

القوانين الأساسية للتكنولوجيا الكيميائية

يتحتم أن تتم عمليات تصنيع المواد الخام إلى منتجات كيميائية وفق ظروف اقتصادية مثلى . وتحدد هذه الظروف بانخفاض الاستهلاك من المواد الخام والحصول على منتج منخفض التكلفة ذي جودة مرتفعة وارتفاع معدل التصنيع . ويعنى خفض تكلفة المنتج الكيميائي انخفاضاً في رأس المال المستثمر . وفي نفقات التشغيل . وفي استهلاك المواد الخام . وفي استهلاك الطاقة بشتى أشكالها . والوقود . وفي العمالة لكل وحدة من المنتج . وتحقق هذه الأهداف بتوفير عمليات مستمرة مع أقصى درجة من المبكنة والأتمتة (الطرق الأوتوماتية) ويستجبل مراقبة أية عملية تصنيع حديثة أو الحصول على منتجات كيميائية بدرجة اقتصادية دون الإلزام بالقوانين التى تحكم العمليات الصناعية الكيميائية . وتساعد مثل هذه المعرفة عند تصميم مصنع جديد فى انتخاب برنامج التشغيل المناسب وهى الذى يحدد تتابع مراحل الإنتاج . كما تساعد فى اختبار تصميم المعدات التى ينبغى استخدامها وحساب أبعادها الأساسية . بالإضافة إلى المساعدة فى إرساء ظروف التشغيل وطرق المراقبة وفى تنفيذ التعليمات الخاصة بخدمات المعدات والإشراف على عملية التصنيع . . إلخ .

ومن بين قوانين الكيمياء والفيزياء الرئيسية . هناك ثلاثة قوانين يمكن اعتبارها حجر الأساس للهندسة الكيميائية . وهذه القوانين هي : قانون عدم فناء الكتلة . والقانون الدوري للعناصر . وقانون حفظ الطاقة .

ويستخدم قانون عدم فناء الكتلة في الهندسة الكيميائية لحساب مقادير المواد الناتجة من عملية ما . وطبقاً لهذا القانون . فإن الكتلة الإجمالية للمواد الداخلة إلى جهاز ما (أو مصنع كيميائي) تساوي كتلة المواد الخارجة . ويتم عمل موازنة للمواد المتصلة بتشغيل جهاز ما (أو مصنع) طبقاً لهذا القانون مع الأخذ في الاعتبار كل من التفاعلات الرئيسية والجانبية . وتعد موازنة المواد ضرورية لتحليل تشغيل أى جهاز (أو مصنع كيميائي) ولتصميم العمليات الكيميائية الجديدة . وتجري الموازنة الخاصة بالمواد عادة لوحدة الأوزان (كجم . طن) من المنتج . أو لوحدة الزمن من تشغيل الجهاز . وبعد الانتهاء من عمل موازنة المواد يمكن عمل موازنة للطاقة . وتستند موازنة الطاقة إلى قانون عدم فناء الطاقة .

ومن القوانين الهامة في الهندسة الكيميائية قانون الاتزان الكيميائي ونظرية معدلات العمليات الكيميائية التي تعرف بالكينيتكا الكيميائية .

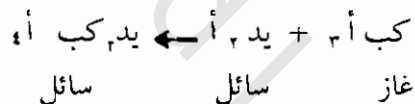
ومن الممكن أن تكون المواد الخام ومنتجات التفاعل في العمليات الكيميائية . في الحالة الغازية أو السائلة أو الجامدة (الصلبة) وتشكل جميع المواد المتفاعلة كيميائياً أو فيزيقياً « مجموعة متفاعلة » .

وتحدد الحالة الثيرموديناميكية للمواد المتفاعلة إلى حد كبير مجموعة القوانين التي تحكم التفاعلات . وكذلك الأساليب المستخدمة وبرامج التشغيل وتصميم المعدات المستخدمة لتسييرها . ومن ثم . يكون من المناسب لتسيير دراسة ومناقشة مجموعات المتفاعلات . والعمليات الكيميائية . أن يتم هذا من حيث العمليات الكيميائية . ومجموعة من المجموعات المتفاعلة . ومجموعة من المجموعات المتفاعلة .

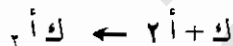
١ - العمليات المتجانسة وغير المتجانسة

تكون جميع المجموعات أو العمليات المتفاعلة المنتظمة متحدة في الصنف (الطور) : غازية أو سائلة أو جامدة (صلبة) لذلك تعد أكسدة غاز أول أكسيد النتروجين ن أ إلى فوق أكسيد النتروجين ن أ_٢ بالتفاعل ن أ_٢ + أ_٢ ⇌ ن أ_٢ من العمليات المنتظمة في الطور الغازي .

وتتركب المجموعات غير المنتظمة من طورين أو أكثر . وهكذا تتخذ المواد المتفاعلة في المجموعات ذات الطورين الأحوال الآتية : غاز - سائل ، غاز - جامد ، سائل - جامد ، سائل - سائل (سوائل غير قابلة للذوبان مع بعضها البعض) جامد - جامد . وفي جميع المجموعات غير المنتظمة يوجد سطح مشترك . ومن أمثلة هذا النوع من المجموعات امتصاص ثالث أكسيد الكبريت ك ب أ_٢ للماء لتكوين حمض الكبريتيك يد_٢ ك ب أ_٢ بالتفاعل :

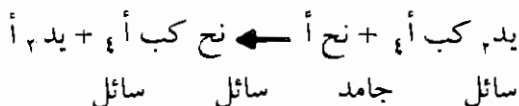


وكذلك التفاعل بين الكريون والأكسجين :



جامد غاز غاز

وكذلك التفاعل بين حمض الكبريتيك يد_٢ ك ب أ_٢ وأكسيد النحاسيك نح أ :



وقد تكون المواد المتفاعلة الداخلة في جميع المجموعات غير المنتظمة غازية أو جامدة أو سائلة ، وقد توجد عدة سوائل أو مواد جامدة ، ولكن أكثر

المجموعات شيوياً في الصناعات الكيميائية هي المجموعات ثنائية الصنف (الطور) .

