

Пашкевич Дмитрий Станиславович

Тепло- и массообмен в  
химической технологии

## РАЗДЕЛ 1

# ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ ТЕХНОЛОГИЮ

# ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ ТЕХНОЛОГИЮ

Определение: Химическая технология это последовательность промышленных операций по подготовке и химическому взаимодействию веществ и разделению продуктов взаимодействия, позволяющих преобразовать природное или техногенное сырьё в продукты с необходимыми потребительскими свойствами.

Традиционно химическая технология разделяется на два направления:

- технология органических (содержащих углерод-углеродные связи) соединений;
- технология неорганических соединений.

# ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ ТЕХНОЛОГИЮ



# ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ ТЕХНОЛОГИЮ

## Схема химико-технологического процесса



Выбор типа и конструкции химического реактора

Фазовое состояние реагентов:

- Газ-газ, газ-жидкость, газ-твёрдое
- Жидкость-твёрдое, жидкость-жидкость
- Твёрдое-твёрдое

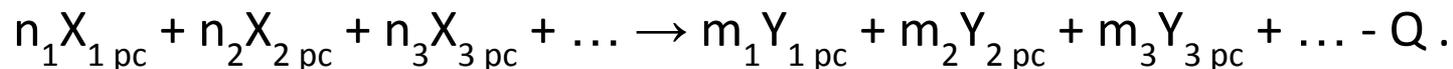
Тепловыделение химического процесса:

- Эндотермические реакции
- Экзотермические реакции

Высокоэкзотермические процессы в химической технологии

# УРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Уравнение химической реакции это схема процесса, не учитывающая наличие стадий превращения:



$n_n, m_n$  – стехиометрические коэффициенты,  $n_n, m_n \in \mathbb{N}$ .

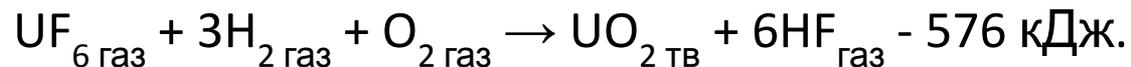
Стехиометрия это соотношение количеств веществ в химическом процессе, вытекающее из закона сохранения вещества и валентности элементов, которое позволяет рассчитать необходимое количество исходных компонентов.

Валентность элемента это его способность к образованию ковалентных связей. Валентность это количество двухцентровых двухэлектронных (ковалентных) связей элемента. Валентность элемента равна количеству неспаренных электронов.

$Q$  – тепловой эффект реакции, кДж,  $Q < 0$  – экзотермический процесс,  $Q > 0$  – эндотермический процесс.

pc – phase condition, фазовое состояние.

Например:



# ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

Простая реакция – это реакция непосредственно между валентно-насыщенными молекулами исходных веществ.

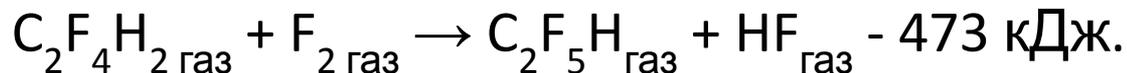
Крайне редка, т.к. требует разрыва химических связей, значения энергии связи составляют обычно 200-400 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Например:  $\text{NOI} + \text{NOI} \rightarrow 2\text{NO} + \text{I}_2$ .

Сложная реакция – это реакция, протекающая в несколько стадий с участием валентно ненасыщенных частиц - радикалов (частиц с неспаренным электроном) или ионов.

Примером сложных реакций являются каталитические реакции и цепные.

Например:



Механизм фторирования 1,1,1,2-тетрафторэтана:

1.  $\text{F}_2 \rightarrow 2\text{F}^\bullet$ , энергия диссоциации фтора 155 кДж·моль<sup>-1</sup>;
2.  $\text{F}^\bullet + \text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4\text{H}^\bullet + \text{HF}$ ;
3.  $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}^\bullet + \text{F}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_5\text{H} + \text{F}^\bullet$ .

# ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

## Направление протекания химической реакции и энергия Гиббса

Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал, свободная энтальпия):

$G = U + PV - TS = H - TS$ , где  $U$  – внутренняя энергия,  $P$  – давление,  $V$  – объём,  $T$  – абсолютная температура,  $S$  – энтропия ( $dS = dQ/T$ ),  $H$  – энтальпия (теплосодержание системы).

