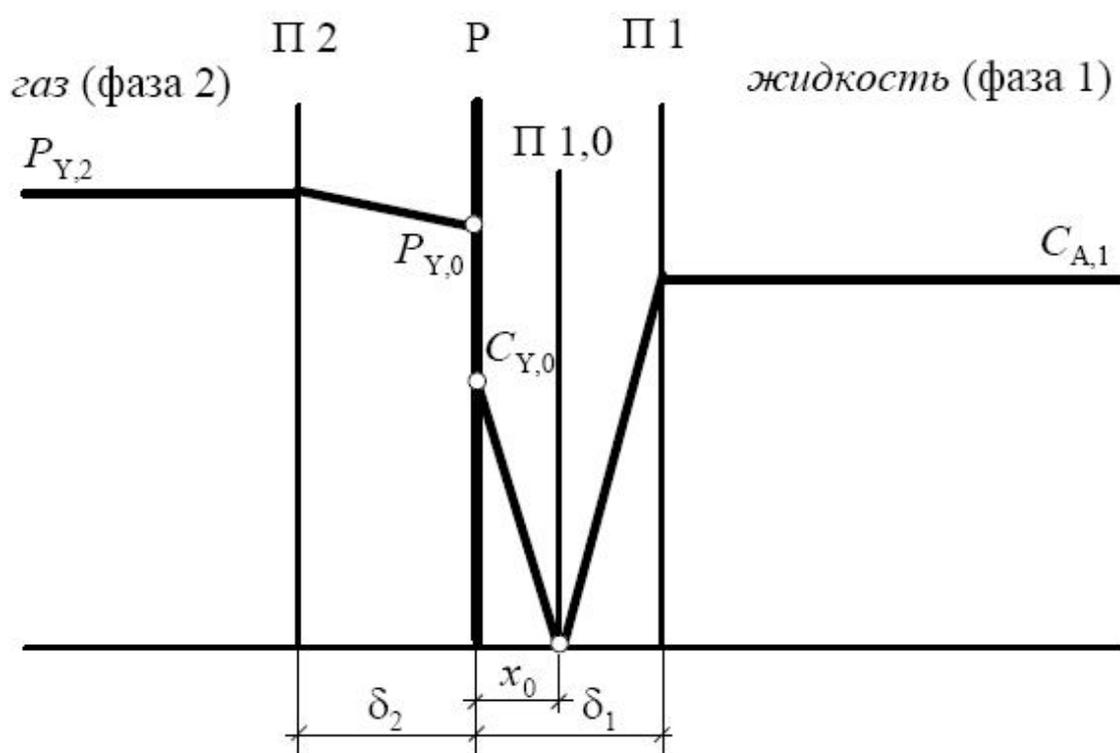


Рис. 8. Профиль концентраций реагентов у поверхности контакта фаз при протекании мгновенной химической реакции

Это уравнение показывает, что положение поверхности химической реакции меняется в зависимости от соотношения коэффициентов массоотдачи (диффузии) и концентраций реагентов в объеме соответствующих фаз.

Когда

$$\beta_{Y,2} \cdot P_{Y,2} \gg \beta_{A,1} \cdot C_{A,1}$$

$$P_{Y,2} \gg (H_Y \cdot \beta_{A,1} / \beta_{Y,2}) \cdot C_{A,1}$$

$x_0 / \delta_l$  стремится к единице и фронт реакции совмещается с внутренней поверхностью пограничной пленки жидкой фазы 1, а при

$$\beta_{Y,2} \cdot P_{Y,2} = \beta_{A,1} \cdot C_{A,1}$$

$x_0 / \delta_l = 0$ , реакция протекает прямо на границе раздела фаз, причем диффузионное сопротивление сосредоточено в пограничной пленке фазы 2. В этом случае  $C_{A,1}$  называется *критической концентрацией хемосорбента А*. Наконец, при

$$\beta_{Y,2} \cdot P_{Y,2} < \beta_{A,1} \cdot C_{A,1}$$

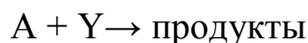
$x_0 / \delta_l$  становится отрицательным, что свидетельствует о перемещении зоны химической реакции в пограничную пленку фазы 2. Если же вещество А не может перейти из фазы 1 в фазу 2 (газожидкостные реакции), фронт реакции сохраняется на границе раздела фаз, диффузионное сопротивление остается прежним и дальнейшее увеличение  $C_{A,1}$  не должно ускорять реакцию, т. е. бесполезно для интенсификации процесса.

