Волжский филиал Марийского Государственного технического университета

Кафедра естественных, социально-экономических и общетехнических дисциплин

 Автор: доцент, к.т.н. Ю.А.Борисов

Общая химическая технология

(Курс лекций, 6 семестр, 34 часа)

|  |  |
| --- | --- |
| **Оглавление**Лекция 1.Тема 1. Технология химических производств. Понятие технологии. Цель и содержание дисциплины. Литература. Место технологии среди других наук. Химико-технологический процесс и его содержание. Информационно-методическое обеспечение дисциплины.Лекция 2. Классификация химических реакций. Технологические критерии эффективности химико-технологического процесса: степень превращения (конверсия), выход продукта, селективность, производительность, интенсивность; и его технико-экономические показатели. Лекция 3.Тема 2. Термодинамические расчёты в химической технологии. 2.1. Термодинамические расчёты в химической технологии. Оценка возможности протекания реакции. Расчёт теплового эффекта реакции.Лекция 4.Основные законы термодинамики. Первое начало термодинамики.Теплоёмкость и энтальпия. Энтальпия реакции. Энтальпия образования соединения. Энтальпия сгорания. Закон Гесса и энтальпия реакции.Лекция 5.Второе начало термодинамики. Энтропия. Функция Гиббса. Изменение функции Гиббса при протекании химических реакций. Константа равновесия и функция Гиббса. Термодинамическая оценка вероятности протекания реакции.Лекция 6.Тема 3. Кинетические закономерности физико-химических процессов.  3.1. Скорость гомогенной реакции. Кинетическое уравнение реакции. Основные принципы химической кинетики (зависимость скорости от концентрации, суммарная скорость сложной реакции и скорость лимитирующей стадии). Константа скорости. Законы скоростей реакций 1-го и 2-го порядков. Полупериод реакции.Лекция 7. 3.2. Интегральные и дифференциальные уравнения законов скоростей реакций. Полупериод реакции. Энергия активации реакции. Влияние температуры на скорость реакции. Способы изменения скорости химической реакции.Лекция 8.Тема 4. Гетерогенные процессы. 4.1.Общие закономерности гетерогенных процессов. Многостадийность гетерогенных процессов. Скорость химической реакции и скорость процесса переноса массы и тепла. Лимитирующая стадия гетерогенной реакции. Диффузионная и кинетическая области гетерогенного процесса.Лекция 9.Тема 5. Гетерогенно-каталитические процессы. Катализ и катализаторы. Технологические характеристики твёрдых катализаторов (активность, селективность, пористость и кристалличность, отравление и яды). Основные стадии и кинетические особенности гетерогенно-каталитических процессов в системе газообразные реагенты – твёрдый катализатор: внешняя и внутренняя диффузия, абсорбция на поверхности, химическая реакция, десорбция.Лекция 10.Тема 6. Обратимые химические реакции (объекты и методы управления). 6.1. Скорости прямой и обратной реакций. Равновесие. Константа равновесия. Термодинамический подход к рассмотрению равновесия.Лекция 11. 6.2. Смещение равновесия. Принцип Ле Шателье. Влияние температуры и давления на положение равновесия (экзо- и эндо- термические реакции, реакции с изменением объёма и неизменным объёмом). Влияние температуры на скорость обратимой реакции. Влияние температуры на степень превращения.Лекция 12.Тема 7. Химический реактор. Химический реактор – основной аппарат химического производства. Основные показатели работы реактора. Классификация реакторов по фазовому составу реакционной смеси. Реакторы периодического и непрерывного действия. Реакторы идеального смешения (периодического и непрерывного действия) и вытеснения. Адиабатический, изотермический и автотермический режимы работы.Лекция 13.Тема 8. Математическая модель химического реактора. Уравнение материального баланса химического реактора. Конвекционный и диффузионный перенос массы. Математические модели периодического реактора идеального смешения, проточного реактора идеального смешения в стационарном режиме, реактора идеального вытеснения.Лекция 14.Тема 9. Эффективность химического реактора. Сравнение эффективности проточных реакторов идеального смешения и идеального вытеснения. Сравнение эффективности реакторов периодического и непрерывного действия. Выбор реактора по селективности.Лекция 15.Тема 10. Уравнение теплового баланса химического реактора. Общее уравнение теплового баланса химического реактора. Уравнение теплового баланса для химических реакторов, работающих в изотермическом, адиабатическом и промежуточных тепловых режимов. Тепловая устойчивость химических реакторов в случае экзо- и эндо- термических реакций. Реактор с обратимой реакцией.Лекция 16.Тема 11. Математическое моделирование и оптимизация в химической технологии.  Математическое моделирование в химической технологии. Оптимизация условий проведения процесса. Критерии оптимизации. Влияние параметров процесса на производительность и селективность. Примеры оптимизации химико-технологического процесса с использованием математических моделей (определение максимальной производительности реактора).Лекция 17.Тема 12. Сырьё химической промышленности. Виды сырья. Нефть и природный газ. Тенденции развития сырьевой базы. Обогащение сырья (гравитационное, электромагнитное, электростатическое, термическое, флотация, концентрирование). Обогащение газов – конденсация, испарение, абсорбция, десорбция. Комплексное использование сырья. Переработка отходов. Замена пищевого сырья.  | 55677 8  810101212141414161617172121212424242525272727303030323232343434373737393939 |

**Лекция 1.**

 **Тема 1. Технология химических производств. Понятие технологии. Цель и содержание дисциплины. Литература. Место технологии среди других наук. Химико-технологический процесс и его содержание.**

Химико-технологический процесс представляет собой совокупность операций, позволяющих получать целевой продукт из исходного сырья. Некоторые из этих операций необходимы для подготовки исходных реагентов к проведению химических реакций, перевода их в наиболее реакционноспособное состояние. Например, известно, что скорость химических реакций сильно зависит от температуры, поэтому часто реагенты до проведения реакции нагревают. Также исходное сырьё подвергают очистке от посторонних примесей, пользуясь методами, основанных на физических свойствах (растворимость, плотность, температура конденсации и кристаллизации). При очистке сырья и реакционных смесей широко применяют явления тепло - и массообмена, гидромеханические процессы. Возможно применение химических методов очистки.

В результате основных химических реакций получают смесь продуктов (целевых, побочных) и непрореагировавших реагентов. Заключительные операции связаны с разделением этой смеси, для чего вновь применяют гидромеханические, тепло- и массообменные процессы. Например: фильтрование, центрифугирование, ректификацию, абсорбцию, экстракцию. Основные продукты реакции направляют на склад готовой продукции или на дальнейшую переработку. Непрореагировавшее сырьё вновь используют в процессе, организуя его рецикл.

На заключительных этапах проводят рекуперацию энергии, очистку промышленных выбросов, чтобы извлечь от отходящих газов и сточных вод все ценные компоненты, а также ликвидировать опасность загрязнения окружающей среды. Таким образом, химико-технологический процесс в целом – это сложная система, состоящая из единичных процессов, связанных между собой, и взаимодействующая с окружающей средой.

Важной подсистемой сложного химико-технологического процесса является химический процесс. Он представляет собой одну или несколько химических реакций, сопровождаемых тепло и массообменными процессами.

*Технологическим режимом* называется совокупность параметров, определяющих условия работы аппарата или системы аппаратов.

Оптимальные условия ведения процесса – это сочетание основных параметров (температуры, давления, состава основной реакционной смеси, катализатора), позволяющее получить наибольший выход продукта с высокой скоростью или обеспечить наименьшую себестоимость.

*Единичные процессы* протекают в различных аппаратах – *химических реакторах*, абсорбционных и ректификационных колоннах, теплообменниках. Отдельные аппараты соединены в *технологическую схему* процесса. Разработка и построение рациональной технологической схемы – важная задача химической технологии. *Химический реактор – центральный аппарат* в любой химико-технологической схеме.

*Химическая технология* – наука о наиболее экономичных и экологически обоснованных методах химической переработки сырых природных материалов в предметы потребления и средства производства.

Химическая технология базируется, прежде всего, на химических науках, таких, как физическая химия, химическая термодинамика и химическая кинетика, но в тоже время она не просто повторяет, а развивает закономерности этих наук в приложении к крупномасштабным промышленным процессам. Химическая технология немыслима без тесной связи с экономикой, физикой, математикой, кибернетикой, прикладной механикой, другими техническими науками.

*Дисциплина* “Технология химических производств” относится к циклу инженерно-технологических дисциплин. В соответствии с ГОС ВПО дисциплина является обязательной для изучения. Её код СД.07.1. Дисциплина читается для студентов очной формы.

Целью преподавания дисциплины является изучение основ технологии производства отрасли, а также характеристик, конструктивных особенностей и режимов работы оборудования предприятий химических производств.

Задачи изучения дисциплины, заключаются в подготовке специалиста, отвечающего профессиональным *требованиям*: знать основы технологии производства в отрасли; *иметь представление* о перспективах технологического развития отрасли; владеть: *навыками профессиональной* аргументации в сфере дальнейшей профессиональной деятельности, методами *экономического анализа* деятельности предприятия и оценки его рыночных позиций; уметь решать задачи организации производственного процесса на предприятии и проводить анализ результатов деятельности, определять тенденции развития предприятия.

**Информационно-методическое обеспечение дисциплины**

(литература, использованная при подготовке лекционного курса)

1. *Основная литература*

1.Общая химическая технология/ Под ред. А.Г.Амелина. М.:Химия, 1997, 410с.

2.Общая химическая технология: в 2 кн. / Под ред. И.П.Мухленова. М.: Высшая школа, 1984

3.Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгантер М.Г.: Общая химическая технология. М.: Высшая школа, 1990, 520 с.

*2.Дополнительная литература*

4.Иванов В.Г., Кузнецова И.М., Харлампиди Х.Э., Чиркунов Э.В.: Введение в теорию химико-технологических систем: в 2 кн., Казань: Изд. КГТУ, 1997

*3.Учебно-методическая литература*

5.А.Б.Ремизов. Термодинамические расчёты в химической технологии. Конспект лекций, КГТУ, Казань, 1999, 40 с.

6.Расчёт состава исходных и реакционных смесей. Метод. указ./КГТУ, Сост.: И.М.Кузнецова, Э.В.Чиркунов. Казань, 1991.- 19 с.

7.Методические указания к расчёту материальных балансов химико-технологических процессов. Метод. указ./КГТУ, Сост.: И.М.Кузнецова, Т.П.Бурмистрова. Казань, 1982, 43 с.

*4.Курсовая работа*

8.Аболонин Б.Е. и др. Основы химических производств,- М.: Химия,- 472с.: ил.

**Лекция 2.**

**Классификация химических реакций. Технологические критерии эффективности химико-технологического процесса: степень превращения (конверсия), выход продукта, селективность, производительность, интенсивность, технико-экономические показатели: расходный коэффициент по сырью, энергии, фабрично-заводская себестоимость, качество.**

**Классификация химических реакций**

Для выбора конструкции химического реактора и способов управления процесса имеет значение *фазовый состав* реакционной системы. В связи с этим различают *гомогенные* и *гетерогенные* химические реакции. В первом случае продукты находятся в одной фазе – жидкой или газообразной (например, окисление оксида азота кислородом воздуха в производстве азотной кислоты – газофазная реакция). При гетерогенных реакциях хотя бы один из реагентов или продуктов находятся в фазовом состоянии, отличающимся от фазового состояния остальных участников реакции. Различают двухфазные и трёхфазные системы различных вариантов.

Другим важным видом является классификация по *механизму* протекания реакций: *простые (одностадийные)* и *сложные (многостадийные),* в частности параллельные, последовательные и последовательно-параллельные.

Для осуществления простых реакций требуется преодоление лишь одного энергетического барьера (одна стадия). Сложные реакции включают в себя несколько параллельных или последовательных стадий (простых реакций).

По молекулярности различают: моно-, би- и три- молекулярные реакции.

В зависимости от скорости реакции классифицируются по *порядку.* Порядком реакции называется сумма показателей степени у концентраций реагентов в кинетическом уравнении (1-го, 2-го, 3-го и дробного порядков).

В зависимости от применения катализаторов различают *каталитические* и *некаталитические* реакции.

По тепловому эффекту: *экзотермические* (Q>0) и *эндотермические* (Q<0).

**Критерии эффективности**

Степень превращения – доля исходного реагента, использованного на химическую реакцию. Для реагента xj: **xj=(njo-nj)/njo=∆nj/njo**

Выход продукта – это отношение реально полученного количества продукта к максимально возможному количеству, которое могло бы быть получено из данного вещества (при данных условиях осуществления химических реакций), т.е.: **ФR = nR / nRmax**

Полная (или интегральная) селективность φ – это отношение количества исходного реагента, расходуемого на целевую реакцию, к общему количеству исходного реагента, пошедшему на все реакции (и целевую, и побочные):

**φ = ∆nAцел / ∆nA**

Производительность – это количество продукта полученного в единицу времени: **П = nR / τ**

Для сравнения работы аппаратов различного устройства и размеров, в которых протекают одни и те же процессы, используют понятие интенсивность.