Свободная энергия Гиббса это величина, показывающая изменение энергии системы при протекании химической реакции.

Изотермический равновесный химический процесс без затраты внешних сил может протекать самопроизвольно только в направлении убывания энергии Гиббса до достижения ее минимума, которому отвечает термодинамическое равновесное состояние системы.

Энергию Гиббса можно понимать как полную химическую энергию системы.

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности протекания процесса

Изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  при протекании химической реакции:

$$\sum x_i X_i = \sum y_j Y_j - \text{уравнение химической реакции,}$$

$$\Delta G = \sum y_j G_j - \sum x_i G_i, \quad G = H - T \cdot S,$$

$$H = H_{298} + \int_{298}^T c_p dT, \quad S = S_{298} + \int_{298}^T c_p \cdot T^{-1} dT, \quad C_p = a + bT,$$

$x_i, y_j$  – стехиометрические коэффициенты,  $X_i, Y_j$  – символы веществ;  $H$  – энтальпия вещества,  $H_{298}$  – стандартная энтальпия образования вещества,  $S$  – энтропия вещества,  $S_{298}$  – стандартная энтропия образования вещества,  $T$  – температура,  $c_p$  – теплоёмкость,  $a, b$  – коэффициенты полинома теплоёмкости веществ.

Если  $\Delta G < 0$ , то реакция протекать может;

$\Delta G > 0$ , то реакция протекать не может;

$\Delta G = 0$ , то система находится в состоянии химического равновесия, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной.

# ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Кинетическое определение энергии Гиббса:

$$\Delta G = RT \ln K,$$

где  $K$  – константа равновесия реакции.

Химическое равновесие это состояние системы в котором скорости прямой реакции равна скорости обратной реакции (обратимые реакции). В состоянии химического равновесия  $K = v_{\text{пр}} \cdot v_{\text{обр}}^{-1}$  и  $\Delta G = 0$ .

Константа равновесия реакции  $K$  – отношение между активностями веществ, участвующих в реакции.

Для идеального газа константа равновесия выражается через давление веществ:

$$K_p = \prod P_i^{v_i},$$

где  $P_i$  – давление  $i$ -го вещества в состоянии равновесия системы,  $v_i$  – стехиометрические коэффициенты,  $v_i > 0$  для продуктов реакции и  $v_i < 0$  для исходных веществ.

Примеры обратимых (равновесных) газофазных процессов



$$K_p = P_{NH_3} \cdot P_{N_2}^{-0.5} \cdot P_{H_2}^{-1.5}.$$

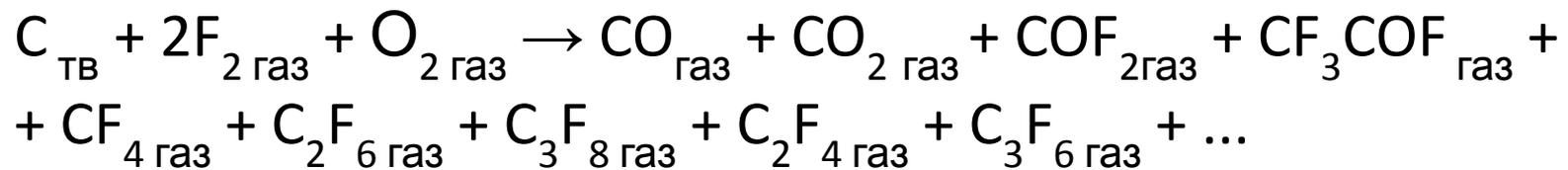


$$K_p = P_{CO_2} \cdot P_{CO}^{-1} \cdot P_{O_2}^{-0.5}.$$

# ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Поиск минимума значения энергии Гиббса продуктов реакции в зависимости от их состава, температуры, давления и соотношения исходных веществ позволяет оценить термодинамически равновесный состав продуктов, когда их может быть несколько.