Подставляя  $x_0 / \delta_l$  в уравнение (19), получаем такое выражение для скорости процесса:

$$r = \frac{P_{Y,2} / H_Y + (\beta_{A,1} / \beta_{Y,1}) \cdot C_{A,1}}{1 / \beta_{Y,1} + 1 / (H_Y \cdot \beta_{Y,2})} = \frac{1}{1 / \beta_{Y,1} + 1 / (H_Y \cdot \beta_{Y,2})} \cdot \left( \frac{P_{Y,2}}{H_Y} + \frac{\beta_{A,1}}{\beta_{Y,1}} \cdot C_{A,1} \right). \quad (21)$$

При сравнении уравнения (21) с ранее выведенным (12) для случая массопердачи в отсутствие химической реакции видно, что сопротивление, составляющее знаменатель уравнений, остается неизменным. Однако движущая сила процесса, выраженная величиной в числителе, при наличии мгновенной химической реакции существенно возрастает.

Для газожидкостной реакции



при соотношениях коэффициентов массоотдачи и концентраций, обеспечивающих протекание реакции на границе раздела фаз, т. е. при  $\beta_{Y,2} \cdot P_{Y,2} < \beta_{A,1} \cdot C_{A,1}$  уравнения (20) и (21) становятся неверными. В этом случае все сопротивление сосредоточено в пленке фазы 2 (газовой) и скорость процесса равна

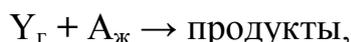
$$r = \beta_{Y,2} \cdot P_{Y,2}.$$

Как и раньше, обе части выведенных уравнений можно умножить на удельную поверхность контакта фаз и получить аналогичные зависимости объемных скоростей реакции от объемных коэффициентов массообмена. Отсюда ясно, что скорость рассматриваемого процесса должна сильно зависеть от интенсивности перемешивания или линейной скорости газа в свободном сечении при его барботировании через жидкость. Эта связь такая же, как при массопередаче и при отсутствии химической реакции, что показывает путь интенсификации подобных процессов.

В органическом синтезе в диффузионной области гетерофазных реакций происходит взаимодействие органических веществ с газообразным  $SO_3$ , с олеумом, реакции нейтрализации карбоновых или сульфокислот щелочами и др. Наиболее часто эта область встречается в процессах очистки отходящих газов от кислых примесей ( $HCl$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$ ) водными растворами щелочей.

### Пример 6

Исследования гетерофазного процесса



протекающего в полой распылительной колонне с форсунками для распыления поглотительного раствора, показали:

а) скорость процесса прямо пропорциональна парциальному давлению компонента  $Y$  в газе;

б) порядок реакции по реагенту А меняется от 0 до 1 в зависимости от давления жидкости перед форсункой.

В какой области находится гетерофазный процесс и какие есть пути его интенсификации?

*Решение*

Изменение порядка реакции по реагенту А от 0 до 1 свидетельствует о том, что гетерофазный процесс находится в переходной области. Для механических форсунок средний диаметр капель жидкости, образующихся при распылении жидкости, может быть рассчитан по уравнению

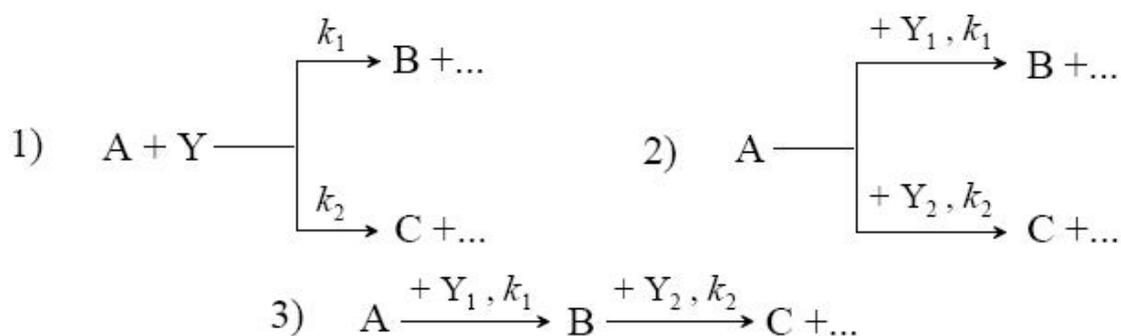
$$d_0 = A \cdot Q^a \cdot \Delta p^b \cdot \mu^c \cdot \sigma^d$$

где  $d_0$  – средний объемно-поверхностный диаметр капель;  $Q$  – расход жидкости;  $\Delta p$  – перепад давления на форсунке;  $\mu$  – динамическая вязкость жидкости;  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости;  $A, a, b, c, d$  – эмпирические константы, зависящие от конструкции форсунки. Значение коэффициента  $b$  для большинства форсунок находится в пределах от  $-1$  до  $0$ , т. е. увеличение перепада давления на форсунке ведет к образованию более мелких капель жидкости.