Интенсивность – это производительность, отнесённая к какой-либо величине, характеризующей размеры аппарата его объему, площади, массы катализатора: **J = П / V= nR / Vτ**

**Технико-экономические показатели**

Для определения себестоимости продукции используют коэффициенты затрат (или расходные коэффициенты):

1) по сырью: Кс=60 – 70 % 2)по топливу и энергии Кт=10%, но в электрохимических и электротермических процессах доходит до 70%

3)по заработной плате Кз=4%, но может превышать 20%, амортизация Ка=3 – 4% 4)цеховые расходы (ремонт оборудования, содержание персонала) Кц=5%.

*Сумма расходов* определяет *цеховую себестоимость*: Сц. Расходы завода (фабрики) плюс цеховая себестоимость образуют заводскую себестоимость: **Сз = Сц + Рз**

Качество химического производства должно удовлетворять требованиям, определяемым государственным стандартом на данный вид продукции, куда включаются нормы на показатели качества. Например, на продукцию ЦБП: толщина, плотность, предел прочности, электрическая прочность. На отдельные виды продукции, чаще новые, разрабатывают ТУ – технические условия.

**Лекция 3.**

**Тема 2. Термодинамические расчёты в химической технологии.**

**2.1. Термодинамические расчёты в химической технологии. Оценка возможности протекания реакции. Расчёт теплового эффекта реакции.**

*Введение.* Термодинамические расчёты позволяют сделать вывод о возможности данного процесса, выбрать условия проведения химической реакции, определить равновесный состав продуктов, рассчитать теоретически достижимые степени превращения исходных веществ и выходы продуктов, а также энергетические эффекты (теплота реакции, теплота изменения агрегатного состояния), что необходимо для составления энергетических балансов и определения энергетических затрат.

Наиболее важные понятия термодинамики – “теплота процесса” и “работа”. Величины, характеризующие состояние термодинамической системы, называют термодинамическими параметрами. К ним относятся: температура, давление, удельный объём, плотность, молярный объём, удельная внутренняя энергия. Величины, пропорциональные массе (или количеству вещества) рассматриваемой термодинамической системы называются *экстенсивными;* это – объём, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия. *Интенсивные* величины не зависят от массы термодинамической системы, и только они служат термодинамическими параметрами состояниями. Это – температура, давление, а также *экстенсивные* величины, отнесённые к единице массы, объема или количества вещества. Изменение интенсивных параметров с целью ускорения химико-технологических процессов называется *интенсификацией.*

При экзотермических реакциях запас внутренней энергии исходных веществ (U1) больше, чем образующихся продуктов (U2). Разность ∆U = U1 – U2 преобразуется в форму теплоты. Наоборот, при эндотермических реакциях вследствие поглощения некоторого количества теплоты внутренняя энергия веществ повышается (U2 > U1). ∆U выражают в Дж/моль или в технических расчётах их относят к 1 кг или 1 м3 (для газов). Изучением тепловых эффектов реакций или агрегатных состояний, или смешения, растворения занимается раздел физической химии или химической термодинамики – термохимии. В термохимических уравнениях указывается тепловой эффект реакции. Например: С(графит)+О2 = СО2+393,77 кДж/моль. Теплоты разложения имеют противоположный знак. Для их определения используют таблицы. По Д.П.Коновалову теплоты сгорания определяют из соотношения: Qсгор=204,2n+44,4m+∑x (кДж/моль), где n – число молей кислорода, требующихся для полного сгорания 1 моля данного вещества, m – число молей воды, образующихся при сгорании 1 моля вещества, ∑x – поправка, постоянная для данного гомологического ряда. Чем больше непредельность, тем больше ∑x.

Для углеводородов ацетиленового ряда ∑x=213 кДж/моль. Для этиленовых углеводородов ∑x=87,9 кДж/моль. Для предельных углеводородов ∑x=0. Если в молекуле соединения имеются различные функциональные группы и типы связей, то термическую характеристику находят суммированием.

Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции минус сумма теплот образования исходных веществ с учётом количества молей всех участвующих в реакции веществ. Например, для реакции общего вида: n1A+n2B=n3C+n4D+Qx тепловой эффект: Qx=(n3QCобр+n4QDобр) – (n1QAобр+n2QBобр)

Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ минус сумма теплот сгорания продуктов реакции с учётом количества молей всех реагирующих веществ. Для той же общей реакции:

Qx=(n1QAсгор+n2QBсгор) – (n3QCсгор+n4QDсгор)

*Вероятность* протекания равновесных реакций определяют по константе термодинамического равновесия, которая определяется:

Кр=e-∆Gº/(RT)= e-∆Hº/RT∙e∆Sº/R Из анализа этого выражения видно, что для эндотермических реакций (Q < 0, *∆ Hº> 0*) при убыли энтропии (∆Sº< 0) самопроизвольное протекание реакции невозможно так как *– ∆G > 0*. В последующем термодинамический подход к химическим реакциям будет рассмотрен более подробно.

**Лекция 4.**

**Основные законы термодинамики. Первое начало термодинамики. Теплоёмкость и энтальпия. Энтальпия реакции. Энтальпия образования соединения. Энтальпия сгорания. Закон Гесса и энтальпия реакции.**

*Первый закон термодинамики:* изменение внутренней энергии (∆Е) системы равно работе внешних сил (А′) плюс количество переданной теплоты (Q): 1)∆Е=А′+Q; или (2-ой вид) 2)Q=∆Е+A – количество теплоты, переданное системе (Q) расходуется на изменение её внутренней энергии (∆Е) и работу (А), совершенную системой. Это один из видов закона сохранения энергии. Если изменение состояния системы очень мало, то: dQ=dE+δA – такая запись при малых (δ) изменениях. Для газа (идеального) δА=pdV. В изохорном процессе δА=0, то δQV=dE, так как dE=CVdT, то δQV=CVdT, где CV – теплоёмкость при постоянном объёме. В небольшом температурном интервале теплоёмкость постоянна, поэтому QV=CV∆T. Из этого уравнения можно определить теплоёмкость системы и теплоты процессов. CV – по закону Джоуля-Ленца. В изобарном процессе протекающем без совершения полезной работы, учитывая, что p постоянно и его можно вынести за скобку под знак дифференциала, т. е. δQP=dE+pdV=d(E+pV)=dH, здесь H – энтальпия системы. Энтальпия – это сумма внутренней энергии (Е) системы и произведения давления на объём. Количество теплоты можно выразить через изобарную тёплоёмкость (СР): δQP=СРdT, QV=∆E(V = const) и QP=∆H(p = const) – после обобщения. Отсюда следует, что количество теплоты, получаемое системой однозначно, определяется изменением некоторой функции состояния (энтальпии) и зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от формы пути, по которому развивался процесс. Это положение лежит в основе рассмотрения вопроса о тепловых эффектах химических реакций.

*Тепловой эффект реакции* – это отнесённое к изменению химической переменной *количество теплоты*, полученное системой, в которой прошла химическая реакция и продукты реакции приняли температуру исходных реагентов (как правило QV и QP).

Реакции с *отрицательным тепловым эффектом*, т. е. с выделением теплоты в окружающую среду, называют экзотермическими. Реакции с *положительным* тепловым эффектом, т. е. идущие с поглощением теплоты из окружающей среды, называются *эндотермическими.*

Стехиометрическое уравнение реакции будет: (1) ∆H=∑bJHJ - ∑aiHi или ∆H=∑yiHi ; j – символы продуктов, i – символы реагентов.

*Это положение* носит название *закона Гесса*: величины Еi, Hi – функции состояния системы и, следовательно, ∆H и ∆Е, а тем самым и тепловые эффекты QV и Qр (QV=∆Е, Qр=∆H) зависят только от того, какие вещества вступают в реакцию при заданных условиях и какие получаются продукты, но не зависят от того пути, по которому проходил химический процесс (механизма реакции).

Закон Гесса позволяет рассчитать энтальпии любых реакций, если известна энтальпия образования каждого компонента реакции из простых веществ.

Иными словами, энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования компонентов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты соответствующих компонентов, взятых со знаком плюс для продуктов и со знаком минус для исходных веществ. *Найдём в качестве примера* ∆H для реакции PCl5+4H2O=H3PO4+5HCl (2)

Табличные значения энтальпий образования компоненты реакции равны соответственно для PCl5 – 463кДж/моль, для воды (жидкой) – 286,2 кДж/моль, для H3PO4 – 1288 кДж/моль, для HCl(газ) – 92,4 кДж/моль. Подставляя эти значения в формулу: QV=∆Е, получим:

∆H=-1288+5(-92,4)–(-463)–4(-286,2)=-142кДж/моль

Для органических соединений, а также для CO легко осуществить процесс сгорания до CO2 и H2O. Стехиометрическое уравнение сгорания органического соединения состава CmHnOp запишется в виде:

(3) CmHnOp+(р-m-n/4)O2=mCO2+n/2 H2O

Следовательно, энтальпия сгорания согласно (1) может быть выражена через энтальпии его образования и образования CO2 и H2O:

∆Hсг=m∆HCO2+n/2 ∆HH2O-∆HCmHnOp

Определив при помощи калориметра теплоту сгорания исследуемого соединения и зная ∆HCO2 и ∆HH2O, можно найти энтальпию его образования.

*Закон Гесса* позволяет рассчитать энтальпии любых реакций, если для каждого компонента реакции известна одна его термодинамическая характеристика - энтальпия образования соединения из простых веществ. Под энтальпией образования соединения из простых веществ понимают ∆H реакции, приводящей к образованию одного моля соединения из элементов, взятых в их типичных агрегатных состояниях и аллотропных модификациях.

**Лекция 5.**

**Второе начало термодинамики. Энтропия. Функция Гиббса. Изменение функции Гиббса при протекании химических реакций. Константа равновесия и функция Гиббса. Термодинамическая оценка вероятности протекания реакции.**

*Вторым началом термодинамики* называется утверждение о том, что невозможно построение вечного двигателя второго рода. Закон получен опытным путём и имеет две эквивалентные друг другу формулировки:

а) невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение всей теплоты, полученной от некоторого тела, в эквивалентную ей работу;

б) невозможен процесс, единственным результатом которого является передача энергии в форме теплоты от тела менее нагретого к телу более нагретому.

Функция δQ/T является полным дифференциалом некоторой функции S: dS=( δQ/T)обр(1) – эта функция S называется энтропией тела.

Здесь Q и S пропорциональны друг другу, то есть при увеличении (Q) (S) – увеличивается, и наоборот. Уравнение (1) соответствует равновесному (обратимому) процессу. Если процесс неравновесный, то энтропия увеличивается, тогда (1) преобразуется:

*dS≥( δQ/T)* (2) Таким образом, при протекании неравновесных процессов энтропия системы увеличивается. Если (2) подставить в первый закон термодинамики, то получим: dE≤TdS-δA. Его принято записывать в виде: dE≤TdS-δA’-pdV, отсюда: δA’≤-dE+TdS-pdV, здесь pdV – работа равновесного расширения, δA’- полезная работа. Интегрирование обеих частей этого неравенства для изохорно-изотермического процесса приводит к неравенству: *A’V*≤*-∆E+T∆S* (3). А интегрирование для изобарно-изотермического процесса (Т=const, p=const) – к неравенству:

A’P ≤ - ∆E+T∆S – p∆V=-∆H + T∆S (4)

Правые части (3 и 4) могут быть записаны как изменения некоторых функций, соответственно:

*F=E-TS* (5) и G=E-TS+pV; или *G=H-TS* (6)

F – энергия Гельмгольца, а G – энергия Гиббса, тогда (3 и 4) можно записать в виде A’V≤-∆F (7) и A’P ≤-∆G (8). Закон равенства соответствует равновесному процессу. При этом совершается максимально полезная работа, то есть (A’V)MAX=-∆F, и (A’P)MAX=-∆G. F и G называют соответственно изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы.

*Равновесие химических реакций* характеризуется процессом (термодинамическим) при котором система проходит непрерывный ряд равновесных состояний. Каждое из таких состояний характеризуется неизменностью (во времени) термодинамических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и теплоты. Равновесное состояние характеризуется динамическим характером равновесия, то есть равенством прямого и обратного процессов, минимальным значением энергии Гиббса и энергии Гельмгольца (то есть dG=0 и d2G>0; dF=0 и d2F>0). *При динамическом равновесии скорость прямой и обратной реакций одинаковы.* Должно также соблюдаться равенство:

**µJdnJ=0**, где µJ=(ðG/ðnJ)T,P,h=GJ – химический потенциал компонента J; nJ – количество компонента J (моль). Большое значение µJ указывает на большую реакционную способность частиц.