ويصاحب التفاعلات الكيميائية دائماً إعتاق للحرارة أو امتصاص لها .
ويطلق على العمليات الكيميائية التي يصاحبها انطلاق للحرارة اصطلاح
تفاعلات طاردة للحرارة ، وعلى العمليات التي تمتص الحرارة اصطلاح
تفاعلات ممتصة للحرارة . وعلى سبيل المثال يعد التفاعل الخاص بتخليق
الأمونيا $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ من النتروجين N_2 والهيدروجين H_2 بالتفاعل
 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ (حرارة) تفاعلاً منتظماً طارداً للحرارة (ح) ،
في حين أن تخليق أكسيد النتروز N_2O من النتروجين والأكسجين بالتفاعل
 $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ (حرارة) عملية منتظمة ممتصة للحرارة (ح) .

ويعد تفاعل احتراق الكربون $C + O_2 \rightarrow CO_2$ تفاعلاً غير منتظم
وطارداً للحرارة ، في حين يعد التفاعل الخاص بتحلل كربونات الكالسيوم
 $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ تفاعلاً غير منتظم وممتصاً للحرارة .

وتتألف العملية الكيميائية عادة من العمليات الأولية المتصلة الآتية :

١ - تغذية المواد المتفاعلة إلى منطقة التفاعل .

٢ - التفاعلات الكيميائية .

٣ - سحب نواتج التفاعل من منطقة التفاعل .

فإذا تعرض البحث لعملية غير منتظمة مثل حرق البيريت FeS_2 كـ
الذي يأخذ مجراه بالتفاعل الشامل $4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$ كـ
٢ ح $FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$ (حيث يعتبر الهواء مصدراً للأكسجين) ، حتى يتم التفاعل
الكيميائي بين البيريت والأكسجين ينبغي توفير الأكسجين عند سطح حبيبة
البيريت ، وبعد إتمام التفاعل يلزم سحب غاز ثاني أكسيد الكبريت المتكون
على سطح الحبيبة . ويتقدم التفاعل الخاص بالأكسدة داخل الحبيبة ، وعندئذ
يصبح لزماً على الأكسجين في طريقة نحو البيريت الذي لم يتفاعل بعد عند

مركز الحبيبة أن يمر خلال طبقة من الرماد عند السطح . كما يتحمم عليه احتراق طبقة من التروجين - الجزء الخامل من الهواء - المحيطة بالحبيبات . ويستطاع احتراق الأكسجين داخل حبيبة البيريت مع نمو طبقات الرماد والتروجين كما ينبغي أن يحتاج غاز أكسيد الكبريت المتكون هذه العقبة في طريقه إلى خارج الحبيبة . ويطلق على هذه العمليات المطبئة نسبياً لاحتراق مادة ما خلال مادة أخرى اصطلاح الانتشار وما لم توجد وسيلة لإزالة الرماد وإبعاد الغاز الخامل من على سطح البيريت فإن عملية التحميص لا تتم بسرعة وقد تتأخر كثيراً .

ويتحكم في المعدل الكلى للعملية المركبة ثلاث عناصر أولية أيضاً من هذه العمليات . فإذا كانت العملية من النوع الانتشارى قبل إنها تقع في منطقة الانتشار وفي هذه الحالة تتخذ الإجراءات الكفيلة للإسراع بالانتشار . عن طريق التقليب على سبيل المثال

فإذا تحدد المعدل الكلى للعملية بمعدل التفاعل الكيميائى . فهى تقع في المنطقة الكيميائية . ومن هنا يحاول المهندس الكيميائى أن يزيد من معدل التفاعل بزيادة تركيز المواد المتفاعلة ، أو زيادة درجة الحرارة . أو باستخدام عوامل مساعده . إلخ . فإذا كان معدلا الانتشار والتفاعل الكيميائى متماثلين تقريبا (بدرجة تحصى للمقارنة) . أصبح لزاما اتخاذ الخطوات الضرورية للإسراع بكل من الانتشار والتفاعل الكيميائى

وقد تكون العمليات الكيميائية عكسة أو غير عكسة

٢ - التفاعلات العكسية وغير العكسية ، والاتزان الكيميائي

تتفاعل نواتج التفاعل العكسي مع بعضها البعض لتتكون المواد الأولية التي نشأت عنها بالتفاعل . فإذا كانت أ . ب هما المادتان الأصليتان . ح . د هما ناتجا تفاعل المادتين الأصليتين . فيمكن التعبير عن هذا التفاعل العكسي في الصورة : $A + B \rightleftharpoons C + D$

ويشير السهمان المعكوسان إلى انعكاسية هذا التفاعل (أى قابليته للعكس) . وعندما يكون التفاعل العكسي عند بدايته يكون تركيز كل من أ . ب مرتفعاً وبذلك يكون معدل التفاعل من اليسار لليمين منخفضاً . ومع تكون ناتج التفاعل ح . د يقل تركيز أ . ب وينسباً معدل هذا التفاعل تدريجاً . وفي نفس الوقت يبدأ ناتجا التفاعل ح . د في التفاعل مع بعضهما البعض فتتكون المادتان الأصليتان أ . ب ويزداد معدل هذا التفاعل العكسي بزيادة تركيز ح . د . ويستمر الحال على هذا المنوال حتى يساوى معدلا التفاعلين حيث يتساوى عدد الجزيئات المتكونة في وحدة الزمن نسجة التفاعل بين الناتجين ج . د مع عدد الجزيئات المتفاعلة للمواد الأولية أ . ب وهو ما يطلق عليه الاتزان الكيميائي .

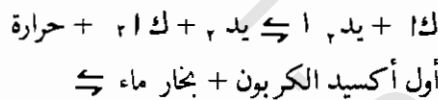
ولا ينشأ عن التفاعلات العكسية تحدي ل كامل للمادتين الأصليتين أ . ب إلى الناتجين ج . د ولكن مقدار الناتجين ح . د يصل إلى قيمته العظمى عند نقطة الاتزان ويسمى بالعائد الاتزالي . فإذا تغيرت ظروف العملية العكسية (درجة الحرارة والضغط وتركيز أحد عناصر التفاعل) تغير معدلا التفاعلين في الاتجاهين المضادين بدرجة كبيرة ، وبالتالي يتساوى المعدلان عند جميع درجات تركيز المادتين الأصليتين وناتج التفاعل .