При малом перепаде давления жидкости на форсунке поверхность контакта фаз мала и скорость процесса лимитируется диффузионными процессами в соответствии с кинетическим уравнением  $r = k \cdot P_{Y,2}$ . Увеличение перепада давления жидкости на форсунке ведет к увеличению поверхности контакта фаз, увеличивается скорость диффузии и гетерофазный процесс переходит последовательно в переходную область и далее в кинетическую. Интенсификация процесса сводится к переводу процесса в кинетическую область. В соответствии с вышеприведенными уравнениями для этого необходимо увеличить расход жидкости через форсунку и/или увеличить перепад давления на форсунке.

### 3.4.3. Селективность сложных гетерофазных реакций

Гетерофазные процессы имеют особенности, которые излагаются ниже на примере трех типичных систем:



#### Кинетическая область

Примем, что порядки реакций по каждому из реагентов равны единице, вещество А находится в фазе 1, где протекает реакция, а реагенты Y, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> поступают из второй, жидкой или газовой фазы.

Для параллельных реакций одинакового порядка соотношение продуктов составит:

а) для гетерофазного процесса *жидкость – жидкость*

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_1/\gamma_Y}{k_2/\gamma_Y} \cdot \frac{C_{A,1} \cdot C_{Y,2}}{C_{A,1} \cdot C_{Y,2}} = \frac{k_1}{k_2};$$

б) для гетерофазного процесса *газ – жидкость*

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_1/H_Y}{k_2/H_Y} \cdot \frac{C_{A,1} \cdot P_{Y,2}}{C_{A,1} \cdot P_{Y,2}} = \frac{k_1}{k_2}, \quad (22)$$

т. е. будет таким же, как для гомогенного процесса.

Для параллельных реакций с разными вторыми реагентами оно составит:

а) для гетерофазного процесса *жидкость – жидкость*

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_1/\gamma_{Y_1}}{k_2/\gamma_{Y_2}} \cdot \frac{C_{A,1} \cdot C_{Y_{1,2}}}{C_{A,1} \cdot C_{Y_{2,2}}} = \frac{k_1 \cdot \gamma_{Y_2}}{k_2 \cdot \gamma_{Y_1}} \cdot \frac{C_{Y_{1,2}}}{C_{Y_{2,2}}};$$

б) для гетерофазного процесса *газ – жидкость*

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_1/H_{Y_1}}{k_2/H_{Y_2}} \cdot \frac{C_{A,1} \cdot P_{Y_{1,2}}}{C_{A,1} \cdot P_{Y_{2,2}}} = \frac{k_1 \cdot H_{Y_2}}{k_2 \cdot H_{Y_1}} \cdot \frac{P_{Y_{1,2}}}{P_{Y_{2,2}}}, \quad (23)$$

т. е. здесь необходимо учитывать межфазное распределение реагентов  $Y_1$  и  $Y_2$ . По этой причине, при использовании метода конкурирующих реакций для изучения относительной реакционной способности веществ  $Y_1$  и  $Y_2$  при гетерофазных реакциях, селективность процесса определяется соотношением не истинных, а эффективных констант скорости, включающих коэффициенты распределения.

Наконец, для последовательной реакции имеем:

а) для гетерофазного процесса *жидкость – жидкость*

$$\Phi_B = \frac{dn_B}{-dn_A} = \frac{dF_B}{-dF_A} = \frac{(k_1/\gamma_Y) \cdot C_{A,1} \cdot C_{Y,2} - (k_2/\gamma_Y) \cdot C_{B,1} \cdot C_{Y,2}}{(k_1/\gamma_Y) \cdot C_{A,1} \cdot C_{Y,2}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_{B,1}}{C_{A,1}};$$

б) для гетерофазного процесса *газ – жидкость*

$$\Phi_B = \frac{(k_1/H_Y) \cdot C_{A,1} \cdot P_{Y,2} - (k_2/H_Y) \cdot C_{B,1} \cdot P_{Y,2}}{(k_1/H_Y) \cdot C_{A,1} \cdot P_{Y,2}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_{B,1}}{C_{A,1}}. \quad (24)$$

Следовательно для всех систем, в которых промежуточный продукт В остается в реакционной фазе, дифференциальная селективность будет такой же, как для гомогенных процессов. Это особенно характерно для реакций между газом и жидкостью.

