

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ
ГЕТЕРОГЕНОГО ПРОЦЕССА «ГАЗ – ТВЕРДОЕ»**

Методические указания к выполнению лабораторной работы
по дисциплине «Общая химическая технология»

**Составители: Г.И. Репкин
Б.Т. Кунин**

Иваново 2006

УДК 66. 01.(07)

Составители: Г.И.Репкин, Б.Т.Кунин

Определение лимитирующей стадии гетерогенного процесса «газ – твердое»: Методические указания к выполнению лабораторной работы по дисциплине «Общая химическая технология» / Сост. Г.И. Репкин, Б.Т. Кунин; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2006, 28 с.

В методических указаниях по выполнению лабораторной работы приведен теоретический материал по разделу курса ОХТ «Характеристика гетерогенных некаталитических процессов. Способы определения лимитирующей стадии». Даны пояснения по методике расчета и обработке на ЭВМ экспериментальных данных с целью определения лимитирующей стадии гетерогенного процесса.

Предназначены для студентов дневного и заочного обучения, изучающих курс «Общая химическая технология».

Авторы методических указаний выражают глубокую благодарность профессору Бескову С.В. за предоставленную программу выполнения данной лабораторной работы.

Рецензент: доктор технических наук А.П.Ильин (Ивановский государственный химико-технологический университет)

Подписано в печать 10.03.2006. Формат 60×84¹/₁₆. Бумага газетная.

Усл. печ. л. 1,63. Уч.-изд. л. 1,81. Тираж 500 экз. Заказ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Ивановский государственный химико-технологический университет.

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ».

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определение лимитирующей стадии гетерогенного процесса «газ-твердое» методом сравнения экспериментальных и теоретических зависимостей $X_B(\tau)$ путем обработки полученных данных на компьютере.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

2.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Большинство химических реакций, используемых в химико-технологических процессах, протекают с участием веществ, находящихся в разных фазах. Такие процессы называются гетерогенными.

По виду участвующих в процессе фаз различают следующие гетерогенные системы:

а) «газ-твердое» (к этому типу процессов относятся адсорбция и десорбция газов, обжиг руд, окисление металлов, восстановление твердых оксидов, горение твердых топлив);

б) «жидкость-твердое» (адсорбция, растворение, выщелачивание, экстракция, кристаллизация);

в) «газ-жидкость» (абсорбция, конденсация, перегонка жидких смесей, дистилляция и ректификация);

г) «жидкость-жидкость» - несмешивающиеся жидкости (жидкостная экстракция);

д) система «твердое-твердое» (спекание, процессы получения цемента и керамики, высокотемпературный синтез неорганических материалов);

е) многофазные системы – «газ-жидкость-твердое».

Характерной чертой гетерогенного процесса является его многостадийность, то есть наряду с одной или несколькими стадиями химических реакций протекают диффузионные стадии, связанные с подводом реагентов в зону реакции и отводом продуктов в результате диффузии.

В общем случае скорости отдельных стадий, составляющих гетерогенный процесс, могут существенно различаться и по-разному зависеть от изменения параметров технологического режима.

Если сложный процесс состоит из параллельных стадий, то его скорость равна сумме скоростей этих стадий.

Если гетерогенный процесс состоит из нескольких последовательных стадий, то взаимосвязь между скоростями отдельных стадий и общей скоростью гетерогенного процесса различна для нестационарного и стационарного режимов протекания этого процесса.

Скорости последовательных стадий в нестационарном режиме различаются между собой, а скорость процесса в целом равна скорости самой медленной стадии.

В стационарном режиме скорость отдельных последовательных стадий подстраивается под скорость самой затрудненной стадии. Они равны между собой и равны скорости гетерогенного процесса.

Под скоростью гетерогенного химического процесса понимают количество в молях N_J одного из реагентов или продуктов реакции, которое прореагировало или образовалось в единицу времени на единице поверхности раздела фаз.