Скорости прямой и обратной реакций выражается: =k1и =k2, где с-концентрации; A, B – реагенты; R,S – продукты. В состоянии равновесия скорости равны и тогда получим выражение: kc**==**– константа равновесия, а выражение называется *законом действующих масс* (точнее концентраций).

При анализе реакций, протекающей в газовой фазе концентрации можно заменить парциальными давлениями и выразить их через уравнение Менделеева-Клапейрона. В условиях химического равновесия в стандартном состоянии Тº=298 К и φº=0,098 МПа (1 атм):

∆Gº=-RTLn, обозначим выражение под знаком логарифма Кр (постоянная величина)-термодинамическая константа равновесия, получим:

**∆Gº=-RTLnКр** (9)

Уравнение (9) называют уравнением изотермы Вант-Гаффа. Значение ∆Gºв таблицах в справочной литературе для многих тысяч химических соединений.

Можно рассчитать по формуле ∆Gº=∆Hº-Т∆Sº(10), решая совместно уравнения (9) и (10), получим:

Кр=e-∆Gº/(RT)= e-∆Hº/RT∙e∆Sº/R (11). Из (11) можно дать термодинамическую оценку вероятности протекания реакции. Так, для экзотермических реакций (∆Нº<0), протекающих с возрастанием энтропии, Кр>1, а ∆G<0, то есть реакция протекает самопроизвольно. Для экзотермических реакций (∆Нº>0) при убыли энтропии (∆Sº>0) самопроизвольное протекание процесса невозможно.

Если ∆Нº и ∆Sº имеют один и тот же знак, термодинамическая вероятность протекания процесса определяется конкретными значениями ∆Нº, ∆Sº и Тº.

Рассмотрим на примере реакции синтеза аммиака совместное влияние ∆Нo и ∆So на возможность осуществления процесса:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | N2 | + | 3H2 | ↔ | 2NH3 |
| ∆Но298, кДж/моль | 0 |  | 0 |  | 2\*(-46,1) |
| Sо298,кДж/(моль\*К) | 191,6 |  | 3\*130,4 |  | 2\*192,4 |

Для данной реакции ∆Нo298=-92,2 кДж/моль, ∆So298=-198 Дж/(моль\*К), Т∆So298=-59кДж/моль, ∆Gо298=-33,2кДж/моль.

Из приведённых данных видно, что изменение энтропии отрицательно и не благоприятствует протеканию реакции, но в то же время процесс характеризуется большим отрицательным энтальпийным эффектом ∆Нº, благодаря которому и возможно осуществление процесса. С ростом температуры реакция, как показывают калориметрические данные, становится ещё более экзотермической (при Т=725К, ∆Н=-113кДж/моль), но при отрицательном значении ∆Sо повышение температуры весьма существенно уменьшает вероятность протекания процесса.

**Лекция 6.**

**Тема 3. Кинетические закономерности физико-химических процессов.**

**3.1 Скорость гомогенной реакции. Кинетическое уравнение реакции. Основные принципы химической кинетики (зависимость скорости от концентрации, суммарная скорость сложной реакции и скорость лимитирующей стадии). Константа скорости. Законы скоростей реакций 1-го и 2-го порядков. Полупериод реакции.**

Для химической технологии важен конкретный вид уравнения, позволяющего рассчитывать скорость химической реакции при различных условиях её проведения.

Скорость химической реакции wRJ принято выражать количеством (моль) nJ одного из реагентов или продуктов, прореагировавшем (или образовавшемся) в единицу времени τ в единице реакционного пространства. Под реакционным пространством в *гомогенных* реакций понимают *объём реактора*, гетерогенных – *поверхность* раздела фаз, гетерогенно-каталитических – *поверхность* раздела фаз или *количество* катализатора). Для гомогенной химической реакции: W=+- 1dnJ/Vdr, где V - реакционный объём. Если J – исходный реагент, то знак отрицателен, если-продукт, то положителен. Если реакция идёт при постоянном объёме, то скорость можно выразить через молярную концентрацию: CJ=nJ/V. Если в реакции участвует несколько реагентов и получается несколько продуктов, то вводят дополнительно стехиометрический коэффициент j и скорость определяют:

*w*RJ**=±  = ±**, тогда скорость численно будет одинакова по каждому компоненту реакции [w]=моль/м3\*с или [w]=моль/л\*с.

Скорость зависит от большого числа переменных величин: не только от температуры, давления и состава реакционной системы, но и от иных причин, например, посторонних примесей и др.

Факторы, оказывающие влияние на скорость реакций, делятся на две группы: чисто кинетические (микрокинетические), определяющие скорость взаимодействия на молекулярном уровне, и макрокинетические, определяющие влияние на скорость взаимодействия условий транспорта реагентов к зоне реакций – наличие перемешивания, геометрических размеров реактора.

Рассмотрим влияние микрокинетических факторов.

Законы химической кинетики основаны на двух простых принципах (постулатах):

1)скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагентов,

2)суммарная скорость нескольких последовательных превращений, разлагающихся по скорости, определяется скоростью наиболее медленной стадии.

Функциональная зависимость скорости химической реакции от концентраций компонентов реакционной смеси *w*R=f(cA,cB, …cJ) *называется кинетическим уравнением реакции.* Такое уравнение для элементарной реакции: aA+bB→rR+sS будет: *w*R=kcAacBb (1), в соответствии с первым постулатом, где k-*константа скорости* реакции, показатели а и b называются порядками реакций по реагентам А и В. (2) a+b=n – общий порядок. “Молекулярность реакции” равна минимальному числу молекул, одновременно принимающих участие в элементарном акте реакции. Для элементарных реакций порядок равен молекулярности и может иметь значения: 1,2,3. Порядок элементарных реакций не может превышать значения 3, так как вероятность одновременного столкновения более чем трёх молекул чрезвычайно мала. Большинство элементарных реакций – это реакции второго порядка. Используя уравнение (2), можно определить скорость реакций первого и второго порядков, задавая величины a и b. n=1, если a=0,5 и b=0,5; n=2 при a=1, b =1. Простые реакции могут иметь лишь целочисленные значения порядков.

Большинство химических реакций не являются простыми, они протекают через ряд промежуточных стадий. Стехиометрическое уравнение сложной реакции отражает лишь начальное и конечное состояние данной реакционной системы и не описывает механизм реакции. Т. е. сложную реакцию иногда удобно рассматривать как формальную простую и считать, что она протекает в одну, а не в несколько стадий.

Для формально простой реакции: aA+bB→rR+sS, тогда скорость wRA=kcAαcBβ,здесь α и β находят экспериментально и они в общем случае α≠a и β≠b. Полный порядок n=α+β и частные порядки могут быть нецелочленными. Пусть α+β+…=∑nC; если ∑nC=1 – то реакция первого порядка, если ∑nC=2 – то реакция второго порядка, если ∑nC=3 – третьего порядка. Реакции более высоких порядков не наблюдаются.

Наряду с неэлементарными реакциями существует много сложных реакций, которые явно распадаются на стадии (продукты различных стадий образуются в значительных количествах и остаются до конечной стадии). Сложные реакции могут быть параллельными и последовательными. Примером последовательных реакций могут служить реакции расщепления углеводородов с длинной углеводородной цепочкой на всё более мелкие молекулы. Скорость реакции по одному из веществ – её участников – равна алгебраической сумме скоростей тех элементарных стадий, в которых это вещество принимает участие. Скорости стадий компонента J, в которых он расходуется, записываются со знаком плюс, а скорости стадий, в которых компонент J образуется (продукт) записываются со знаком минус, и результирующая скорость будет определяться разностью скоростей на отдельных стадиях, одна из которых будет определять направление реакций и, таким образом, будет являться лимитирующей стадией процесса.

Скорость последовательных стадий в нестационарном режиме различаются между собой, а скорость процесса в целом равна скорости самой медленной стадии, то есть лимитирующей стадии. В стационарном режиме скорость отдельных последовательных стадий “подстраивается” под скорость самой затруднённой стадии; они равны между собой и равны общей скорости процесса: w1= w2=…= wi=…=wz.

**Лекция 7.**

 **3.2 Интегральные и дифференциальные уравнения законов скоростей реакций. Полупериод реакции. Энергия активации реакции. Влияние температуры на скорость реакции. Способы изменения скорости химической реакции.**

Реакции 1-го, 2-го и 3-го порядков описываются кинетическими дифференциальными уравнениями:

 -dc/dτ=k’c (1) ; -dc/dτ=k’’c2 (2) ; -dc/dτ=k’’’c3 (3), здесь с2=с\*с=с1\*с2; c3=c\*c\*c=c1\*c2\*c3; то есть c1=c2=c3=с. Здесь [c]=моль, с – концентрации веществ 1, 2 и 3.

Преобразуем уравнение (1) dc/с=-k’dτ. После интегрирования получим

ln c=-k’τ+B (4). Постоянную интегрирования найдём, вводя начальные условия: τ=0 и с=со. Тогда уравнение (4) преобразуется: ln co/c= k’τ (5). Введём понятие периода полупревращения (или полупериода реакции – τ1/2), то есть промежутка времени, в течение которого претерпевает превращение половина взятого вещества (τ1/2 - величина, аналогичная периоду полураспада при радиоактивном распаде). Из уравнения (5) получим: **τ1/2= ln 2/k’** (6). Здесь мы видим, что период полупревращения не зависит от начальной концентрации реагента (со). Протекание реакции, как правило, не наблюдают до конца, так как для этого требуется длительное время. Практическим окончанием реакции считается время, за которое прореагирует 99,9% исходного вещества. По закону (6) протекают такие процессы, как диффузия и радиоактивный распад (то есть по закону реакций 1-го порядка). Уравнения (5) и (6) *называются интегральными уравнениями скорости реакции*, так как получены путём интегрирования дифференциального уравнения скорости реакции 1-го порядка. Аналогичным образом получим интегральное уравнение скорости и выражение для периодов полупревращения для реакций 2-го и 3-гопорядков соответственно: τ1/2= (7) и τ1/2= (8). Используя уравнения (6), (7) и (8) экспериментальным путём определяют порядок реакции.

Проще всего повлиять на соотношение k2/k1 и дифференциальную селективность (при ∆n=0 в формуле (3)) в сторону её увеличения, изменив температуру проведения реакции, так как температура является одним из параметров в наибольшей мере влияющих на скорость химической реакции.

Экспериментально было обнаружено, что при увеличении температуры на 10оС скорость реакции увеличивается в 2-4 раза. Аналитически эта зависимость выражается в виде уравнения Аррениуса: **k=koe-E/RT**, где k – константа скорости реакции, R – универсальная газовая постоянная, k – предэкспоненциальный множитель, Е – энергия активации.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Энергия активации (Е) элементарной реакции – это значение кинетической энергии в распределении молекул по энергиям, при которой происходит химическое взаимодействие (энергетический барьер, который должны преодолеть молекулы при переходе из одного состояния реакционной системы в другое). |

Для обратимой реакции разность энергий активации прямой (Е1) и обратной (Е2) реакций равна тепловому эффекту реакции. Уравнение Аррениуса представляют в виде *линейной* зависимости *логарифма константы скорости* от *обратной температуры*: ln k = f (1/T). Из графика следует, что химические

|  |  |
| --- | --- |
|  | реакции более чувствительны к изменению температуры в более низких температурах (∆ln k11) > (∆ln k12) (график 1). Чем выше энергия активации реакции (график 1 наклон >) тем более она чувствительна к температуре. Если проанализировать селективность для двух параллельных реакций (константы скоростей реакций выразить по уравнению Аррениуса и полученное уравнение продифференцировать по температуре). Из полученного уравнения  |

видно, если энергия активации целевой реакции (Е1) превышает энергию активации побочной реакции, то с ростом температуры наблюдается рост дифференциальной селективности, то есть относительно более быстрое увеличение скорости целевой реакции, то есть скорости процесса. И наоборот, если Е1 < Е2, то для увеличения дифференциальной селективности φ1 нужно понижать температуры.

Из уравнения Аррениуса видно, что возможен ещё один путь управления скоростью реакций – изменение величины Е – энергия активации, если изменить путь реакции, то есть использовать катализаторы.

Как указывалось ранее, *скорость химической реакции* зависит от большого числа факторов: прежде всего, скорость простой реакции пропорциональна концентрации веществ-реагентов. На изменение скорости реакции в зависимости от концентрации существенно влияет порядок реакции. Для сложных реакций, в частности для параллельных, при которых получаются целевой и побочные продукты, анализ соотношения скоростей проводят, используя дифференциальную селективность (равную отношению скорости расходования реагента А на целевую реакцию к общей скорости расходования реагента и на целевую, и на побочные реакции). Если φ1(СА) – возрастающая функция, то скорость целевой реакции с ростом концентрации исходного реагента возрастает быстрее скорости побочного продукта (при n1 > n2). И, наоборот, при (n1 < n2), φ1(СА) – убывающая функция – более высокая дифференциальная селективность по целевому продукту достигается при низкой концентрации исходного реагента. При n1=n2, φ1(СА) – остаётся постоянной в зависимости от концентрации.