В системах *жидкость – жидкость* промежуточный продукт В может распределяться между фазами, причем  $C_{B,1}$  легко найти из уравнения баланса

$$n_B = V_1 C_{B,1} + V_2 C_{B,2} = V_1 C_{B,1} + V_2 \gamma_B C_{B,1}$$

или

$$C_{B,1} = \frac{n_B}{V_1 + V_2 \gamma_B}, \quad (25)$$

которое является составной частью кинетической модели процесса. При

повышении  $\gamma_B$ , т. е. снижении растворимости вещества В в реакционной фазе,  $C_{B,1}$  уменьшается, а селективность растет, значительно превышая величину, характерную для гомогенного процесса. Дополнительно увеличить селективность иногда можно применением растворителя, экстрагирующего целевой продукт из реакционной зоны.

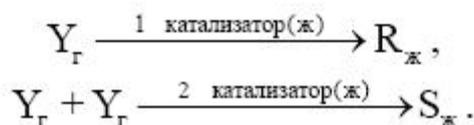
Отдельно рассмотрим последовательные реакции для систем, в которых реагенты и продукты находятся в одной фазе, а катализатор – в другой, где протекает химическое превращение. Здесь для кинетической области реакции каждый из реагентов и промежуточный продукт находятся в межфазном равновесии, что дает следующее выражение:

$$\Phi_B = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_{B,2}/\gamma_B}{C_{A,2}/\gamma_A} \cdot \frac{C_{Y,2}/\gamma_Y}{C_{Y,2}/\gamma_Y} = 1 - \frac{k_2\gamma_A}{k_1\gamma_B} \cdot \frac{C_{B,2}}{C_{A,2}}. \quad (26)$$

Таким образом, селективность зависит не только от соотношения концентраций и констант скорости последовательных стадий реакции, но и от соотношения коэффициентов межфазного распределения исходного реагента и промежуточного продукта. Для селективности выгодно, чтобы промежуточный продукт хуже растворялся в фазе катализатора, чем исходный реагент А. По этой причине гидратация этилена в этанол протекает более селективно на гетерогенном фосфорнокислом катализаторе, чем в гомогенных условиях.

### Пример 7

Выведите уравнение дифференциальной селективности гетерофазного процесса *газ–жидкость* по продукту R для следующей схемы параллельных реакций:



Скорости реакций описываются следующими уравнениями:

$$r_1 = k_1 \cdot \frac{P_Y}{H_Y} \cdot C_{\text{кат}};$$

$$r_2 = k_2 \cdot \left( \frac{P_Y}{H_Y} \right)^2 \cdot C_{\text{кат}}.$$

Процесс протекает в кинетической области. Как влияет парциальное давление реагента Y на селективность процесса?

### *Решение*

Дифференциальная селективность гетерофазного процесса равна отношению скорости реакции образования продукта R к скорости расходования исходного реагента A:

$$\Phi_R^A = \frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{1}{1 + \frac{r_2}{r_1}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2 \cdot \left( \frac{P_Y}{H_Y} \right)^2 \cdot C_{\text{кат}}}{k_1 \cdot \frac{P_Y}{H_Y} \cdot C_{\text{кат}}}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2 \cdot P_Y}{k_1 \cdot H_Y}}.$$

В соответствии с полученным уравнением увеличение парциального давления реагента Y в газовой фазе будет приводить к увеличению знаменателя в уравнении, а значит и к уменьшению селективности процесса по целевому продукту R.

### ***Переходная область без учета реакции в пограничной пленке***

Если реагент, диффундирующий из фазы 2, расходуется только по одной из реакций, то кинетика последней описывается уравнением (18). Для первой и третьей из рассматриваемых нами систем реагент Y расходуется по двум реакциям, и поэтому член  $1/k_1 \cdot C_{A,1}$  уравнения (18) приобретает соответственно формы

$$\frac{1}{(k_1 + k_2) \cdot C_{A,1}}$$

$$\frac{1}{(k_1 \cdot C_{A,1} + k_2 \cdot C_{B,1})},$$

т.е.

$$r = \frac{1}{\frac{1}{f \cdot \beta_Y} + \frac{1}{(k_1 + k_2) \cdot C_{A,1}}} \cdot \frac{P_{Y,2}}{H_Y} \quad (27)$$

для первой схемы реакций и

$$r = \frac{1}{\frac{1}{f \cdot \beta_Y} + \frac{1}{k_1 \cdot C_{A,1} + k_2 \cdot C_{B,1}}} \cdot \frac{P_{Y,2}}{H_Y} \quad (28)$$

для третьей.