Скорость гетерогенного процесса по веществу J определяется уравнением

$$W_J = \pm \frac{1}{j} \frac{1}{S} \frac{dN_J}{dt}, \quad (1)$$

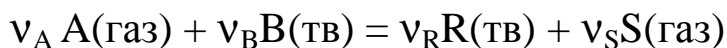
где j – стехиометрический коэффициент у вещества J, по которому рассчитывается скорость процесса;

S – реакционная поверхность;

τ – время протекания процесса.

Скорость гетерогенного процесса всегда положительна, поэтому в уравнение (1) ставится знак минус, если J является реагентом, или знак плюс, если J – продукт. Скорость процесса, рассчитанная по приведенному уравнению, иногда называют удельной скоростью, так как она не зависит от размеров общей поверхности раздела фаз.

Скорость химической стадии (реакции) гетерогенного процесса W_{rA} определяется также как и скорость гетерогенного химического процесса и рассчитывается по уравнению (1). Согласно закону действующих масс скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Тогда скорость химической реакции по реагенту A W_{rA} для реакции типа



можно выразить, как

$$W_{rA} = -\frac{1}{n_A} \frac{1}{S} \frac{dN_{rA}}{dt} = k C_A^n C_B^m, \quad (2)$$

где k – константа скорости реакции;

C_A, C_B – молярные концентрации реагентов А и В;

$(n+m)$ – порядок реакции.

Скорость химической реакции зависит от концентрации реагентов и от температуры, которая оказывает влияние на константу скорости. Согласно уравнению Аррениуса

$$k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}}. \quad (3)$$

Скорость диффузионных стадий гетерогенного процесса W_{dA} определяется как количество вещества J , перенесенное в единицу времени через единицу поверхности раздела фаз. Согласно первому закону Фика количество вещества А (N_{dA}), перенесенного вследствие диффузии в единицу времени через поверхность S , перпендикулярную направлению переноса вдоль оси Z , пропорционально градиенту концентрации этого вещества в данный момент времени τ :

$$W_{dA} = -\frac{1}{n_A \cdot S} \frac{dN_{dA}}{dt} = D \left(\frac{dC_A}{dz} \right)_t. \quad (4)$$

Коэффициент пропорциональности D называется коэффициентом молекулярной диффузии. Его определяют по опытным данным, а также по эмпирическим зависимостям.

Коэффициент D является функцией молекулярных свойств вещества, которое диффундирует, и вещества, в котором происходит диффузия. Коэффициент молекулярной диффузии слабо возрастает с ростом температуры.

Заменив в уравнении (4) градиент концентрации на отношение конечных приращений, получим

$$W_{dA} = D \left(\frac{dC_A}{dz} \right)_t \approx D \frac{\Delta C_A}{\Delta Z}, \quad (5)$$

где ΔC_A – изменение концентрации на расстоянии $\Delta Z = \delta$, толщины слоя, через который происходит диффузия.

Тогда

$$W_{dA} = b \Delta C_A, \quad (6)$$

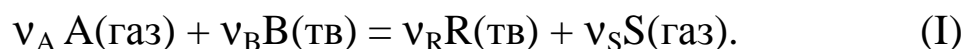
где b – коэффициент массоотдачи.

$$b = \frac{D}{\Delta Z} = \frac{D}{d}. \quad (7)$$

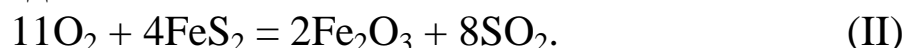
Скорость диффузионных стадий зависит от перепада концентраций в диффузионном слое, коэффициента молекулярной диффузии и толщины диффузионного слоя.

2.2. ГЕТЕРОГЕННЫЕ НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ «ГАЗ – ТВЕРДОЕ»

Гетерогенные процессы в системе «газ – твердое» - распространенный вид промышленных химико – технологических процессов. Наиболее общим случаем является гетерогенная реакция, в которой и среди реагентов, и среди продуктов есть и газообразные, и твердые вещества:



К такому типу реакций относится, например, процесс обжига железного колчедана:



Возможны также реакции, в которых отсутствует или газообразный продукт:



или твердый продукт:



или газообразный реагент:



Существует ряд кинетических моделей, несколько упрощающих природу гетерогенных процессов, но позволяющих описать их с помощью сравнительно простых уравнений. Наиболее распространенными среди них являются модель с фронтальным перемещением зоны реакции (модель с непрореагировавшим ядром) и квазигомогенная модель.