**Лекция 8.**

**Тема 4. Гетерогенные процессы.**

**4.1 Общие закомерности гетерогенных процессов. Многостадийность гетерогенных процессов. Скорость химической реакции и скорость процесса переноса массы и тепла. Лимитирующая стадия гетерогенной реакции. Диффузионная и кинетическая области гетерогенного процесса.**

Большинство химических реакций, используемых в ХТП (химико-технологических процессах), протекает с участием веществ, находящихся в разных фазах. Классифицируют различные двухфазные и трёхфазные системы. Они объединены общим признаком: все реагенты должны быть перенесены из потока одной фазы к поверхности раздела фаз, или в объём другой фазы. Характерной чертой любого гетерогенного процесса является его многостадийность – обязательное наличие наряду с одной или несколькими чисто химическими стадиями (в которых протекают химические реакции) стадий, которые можно было бы назвать физическими (в которых не происходит химических превращений). Они связаны с переносом вещества от одной фазы к другой (например, путём диффузии).

В зависимости от количества фаз реагентов, химические процессы делят на гомофазные и гетерофазные.

Если сложный процесс состоит *из параллельных стадий*, то его скорость равна сумме скоростей этих стадий *w*∑=∑ *w*i. Скорости последовательных стадий в нестационарном процессе различаются между собой, а скорость процесса в целом равна скорости самой медленной стадии. В стационарном режиме скорости отдельных последовательных стадий “подстраиваются” под скорость самой затруднённой стадии, они равны между собой и равны общей скорости процесса: *w*1=*w*2=…= *w*i=…= *w*∑

Под скоростьюгетерогенного процессапонимают количество одного из реагентов или продуктов реакции, которые прореагируют или образуется в единице поверхности раздела фаз. По компоненту J скорость определяется уравнением: *w*J=±1/j \*1/S \*dnJ/dτ, где S – реакционная поверхность, j –стехиометрический коэффициент реагента или продукта J. Этой скоростью будет определяться и скорость диффузионных стадий wdJ.Это определение совпадает с понятием производительности. А производительность реактора тем больше, чем больше его объём и (в данном случае) поверхность раздела фаз.

Гетерогенные процессы определяются скоростями *диффузионной области* и *кинетической области.* Наименьшая скорость определяет скорость всего процесса.

Скорость диффузии зависит от плотности и вязкости среды, температуры, природы диффузионных частиц, воздействий внешних сил. Закономерности диффузионного процесса описываются законами Фика.

Согласно *первому закону Фика* количество вещества (А) перенесённого за счёт диффузии в единицу времени через поверхность (S), перпендикулярную направлению переноса, пропорционально градиенту концентрации этого вещества в данный (τ) момент времени: *w*d=-1/aS \* dnA/dτ = D(dcA/∂z)τ (1), где D – коэффициент молекулярной диффузии [D] = см2/с

Изменение концентрации вещества А во времени в результате диффузии описывается *вторым законом Фика:* D**\*∂2с/∂z2=∂2сА/∂τ** (2) или в трёхмерном пространстве (3): **∂сА/∂τ=D▼2 сА=D(∂2сА/∂x2+∂2сА/∂y2+∂2сА/∂z2).**

Из (1) скорость диффузии ***w*d=-1/aS \* dnA/dτ= D(dcA/∂z)=D(∆cA/∆z).**

Если обозначить: **β=D/∆z, то *w*d β∆с.**

*Описание основных стадий:*

*Внешняя диффузия.* Суммарный перенос вещества за счёт молекулярной диффузии и конвективного переноса называется конвективной диффузией. Процесс может быть описан дифференциальным уравнением:

-U gradCA+D▼2CA=∂CA/∂τ;

Для определения скорости диффузии(**ωk**), то есть количества газообразного реагента (А), перенесённое за счёт конвективной диффузии через единицу поверхности в единицу времени: *w*k= - 1/aS \* dnA/dτ=β(CA,g – CA,S) (1), где β – коэффициент массоотдачи, зависящий от гидродинамики потока (g,S – индексы “газ” и “поверхность”), здесь β=D/δ, а δ – толщина диффузионного подслоя вокруг частицы.

*Внутренняя диффузия.* Скорость внутренней диффузии определяется первым законом Фика, или, вводя CA,S, CA,C – концентрации газовой фазы на поверхности и внутри частицы, получим:

*w*d=-1/aS \* dnA/dτ=Dэф/∆r\* (CA,S - CA,C) = β’(CA,S - CA,C) (2), где ∆r=R-r,

R-радиус частицы, r-радиус ядра.

*Поверхностная химическая реакция.* Она является главной стадией гетерогенного химического процесса. Скорость поверхностной реакции может быть описана законами химической кинетики: *w*r= - 1/aS \* dnA/dτ=kSCnA,c  (3), где kS-константа скорости поверхностной реакции, n-порядок реакции.

Для проведения количественных расчётов единица константы скорости: [ks]=[*w*r]/[CA,C]=(кмоль/м3\*ч)/(кмоль/м3)=м/ч.

*Лимитирующая стадия.* Представим уравнения (1, 2 и 3) в виде:

*w*kA \*1/β=CA,g - CA,C ; *w*dA\*1/β’=CA,S - CA,C  ; *w*rA \*1/kS= CA,C .

Складывая их, учитывая, что *w*rA= *w*dA= *w*kA= *w*A, получим:

*w* (1/β+1/β’+1/kS)=CA,g или окончательно:

*w*A=1/(1/β+1/β’+1/kS) \* CA,g = kCA,g (4)

k-константа скорости гетерогенного процесса

Здесь знаменатель можно рассматривать как сумму сопротивлений на отдельных стадиях процесса. Возможны ситуации, когда сопротивление на одной из стадий наибольшее (например, 1/β), тогда константа скорости всего процесса будет определяться константой скорости этого процесса, то есть скоростью конвективной диффузии: *w*A= kCA,g=βCA,g. Механизм данной реакции будет: все молекулы реагента A, преодолев значительное внешнедиффузионное сопротивление, и далее уже не встречая сопротивления, пройдут через слой твёрдых продуктов и практически мгновенно вступят в реакцию.

Если такая затруднённая стадия существует, её называют лимитирующей. *Лимитирующая стадия* определяет скорость гетерогенного процесса в целом. Её также называют *скоростьопределяющей стадией*.

*Способы определения лимитирующей стадии.*

Так как чаще всего точные значения коэффициентов β, β’, kS неизвестны, расчётные формулы, позволяющие их определить, отсутствуют или справедливы лишь в узком интервале параметров процесса, поэтому наиболее пригодны экспериментальные методы определения лимитирующей стадии.

1) методы, основанные на изучении параметров гетерогенного процесса на его скорость.

|  |  |
| --- | --- |
| Лимитирующую стадию можно определить, изучая изменение скорости гетерогенного процесса от температуры Т, линейной скорости газового потока U и степени измельчения. Проводя эксперименты, строят график (см. рисунок). Участок I – наблюдается экспоненциальная зависимость (**ω**) от температуры (кривая резко идёт вверх), это-так называемая, *кинетическая область*. Поэтому этот участок лимитируется химической реакцией. |  |
| Зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры при постоянной линейной скорости (U) и размере твёрдых частиц (R) |

II – переходной участок (промежуточные процессы между I и III). III – температурная зависимость слабая, но наблюдается зависимость от линейной скорости газового потока относительно твёрдых частиц. Значит, эта область лимитируется *конвективной диффузией*, внешней. Скорость внутренней диффузии должна резко увеличиваться в случае измельчения твёрдой фазы. Так можно определить лимитирующую стадию по внутренней диффузии.

2) методы, основанные на сравнении экспериментальных и теоретических зависимостей xB(τ).

Эта группа методов основана на сравнении экспериментально полученной зависимости степени превращения твёрдого реагента от времени пребывания в реакторе xB(τ)э и теоретических зависимостей xB(τ) для разных областей протекания гетерогенного процесса.

Теоретические зависимости имеют вид:

(1) xB = τ/τn – для внешнедиффузионной области

(2) xB = 1-(1-τ/τn)3 – для кинетической области

(3) 1- τ/τn=3(1- xB)2/3 - 2(1- xB) – для внутреннедиффузионной области

|  |  |
| --- | --- |
| На рисунке приведены три линии, отвечающие приведённым уравнениям. Зависимость доли превращённого твёрдого реагента от времени пребывания твёрдых частиц в реакторе при лимитировании процесса:1 – внешней диффузией, 2 – поверхностной химической реакцией, 3 – внутренней диффузией через слой “золы” |  |

*Способы интенсификации гетерогенных реакций* определяются возможностью интенсификации лимитирующей стадии процесса.

Стадия 1) для увеличения скорости внешней диффузии (конвективной) нужно либо увеличить движущую силу диффузии **(CA,g - CA,S)**, либо увеличить коэффициент массоотдачи β=D/δ путём увеличения коэффициента диффузии(D), и уменьшения толщины газовой плёнки δ.

Стадия 2) для увеличения скорости *внутренней диффузии* нужно в соответствии с уравнением wd=Dэф/∆r \* (CA,S - CA,C) = β’(CA,S - CA,C), *увеличить коэффициент массоотдачи* β’ путём уменьшения толщины слоя твёрдого продукта ∆r (или уменьшения размера твёрдых частиц, их измельчения), повлиять на коэффициент диффузии практически сложно.

Стадия 3) скорость химической реакции в соответствии с уравнением

wr= - 1/aS \* dnA/dτ=kSCnA,cможно увеличить за счёт роста концентрации газообразного реагента CA,C (в потоке, обтекающем частицу), за счёт увеличения константы скорости реакции kS в соответствии с уравнением Аррениуса путём увеличения температуры.

В химической технологии широко используются гетерогенные реакции в системе “газ-жидкость”.

**Лекция 9.**

**Тема 5. Гетерогенно-каталитические процессы.**

**Катализ и катализаторы. Технологические характеристики твёрдых катализаторов (активность, селективность, пористость и кристалличность, отравление и яды). Основные стадии и кинетические особенности гетерогенно-каталитических процессов в системе газообразные реагенты – твёрдый катализатор: внешняя и внутренняя диффузия, абсорбция на поверхности, химическая реакция, десорбция.**

*Общие сведения о катализе. Катализаторы –* это вещества, которые многократно вступая в промежуточное взаимодействие с участниками реакции, изменяют её механизм и увеличивают скорость реакции; при этом они восстанавливают свой химический состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Влияние катализатора на механизм реакции можно пояснить на условном примере. Пусть протекает одностадийная реакция с энергией активации Е0=A+B=R. Ход реакции изображён на энергетической диаграмме 1. в присутствии катализатора она протекает через несколько последовательных стадий: А + Кт → Акт + В → RКт → R+Кт I стадия II стадия III стадия |

Каждая из стадий характеризуется своей энергией активации, но, как правило, каждое значение энергии активации Е1, Е2, Е3 меньше, чем Е0, то есть в присутствии катализатора реакция протекает по более выгодному пути, что позволяет проводить процесс с большей скоростью. Исходное (I) и (II) конечное энергетические состояния реакционной системы в присутствии катализатора и без него остаются одинаковыми; следовательно: катализатор не может изменить состояние химического равновесия, которое не зависит от пути реакции. Каталитические процессы могут быть гомогенными и гетерогенными. Последние наиболее распространены. Учёные постоянно работают над совершенствованием катализаторов и самих каталитических процессов.

*Характеристики катализаторов.* Твёрдые катализаторы – это, как правило, *высокопористые вещества* с развитой внутренней поверхностью, характеризующиеся кристаллической структурой, активностью, селективностью и рядом других *технологических характеристик*. Рассмотрим некоторые из них:

Активность катализатора – мера ускоряющего воздействия по отношению к данной реакции. Если каталитическая реакция и некаталитическая имеют один и тот же порядок, то есть их константы имеют одну и ту же размерность, то *активность катализатора* (А) можно определить:

А=ККТ/К=КоКТexp(-E’/RT)/K0exp(-E/RT).

Из формулы следует, что активность катализатора тем выше, чем больше снижается энергия активации. Рост активности за счёт снижения энергии активации сдерживается уменьшением К0КТ по сравнению с К0 (то есть имеет место так называемый компенсационный эффект).

Температура зажигания – это температура, при которой технологический процесс начинает идти с достаточной для практической цели скоростью. Понятие “зажигание” означает скачкообразное увеличение скорости реакции. С технологической точки зрения лучше использовать катализаторы с низкой температурой зажигания. Для экзотермической реакции температура зажигания – это минимальная температура, при которой процесс может идти без подвода теплоты извне, то есть в автоматическом режиме.