وتعد العميات غير المنتظمة ذات الطدارين والمعددة الأطوار عكسية.

(قابلة للانعكاس) إذا كان مرور مادة ما (أو الحرارة) من صنف (طور) لآخر ممكناً في كلا الاتجاهين .

ويحدد تأثير درجة الحرارة والضغط على الاتزان الكيميائي للعمليات المنتظمة وغير المنتظمة بصورة كمية بواسطة قاعدة « لوشاتيليه » عندما يطرأ اضطراب في اتزان عملية ما تحدث تغيرات كفضيلة بمقاومة هذا الاضطراب والحد من فاعليته . وبناء على ذلك ، فإنه عند تسخين مجموعة مترنة تحدث تغيرات تؤدي إلى امتصاص الحرارة (وتقاوم العمليات الناتجة أى ارتفاع في درجة الحرارة) ، في حين أن زيادة الضغط ينجم عنها عمليات تؤدي إلى تقلص في حجم المجموعة . ويمكن تصوير ذلك بدراسة تأثير درجة الحرارة والضغط على العديد من التفاعلات العكسية الطاردة والامتصة للحرارة .

١ - تفاعل عكسي طارد للحرارة في الطور الغازي دون أى تعبير في الحجم ، أى أن حجم نواتج التفاعل تساوى حجم المواد الأولية ومن أمثلة هذا النوع تفاعل غاز أول أكسيد الكربون ك أ مع بخار الماء (تحول أول أكسيد الكربون) لإنتاج غاز الهيدروجين :

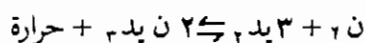


هيدروجين + ثاني أكسيد الكربون + حرارة

فإذا ارتفعت درجة الحرارة تحرك اتزان هذا التفاعل في اتجاه المواد الأصلية (إلى اليمين) وينخفض العائد الاتزانى من الهيدروجين . ونظراً لعدم تغير حجم المجموعة خلال التفاعل (جزيئان من المادتين الأصليتين تنتجان جزيئين من ناتجى التفاعل) ، فلا يؤثر الضغط في هذه الحالة على الاتزان . ويمكن زيادة درجة تحول أحد المنتجات الأصلية باستخدام مزيد من المواد الأخرى (مقارناً بالمقدار اللازم للتفاعل) . ويمكن باستخدام مزيد من بخار الماء - في هذا التفاعل - زيادة درجة أكسدة ك أ إلى ك أ ٢ ،

وبذلك يزداد الهيدروجين المتحصل من وحدة أول أكسيد الكربون المستخدم .

٢ - تفاعل عكسي طارد للحرارة في الصنف (الطور) الغازي يسير في الاتجاه الأمامي مع انخفاض في الحجم ، ومن أمثله التفاعل الخاص بتخليق الأمونيا ن يد ٢ من النتروجين والهيدروجين .



حجم من النتروجين + ٣ أحجام من الهيدروجين $\rightleftharpoons$

حجمان من الأمونيا + حرارة .

في هذه الحالة توجد ٤ جزيئات من المادتين المتفاعلتين يقابلهما جزيئان من ناتج التفاعل . ويتأثر اتزان هذا التفاعل بكل من درجة الحرارة والضغط . وطبقاً لقاعدة لوشتالييه ، فإن أى زيادة في درجة الحرارة ستؤدي إلى تحريك الاتزان ودفعه جهة اليمين ، أى في اتجاه زيادة تركيز المواد الأصلية ، ويحدث الضغط تأثيراً عكسياً أى أن زيادته تحرك الاتزان نحو اليسار .

٣ - تفاعل عكسي ماص للحرارة في الصنف (الطور) الغازي ينتج عنه زيادة في الحجم ، ومن أمثله ذلك تفاعل الميثان ك يد مع بخار الماء :



حجم من الميثان + حجم من بخار الماء $\rightleftharpoons$

حجم من أول أكسيد الكربون + ٣ أحجام من الهيدروجين - حرارة
وفي هذا التفاعل ينتج جزيئان من مادتي التفاعل ، أربعة جزيئات من نواتج التفاعل . وتؤدي زيادة درجة الحرارة إلى تحريك الاتزان من اليمين لليسار كما تؤدي زيادة الضغط إلى تحريك الاتزان من اليسار إلى اليمين . وتستخدم زيادة الضغط عملياً في بعض التفاعلات لزيادة معدل التفاعل واختزال حجم المعدات .

وتوضح هذه الأمثلة أن تغيير درجة الحرارة أو الضغط يؤدي إلى تحريك اتزان التفاعل العكسي ، وبتغيير نسبة تركيز المواد المتفاعلة يمكن زيادة درجة

تحول أحدها . وتلعب التفاعلات العكسية دوراً عظيم الأهمية في الصناعات الكيميائية . فإذا عرفت العلاقات والظروف الخاصة بالاتزان أمكن تحريك اتزان تفاعل ما نحو الاتجاه الأفضل من الناحية الاقتصادية .

ويحدث تحول شبه كامل للمواد المتفاعلة في تفاعل غير عكسي عملياً إلى نواتج تفاعل . ومن أمثلة هذه التفاعلات احتراق الفحم :

$$(ك + أ + \frac{1}{2} ك + \frac{1}{2} أ + حرارة) \rightleftharpoons (ك + أ + \frac{1}{2} ك + \frac{1}{2} أ + حرارة)$$

ومن السهولة بمكان اختيار الظروف المناسبة للتفاعلات غير العكسية عن حالة التفاعلات العكسية . وتؤدي زيادة درجة الحرارة في أغلب الأحيان إلى زيادة معدل التفاعل ولكن درجة الحرارة يمكن زيادتها إلى حد معين فقط ، يتوقف على الطبيعة النوعية للتفاعل . كما أن زيادة الضغط في التفاعلات التي تضم صنفاً (طورياً) غازياً يزيد كذلك من معدل التفاعل . إذ أن أى زيادة في الضغط يعنى زيادة في تركيز المواد العازية .