Квазигомогенная модель предполагает, что гетерогенный процесс протекает одновременно во всем объеме твердой частицы. Это возможно, если газообразный реагент может свободно проникнуть внутрь твердой фазы. Для этого частица твердого вещества должна быть пронизана большим числом пор, а химическая реакция, протекающая на поверхности этих пор, достаточно медленной.

Более распространенной моделью является модель с фронтальным перемещением зоны реакции. Согласно этой модели химическая реакция сначала протекает на внешней поверхности твердой частицы, и до тех пор, пока внешний слой твердого реагента полностью не прореагирует, более глубокие слои в реакцию не вступают. Постепенно зона химической реакции продвигается внутрь, оставляя за собой твердые продукты реакции и инертные примеси твердого реагента. В произвольный момент времени твердая частица представляет собой внутреннее ядро, окруженное внешней оболочкой. Ядро состоит из непрореагировавшего реагента. Поэтому эту модель называют иногда моделью с непрореагировавшим ядром. Окружающая ядро оболочка, называемая золой, состоит из твердого продукта и инертных веществ.

Рассмотрим одиночную твердую частицу с неизменяющимися во времени внешними размерами, обдуваемую потоком газообразного реагента А (рис.1).

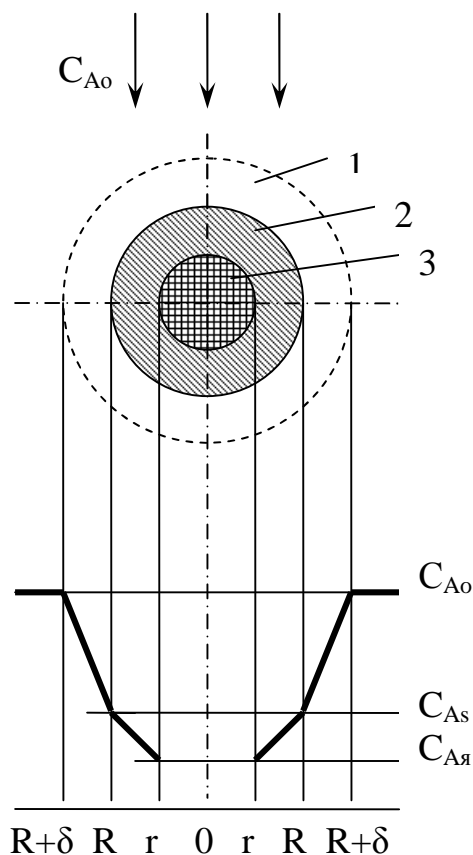


Рис.1. Профиль изменения концентрации газообразного реагента при взаимодействии с твердой частицей (модель с фронтальным перемещением зоны реакции):

- 1 – пограничная газовая пленка с концентрацией реагента А ниже, чем в газовом потоке;
- 2 – слой твердых продуктов реакции и инертных примесей (слой золы);
- 3 – ядро непрореагировавшего реагента В.

Гетерогенный процесс, описываемый моделью с фронтальным перемещением зоны реакции и протекающий по реакции (I), можно разделить на пять основных стадий:

- 1 – внешняя диффузия;
- 2 – внутренняя диффузия;
- 3 – химическая реакция на поверхности непрореагировавшего ядра;
- 4 – обратная внутренняя диффузия газообразных продуктов реакции через слой твердых продуктов;
- 5 – обратная внешняя диффузия газообразных продуктов через пограничную газовую пленку в ядро газового потока.

В зависимости от типа реакции (III), (IV) или (V) некоторые стадии будут отсутствовать.