Селективностью или избирательностью катализатора называют его способность избирательно ускорять целевую реакцию при наличии нескольких побочных. Количественно селективность катализатора можно оценить как селективность процесса (см. ранее) – интегральную или дифференциальную. Если одновременно протекают несколько химических реакций (параллельных), то можно подобрать разные селективные катализаторы для каждой из этих реакций. Например:

-в присутствии оксида алюминия этанол разлагается преимущественно на этилен и воду: C2H5OH→C2H4+H2O,

-в присутствии серебра, меди и других металлов практически имеет место реакция дегидрирования спирта с образованием уксусного альдегида: C2H5OH→ CH3CHO+H2,

-в присутствии смешанного катализатора (Al2O3+ZnO) с достаточно высокой селективностью идут реакции дегидратации и дегидрирования с образованием бутадиена: 2C2H5OH→ C4H6+2H2O+H2.

Селективность зависит от пористой и кристаллической структуры катализатора. Пористость значительно увеличивает скорость химических реакций. Стараются применять или искусственные высокопористые адсорбенты (алюмосиликаты, цеолиты, активированный уголь и т.д.). их используют, как носители, на которые наносят активные компоненты.

Наряду с пористой структурой большое значение имеет кристаллическая структура катализаторов. Различные кристаллические модификации одного и того же вещества могут обладать сильно отличающиеся каталитической активностью. Например, переход γ-Al2O3 в форму α-Al2O3 на несколько порядков снижает активность этого вещества.

Часто введение очень небольшого количества (долей процента) какой-либо посторонней добавки к основному катализатору приводит либо к резкому повышению его активности, либо, наоборот, к снижению активности на несколько порядков. В первом случае говорят о промотировании, во втором – об отравлении катализатора. Механизм действия промотеров и ядов следующий: первые образуют (раскрывают) активные центры, вторые блокируют их.

*Основные стадии и кинетические особенности гетерогенно-каталитических процессов.*

Гетерогенно-каталитическая реакция на поверхности твёрдого катализатора – это сложный многостадийный процесс.

1 стадия. Как и в гетерогенном некаталитическом процессе, сначала происходит диффузия газообразного реагента из основного потока к внешней поверхности зерна катализатора через газовую плёнку, в которой концентрация реагента ниже, а концентрация продукта выше, чем в основном потоке. Это *стадия внешней диффузии*.

2 стадия. Основная часть молекул газообразного реагента диффуизирует внутри пор катализатора – стадия внутренней диффузии. Скорость диффузии молекул через пористую стенку значительно меньше скорости их поступательного движения.

3 стадия. Молекулы реагента адсорбируются на поверхности катализатора – *адсорбция*. Катализатор – сорбент, газ – сорбат. Различают *физическую адсорбцию и хемосорбцию*. При хемосорбции связь сорбент-сорбат более сильная. Очень сильная связь приводит к снижению скорости основной реакции, поэтому сила связи при хемосорбции должна быть сравнима с таковой при физической адсорбции, но сильнее её. Если химическая связь очень слабая, такая же, как при физической адсорбции, то не происходит разрыхления связей в молекуле сорбата, приводящее к снижению энергии активации при каталитическом процессе в сравнении с некаталитическим.

4 стадия. Вслед за адсорбцией происходит *поверхностная химическая реакция,* которая заключается либо в перегруппировке активированного комплекса, либо во взаимодействии одного адсорбированного реагента с молекулами другого реагента. В результате поверхностной реакции образуется адсорбированный продукт.

5 стадия. Процесс десорбции продукта с поверхности катализатора. При этом энергия связи продукта с сорбентом должна быть меньше чем энергия связи сорбата и сорбента.

*-Стадии 3, 4 и 5 являются центральными.*

|  |  |
| --- | --- |
|  | *Схематическое изображение участка зерна катализатора:* I – поток газа, обтекающий зерно катализатора II – пограничная газовая плёнка III – пора внутри катализатора R – продукт реакции, А – исходный реагент 6 стадия. Десорбированные газообразные продукты диффуидируют из пор к внешней поверхности катализатора – *обратная внутренняя диффузия*7 стадия. Газообразные продукты *диффуидируют от поверхности* катализатора в газовый поток через пограничную плёнку, окружающую зерно катализатора – *внешняя диффузия*. |

**Лекция 10.**

**Тема 6. Обратимые химические реакции (объекты и методы управления).**

**6.1 Скорости прямой и обратной реакций. Равновесие. Константа равновесия. Термодинамический подход к рассмотрению равновесия.**

Теоретически все химические реакции в большей или меньшей степени обратимы, то есть могут в одних и тех же условиях протекать в противоположных направлениях. Обратимость реакций была доказана на следующем опыте: сначала смесь газов H2 и O2 пропускали через раскалённую железную трубку; при этом образовывалось некоторое количество водяных паров по реакции 2H2+O2→t 2H2O (пар). При пропускании же водяных паров через ту же трубку наблюдалось частичное разложение воды на кислород и водород: 2H2O (пар) →t 2H2+O2. То есть реакция между водородом и кислородом обратима: 2H2+O2↔t 2H2O (пар).

Обратимые реакции широко распространены и используются в химической технологии.

Обратимые реакции никогда не доходят до конца, то есть до полного исчезновения исходных реагентов и превращения их в продукты реакции. *Пределом протекания обратимых реакций* при заданных условиях является достижение состояние *химического равновесия.*

Истинное химическое равновесие характеризуется следующими признаками: 1) в момент равновесия скорости прямой и обратной реакций одинаковы (равны), то есть: *Uпрям=Uобр (1)*, или *k1*cA*cB=k2cCcD (2)* 2) химическое равновесие подвижно 3) к одному и тому же состоянию химического равновесия можно подойти с двух сторон: *A+B K1↔K2 C+D (3)* 4) в момент достижения равновесия запас свободной энергии системы является минимальным, а энтропия – максимальной.

Учитывая (1), (2) и (3) для равновесного состояния отношение двух постоянных k1 и k2 будет: *k1/k2=cCcD/cAcB=k* – величина, называемая константой химического равновесия. То есть для химического равновесия отношение произведения равновесных (мольных) концентраций продуктов к произведению равновесных (мольных) концентраций исходных веществ есть величина постоянная при постоянной температуре. Она показывает во сколько раз k1>k2 и зависит от природы реагирующих веществ (так как в формуле отношение концентраций). Для веществ в газообразном состоянии удобно использовать парциальные давления: *kp=pCpD/pApB.*

Под термином химическое сродство понимают способность веществ вступать в химическое взаимодействие друг с другом. Сродство веществ друг с другом могут характеризовать изменение термодинамических потенциалов ∆F и ∆G.

Для термодинамически обратимой реакции общего вида *n1A+n2B↔n3C+n4D* изменение термодинамических потенциалов и химическое сродство при T=const подсчитывают, используя соотношения, выведенные Вант-Гоффом и названные уравнениями *изотермы химической реакции*:

∆FT=RT(ln*-lnkC) (4);* ∆GT=RT(ln*-lnkP) (5),* где k – константы равновесия при температуре Т, с – концентрации, реагирующих веществ, n – их число молей, p – парциальные давления взаимодействующих газов. По этим уравнениям можно определить, в каком направлении, и до какого состояния равновесия может протекать реакция в нужном направлении. Если ∆FT  и ∆GT имеют знак “-”, то реакция может протекать только в прямом направлении, и наоборот, если ∆FT=0 и ∆GT=0, то система достигла равновесного состояния. При концентрациях и давлениях равных единице, получим ∆F0T=-RTlnkC; или

-∆F0T=2,303RTlgkC. Убыль величины изобарного потенциала рассчитывают по формуле: ∆G0T=2,303∆nRT lg1,0133\*105-2,303RTlgkP (6), где ∆n – изменение числа молей газообразных веществ в реакции, равное алгебраической сумме: ∆n =n3+n4-n1-n2. По уравнениям (5 и 6), определив предварительно ∆GT (по таблице) можно определить константы равновесия kP и kC.

**Лекция 11.**

**6.2 Смещение равновесия. Принцип Ле Шателье. Влияние температуры и давления на положение равновесия (экзо- и эндо- термические реакции, реакции с изменением объёма и неизменным объёмом). Влияние температуры на скорость обратимой реакции. Влияние температуры на степень превращения.**

Используя свойство равновесных систем “подвижность” воздействием различных внешних факторов можно добиться *смещения равновесия* в нужном направлении и в достаточной степени для обеспечения хорошего выхода продуктов. *Смещение* (сдвиг) химического равновесия *можно осуществлять* изменением концентрации (давления) реагирующих веществ и температуры. Катализаторы не смещают химическое равновесие.

*Принцип Ле Шателье*: если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя температуру, давление или концентрацию реагирующих веществ, то равновесие смещается в том направлении, при котором эффект произведённого воздействия уменьшается.

Влияние концентрации или парциального давления определяется в соответствии с формулой константы скорости (равновесия): **kC=cCO2cH2/cCOcH2O,** например, для реакции CO+H2O↔CO2+H2 (1).

Если увеличить концентрации исходных реагентов, то увеличится и выход продуктов реакции. Если из смеси продуктов увести некоторое количество CO2 (связывая газ щелочью), то понижение концентрации CO2 приведёт к усилению прямой реакции. То есть для смещения равновесия слева направо необходимо увеличить концентрации исходных веществ (парциальные давления) или же уменьшить концентрацию (парциальное давление) одного из продуктов.

Рассмотрим влияние температуры и давления на примере обратимой реакции синтеза аммиака: N2+3H2↔2NH3+92 кДж (2). В соответствии с принципом Ле Шателье повышение температуры должно усиливать процесс, связанный с поглощением тепла, то есть обратную реакцию (распад аммиака), которая идёт с поглощением Q=92кДж. Прямую реакцию надо проводить с непрерывным отводом тепла, то есть с понижением температуры.

Давление смещает равновесие только в реакциях между газами, сопровождающихся изменением числа молей. Давление не оказывает никакого влияния на реакцию по уравнению (1). И, наоборот, на реакцию (2) давление оказывает влияние. Повышение давления должно сместить равновесие в сторону уменьшения числа молей в реакции, то есть в направлении увеличения выхода продукта. N2+3H2 2NH3

Влияние объёма обратно пропорционально давлению (pV=const). Если объём и давление постоянны, то положение равновесия остаётся неизменным.

Ранее (тема 2) мы рассматривали использование термодинамических методов для анализа реакций. Рассмотрим влияние температуры на константу равновесия.

Для малого изменения температуры ∆Т можно получить: ∆A/Q=∆T/T (из формул КПД). Подставим в первый закон термодинамики: ∆U+A=T\*dA/dT (1), это уравнение называется уравнением Гиббса-Гельмгольца. Для изохорно-изотермического химического процесса: AV=RTlnkC (2), тогда (2) преобразуется после дифференцирования: dAV/dT=RlnkC+RT\*dlnkC/dT. Подставляя в (1), получим: ∆U+ RTlnkC= RTlnkC+RT2\*dlnkC/dT или **∆U= RT2\*dlnkC/dT**, учитывая ∆U=-QV, получим уравнение Вант-Гоффа (1884г): **dlnkC/dT=-QV/ RT2 (3)**. Это уравнение называется уравнением изохоры химической реакции и применяется для процессов, протекающих при постоянном объёме. Для процессов при постоянном давлении можно получить аналогичное уравнение зависимости kP от температуры: dlnkP/dT=-QP/ RT2 (4) – уравнение изобары реакции. Применим уравнение (4) для реакции синтеза аммиака N2+3H2↔2NH3+92кДж. Так как тепловой эффект положителен (для прямой реакции), тогда dlnkP/dT<0, то есть константа kP данной реакции уменьшается с ростом температуры: kP=pCn3/pAn1\*pBn2=p2NH3 /pN2 \*p3H2. Уменьшение kP с ростом температуры связано с понижением парциального давления NH3 в реакционной смеси. Следовательно, с увеличением температуры усиливается обратная реакция (распад NH3) и равновесие смещается влево.

Для определения влияния температуры на смещение равновесия в ту или иную сторону, то есть на степень превращения исходных веществ в продукт реакции используют уравнения (3) и (4). Если эти уравнения продифференцировать, то при небольшом интервале температур можно получить формулы для подсчёта констант равновесия (kC2, kC1) при заданной температуре T2, если известны их значения при T1, тепловые эффекты QV и QP:

 **2,303lg\*kC2/kC1= QV/R \* (1/T2-1/T1); 2,303lg\*kP2/kP1=QP/R \* (1/T2- 1/T1).**

**Лекция 12.**

**Тема 7. Химический реактор.**

**Химический реактор – основной аппарат химического производства. Основные показатели работы реактора. Классификация реакторов по фазовому составу реакционной смеси. Реакторы периодического и непрерывного действия. Реакторы идеального смешения (периодического и непрерывного действия) и вытеснения. Адиабатический, изотермический и автотермический режимы работы.**

*Химический реактор* – это центральный аппарат в любом химико-технологическом процессе, включающем целый ряд машин и аппаратов, соединённых между собой различными связями.