Уравнения (27) и (28) описывают в этом случае общую скорость расходования реагента Y. Соотношение же продуктов или дифференциальная селективность останутся такими же, как для кинетической области – это формулы (22) и (24).

В отличие от этого для второй из рассматриваемых систем, когда в реакционную фазу диффундируют два реагента (Y<sub>1</sub> и Y<sub>2</sub>), соотношение продуктов будет равным:

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{r_{Y_1}}{r_{Y_2}} = \frac{1/(f\beta_{Y_2}) + 1/(k_2 C_{A,1})}{1/(f\beta_{Y_1}) + 1/(k_1 C_{A,1})} \cdot \frac{H_{Y_2} P_{Y_1,2}}{H_{Y_1} P_{Y_2,2}} \quad (29)$$

Если  $f\beta_{Y_1} \approx f\beta_{Y_2}$ , то при прочих равных условиях замедляющее влияние диффузионного сопротивления сильнее скажется на более быстрой из параллельных реакций. Это означает, что при  $k_1 > k_2$  селективность по продукту В снизится по сравнению с таковой в кинетической области, а при  $k_1 < k_2$ , наоборот, повысится. Кроме того, она зависит от коэффициентов межфазного распределения реагентов Y<sub>1</sub> и Y<sub>2</sub>.

### *Переходная область с учетом реакции в пограничной пленке*

Соотношение продуктов для параллельных реакций одинакового порядка оказывается таким же, как и в кинетической области или в гомогенной среде, т. е. справедливо уравнение (22). Остается верным и уравнение (24) для последовательных реакций, но в нем  $C_{B,1}$  означает концентрацию промежуточного продукта в месте протекания химической реакции, т.е. в пограничной пленке и в объеме фазы 1 (в последнем случае – когда часть реагента Y проникает в объем). Общее решение для селективности такой системы отсутствует, но очевидно, что при очень быстрых последовательных реакциях промежуточный продукт В не успевает покинуть пограничную пленку, подвергаясь в ней последующим превращениям. В результате селективность по В меньше, чем в кинетической области.

Общее решение для соотношения продуктов этих параллельных реакций тоже отсутствует, но в частном случае завершения реакций на внутренней поверхности пограничной пленки

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{r_{Y_1}}{r_{Y_2}} = \frac{\sqrt{k_1 D_{Y_1}}}{\sqrt{k_2 D_{Y_2}}} \cdot \frac{H_{Y_2} P_{Y_{1,2}}}{H_{Y_1} P_{Y_{2,2}}}.$$

При  $k_1 > k_2$  селективность по продукту В понизится по сравнению с кинетической областью, а при  $k_1 < k_2$ , наоборот, повысится (такое же явление наблюдается для этой системы в переходной области без учета реакции в пограничной пленке, но здесь оно выражено в большей степени).

### *Диффузионная область*

В этой области уравнения (21) и (22) справедливы для первой и третьей из рассматриваемых систем сложных реакций в отношении общей скорости расходования реагента Y. Соотношение продуктов для параллельных реакций одинакового порядка останется таким же, как в кинетической области. Для последовательно-параллельных реакций

промежуточный продукт еще в большей степени, чем в предыдущей области протекания процесса не успевает покинуть поверхность реакции и селективность по нему падает.

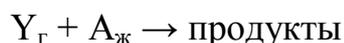
В случае параллельных реакций с разными вторыми реагентами общее решение для соотношения продуктов отсутствует. В частном случае завершения реакции на поверхности раздела фаз деление кинетических уравнений (22) для  $Y_1$  и  $Y_2$  друг на друга дает

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{r_{Y_1}}{r_{Y_2}} = \frac{\beta_{Y_1}}{\beta_{Y_2}} \cdot \frac{C_{Y_{1,2}}}{C_{Y_{2,2}}}.$$

При примерном равенстве  $\beta_{Y_1}$  и  $\beta_{Y_2}$  их соотношение близко к единице и соотношение продуктов не зависит от констант скорости химических реакций и коэффициентов распределения. Для этой системы превращений ясно прослеживается последовательное изменение соотношения продуктов от кинетической к диффузионной области с изменением соотношения эффективных констант от  $k_1H_{Y_2}/(k_2H_{Y_1})$  через  $H_{Y_2}/H_{Y_1} \cdot (k_1/k_2)^{0,5}$  к  $\beta_{Y_1}/\beta_{Y_2} \approx 1$ .