Внешняя диффузия. Стадия внешней диффузии характеризует подвод газообразного реагента А к поверхности твердой частицы радиусом R через слой газа 1 (рис.1) толщиной δ , обедненный этим компонентом. За пределами пограничной газовой пленки 1 концентрация газообразного реагента постоянна и равна C_{A0} – концентрации реагента А в ядре газового потока, а внутри пленки C_A уменьшается от C_{A0} до концентрации на поверхности твердой частицы C_{As} .

Вещество А переносится из ядра газового потока к поверхности частицы через пограничную газовую пленку как вследствие молекулярной диффузии, так и вследствие движения с газовой средой в направлении, совпадающем с направлением потока, т. е. вследствие конвективного переноса. Суммарный перенос вещества вследствие молекулярной диффузии и конвективного переноса называется конвективной диффузией.

Скорость конвективной диффузии, то есть стадии внешней диффузии W_{kA} , определяется по уравнению

$$W_{kA} = -\frac{1}{aS} \frac{dN_{kA}}{dt} = b(C_{A0} - C_{As}), \quad (8)$$

где W_{kA} – скорость конвективной диффузии, т. е. количество газообразного реагента А (N_{kA}), перенесенное вследствие конвективной диффузии через единицу поверхности в единицу времени;

β – коэффициент массоотдачи.

Принимают, что у поверхности твердой частицы существует неподвижный диффузионный подслой толщиной δ_1 , внутри которого перенос вещества осуществляется исключительно вследствие молекулярной диффузии. Тогда скорость стадии внешней диффузии через реальную газовую пленку толщиной δ можно приравнять скорости

молекулярной диффузии через диффузионный подслои толщиной δ_1 . В соответствии с уравнением (7)

$$b = \frac{D}{d_1}. \quad (9)$$

Повысить скорость стадии внешней диффузии можно, увеличивая либо движущую силу, которая равна разности концентраций C_{A0} и C_{As} , либо коэффициент массоотдачи.

Для увеличения β нужно уменьшить толщину газовой пленки δ_1 , или, если возможно, повысить коэффициент молекулярной диффузии.

Коэффициент молекулярной диффузии определяется в основном молекулярной природой веществ, участвующих в процессе диффузии. Он слабо зависит от температуры. Поэтому повышение температуры не является способом интенсификации диффузии.

Значительно больший эффект увеличения β достигается при уменьшении толщины газовой пленки δ_1 . Уменьшить толщину газовой пленки можно увеличением линейной скорости газового потока, обтекающего твердую частицу, приводящее к срыву пленки, либо проведением процесса при интенсивном перемешивании частиц твердой фазы, например, применяя аппараты с псевдооживленным слоем твердой фазы.

Внутренняя диффузия. Стадия внутренней диффузии характеризует проникновение газообразного реагента через поры слоя твердых продуктов реакции (слоя золы) к поверхности ядра твердого реагента, на которой осуществляется химическое взаимодействие. Эта стадия имеет место, если в результате протекания гетерогенной химической реакции образуются твердые продукты или твердый реагент содержит инертные примеси.

Скорость стадии внутренней диффузии определяется по уравнению

$$W_{dA} = -\frac{1}{aS} \frac{dN_{dA}}{dt} = D_{\text{эф}} \frac{dC_A}{dr}, \quad (10)$$

где $D_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент диффузии, учитывающий пористость твердого вещества, извилистость пор и т. д.

Так как слой твердых продуктов реакции оказывает определенное сопротивление переносу реагента А из пограничной газовой пленки к поверхности ядра, то концентрация этого реагента по мере

движения к поверхности ядра будет уменьшаться от C_{As} на внешней поверхности твердой частицы до $C_{Aя}$ на поверхности ядра (рис.1).

Если толщина слоя золы невелика, можно условно считать, что

$$\frac{dC_A}{dr} \approx \frac{\Delta C_A}{\Delta r} = \frac{C_{As} - C_{Aя}}{R - r}, \quad (11)$$

где R – внешний радиус твердой частицы, постоянная величина в случае с неизменяющимися внешними размерами;

r – радиус ядра, уменьшающийся по мере протекания процесса.