*Основные показатели работы:*

1)Производительность (П) и интенсивность (J) работы: П=G/τ (кг/ч), G – количество вырабатываемого продукта за время (τ); J=П/V=G/(V\*τ), J=Vn/(V\*τ), J=П/F=G/(F\*τ), J= Vn/(F\*τ), где V-объём аппарата, Vn-полезный объём, F-площадь сечения.

2)Выход продукта и наибольшая селективность продукта. Она обеспечивается оптимальными параметрами режима: температурой, давлением, концентрацией исходных веществ и продуктов реакции, эффективное использование катализатора.

3)Энергетические затраты на перемешивание и транспортировку материалов через реактор, использование тепла.

4)Управляемость, устойчивость режима и безопасность работы.

5)Стоимость изготовления реактора и его ремонта.

Перечисленные показатели и требования к реактору взаимосвязаны и в значительной степени противоречивы.

*Классификация реакторов* по фазовому составу реакционной смеси:

I. Реакторы для *гомогенных процессов* следующих типов: 1)камерные реакторы с эжекторными смесителями, 2)камерный реактор с центробежным перемешиванием, 3)трубчатый реактор, 4)реакторы типа “труба в трубе”, 5)автоклавы периодического действия.

II. Реакторы для гетерогенных процессов в *системе Г-Ж* следующих типов: 1)колонные, 2)барботажные, тарельчатые, 3)с разбрызгиванием жидкости, 4)с распылением жидкости, 5)пенные реакторы, 6)трубчатые реакторы.

III. Реакторы для гетерогенных процессов в *системе Г-Т* (газ-твёрдое тело) следующих типов: 1)шахтные (доменная, коксовая), 2)полочные, 3)с распылением твёрдого материала, 4)кипящего (взвешенного) слоя, 5)барабанные, вращающиеся 6)туннельные (вращающиеся), 7)камерные, 8)циклонные, 9)ванные, 10)трубчатые, 11)электрические.

IV. Реакторы для процессов в системе Ж-Т (жидкость-твёрдое тело): 1)с фильтрующим слоем твёрдого тела, 2)со взвешенным слоем твёрдого тела, 3)с перемешивающими устройствами (механическими, пневматическими), 4)шнековые, 5)с перемешиванием на полках, 6)с барабанным перемешиванием.

V. Реакторы для каталитических процессов по фазовому составу делятся на 4 класса: 1)*Реагирующая среда – газ; катализатор – твёрдое тело*: различного типа контактные аппараты – трубы, сетки, выполненные из катализатора; с фильтрующим слоем катализатора, со взвешенным слоем катализатора, с потоком взвеси катализатора в жидкости; с движущимся катализатором. 2)*Реагирующая среда – жидкость, катализатор – твёрдый*; различные аппараты с неподвижным катализатором, со взвешенным слоем катализатора, с потоком взвеси катализатора в жидкости, аппараты с мешалками. 3)*Реагирующие вещества – газы и жидкости; катализатор – жидкость или взвесь твёрдого тела в жидкости;* колонны с насадкой, барботажные колонны, реакторы с мешалками. 4)*Реагирующие вещества – несмешивающиеся жидкости, катализатор – жидкость:* реакторы с мешалками.

Различают реакторы периодического и непрерывного действия. В периодический реактор все реагенты вводят до начала реакции, а все продукты выводят из него только после окончания процесса. В реакторе непрерывного действия все реагенты поступают непрерывным потоком, а на выходе непрерывно выгружаются продукты реакции.

*Реактор с идеальной структурной потока.* Рассмотрим сначала реактор, находящийся на нижнем иерархическом уровне, то есть наиболее простые. Пусть будет изотермический режим, то есть (dT=0) – отсутствует движущая сила теплообмена. Для дальнейшего упрощения математической модели можно выделить в самостоятельную группу реакторы с идеальной структурой потока – *идеального смешения и идеального вытеснения.*

*Реактор идеального смешения.* Принимается ряд допущений: в результате интенсивного перемешивания устанавливаются абсолютно одинаковые условия в любой точке реактора: концентрации реагентов и продуктов, степени превращения реагентов, температура, скорость химической реакции.

Реакторы идеального перемешивания могут быть периодического (1) и непрерывного (2) действия. В случае (1) полное время одного цикла (τ∑) состоит из основного (τХ.Р) и вспомогательного (τВСП) (которое включает время загрузки и выгрузки): τ∑=τХ.Р+τВСП. Наличие τВСП приводит к снижению производительности химического реактора и является существенным недостатком периодических процессов вообще. Другие их недостатки – большие затраты ручного труда, сложность решения задач автоматизации. Их применяют в производстве реактивов, органических красителей, лекарственных препаратов, то есть там, где для достаточной глубины превращения требуется сравнительно длительное время, а объёмы производства невелики.

|  |  |
| --- | --- |
|  | 1 – входной поток; 2 – выходной поток; 3 – теплоноситель. Например, во всех точках реактора выполняются следующие условия: CJ(x1, y1, z1, τi)= CJ(x2, y2, z2, τi)=…= CJ(xN, yN, zN, τi). Производные от CJ по координатам равны нулю. В таком реакторе переход от одной концентрации к другой должен происходить мгновенно (во входном – CJ,0, в выходном – CJ. Такое возможно при интенсивном перемешивании в аппарате с приблизительно равным диаметром и высотой. |

При необходимости получения высокой производительности продукта одинакового качества используют реакторы непрерывного действия с установившемся режимом.

Химические реакторы непрерывного действия по режиму движения делятся на реакторы идеального вытеснения (РИВ), реакторы идеального смешения (РИС) и промежуточного типа (РПТ).

*Реакторами идеального вытеснения* называются реакторы непрерывного действия, в которых осуществляются ламинарный гидродинамический режим. В них поток реагентов движется в одном направлении по длине реактора без перемешивания (то есть обратного или поперечного перемещения). Каждый элемент потока движется через канал как твёрдый поршень, вытесняя предыдущие элементы потока. Перемешивание реагентов происходит внутри каждого элемента потока, а между соседними элементами – нет. В РИВ – реакторах параметры, движущая сила процесса и скорость процесса изменяются по длине реактора.

*Объединение* реакторов ИС и реакторов ИВ получило в *каскаде реакторов* идеального смешения:

|  |  |
| --- | --- |
|  | продукт, побочные компоненты |

Реакционная смесь последовательно проходит через все секции. В каждой секции каскада выполняется условие реактора идеального смешивания, то есть мгновенное изменение параметров процесса, равенство параметров во всех точках секции и в потоке, выходящем из неё, отсутствие обратного влияния.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Изменение концентрации реагента в единоличном реакторе идеального смешения (1), реакторе идеального вытеснения (2) и каскаде реакторов идеального смешивания (3). |

Эффективность работы химического реактора во многом зависит от теплового режима, влияющего на кинетику, состояние равновесия и селективность процесса, протекающего в реакторе. *По тепловому режиму* реакторы делятся на:

- Реакторы с адиабатическим режимом, в котором осуществляется теплообмен с окружающей средой и тепловой эффект химической реакции полностью затрагивается на изменение температуры реакционной смеси в реакторе.

- Реакторы с изотермическим режимом, для которых характерно постоянство температуры в реакторе, что обеспечивается подводом или отводом тепла из реактора.

- Реакторы с политропическим (или автотермическим) режимом, характеризующимся подводом или отводом тепла из реактора при изменяющейся температуре реагентов в нём; за счёт этого в реакторе устанавливается заданный тепловой режим и достаточная автотермичность процесса; реакторы этого типа более распространены в химическом производстве.

**Лекция 13.**

**Тема 8. Математическая модель химического реактора.**

**Уравнение материального баланса химического реактора. Конвекционный и диффузионный перенос массы. Математические модели периодического реактора идеального смешения, проточного реактора идеального смешения в стационарном режиме, реактора идеального вытеснения.**

*Уравнение материального баланса* (одно или несколько) составляют по тому или другому компоненту-участнику реакции (реагенту или продукту), отражая в уравнении все изменения, происходящие с этим компонентом. Если реакция, протекающая в химическом реакторе, простая, то составляют одно уравнение материального баланса по любому компоненту или продукту. Если реакция сложная, математическое описание, как правило, включает несколько уравнений материального баланса по нескольким веществам, каждое из которых участвует, по меньшей мере, в одной из простых реакций, составляющих сложную. Уравнение материального баланса по веществу J учитывает все виды поступления, и расходования этого компонента в пределах элементарного объёма ∆V в течении промежутка времени ∆τ:

**nJ,вх-nJ,вых-nJ,х.р=nJ,нак**; гдеnJ,вх – количество вещества J, внесённого в элементарный объём ∆V за время ∆τ с потоком участков реакций; nJ,вых – то же, вынесенное из объёма ∆V; nJ,х.р - количество вещества J, израсходованного на химическую реакцию (или образовавшееся в результате её протекания) в объёме ∆V за время∆τ; nJ,нак – накопление веществаJ в объёме ∆V за время ∆τ (изменение количества вещества J, одновременно содержащегося в объёме ∆V). Изменение количества *вещества (J)* в элементарном объёме (dV) в результате *конвективного переноса* за время (dτ):

 **nJ,конв=-U\*gradcJ\*dV\*dτ**; где grad=∂/∂z \* \*∂/∂x \* ∂/∂y.

Изменение количества *вещества (J)* в результате диффузионного переноса через все грани параллелепипеда за время (dτ) составляет: **∆nJ,диф=D\*▼2CJ\*dV\*dτ**,где оператор ▼2=∂2/∂z2 + ∂2/∂x2 + ∂2/∂y2.

*Накопление вещества J* за время dτ внутри элементарного объёма может произойти в результате *приращения CJ* при изменении времени на величину dτ составит: **∆nJ,нак=∂СJ/∂τ \* dV\*dτ**.

Таким образом, уравнение материального баланса по веществу J на основе полученных уравнений можно записать так:

 –UgradCJ\*dV\*dτ+D▼2CJ\*dV\*dτ–ωr,JdVdτ=(∂CJ/∂τ)\*dV\*∂τ или сократив все слагаемые на dV\*∂τ, получим: –UgradCJ+ D▼2CJ - wr,J=∂СJ/∂τ (1); уравнение достаточно полно описывает химический процесс, протекающий в любом реакторе. В нём отражён (1-ый член) – перенос импульса, (2-ой член) – диффузионный перенос, (3-ий член) – протекание химической реакции. Это уравнение вместе с уравнением теплового баланса, учитывающим явления теплопереноса в элементарном объёме реактора, составляет *полную* математическую модель реактора.

Однако это уравнение слишком сложно для решения – дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных. Следовательно, реальный путь создания математических моделей, пригодных для практических задач по расчёту и проектированию химических реакторов, заключается в упрощении математической модели, которое можно провести для различных случаев (частных). Например, реакторов для гомогенных процессов (в изотермическом и неизотермическом режимах), реакторов для гетерогенных процессов.

*Модель периодического реактора идеального смешения.*

Уравнение материального баланса для этого реактора получим, если исключим два первых члена из уравнения (1) в соответствии с характеристиками реактора: –wr,J=dCJ/dτ. отсюда модно рассчитать, например, время реакционного цикла, необходимое

 CJ,f

τ= - ∫dCJ/(wr,J(CJ)) - для достижения данной глубины превращения

 Cf,0 (конечнойконцентрации CJ,f )

 XJ,f

τ= CJ,0 ∫ dxJ/(wr,J(xJ)) - CJ можно выразить через степень превращения

  0 реагента J: dxJ=-dCJ/CJ,0

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | Изменение концентрации исходного реагента в периодическом реакторе идеального смешения во времени (а) и по объёму аппарата (б). |

Для проточного реактора идеального смешения в стационарном режиме: V/υ=τ=(CJ,0-CJ,f)/wr,J, где V-полный объём реактора, υ-объёмный расход на входе и на выходе, τ-среднее время пребывания в проточном реакторе.

Если выразить через степень превращения XJ,f, то V/υ=τ=(CJ,0\* XJ,f)/ wr,J

*Реактор идеального вытеснения.* В качестве элементарного объёма можно рассматривать объём, вырезанный двумя параллельными плоскостями, находящимися друг от друга на бесконечно малом расстоянии (dz) и перпендикулярными оси канала, тогда dCJ/dx=0; dCJ/dy=0, следовательно, конвективный перенос происходит только в направлении оси z. Диффузионный перенос в реакторе отсутствует. Для нестационарного режима реактора уравнение (1) примет вид: -Uz \*∂CJ/∂z - *w*r,J=∂СJ/∂τ (2), то есть концентрация является функцией координаты (z) и времени (τ).