#### 4. Задания для самостоятельной работы

##### 1. Гетерофазный процесс



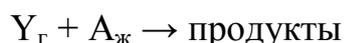
протекает в насадочной колонне. Исследование кинетики этой реакции в жидкой фазе показало, что скорость реакции подчиняется уравнению  $r_{\text{хим}} = kC_{A,\text{ж}}C_{Y,\text{ж}}$ . Исследование кинетики гетерофазного процесса, протекающего в колонне, показало:

а) скорость процесса подчиняется уравнению  $r_{\text{гет}} = k_{\text{набл}} C_{A,0} P_Y$ ;

б) эффективная энергия гетерофазного процесса, кДж/моль,  $E_{\text{набл}} = E_{\text{хим,ж}} - 10,0$ .

В какой области протекает гетерофазный процесс и каким образом его можно интенсифицировать (увеличить степень конверсии вещества Y) не заменяя технологическое оборудование?

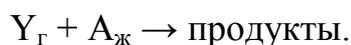
2. Исследование гетерофазного процесса показало, что гетерофазная реакция



(продукты остаются в жидкой фазе) подчиняется уравнению  $r_{\text{гет.}} = k_{\text{набл}} C_{A,0}$ . Газовая фаза на 100 % состоит из компонента Y. В какой области протекает гетерофазный процесс? Как изменится степень конверсии вещества Y, если в тарельчатой колонне заменить существующие колпачковые тарелки более эффективными – ситчато-клапанными?

3. Газовая фаза содержит 2 компонента, которые могут реагировать друг с другом в присутствии гомогенного катализатора (реакция в растворе). Какой вид будет иметь выражение для скорости гетерофазного процесса, если известно, что процесс протекает в кинетической области? (Вывод сделать, приняв предположение, что реакция имеет 1-й порядок, как по исходным реагентам, так и по катализатору). Что Вы можете предложить для интенсификации этого процесса?

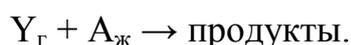
4. Компонент Y, находящийся в газовой фазе, контактирует с водным раствором реагента A в газопромывателе с 1-й ситчатой тарелкой. При этом протекает реакция



Скорость гетерофазного процесса подчиняется уравнению  $r_{\text{гет.}} = k_{\text{набл}} P_Y$ . Величина  $k_{\text{набл}}$ , в свою очередь, зависит от скорости подачи газа и жидкости

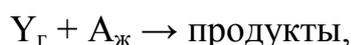
в аппарат и мало зависит от температуры. В какой области протекает гетерофазный процесс и какие есть пути его интенсификации?

5. Компонент  $Y$ , находящийся в газовой фазе, контактирует с водным раствором реагента  $A$  в полый барботажной колонне, снабженной барботажным устройством. При этом протекает реакция



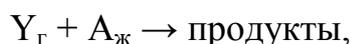
Исследования показали, что интенсификация барботажа посредством замены барботажного устройства не приводит к увеличению степени очистки. В какой области протекает гетерофазный процесс и какие есть пути его интенсификации?

6. Установлено, что гетерофазный процесс



протекающий в полый барботажной колонне, находится в диффузионной области. Предложите технические решения, которые позволили бы увеличить степень конверсии  $Y$ . (Производительность установки по газу должна остаться прежней).

7. Исследования гетерофазного процесса

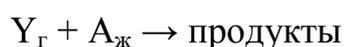


протекающего в барботажной колонне, показали:

- а) скорость процесса прямо пропорциональна парциальному давлению компонента  $Y$  в газе;
- б) порядок реакции по реагенту  $A$  меняется от 0 до 1 в зависимости от гидродинамических условий в аппарате.

В какой области находится гетерофазный процесс?