Например:



Продукты взаимодействия	Состав продуктов в зависимости от температуры, мольные %			
	500К	1000К	1500К	2000К
CO <sub>2</sub>	49	37	27	21
CF <sub>4</sub>	49	37	27	21
COF <sub>2</sub>	2	26	45	51

# ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Система уравнений для расчёта термодинамически равновесного состава газообразных веществ:

$$K_P = \prod_i P_i^{\nu_i} \quad \text{- уравнения химического равновесия;}$$

$$P_i V = N_i R T \quad \text{- уравнение состояния идеального газа;}$$

$$\sum_i P_i = P_0 \quad \text{- уравнение Дальтона;}$$

$$n_j = \sum_i N_i \cdot A_{ij} \quad \text{- уравнение баланса атомов .}$$

где  $i$  - индекс по газовым компонентам,  $P_i$  - парциальное давление компоненты  $i$  при химическом равновесии (в числителе давления конечных веществ, в знаменателе – исходных);  $P_0$  - давление, при котором рассматривается система, в данном случае оно составляет 0.1 МПа;  $A_{ij}$  - число атомов типа  $j$  в молекуле типа  $i$ ;  $n_j$  - общее количество атомов типа  $j$ ;  $N_i$  - количество молекул типа  $i$  в состоянии химического равновесия,  $\nu_i$  – стехиометрический коэффициент.

Алгоритм решения – исключение части неизвестных методом Гаусса, решение нелинейной системы уравнений методом Ньютона.

Источник информации о значениях констант равновесия реакций -  
Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание  
в 4-х т. Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Под редакцией В.П.Глушко.  
Наука. 1979.

# ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

## Стандартная энтальпия образования и тепловой эффект реакции

Энтальпия (теплосодержание) это энергия системы, которая доступна для преобразования в теплоту при определенных температуре и давлении:

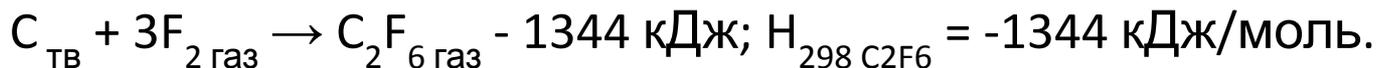
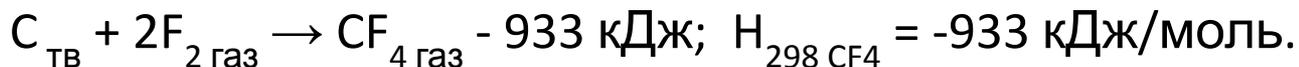
$$H = U + PV.$$

Изменение энтальпии не зависит от пути процесса и определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Стандартная энтальпия образования вещества  $H_{298}$  это количество тепла, выделившееся (или поглощенное) в системе при образовании 1 моля этого вещества из простых веществ в стандартных условиях при  $T = 298,15 \text{ K}$  и  $P = 101325 \text{ Па}$ .

Энтальпия образования простых веществ в стандартных условиях для устойчивого в этих условиях агрегатного состояния вещества принимается равной нулю.

Например:



# ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОХИМИИ

Тепловым эффектом химической реакции  $Q$  называют изменение энтальпии системы при протекании в ней химической реакции:

$\sum x_i X_i = \sum y_j Y_j$  – уравнение химической реакции,

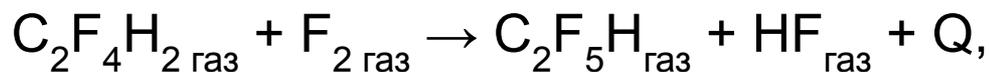
$$Q = \sum y_j H_{Yj298} - \sum x_i H_{Xi298},$$

$H_{298}$  – стандартная энтальпия образования вещества, табличное значение.

Если  $Q < 0$ , то реакция экзотермическая.

Если  $Q > 0$ , то реакция эндотермическая.

Например:



$$H_{298 C_2F_4H_2} = -923 \text{ кДж},$$

$$H_{298 F_2} = 0 \text{ кДж},$$

$$H_{298 C_2F_5H} = -1123 \text{ кДж},$$

$$H_{298 HF} = -273 \text{ кДж},$$

$$Q = -1123 - 273 + 923 + 0 = -473 \text{ кДж}.$$

# ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОХИМИИ

Закон Гесса — основной закон термохимии: тепловой эффект реакции, протекающей в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях не зависит от пути процесса, а только от начального и конечного состояния системы.