При стационарном режиме уравнение ещё более упростится:

-Uz\*∂CJ/∂z-*w*r,J=0 (3)

В реакторе с постоянной площадью поперечного сечения канала линейная скорость потока Uz будет постоянной, равной отношению объёмного расхода υ к площади сечения F: Uz=υ/F. С учётом того, что Fz/υ=V/υ=τ, уравнение (3) можно записать: -∂CJ/∂z - *w*r,J=0 (4), здесьτ-среднее время пребывания реагентов в проточном реакторе, продолжительность прохождения потоком расстояния от входа в реактор до некоторой точки z на оси реактора. Уравнение (3) можно проинтегрировать относительно τ:

 CJ,f XJ,f

τ= - ∫dCJ/(*w*r,J(CJ)) , или если J – исходный реагент τ= CJ,0 ∫ dxJ/(*w*r,J(xJ))

 Cf,0  0

Элементарный объём (dV), двигающийся вместе с потоком, для котого составлялся материальный баланс, может рассматриваться как своеобразный периодический микрореактор идеального смешения, время проведения реакции в котором равно среднему времени пребывания реагентов в реакторе идеального вытеснения.

**Лекция 14.**

**Тема 9. Эффективность химического реактора.**

**Сравнение эффективности проточных реакторов идеального смешения и идеального вытеснения. Сравнение эффективности реакторов периодического и непрерывного действия. Выбор реактора по селективности.**

При одинаковых условиях проведения одной и той же реакции для достижения равной глубины превращения среднее время пребывания реагентов в проточном реакторе идеального смешения больше, чем в реакторе идеального вытеснения. Скорость реакции, согласно закону действующих масс, пропорциональна концентрации реагентов. Следовательно, в реакторе идеального вытеснения она всегда выше, чем в проточном реакторе идеального смешения.

Ранее указывалось, что для проточного реактора идеального смешения (а) среднее время пребывания (τ): τС=(CA,0-CA,f)\*(1/*w*rA\*(CA,f)) или τС=(xA,f)\*(CA,0/*w*rA\*(xA,f)), то есть определяется произведением двух постоянных величин и геометрически может быть представлено виде прямоугольника с соответствующими сторонами:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | Для стационарного реактора идеального вытеснения (б): CA,fτ B= - ∫1/(*w*r,A(CA))\*dCA, или CA,0 XA,fτ B= CA,0 ∫ 1/(*w*r,A(xA)) \*dxA 0  |

То есть величина τB, как определённый интеграл выражается площадью криволинейной трапеции.

Из рисунка видно, что площади криволинейных трапеций, соответствующие τB меньше площадей прямоугольников, соответствующих τС, причём разница тем больше, чем больше достигаемая в реакторе степень превращения исходного реагента. Следовательно, при равном объёмном расходе и одинаковом выходе продукта, реактор идеального вытеснения должен иметь меньший объём, чем проточный реактор идеального смешения. Интенсивность J=П/V будет выше.

Достигаемая на выходе из реактора концентрация целевого продукта СR будет определяться, с одной стороны, выбранным типом реактора, а с другой – кинетическими особенностями реакций, которые могут быть учтены через дифференциальную селективность φ’, равную отношению скорости расходования реагента А на целевую реакцию к общей скорости его расходования.

Сравним проточные реакторы идеального вытеснения и идеального смешения при проведении параллельных реакций разного порядка: a1A→rR и a2A→sS (1) по выходу целевого продукта (R). Выход (R) может быть представлен: ФR=CR/CR,MAX=CR/(CA,0 \*r/a1) (2). Уравнение (1) представим: A→r/a1 \* R; A→S/a2 \* S (3). Скорость расходования продукта А (на целевую реакцию): ωA=1/(r/a) \* dCR/dτ. Тогда φ’=[(1/(r/a))\*dCR/dτ]/-dCA/dτ=-1/(r/a1) \* dCR/dCA (4) Проинтегрировав уравнение (4), получим зависимость CR от дифференциальной селективности φ’:

 CA,f **CA,f**

CR=-r/a1 ∫ φ’dCA (5) , подставим (5) в (2), получим **ФR=-1/CA,0 ∫ φ’ dCA**(6)

 CA,0 **CA,0**

Здесь дифференциальная селективность, стоящая, под знаком интеграла является в общем случае убывающей или возрастающей функцией от концентрации исходного реагента А (см. 4). Если φ’ не постоянна, необходимо провести интегрирование для определения ФR (см. 6). В частности, для *реактора идеального вытеснения* (РИВ). Если CA  постоянна по всему объёму и во времени, то уравнение (6) для (РИС) *реактора идеального смешения* можно упростить: ФR,C=(CA,0-CA,f)/CA,0 \* φ’(CA,f) (7). Выход целевого продукта по уравнениям (6) и (7) для РИВ и РИС можно представить графически в виде площадей криволинейной трапеции (ФR,B) (1) и прямоугольника (ФR,C). На рисунках n1 и n2 – обозначены порядки соответственно *целевой* и побочной реакций.



 Если n1 > n2, то выход целевого продукта в РИВ больше, чем в РИС, еслиn1< n2, то выход целевого продукта в РИС больше, чем в РИВ, при n1 = n2 выход целевого продукта в РИС одинаков с таковым в РИВ. Это надо учитывать при выборе типа реактора, также надо учитывать, что РИВ имеет меньший объём, но большее сопротивление и трудность чистки таких аппаратов. РИС имеют низкие концентрации, низкие скорости реакции: чтобы использовать преимущества РИС и увеличение концентрации, можно использовать каскад РИС при их последовательном включении.

**Лекция 15.**

**Тема 10. Уравнение теплового баланса химического реактора.**

**Общее уравнение теплового баланса химического реактора. Уравнение теплового баланса для химических реакторов, работающих в изотермическом, адиабатическом и промежуточных тепловых режимов. Тепловая устойчивость химических реакторов в случае экзо- и эндо- термических реакций. Реактор с обратимой реакцией.**

В уравнении теплового баланса учитываются все тепловые потоки, входящие в реактор и выходящие из него. Такими потоками являются: Qвх – физическая теплота реакционной смеси, входящей в элементарный объём для которого составляется баланс (входной поток); Qвых – физическая теплота реакционной, покидающей элементарный объём (выходной поток); Qр – теплота химической реакции (знак может быть положительным и отрицательным); Qт.о – теплота, расходуемая на теплообмен с окружающей средой (в зависимости от соотношений температур в реакторе и в окружающей среде или в теплообменном устройстве этот поток также может быть направлен и в объём и из него); Qф.пр – теплота фазовых превращений .

Для стационарного режима работы реактора алгебраическая сумма всех тепловых потоков равна нулю: Qвх - Qвых ± Qр ± Qт.о ± Qф.пр = 0 (1)

В нестационарном режиме происходит положительное или отрицательное накопление теплоты в элементарном объёме:

Qвх - Qвых ± Qр ± Qт.о ± Qф.пр = Qнак (2)

Уравнения (1) и (2) являются общими уравнениями теплового баланса химического реактора. Различают несколько видов тепловых режимов химических реакций и соответственно конкретных видов уравнений теплового баланса

I. Изотермический – режим, характеризующийся тем, что температура на входе, внутри и на выходе одинакова. Это возможно, если выделение и поглощение теплоты в результате химической реакции компенсируется теплообменом с окружающей средой. Для стационарного изотермического процесса при постоянстве физических свойств системы можно записать: Qвх=Qвых; | Qр |=| Qт.о | .

Кроме принципиально изотермических реакторов смешения к изотермическому могут приближаться реакторы с весьма малым значением Qр, СА0 или х (степени превращения) при значительной теплопроводности в реакционной смеси. При моделировании реакторов к полностью изотермическим относятся реакторы различного вида, перемешивания жидкостного типа (Ж, Ж-Ж, Ж-Т). Изотермический режим наблюдается на полке пенного и барботажного аппаратов небольшого размера, а также в кипящем слое зернистого материала, и других аппаратах.

Характеристическое уравнение изотермического реактора: tср=tк=const.

II. Адиабатический режим характеризуется полным отсутствием теплообмена с окружающей средой. В этом случае вся теплота химической реакции расходуется на нагрев или охлаждение реакционной смеси. Для стационарного процесса |Qвх-Qвых|=|Qр|. Изменение температуры в адиабатическом реакторе ∆t прямо пропорционально степени превращения х, концентрации основного реагента СА0, тепловому эффекту реакции Qр. Изменение температуры положительно для экзотермических и отрицательно для эндотермических реакций. Уравнение теплового баланса для реакции А→В будет: **G c tk ± GQpCA0x=G c tk** (2), отсюда получим характеристическое уравнение: ± GQpCA0x=с (tk – tн) (2’).

Изменение температуры на любом участке по оси потока в реакторе идеального вытеснения пропорционально степени превращения: ∆t= tk – tн=±λх, где λ-коэффициент адиабатического изменения температуры: λ=(Qp \* CD)/c, где

CD – концентрация продукта. Уравнение теплового баланса для элементарного участка реактора будет: **±QpCAdxA=cdt (3)**. Для реактора полного смешения уравнение теплового баланса такое же как (2’).

III. *Промежуточный* (политропный или автотермический) режим характеризуется тем, что частично теплота реакции расходуется на изменение теплосодержания (нагрев или охлаждение) реакционной смеси, а частично на теплообмен с окружающей средой. Этот режим наиболее часто встречается в ТХП. Этот режим описывается полным уравнением теплового баланса. При неизменной весовой теплоёмкости и установившемся режиме тепло, выделившееся (поглощенное) в результате реакции при степени превращения хА будет унесено продуктами реакции и передано через стенку реактора: ±GQpCA0xА=G c (tk – tн) ± kтF∆tср (4),отсюда может быть найдено: 1)изменение температуры (tk – tн), степень превращения (хА), поверхность теплопередачи (F). Это уравнение (4) получено для *реактора смешения* и для *реактора вытеснения*, в котором температура одинакова по всей длине, то есть температура теплоносителя или охлаждающего агента, находящихся в рубашке, постоянна по всей длине реактора; температура реагентов одинакова в любой точке поперечного сечения реактора. Так как температура *в реакторе изменяется по его длине,* тепловой баланс составляется для элементарного участка длины реактора (∆Н): GQpCA0xА=G c dt± kтF’(t-tокр)dH; где t – температура в рассматриваемом элементе реактора; tокр – температура в рубашке.

Сравнение характеристик изотермических, адиабатических и политермических процессов приведено на рисунках.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| -Зависимость степени превращения (х) от температуры (а) и времени (б) для экзотермического процесса.  | -Зависимость степени превращения (х) от температуры (а) и времени (б) для эндотермического процесса. |
| 1-адиабатический реактор вытеснения; 2,2’-изотермический реактор смешения; 3-политермический реактор вытеснения; tн-температура на входе в реактор (начала реакции). |

Устойчивость работы реактора – одно из требований, которые предъявляются к ним. Согласно А. М. Ляпунову “Система называется устойчивой, если после наложения какого-либо возмущения она возвращается в прежнее состояние при снятии этого возмущения”.

Наиболее важной является температурная (тепловая) устойчивость химических реакций и реакторов. При экзо- и эндо- термических реакциях происходит авторегулировка температуры технологического процесса за счёт влияния концентрации реагентов химического процесса. В некоторых случаях при  – образной форме зависимости количества выделяемого тепла от температуры в реакторе полного слияния при *обратимой экзотермической реакции.*

|  |  |
| --- | --- |
|  | При температуре tв достигается стационарное устойчивое состояние при саморегуляции, но оно отвечает более низкой степени превращения (судя по тепловыделению – оно меньше) чем при температуре tа (точка А), соответствует оптимальной температуре процесса, но термически неустойчивому состоянию. Поэтому в данном случае регулирование температуры tа путём регулирования теплоотвода имеет решающее значение.  |

Устойчивость технологического режима реактора можно определить по его чувствительности при изменении того или иного параметра и называется *параметрической чувствительностью:* П=dy/dx, где у – входная величина – параметр (температура, расход реагентов, концентрация), х – выходная величина – параметр, характеризующий результат процесса (степень превращения, температура, время реакции).

**Лекция 16.**

**Тема 11. Математическое моделирование и оптимизация в химической технологии.**

**Математическое моделирование в химической технологии. Оптимизация условий проведения процесса. Критерии оптимизации. Влияние параметров процесса на производительность и селективность. Примеры оптимизации химико-технологического процесса с использованием математических моделей (определение максимальной производительности реактора).**

*-математическое моделирование химических реакторов и протекающих в них химических процессов.*

*Моделирование* – это метод изучения различных объектов, при которых исследования проводят на модели, а результаты количественно распространяют на оригинал. Модель может представлять собой уменьшенную (или увеличенную) копию объекта. Но моделью может быть и система представлений об объекте, выражаемая как совокупность математических систем: уравнений, неравенств, таблиц, графиков. Такую модель называют *математической моделью.* *Классификация моделей ХТС*: все модели ХТС можно разделить на два вида: *качественные* и *математические.*

Качественные существуют двух видов: *операционно-описательные* и *иконографические*.