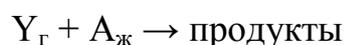
8. Сравнительно медленная химическая реакция



имеет выведенное из ее механизма кинетическое уравнение  $r_{\text{хим}} = kC_{Y,ж}$ . Реакция протекает в переходной области (без учета реакции в пограничной пленке), причем  $H_Y = 80 \text{ МПа}\cdot\text{л/моль}$ ;  $k_{\text{хим}} = 0,5 \text{ ч}^{-1}$ ;  $f \cdot Y_{\beta,ж} = 2,5 \text{ ч}^{-1}$ ;  $P_{Y,г} = 0,1 \text{ МПа}$ .

Найдите концентрацию растворенного газа в объеме жидкости и скорость процесса, сравнив их с теми же величинами для кинетической области. Сделайте вывод о предпочтительности переходного или кинетического режима для увеличения скорости процесса.

9. Установлено, что гетерофазный процесс



протекает в диффузионной области.

Какой аппарат обеспечит более высокую скорость процесса?

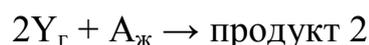
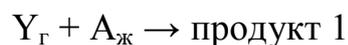
Варианты ответа:

- а) пустотелая колонна с распылителями жидкости в виде форсунок;
- б) насадочная колонна;
- в) барботажная колонна, секционированная ситчатыми тарелками по высоте.

Обоснуйте выбор.

*Примечание:* время контакта газа с жидкостью и линейная скорость газа (фиктивная) в сечении колонны одинаковы для всех случаев.

10. Установлено, что гетерофазный процесс



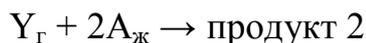
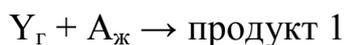
протекает в диффузионной области. Порядок реакции 1 по  $Y$  – первый; реакции 2 - второй. Накопление продукта 2 в реакционном растворе нежелательно.

Какой из факторов будет наиболее сильно влиять на селективность процесса? Варианты ответа:

- а) парциальное давление реагента  $Y$ ;
- б) исходная концентрация реагента  $A$  в растворе;
- в) время контакта газа с жидкостью.

Как этот фактор влияет на селективность процесса?

11. Установлено, что гетерофазный процесс



протекает в диффузионной области. Порядок реакции 1 по  $Y$  - первый; реакции 2 - первый; порядок реакции 1 по  $A$  - первый; реакции 2 - второй. Накопление продукта 2 в реакционном растворе нежелательно.

Какой из факторов будет наиболее сильно влиять на селективность процесса? Варианты ответа:

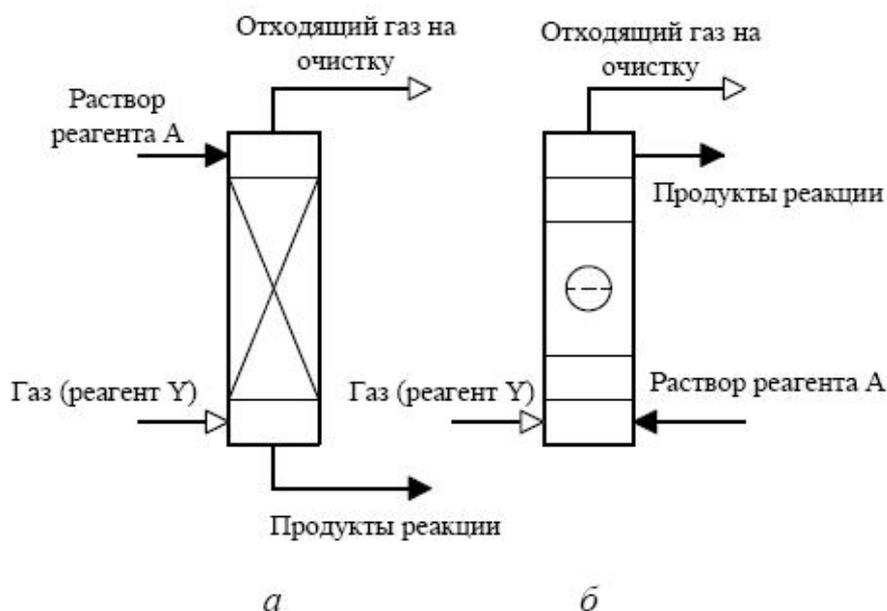
- а) парциальное давление реагента  $Y$ ;
- б) исходная концентрация реагента  $A$  в растворе;
- в) время контакта газа с жидкостью.

Как этот фактор влияет на селективность процесса?