وبمعرفة كيفية توقف اتزان التفاعل العكسي على شتى العوامل المؤثرة على العملية . يمكن تحديد الظروف التي يمكن فيها تحريك التفاعل في اتجاه تكون نواتج التفاعل . كما أن ذلك يتيح إمكانية حساب العائد الأقصى لنواتج التفاعل تحت ظروف بعينها . ولا تقل أهمية الناحية الكينيتكية للعملية . أى معدل تفاعل المواد الأولية والقياديين التي تتحكم في معدلات التفاعل عن أهمية القوانين الخاصة بالاتزان .

٣ - معدل العمليات الكيميائية

يعبر عن معدل حدوث العملية الكيميائية بدلالة مقدار المنتج المتحصل عليه من هذا التفاعل في وحدة الزمن . ويسعى التدعى إلى الظروف المحيطة بالعملية

الكيميائية التي يكون معدل التفاعل عندها عالياً بدرجة اقتصادية . ويعتبر معدل عملية كيميائية ما محصلة للتفاعلات في الاتجاهين ، فكلما كان معدل التفاعل الامامى كبيراً ومعدل التفاعل المضاد صغيراً أصبح المعدل الكلى للعملية كبيراً أى كلما ازداد عائد المنتج في وحدة الزمن .

ويكون معدل التفاعل كبيراً في البداية حيث يكون تركيز المواد المتفاعلة كبيراً ، وكلما اقترب التفاعل من نقطة الاتزان تباطأت سرعته حتى تنتهى إلى الصفر . ومن غير المربح في الصناعة إجراء أى تفاعل بمعدل بطئ ، ومن ثم يتحتم منع أى تفاعل عكسى من الوصول إلى حالة الاتزان وبذلك تقل نواتج التفاعل دائماً عن المواد المتفاعلة .

ولا يتوقف معدل العملية الكيميائية على تركيز المواد المتفاعلة فحسب ، لكنه يتوقف كذلك على عدد من العوامل الأخرى كالضغط ودرجة الحرارة ووجود العوامل المساعدة والخصائص الفيزيكية والكيميائية للمواد المتفاعلة وتصميم أداة التفاعل ومعدل انسياب المواد المتفاعلة وكفاءة عملية التقليب .

وتتوقف الطرق المستخدمة لزيادة معدل العملية على الحالة الفيزيكية (غازية أو سائلة أو جامدة) للمواد المتفاعلة . وتتمثل إحدى هذه الطرق في زيادة تركيز المواد المتفاعلة ، وتؤثر أى زيادة في تركيز المواد المتفاعلة تأثيراً كبيراً على معدل العملية . ويتناسب معدل التفاعل في العمليات المتجانسة تناسباً طردياً مع التركيز الجزئى للمواد المتفاعلة .

ويختلف الأمر في حالة العمليات غير المتجانسة العكسية حيث يلزم اعتبار تركيز عناصر التفاعل في نفس الصنف (الطور) عند الاتزان S_r ولا يكتفى بتركيزها في الصنف (الطور) الحامل S . وكلما كان التركيز S كبيراً بالمقارنة بالتركيز الاتزانى S_r أى كلما كان $(S - S_r)$ كبيراً كان معدل العملية كبيراً . ويطلق على الفرق $(S - S_r)$ اصطلاح القوة الدافعة للعملية الكيميائية ويتساوى التركيز الفعلى والقيمة الاتزانة في حالة الاتزان

وبالتالى تكون القوة الدافعة صفراً ، أى أن العملية قد وصلت إلى حالة من الاتزان وأصبح معدلها صفراً .

ويمكن زيادة معدل العملية العكسية بإزالة نواتج التفاعل من منطقة التفاعل وبالتالي خفض معدل التفاعل العكسى . ويمكن إزالة ناتج التفاعل من مخلوط غازى بالتكثيف (تحويل الصنف (الطور) العازى إلى سائل) أو بامتصاصه بمواد سائلة أو جامدة . ويسمى امتصاص غاز ما بواسطة مادة سائلة امتصاصاً ومصاصه بواسطة مادة جامدة (صلبة) ادمصاصاً ويتم إزالة المنتج من منطقة التفاعل فى الصناعة بسحب المخلوط العازى من الجهاز الذى يجرى داخله التفاعل ، ثم يفصل المنتج وتعاد المواد غير المتفاعلة إلى منطقة التفاعل مرة أخرى ، ويطلق عليها العملية الدائرية (المقفلة) ومن أمثلتها تخليق الأمونيا .

ويمكن إزالة ناتج التفاعل من مخلوط سائل بترسيبه فى هيئة بلورية ثم يعاد المحلول المتبقى بعد فصل المترسب البلورى إلى منطقة التفاعل (مثال ذلك إنتاج كلوريد البوتاسيوم) . كما يمكن فصل ناتج التفاعل من مخلوط سائل بتسخيره أو امتصاصه بمادة سائلة أو جامدة (صلبة) .

وعادة ما يحفز كل من زيادة الضغط ودرجة الحرارة على زيادة معدل التفاعل إذ أنها تؤثر على كثير من العمليات الكيميائية بدرجة كبيرة . ويمكن تطبيق قانون « فان هوف » على معظم التفاعلات . ويزداد معدل التفاعل طبقاً لهذا القانون من مرتين إلى أربع مرات برفع درجة الحرارة بمقدار ١٠ درجات مئوية . فى حين يزداد معدل العمليات الانتشارية ١.١ - ١.٣ مرة . وترجع الزيادة الكبيرة فى معدل التفاعلات المتجانسة العازية إلى السرعة الكبيرة التى تنطلق بها جزيئات الغاز والعدد الكبير للاصطدامات التى تحدث فى وحدة الزمن . وينبغى تذكر أن هناك درجة حرارة مثلى للعديد من التفاعلات يتوقف عندها معدل التفاعل عن الزيادة . ويبدأ معدل التفاعل بعدها فى الانخفاض مع زيادة درجة الحرارة . وينشأ هذا التأثير لدرجة الحرارة على

معدلات بعض التفاعلات عن عوامل مختلفة يتمثل أحدها في تحلل المواد الأولية عند درجات الحرارة المرتفعة ، والانخفاض بالتالى فى تركيز المواد المتفاعلة مما يؤثر بدرجة كبيرة على معدل العمليات الكيميائية .