Закон Кирхгофа – температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции равен изменению теплоёмкости системы в результате протекания этой реакции:

$$dQ/dT = \sum y_j c_{pYj} - \sum x_i c_{pXi} - \text{дифференциальный вид закона,}$$

$$Q = \int_{T1}^{T2} (\sum y_j c_{pYj}) dT - \int_{T1}^{T1} (\sum x_i c_{pXi}) dT - \text{интегральный вид закона.}$$

298

## ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОХИМИИ

Расчёт теплового эффекта реакции  $Q$  и адиабатической температуры  $T_{ad}$  продуктов реакции по закону Кирхгофа для изобарного процесса:

$$\sum x_i X_i = \sum y_j Y_j,$$

$$Q + H_j - H_i = 0, \quad Q = \sum y_j H_{j298} - \sum x_i H_{i298},$$

$$H_j = \sum (y_j \int_{T_0}^{T_{ad}} c_{pi,j} dT), \quad H_i = \sum (x_i \int_{298}^{T_0} c_{pi,j} dT), \quad c_{pi,j} = a + bT,$$

$$\sum y_j H_{j298} - \sum x_i H_{i298} = \sum (y_j \int_{T_0}^{T_{ad}} (a_j + b_j T) dT) - \sum (x_i \int_{298}^{T_0} (a_i + b_i T) dT),$$

$H_j$  – энтальпия продуктов реакции при  $T_{ad}$ ,  $H_i$  – энтальпия исходных веществ при начальной температуре,  $a$  и  $b$  – коэффициенты полинома теплоёмкости.

Если экзотермический процесс протекает в режиме горения с образованием твёрдых продуктов реакции, то гетерогенный факел может терять до 40% выделившегося тепла излучением и температура продуктов  $T_{rad}$ :

$$Q - Q_{rad} + H_j - H_i = 0, \quad Q_{rad} = kQ, \quad k=0,4,$$

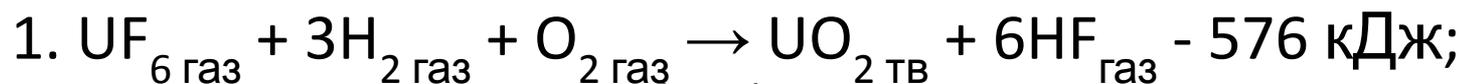
$$0,6(\sum y_j H_{j298} - \sum x_i H_{i298}) = \sum (y_j \int_{T_0}^{T_{rad}} (a_j + b_j T) dT) - \sum (x_i \int_{298}^{T_0} (a_i + b_i T) dT).$$

# ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОХИМИИ

## Адиабатическая температура продуктов экзотермической реакции

$$\Delta T_{ad} = Q \cdot c_{p\Sigma}^{-1}$$

Например:



$$c_{p\text{ UO}_2} = 64 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1};$$

$$c_{p\text{ HF}} = 30 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1};$$

$$c_{p\Sigma} = 64 + 6 \cdot 30 = 244 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1};$$

$$\Delta T_{ad} = Q \cdot c_{p\Sigma}^{-1} = 576000 \cdot 244^{-1} = 2102 \text{ К}.$$



$$c_{p\text{ C}_2\text{F}_5\text{H}} = 120 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1};$$

$$c_{p\text{ HF}} = 30 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1};$$

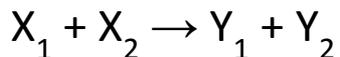
$$c_{p\Sigma} = 120 + 30 = 150 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1};$$

$$\Delta T_{ad} = Q \cdot c_{p\Sigma}^{-1} = 473000 \cdot 150^{-1} = 3153 \text{ К}.$$

# ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

## Скорость химической реакции:

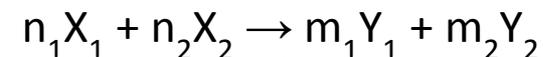
изменение концентрации вещества во времени в связи с протеканием химического процесса.



$v = dc_{x1}/dt = dc_{x2}/dt = dc_{y1}/dt = dc_{y2}/dt$ , где  $c$  – концентрации веществ,  
 $[v] = \text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

## Закон действующих масс для простой реакции:

скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам



$$v = k \cdot c_{x1}^{n1} \cdot c_{x2}^{n2},$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности, именуемый константой скорости реакции,

$n_1, n_2$  – порядки реакции по компонентам,

Произведение  $c_{x1}^{n1} \cdot c_{x2}^{n2}$  иногда называют функцией торможения.