Операционно-описательные модели – это словесное описание процесса функционирования системы. В нём приводится основные химические реакции, по которым осуществляется получение целевого продукта (технологическая схема процесса), даётся описание процессов, происходящих в аппаратах системы, приводятся сведения о составе сырья, значениях параметров технологического режима. *На практике* – *это различные виды проектно-конструкторской документации*, технологические регламенты.

Иконографические модели связаны с графическим (наглядным) изображением, чертежом. Такие обобщенные изображения дают лишь качественные представления о функционировании системы. Существует несколько разновидностей таких схем: функциональная (принципиальная), структурная, операционная (оперативная), технологическая. Примером иконографической схемы является топологическая схема массовых потоков реагентов и воды. Такие схемы иллюстрируют расчёт массовых потоков реагентов и воды. Подобные схемы иллюстрируют тепловые потоки.

*Задачи анализа, синтеза и оптимизации ХТС.*

Задачи второго уровня разработки химического предприятия – анализ, синтез и оптимизация – тесно связаны друг с другом и на практике решаются комплексно. Трудности, возникающие при этом, вызваны многомерностью ХТС, как по элементам, описываемым большим числом дифференциальных и конечно-разностных уравнений, так и по выполняемым ими функциям. Осложняется дело и высокой степенью взаимосвязанности и взаимовлияния элементов.

Задачи первостепенной важности при создании ХТС является разработка *оптимальных алгоритмов* расчёта на ЭВМ многомерных систем уравнений математических моделей, оптимальная организация вычислительных процедур, устанавливающая порядок расчёта математических моделей элементов системы для нахождения выходных переменных системы в целом.

Если в символической математической модели связи между параметрами входных и выходных потоков описываются с некоторым приближением линейными уравнениями (так подбирают интервалы варьирования) то модель каждого i – го параметра системы можно представить в следующей матричной форме: [yim]=[Rimn]\*[xin], где m – номер выходных переменных, n – номер входных переменных, [xin] – вектор входных переменных; [yim] – вектор выходных переменных; [Rimn] – матрица преобразования, или операционная матрица. Элементы матрицы отражают связь между входными и выходными параметрами. Матрица состоит из столбцов, отвечающих каждой выходной переменной, и из строк, отвечающих каждой входной переменной. Каждый элемент матрицы – это коэффициент функциональной связи между соответствующей входной и выходной переменными. Определение элементов операционных матриц проводится на основе экспериментальных данных, полученных на основе исследований. Получают значения коэффициентов матрицы – коэффициентов регрессии и составляют уравнение регрессии. Затем по линии регрессии, соответствующей этому уравнению, выполняют крутое восхождение, регистрируя экспериментально параметр оптимизации, и определяют, таким образом, оптимальные значения параметров процесса.

Это можно показать на следующем примере. Пусть протекает процесс химического взаимодействия в реакторе некоего компонента А в газовой фазе с компонентом В, находящемся в жидкой фазе. Ход процесса определяют следующие параметры входных потоков: LA и LВ – массовые расходы соответственно газа и жидкости; tвх, tр – температура на входе и внутри реактора соответственно; xА,вх, yВ,вх – концентрации соответственно компонента A и B; τр – время реакции. Выходные параметры: GС,вых – производительность реактора по продукту реакции C; φС – его селективность xА,вых, xВ,вых – концентрации веществ A и B на выходе из реактора. Описанный процесс изучен экспериментально и получена его экспериментальная модель (найдены коэффициенты регрессии). Матричная модель будет выглядеть:



Слева – столбец выходных переменных, справа – столбец входных переменных, в середине матрица планирования и результаты опытов.

Уравнение для параметра GС – выхода продукта будет:

GС,вых=a11LA+a12LB+a13xА,вх+a14yB,вх+a15tвх+a16tр+a17τр.

Затем выполняют крутое восхождение и определяют оптимальное значение параметров процесса при максимальном значении производительности реактора. Подобным образом определяют максимальное значение селективности.

**Лекция 17.**

**Тема 12. Сырьё химической промышленности.**

**Виды сырья. Нефть и природный газ. Тенденции развития сырьевой базы. Обогащение сырья (гравитационное, электромагнитное, электростатическое, термическое, флотация, концентрирование). Обогащение газов – конденсация, испарение, абсорбция, десорбция. Комплексное использование сырья. Переработка отходов. Замена пищевого сырья.**

Сырьё – один из основных элементов технологического процесса, который определяет в значительной степени экономичность процесса, технику производства и качество продукта. *Сырьём называют* природные материалы, используемые в производстве промышленных продуктов. Вследствие роста промышленного производства и увеличения ассортимента химической продукции возникает необходимость в новых видах сырья. Сырьевая база химической промышленности непрерывно расширяется. Исходным материалом многих производств является сырьё, уже подвергшееся химической переработке, которое называется *полупродуктом (полуфабрикатом).* Некоторые химические производства используют в качестве сырья отходы и побочные продукты других производств.

*Виды сырья*. По происхождению сырьё делят на *минеральное, растительное и животное*. Преобладает минеральное сырьё, то есть полезные ископаемые, добываемое из земной коры. По агрегатному состоянию различают *твёрдое, жидкое* (нефть, солевые растворы) и газообразное (воздух, природный газ) сырьё. По составу сырьё делят на *органическое и неорганическое*.

Минеральное сырьё, в свою очередь, делится на *рудное, нерудное и горючее* (органическое). Рудным минеральным сырьём называют *горные породы* или минеральные агрегаты, содержащие металлы, которые могут быть экономически выгодно извлечены в технически чистом виде. Примеси, содержащиеся в руде, называют пустой породой.

Горючее минеральное сырьё, то есть органические ископаемые: уголь, торф, сланец, нефть – используют как энергетическое топливо или как химическое сырьё. Сырая нефть впервые в значительных количествах была добыта в 1880 году. С тех пор её добыча росла экспоненциально и сейчас в мировом масштабе ежегодно составляет 3,2\*109 м3. сырая нефть является смесью химических веществ, содержащих сотни компонентов. Основную массу нефти составляют углеводороды – алканы, циклоалканы, арены. Помимо углеводородов в составе нефти находятся смолистые и асфальтовые вещества. Все эти вещества являются нежелательными примесями нефти.

Важнейшими нефтепродуктами, получаемыми в процессе переработки нефти, являются жидкое топливо, газообразное топливо, смазочные масла, индивидуальные углеводороды (предельные, непредельные, парафины, церезины), нефтяные битумы.

Природный газ (ПГ) добывается из пластов, не содержащих нефти. Основным компонентом ПГ является метан (80-98%) и его низкие гомологи С2-С4 (0,5-2%). В России запасы ПГ составляют около 40% от мирового объёма разведанных месторождений.

Основные направления использования природного газа являются: I.Бытовое и промышленное топливо II.Производство: 1)кислородосодержащих соединений (формальдегид, уксусная кислота); 2)синтез-газа; 3)водорода, ацетилена, сажи; 4)растворителей и хладагентов (хлор- и фтор- производных метана); 5)нитросоединений (нитрометан, нитроэтан); производство углеводородов; 6)одним из перспективных направлений переработки ПГ является синтез углеводоров (бензина) на цеолитовом катализаторе при 320-410º С и давлении 8 МПа.

*Обогащение сырья* – совокупность физических и физико-химических методов обработки минерального сырья (руды, угля) для удаления пустой породы и повышения содержания основного компонента в концентрате.

Большая группа методов предназначена для обогащения твердых материалов.

*Гравитационный метод* – разделение, основанное на разной скорости выпадения частиц разной плотности и крупности в потоке жидкости или газа или на действии центробежной силы. Этот метод широко используется для обогащения сырья в производстве силикатных материалов, минеральных солей и в металлургии.

*Электромагнитный* – разделение по магнитной проницаемости, например, отделение магнитного железняка, хромистого железняка, рутила и других магнитных материалов от пустой породы.

*Электростатический* – разделение по электрической проводимости (отделение проводящих руд от диэлектрических пород; например, гипса, известняка, силикатов).

*Флотационный* – разделение взвешенных в жидкости относительно мелких частиц друг от друга (или выделение твёрдых частиц из жидкости) по их способности прилипать к вводимым в суспензию газовым пузырькам с последующим всплыванием их на поверхность жидкости и образованием пены. В суспензию вводят различные реагенты, усиливающие избирательность и прочность прилипания минеральных частиц и пузырькам воздуха. Флотация является наиболее универсальным и совершенным способом обогащения. Этим методом извлекаются из минерального сырья практически все минералы.

*Жидкие растворы различных веществ* концентрируют упариванием растворителя, вымораживанием, выделением примесей в осадок или газовую фазу.

*Газовые смеси разделяют* на компоненты последовательной конденсаций газов при их сжатии (компрессии) и понижении температуры.

Дальнейшее совершенствование процесса обогащения сырья связано с решением ряда теоретических вопросов, а также экспериментального изучения физико-химических свойств минералов, ПАВ, их электрических свойств, воздействия различных силовых полей.

*Комплексное использование* сырья является одной из важнейших народнохозяйственных задач. Раньше из сырья, содержащего несколько ценных компонентов, использовался в данном производстве какой-либо один компонент, остальные же или оставались в продукте балластом, или шли в отходы (отбросы) производства. В настоящее время осуществляют комплексное использование сырья, то есть извлекают каждый ценный продукт отдельно. Это достигается двумя путями: во-первых, разделением породы на составляющие части (минералы), то есть методом обогащения сырья; во-вторых, разнообразной химической переработкой сложного сырья с выделением его составных частей виде ценных продуктов. При этом из одной горной породы можно получить различные металлы. Неметаллические элементы, кислоты, соли, строительные материалы. Например, такой принцип используют при переработке апатитонефелиновой породы. Породу измельчают и разделяют методом флотации на апатит Ca5F(PO4)3 и нефелин (K,Na)2O·Al2O3·2SiO2. из апатита получают: гипс, цемент, фосфорную кислоту и её соли, фосфорные удобрения. Из нефелина получают: цемент, поташ. Соду, ванадий, алюминий, гелий, титан\* (\*-содержится в небольших количествах).

Примерами комплексного использования материалов могут служить: коксование угля с сопровождающимся его химическими производствами; переработка нефти; сланца; торфа и древесины.

Проблема комплексного использования сырья тесно связана с важнейшими вопросами экономики химической промышленности – комбинированием предприятий. Это наиболее прогрессивная форма организации производства. В нашем городе таким примером является Марийский ЦБК. Комплексное использование сырья и комбинирование предприятий позволяют решить вопрос *переработки отходов производства*.

*Замена пищевого сырья непищевым*. Успехи органической химии позволяют производить ряд ценных органических продуктов из самого разнообразного сырья. Так, например, этиловый спирт, используемый в громадных количествах в производстве синтетического каучука, искусственных волокон, пластмасс, взрывчатых веществ, эфиров, можно получать из пищевых продуктов (зерна, картофеля, сахарной свеклы), гидролизом древесины и гидратацией этилена. Этилен же, в свою очередь, получается при химической переработке природных газов, нефти и других видов топлива. Вначале пищевое сырьё в производстве спирта стала вытеснять древесина. Из одной тонны древесины при гидролизе получается около 160 кг этилового спирта, что заменяет 1,6 тонны картофеля или 0,6 тонны зерна. Производство гидролизного спирта обходится дешевле, чем из пищевого сырья. При комплексной химической переработке древесина используется вместо пищевого сырья также в производстве глицерина, кормового сахара, кормовых дрожжей, уксусной, лимонной и молочной кислот и других продуктов. Особенно быстро развивается производство синтетического спирта гидратацией этилена. Таким образом, растительное сырьё вытесняется неисчерпаемыми запасами минерального сырья. Себестоимость синтетического спирта из нефтяных газов в три раза ниже, чем из пищевого сырья. Значительно развивается также производство синтетического каучука из бутан-бутиленовой фракции попутных нефтяных газов, поэтому этиловый спирт потерял доминирующее значение в производстве синтетического каучука. Из продуктов переработки газов и нефти ныне вырабатывают также уксусную кислоту, глицерин и жиры для производства моющих средств. При этом экономится громадное количество пищевого сырья и получается более дешёвая продукция.

Растительное и животное сырьё уже вытеснено в основном *минеральным синтетическим* в производстве красителей, лаков, лекарственных веществ, душистых веществ, большинства пластмасс. На очереди стоит получение из непищевых веществ основных продуктов питания: крахмала и сахара, и, наконец, синтез составных частей белков. Ныне уже получают биохимическим превращением продуктов нефтеперерабатывающей промышленности и целлюлозно-бумажной промышленности белковые дрожжи для корма скота.