فإذا ما تضمنت العملية صنفاً (طورياً) غازياً ، أصبحت زيادة الضغط مؤشراً على زيادة فى تركيز العنصر الغازى . ويستخدم الضغط لزيادة معدل التفاعلات الكيميائية أساساً فى حالة استحالة زيادة التركيز مباشرة أو صعوبة تحقيق ذلك ، أى فى حالة صعوبة إضافة مزيد من المواد المتفاعلة كما هى الحال عند تخليق الأمونيا أو الميثانول .

أيضاً تؤثر درجة الحرارة والضغط إلى حد بعيد على العمليات غير المتجانسة ، ومن ثم تؤدي أى زيادة فى الضغط أو خفض فى درجة الحرارة إلى زيادة معدل ودرجة امتصاص الغازات بالمواد السائلة أو الجامدة (الصلبة) ، فى حين أن استخلاص غاز ما (أو بخار) من مذيب سائل أو جامد (صلب) يزداد سرعة بزيادة درجة الحرارة أو خفض الضغط .

٤ - تخليط المواد المتفاعلة

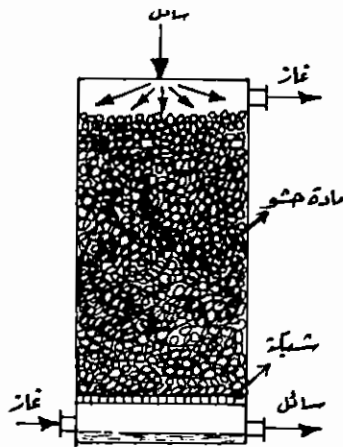
تؤثر درجة تخليط المواد المتفاعلة إلى حد كبير على معدل سير التفاعلات الكيميائية . وينشأ عن التقليب الشديد فى حالة العمليات المتجانسة انتظام فعلى لدرجات تركيز المواد المتفاعلة على مدى حيز التفاعل وبالتالي تزداد سرعة التفاعل ، كما يؤدي التقليب فى حالة العمليات غير المتجانسة إلى ازدياد مساحة السطح المشترك للأصناف (للأطوار) المتفاعلة . وتزداد فائدة التقليب الفعال فى العمليات غير المتجانسة خاصة عندما تقع العملية الكيميائية فى منطقة الانتشار .

وهناك عدة طرق تؤدي إلى زيادة المساحة المشتركة للأصناف (للأطوار) ،

وتتوقف هذه الطرق على الحالة الفيزيائية لمواد التفاعل ، وتهدف جميع هذه الطرق إلى زيادة مساحة الصنف (الطور) الأثقل . وهكذا يستلزم الأمر طحن المواد الصلبة في حالة العمليات التي يتم التفاعل فيها بين مادة غازية وأخرى جامدة (صلبة) أو مادة سائلة وأخرى جامدة (صلبة) ، بحيث تصبح المساحة الداخلية للفجوات المسامية في أغلب الحالات أكبر بكثير من المساحة الخارجية للكتل المطحونة . وتجري عمليات التكسير والطحن في كسارات وطواحين مختلفة .

ويتم تقليب المواد الجامدة بوسائل عدة . وتستخدم الطرق الآتية للعمليات المتفاعلة غير المتجانسة بين المواد الغازية والجامدة (الصلبة) أو السائلة والجامدة (الصلبة) :

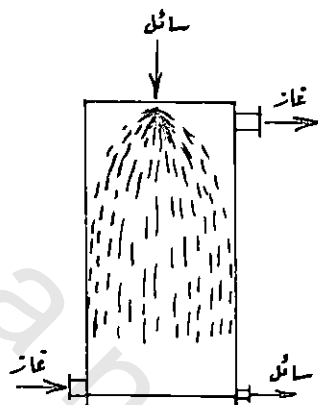
١ - يمكن تقليب حبيبات المادة الجامدة (الصلبة) الموضوعة وسط تيار سائل أو غازي بواسطة الهزازات الميكانيكية بعد وضع المادة على أرفف ، ويتمثل ذلك في أفران تجميع البيريت .



شكل (١٢)

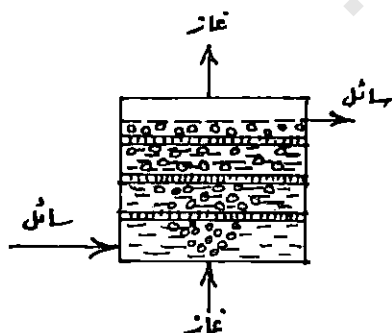
برج يحتوى على مادة حشو

٢- إذا كان المطلوب تخليط مادة جامدة دقيقة الحبيبات مع تيار مائع (غاز أو سائل) كما في حالة مادة جامدة (صلبة) مع أخرى غازية ، فإن ذلك يتحقق عن طريق ترديد (رش) المادة الدقيقة مع الغاز في غرفة خالية كما في حالة فرن ترديد (رش) البيريت (شكل ١٢) . أما في حالة مادة



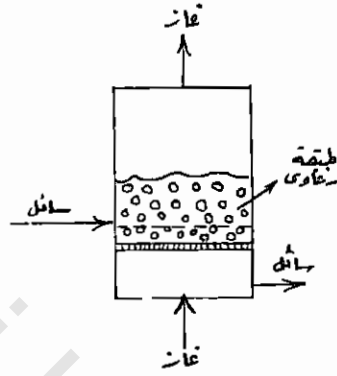
شكل (١٣)
سرج ترديد

جامدة (صلبة) مع أخرى سائلة فيتم التخليط بواسطة التقلب كما في حالة الفوسفات مع حمض الكبريتيك لصناعة السوبر فوسفات .