12. Гетерофазный процесс осуществляют по схеме

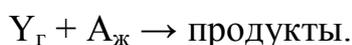


где  $B$  и  $C$  – продукты реакции.  $C$  – нежелательный продукт, содержание которого в растворе ограничивается технологическими требованиями.



Реакции 1 и 2 имеют 1-е порядки по реагентам. Какой из аппаратов следует выбрать для проведения процесса (*a* или *б*)?

13. Очистка воздуха от токсичного компонента *Y* происходит в насадочной колонне водным раствором реагента *A* по реакции

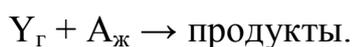


Исследование кинетики реакции в жидкой фазе показало, что скорость реакции подчиняется уравнению  $r_{хим.} = kC_{A,ж}C_{Y,ж}$ . Исследование кинетики гетерофазного процесса, протекающего в колонне, показало:

- а) скорость процесса подчиняется уравнению  $r_{гет.} = k_{набл} C_{A,0} P_Y$ ;
- б) эффективная энергия гетерофазного процесса, кДж/моль,  $E_{набл} = E_{хим.,ж} - 15,0$ .

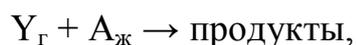
В какой области протекает гетерофазный процесс и каким образом его можно интенсифицировать (увеличить степень очистки), не заменяя технологическое оборудование?

14. Компонент *Y*, находящийся в газовой фазе, контактирует с водным раствором реагента *A* в насадочной колонне. При этом протекает реакция



Скорость гетерофазного процесса подчиняется уравнению  $r_{\text{гет.}} = k_{\text{набл.}} P_Y$ . Величина  $k_{\text{набл.}}$ , в свою очередь, зависит от скорости подачи газа и жидкости в аппарат и мало зависит от температуры. В какой области протекает гетерофазный процесс и какие существуют пути его интенсификации?

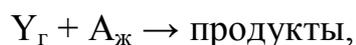
15. Исследования гетерофазного процесса



протекающего в барботажной колонне, показали:

- а) скорость процесса прямо пропорциональна парциальному давлению компонента  $Y$  в газе;
- б) порядок реакции по реагенту  $A$  равен 0.

16. Установлено, что гетерофазный процесс



протекающий в полый барботажной колонне, находится в переходной области. Предложите технические решения, которые позволили бы увеличить степень конверсии  $Y$ . (Производительность установки по газу должна остаться прежней).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

*Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф.* Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. - М.: Химия, 1975. - 480 с.

*Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф.* Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. - М.: Химия, 1984. - 376 с.

*Шкитов А.М., Гаранин В.И.* Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза: учебное пособие. - М.: ВЗПИ, 1989. - 50 с.

*Левеницкий О.* Инженерное оформление химических процессов. - М.: Химия, 1969. - 624 с.

*Лопатинский В.П.* Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза: учебное пособие. - Томск: ТПИ им. С.М. Кирова, 1985. - 88 с.

*Кудрик Е.В., Колесников Н.А., Любимцев А.А.* Теория химико-технологических процессов в органическом синтезе: учебное пособие. Ч.1. - Иваново: ИГХТУ-Политех, 2004. - 155 с.

*Данквертс П.В.* Газожидкостные реакции. - М.: Химия, 1973. - 296 с.

*Байрамов В.М.* Химическая кинетика и катализ: Примеры и задачи с решениями: учебное пособие. - М.: Академия, 2003. - 320 с.

*Бочкарев В.В.* Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Гетерофазные и гетерогенно-каталитические реакции: учебное пособие. - Томск: ТПУ, 2005. - 118 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Классификация химических реакций.....	4
2. Классификация химических процессов.....	7
3. Гетерофазные процессы.....	10
3.1. Равновесие при физической абсорбции газов.....	11
3.2. Равновесие при абсорбции с обратимой химической реакцией.....	14
3.3. Равновесие в гетерофазных системах жидкость – жидкость.....	20
3.4. Кинетика гетерофазных процессов.....	21
3.4.1. Кинетика физической абсорбции.....	-
3.4.2. Кинетика гетерофазных реакций.....	24
3.4.3. Селективность сложных гетерофазных реакций.....	48
4. Задания для самостоятельной работы.....	54
Библиографический список.....	61

Редактор и корректор Т.А. Смирнова

Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2011 г., поз. 119

---

Подп. к печати 21.11.11. Формат 60x84/16. Бумага тип. №1. Печать офсетная. Печ. л. 4,0. Уч.-изд. л. 4,0. Тираж 50 экз. Изд. № 119. Цена «С».

---

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4