## Для сложных реакций закон действующих масс в выше приведённом виде не

выполняется, однако для многих сложных реакций, именуемых «формально простыми», он может быть записан в следующем виде:

$v = k \cdot c_{x1}^{v1} \cdot c_{x2}^{v2}$ , где  $v_1$  и  $v_2$  - порядки реакции по соответствующим компонентам, не равные стехиометрическим коэффициентам и являющиеся дробными положительными числами.

$v = v_1 + v_2$  называют суммарным или общим порядком реакции.

# ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

## Зависимость скорости химической реакции от температуры, экспонента Аррениуса:

$k = k_0 \cdot \exp(-E/(RT))$ , где

$E$  – энергия активации,  $[E] = \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , нижняя граница значения кинетической энергии молекул, при которой при столкновении происходит взаимодействие. Следует из распределения Максвелла-Больцмана.

$k_0$  – предэкспоненциальный множитель, характеристика частоты соударений молекул,  $[k_0] = \text{с}^{-1}$ .

$k_0 \sim T^{0.5}$ , обычно полагают  $k_0(T) = \text{const}$ .

## Правило Вант-Гоффа:

$v_2 = v_1 \cdot Y^{(T_2 - T_1)/10}$ , где  $Y = 2 \div 4$ .

Правило обычно применяют для простых молекул при значениях  $E = 60\text{-}120 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $T = 10\text{-}400^\circ\text{C}$ .

Если  $Y = 2$ , то скорость реакции увеличивается в 2 раза при увеличении температуры на  $10^\circ\text{C}$ .

# ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

## Порядок химической реакции

Реакция нулевого порядка - расходование компонентов реакции не влияет на скорость реакции:

$$v = k \text{ или } dc/dt = -k;$$

$$c = -kt + c_0, k = t^{-1}(c_0 - c) = \operatorname{tg}\alpha.$$

Реакция первого порядка - расходование одного из компонентов влияет на скорость реакции:

$$v = kc \text{ или } dc/dt = -kc;$$

$$\ln c = \ln c_0 - kt, k = t^{-1}(\ln c_0 - \ln c) = \operatorname{tg}\alpha, t_{1/2} = \ln 2/k.$$

Реакция второго порядка - расходование двух компонентов влияет на скорость реакции:

$$v = kc_1c_2 \text{ или } dc/dt = -kc^2;$$

$$c^{-1} = kt + c_0^{-1}; k = t^{-1}(c^{-1} - c_0^{-1}) = \operatorname{tg}\alpha; t_{1/2} = k^{-1} \cdot c_0^{-1}.$$

Где  $\alpha$  - угол наклона касательной к кривой  $\eta = c \cdot c_0^{-1} = f(t)$ .



# МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

## Последовательность действий при проведении исследовательских работ по созданию научных основ технологии синтеза химического соединения

1. Выбор конкурентоспособных сырьевых компонентов и способа синтеза.  
Основной метод работы – анализ литературных данных.
2. Определение  $\Delta G$  при переходе системы от исходных веществ к требуемым конечным.  
Метод решения – расчёты по табличным данным для стандартных энтальпии и энтропии для исходных и конечных веществ. При отсутствии табличных данных – экспериментальное измерение или расчёт значений по существующим методикам.
3. Если в п.2  $\Delta G < 0$ , то оценивают состав продуктов взаимодействия путём поиска минимума энергии Гиббса при изменении состава продуктов по веществам, изменении соотношения исходных компонентов, температуры и давления.  
Метод решения – расчёт аналогично п.2.
4. При существовании диапазона соотношения исходных компонентов, температуры и давления, в которых в термодинамически равновесном составе продуктов присутствуют в достаточном количестве исходные вещества – изучение скорости взаимодействия исходных компонентов и состава продуктов в зависимости от температуры, концентрации и др. и построение кинетической модели.  
Метод исследования – физико-химический эксперимент в лабораторных условиях.
5. При успешном решении задач по п.4 – разработка принципов масштабирования реакторного узла.