شكل (١٤)

جهاز الفقاعات (يدفع فيه الغاز على هيئة فقاعات)

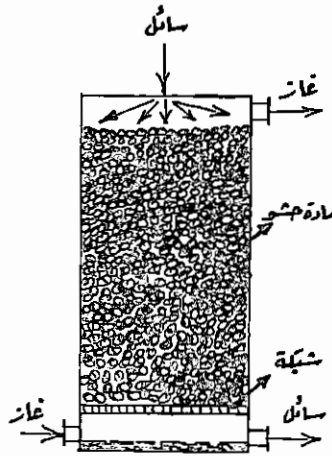


شكل (١٥)

جهاز بطبقة رغائوى من السائل

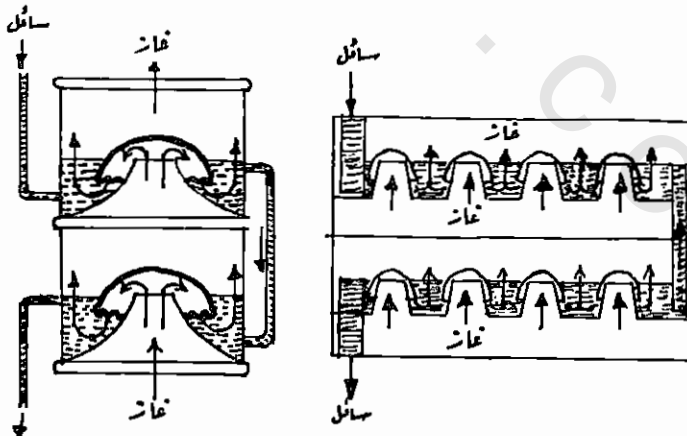
- ٣- يمكن تحقيق التخليط بإمرار تيار من غاز أو سائل خلال طبقة من الجسيمات الساكنة من مادة جامدة دقيقة الحبيبات ، ويطلق على المعدات المستخدمة في هذا الأسلوب اسم جهاز الطبقة الساكنة (الاستاتيكية) .
- ٤- يمكن تخليط مادة حبيبية جامدة (صلبة) مع غاز أو سائل في طبقة معلقة أو مميّه ويمكن زيادة السطح المشترك في عملية (الغاز - السائل) بالطرق التالية :

(١) يفرش السائل على سطح مادة حاملة تملأ برجاً أو عموداً ، ويغذى السائل من جهة القمة حيث يمر على المادة الحاملة مغطياً إياها بطبقة . ويغذى الغاز عادة من أسفل البرج في اتجاه سريان معاكس لاتجاه السائل ، ويتوقف السطح المشترك الفعال بين المادتين على مساحة سطح المادة الحاملة ، لذلك يراعى اختيار هذه المادة بحيث تعمل على توفير أكبر مساحة سطحية ممكنة . ويطلق على مثل هذا الجهاز برج حمل أو عمود حمل .



شكل (١٦)
برج يحتوى على مادة حشو

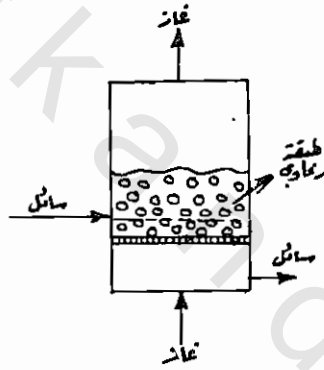
(٢) يرش السائل داخل برج أجوف أو غرفة ، ويكون السطح المشترك بين الغاز والسائل مساويا للمساحة الكلية لسطح جميع نقط السائل المعلقة في فراغ البرج .



شكل (١٧)

(٣) تمرر فقاعات الغاز خلال طبقة من السائل ، وتستخدم أرفف شبيهة بالمنخل لتكسير تيار الفقاعات الغازية .

(٤) يمرر الغاز خلال طبقة من السائل بسرعة عالية بحيث يكون السائل على هيئة رغوية ويصبح معلقا خلال تيار الغاز على هيئة طبقات رقيقة أو تيار نفاث أو قطرات .



شكل (١٨)

أما في حالة مجموعة تتألف من سائلين لا يتذاويان في بعضهما البعض ، فإن مساحة السطح المشترك للسائلين تزداد عادة بتقليبهما حتى يأخذا هيئة مستحلب من السائل الأثقل وزناً في السائل الأخف . ويمكن زيادة سطح التفاعل بين مادتين جامدتين (صلبتين) بالتكسير والتخليط .

٥ - العمليات المساعدة (خاصة بالعوامل المساعدة)

يعد الأسلوب الخاص بزيادة معدل العمليات الكيميائية بواسطة العوامل المساعدة ذا أهمية كبيرة في الصناعات الكيميائية . وقد أتاحت الاستفادة من العوامل المساعدة في جميع العمليات الكيميائية الحديثة تقريباً باستخدام مواد خام جديدة ، والحصول على مركبات معقدة عديدة من الهيدروجين والنترجين وأول أكسيد الكربون والميثان والأثيلين . . . إلخ .

وقد شاع استخدام العمليات التي تعتمد على العوامل المساعدة مع بداية هذا القرن . ومن هذه العمليات تخليق الأمونيا والميثانول ، وتفاعلات الهدرجة والأكسدة والبلمرة .

ومن السمات المميزة للعامل المساعد عدم تغيره كيميائياً بعد اشتراكه في التفاعل . وعلى سبيل المثال يتم تخليق الأمونيا بخلط الهيدروجين مع النترجين في وجود عامل مساعد من الحديد مع إضافات صغيرة من أكاسيد البوتاسيوم والألومنيوم والكالسيوم والسليكون ، وتسمى هذه الأكاسيد منشطات أو محفزات .

ويظل الحديد المستخدم كعامل مساعد في تخليق الأمونيا صالحاً للعمل لفترة طويلة ولكن تنخفض كفاءته (نشاطه) نتيجة للدمار الميكانيكي الذي يلحق به ، أو لارتفاع درجة الحرارة أو لزيادة الشوائب في الغاز (وتعرف هذه الظاهرة بتسمم العامل المساعد) .

ومن الخواص الهامة للعوامل المساعدة قدرتها على الانتقاء . إذ يقوم العامل المساعد المعين بزيادة سرعة تفاعل معين وسط تفاعلات أخرى دون التأثير عليها ومن أمثلة ذلك الحصول على المنتجات التالية من أول أكسيد الكربون والهيدروجين تبعاً للعامل المساعد المستخدم :

المادة الأولية	العامل المساعد	المنتج
(م) ك + أ + (ن) يد _٢	نحاس أوزنك - كروم	ميثانول
	قلوى	ميثان + ماء
	حديد وكوبلت	أوليفينات وبارافينات
[م ، ن عدد جزئيات	روثينيوم	بارافينات ذات جزئيات
غاز أول أكسيد الكربون		مرتفعة
وغاز الهيدروجين]	ألومنيوم - توريوم	أيزوبيوتان
	زنك - ثوريوم	إيزوبروبان

وتستخدم جميع هذه المنتجات في الصناعات الكيميائية .

ويمكن تمييز نوعين أساسيين من العمليات التي يستخدم فيها العامل المساعد عمليات العوامل المساعدة المتجانسة ، وعمليات العوامل المساعدة غير المتجانسة .

وفي حالة العمليات المتجانسة للعوامل المساعدة تكون كل من المواد المتفاعلة والعامل المساعد من نفس الحالة الفيزيائية : غاز - غاز ، سائل - سائل .
أما العمليات غير المتجانسة للعوامل المساعدة فتختلف فيها الحالة الفيزيائية لكل من العامل المساعد والمواد المتفاعلة . وعادة ما تكون المواد المتفاعلة في العمليات الصناعية غير المتجانسة للعوامل المساعدة في الصنف (الطور) الغازي والمواد المساعدة مواد جامدة (صلبة) . ويدخل ضمن هذه العمليات تخليق الأمونيا وأكسدة ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت (عند إنتاج حمض الكبريتيك وأكسدة الأمونيا (لإنتاج حمض النتريك) .

وتزداد سرعة بعض التفاعلات في وجود العوامل المساعدة آلاف بل ملايين المرات كما يمكن إجراؤها عند درجات حرارة أقل ، ويعني ذلك وفراً في القدرة المستهلكة . ولا تغير العوامل المساعدة من اتزان التفاعل ولكنها تعجل الوصول إلى الاتزان . وما زالت طبيعة وكُنه عمل العامل المساعد غامضة غير مفهومة تماماً

حتى اليوم ، لذلك كانت المعلومات التجريبية ذات أهمية أساسية في اختيار العامل المساعد المناسب لتفاعل بعينه .

ويمكن تفسير تأثير العامل المساعد المستخدم في العمليات غير المتجانسة التي تكون المواد المتفاعلة فيها غازية الصنف (الطور) والعامل المساعد مادة جامدة - بطريقة مبسطة كما يلي : تكون جزيئات المادة الغازية في حركة خطية ثابتة . وتتغير سرعة الجزيئات عند اصطدامها وتبدأ في التحرك بسرعات مختلفة تراوح فيما بينها .

وفي كثير من الحالات تفتقر الجزيئات المتصادمة في مخلوط غازي إلى الطاقة الحركية اللازمة للتغلب على القوى المعاوقة للتفاعل الكيميائي ، وعليه يتم التفاعل بمعدل منخفض جداً . وتؤدي زيادة درجة الحرارة إلى زيادة عدد الجزيئات ذات الطاقة الحركية المرتفعة وبالتالي يزداد معدل التفاعل ، ولكن ذلك لا يكون كافياً بالضرورة في جميع الحالات . ويمكن القول إن طاقة تحفيز مثل هذه التفاعلات الغازية مرتفعة للغاية ، بمعنى أن إتمام هذه التفاعلات يحتاج إلى طاقة مرتفعة للجزيئات حتى يمكنها التغلب على قوى التنافر المتبادلة بين الجزيئات ، وتوهين الروابط بين ذرات الجزيئات . ويقوم العامل المساعد بخفض طاقة التحفيز للتفاعل .

ويمكن تمثيل ذلك بطريقة تخطيطية كالآتي : يتفاعل جزيئان أ ، ب في الطور الغازي لتكوين مادة جديدة أ ب بواسطة التفاعل : $A + B = AB$. فإذا كانت طاقة تحفيز التفاعل مرتفعة فإن التفاعل يتقدم ببطء شديد .

فإذا استخدم عامل مساعد ، أمكن أن يتقدم التفاعل بطريقة مختلفة :

$A + B + E \rightarrow (A + E) + B \rightarrow AB + E$ (عامل مساعد) .

حيث E عامل مساعد .

ويلاحظ مما سبق أن العامل المساعد يتفاعل في أول الأمر مع الجزيء أ

تكوين مركب وسيط أ ع ، ثم يتعامل الجزء الثاني ب ليتحد مع أ ع فنتج المادة أ ب . وبعد انتهاء التفاعل يعاد العامل المساعد إلى صورته الأصلية . وبذلك تنخفض طاقة التحفيز ويزداد معدل التفاعل .

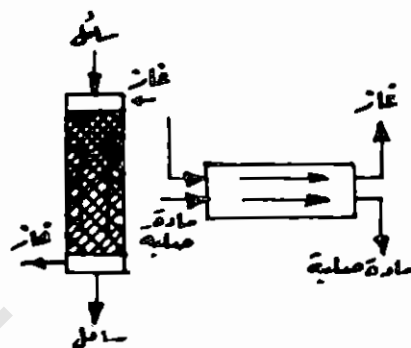
وكقاعدة في العوامل المساعدة غير المتجانسة توفر العوامل المساعدة مساحة كبيرة للسطح . فتقدر مساحة سطح الحديد المستخدم كعامل مساعد في تخليق الأمونيا بحوالى ١٠م^٢ / جم . وتصل هذه المساحة في حالة بعض العوامل المساعدة إلى ٤٠٠ م^٢ / جم .

ويطلق على المواد التي لا تساعد على زيادة سرعة التفاعل بل تؤخره عوامل مساعدة سلبية أو مثبطات (معطلات) . فمثلا عند تخزين زيت محرك السيارة يستحسن إضافة مقدار صغير من مواد تمنع (أو على الأقل تعطل) عملية أكسده وعمليات البلمرة له .

٢ ٤ *

٦ - الأنماط الرئيسية للأساليب الكيميائية الصناعية

تصنف الأساليب الكيميائية الصناعية إلى أساليب متحدة الاتجاه ، وأساليب عكسية الاتجاه وأساليب مستعرضة الاتجاه وأساليب معاكسة في الاتجاه وذلك تبعاً للنموذج الذى يبين حركة الأصناف (الأطوار) المتفاعلة . وتتحرك الأطوار المتفاعلة في حالة الأساليب موحدة الاتجاه غير المتجانسة في نفس الاتجاه . أما في العمليات منعكسة الاتجاه فتتحرك في الاتجاه المعاكس في حين تقاطع حركة مرور المواد المتفاعلة على زاوية ما في حالة الأساليب عرضية الاتجاه ويضمن السريان ذو الاتجاه المعاكس أفضل تلامس بين المواد المتفاعلة عن السريان ذى الاتجاه الموحد . ومن ثم تعطى أفضلية عند تصميم الأساليب الكيميائية الصناعية للتفاعل للمعاكس لأطوار الأساليب غير المتجانسة .



شكل (١٩)

ويقتصر استخدام العمليات موحدة الاتجاه على الحالات التي تنشأ عنها صعوبات عند تطبيق طريقة الاتجاه المعاكس بسبب بعض السمات النوعية للنظام المتفاعل وهكذا تستخدم طريقة الاتجاه الموحد لتجفيف نترات الأمونيوم بالهواء الساخن وتجفيف البيريت الناتج من عمليات التعويم بغازات العادم . لأنه في حالة تجفيف نترات الأمونيوم بطريقة الاتجاه المعاكس يصبح الهواء الساخن ملائماً لنترات الأمونيوم الجافة والساخنة ، مما ينشأ عنه تحلل جزء من النترات وزيادة الفاقد في العملية . وعند ما تمرر نترات الأمونيوم الرطبة داخل المجفف في نفس اتجاه الهواء تتلامس نترات الأمونيوم الجافة مع الهواء الخارج من المجفف والذي لا تكون درجة حرارته مرتفعة وينخفض الفاقد نتيجة التحلل . كما أن تجفيف البيريت بطريقة التيار المعاكس سوف يؤدي إلى إحراق البيريت الجاف المتلامس للغازات العادمة الساخنة (٧٠٠ - ٨٠٠ م) .

ويضمن التيار العرضي عادة تفاعلاً أكثر اكتمالاً في الأنظمة غير المتجانسة ، لذلك تعطى له الأفضلية في أحيان عديدة عن التيار المعاكس .

وتغذى المواد الأولية داخل الجهاز - تبعاً للطريقة المستخدمة - وتزاول النواتج منه ، وتصنف العمليات الكيميائية الصناعية إلى عمليات متقطعة ومستمرة ، وتركيبية من العمليتين معاً .

و يتم شحن مقادير محددة من المواد الأولية داخل الجهاز - في الأساليب المتقطعة - ثم تسحب نواتج التفاعل بعد إتمامه من الجهاز ثم يعاد شحن مقادير أخرى من المواد الأولية وتكرر هذه الخطوات . ولا تستغل المعدات بصورة كاملة في هذا النوع من العمليات ، إذ يتوقف عمل المعدات أثناء فترة الشحن وأثناء فترة سحب نواتج التفاعل . بالإضافة إلى فقد الحرارة وغيرها من صور الطاقة أثناء توقف الجهاز على العمل . ومن الصعوبة بمكان الحصول على جودة منتظمة للمنتجات في هذا النوع من الأساليب كما أن ميكنتها وأتمتها تصبح معقدة .

أما في الأساليب المستمرة فيجرى شحن المواد الأولية وسحب المنتج بصورة مستمرة وتتميز الأساليب المستمرة بارتفاع جوانبها الاقتصادية وزيادة إنتاجيتها والعائد منها كما تضمن انتظام جودة المنتج ، كما أنه يسهل ميكنتها وأتمتها . وتجرى تغذية المواد المتفاعلة في العمليات المركبة بصورة مستمرة في حين يتم سحب المنتج بصورة متقطعة . وتغذى المواد الأولية (كلها أو إحداها) أحياناً بصورة متقطعة ويسحب المنتج بصورة مستمرة .

وفي حكم القاعدة أن يتركب المنتج الكيميائي من عدد من العمليات الكيميائية والفيزيائية : تجهيز لمواد الخام للتصنيع (تكسير وتجهيز ... إلخ) ، ونقل المواد المتفاعلة (من جهاز إلى آخر) وتنقية المنتجات الوسيطة ، والتفاعلات الكيميائية الرئيسية ، وتشوين وتعبئة المنتج ... إلخ . ويطلق على توصيف مراحل التصنيع وتمثيلها بيانياً بدءاً بالمواد الأولية وانتهاءً بالحصول على المنتج ، وكذلك المعدات المستخدمة لهذا الغرض اصطلاحاً ببيان سير الإنتاج . وهناك نوعان رئيسيان لهذا البيان : سير السلسلة المفتوحة والسلسلة الدائرية .

وفي بيان سريان السلسلة المفتوحة تمر المواد الأولية خلال جهاز أو آخر على التعاقب . فإذا لم تتحقق الدرجة المطلوبة لتصنيع المواد الأولية في مرحلة واحدة ينبغي استخدام مرحلة أخرى تالية في جهاز مشابه وتصبح وحدة الإنتاج متضخمة الحجم .

أما في بيان السريان الدائري - وهو الذي يجرى استخدامه على نطاق واسع في عمليات التفاعلات العكسية حيث يكون الاتزان بحيث لا يتحقق الحصول على عائد مرتفع من المنتج - يعاد الجزء غير المتحول من المواد المتفاعلة إلى دائرة التفاعل بعد إزالة المنتج منها .

وتستخدم مشاريع السلسلة الدائرية على نطاق واسع في تخليق الأمونيا والميثانول وعديد من المركبات العضوية . وباستخدام هذه السلسلة تكون وحدات الإنتاج أكثر تكديساً وتركب من عدد أقل من الأجهزة وتضمن درجة أكبر لتحول المواد الأولية إلى منتج نهائي ، وبالتالي ينخفض استثمار رأس المال .