Тогда скорость стадии внутренней диффузии можно представить в виде уравнения

$$W_{dA} = -\frac{1}{aS} \frac{dN_{dA}}{dt} = \frac{D_{эф}}{\Delta r} (C_{As} - C_{Aя}) = b' (C_{As} - C_{Aя}). \quad (12)$$

Уравнение (12) по своей структуре аналогично уравнению скорости стадии внешней диффузии (8): произведение разности концентраций на коэффициент массоотдачи $\beta' = D_{эф} / \Delta r$.

Повысить скорость внутридиффузионной стадии возможно или увеличением движущей силы, которая равна разности концентраций C_{As} и $C_{Aя}$, путем возрастания концентрации C_{A0} в ядре газового потока или, в основном, увеличением коэффициента массоотдачи β' .

Существенно повысить коэффициент диффузии достаточно сложно. Поэтому для повышения β' уменьшают толщину слоя твердых продуктов реакции, равную $(R - r)$. Максимальная толщина этого слоя равна R (при $r = 0$) – внешнему радиусу твердой частицы. Уменьшение размеров твердой частицы автоматически приводит к уменьшению толщины слоя твердых продуктов, т. е. к увеличению коэффициента массоотдачи β' . *Таким образом, измельчение твердых частиц является способом интенсификации стадии внутренней диффузии. Интенсивное перемешивание твердых частиц с целью удаления слоя золы, например, в аппарате с псевдооживленным слоем твердой фазы, также приводит к увеличению β' .*

Поверхностная химическая реакция. Главной стадией гетерогенного химического процесса является поверхностная реакция, в результате которой и происходят все те изменения, которые составляют природу гетерогенного процесса.

Если химическая реакция необратима, а это распространенный класс химических реакций, то концентрация газообразного реагента на поверхности ядра уменьшается от концентрации $C_{Aя}$, достигнутой

после стадии внутренней диффузии, до нуля, т. е. до его полного расходования.

Скорость поверхностной реакции может быть описана законами химической кинетики

$$W_{rA} = -\frac{1}{aS} \frac{dN_{rA}}{dt} = k_S C_{Aя}^n, \quad (13)$$

где k_S – константа скорости поверхностной химической реакции;
 n – порядок реакции.

Скорость химической стадии может быть, как и в случае предыдущих стадий, увеличена либо вследствие возрастания концентрации газообразного реагента $C_{Aя}$, для этого нужно увеличивать концентрацию C_{A0} в потоке, обтекающей частицу, либо же главным образом вследствие роста константы скорости химической реакции k_S .

Так как в соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости химической реакции с ростом температуры увеличивается по экспоненциальной зависимости, то основной способ интенсификации стадии поверхностной химической реакции – повышение температуры.

2.3. УРАВНЕНИЕ СКОРОСТИ ГЕТЕРОГЕННОГО ПРОЦЕССА «ГАЗ - ТВЕРДОЕ»

Уравнения (8, 12, 13) позволяют рассчитать скорости отдельных стадий гетерогенного процесса. Однако эти стадии протекают не изолированно, а во взаимодействии друг с другом. Поэтому для расчета скорости гетерогенного процесса нужно иметь уравнение, которое учитывает особенности всех стадий.

Если гетерогенный процесс протекает в стационарных условиях, т. е. $W_{кА} = W_{дА} = W_{гА} = W_A$, а поверхностная химическая реакция имеет первый порядок, то скорость гетерогенного процесса можно выразить по аналогии с законом действующих масс как произведение некоторой константы скорости K на концентрацию газообразного реагента в газовом потоке C_{A0}

$$W_A = KC_{A0}. \quad (14)$$

Преобразуем уравнения (8, 12, 13) таким образом, чтобы в их правых частях остались только концентрации реагентов.

$$W_{kA} \frac{1}{b} = (C_{Ao} - C_{As}),$$

$$W_{dA} \frac{1}{b'} = (C_{As} - C_{Aя}),$$

$$W_{rA} \frac{1}{k_s} = C_{Aя}.$$

Почленно сложим левые, а затем правые части преобразованных уравнений и с учетом равенства скоростей всех стадий получим

$$W_A \left(\frac{1}{b} + \frac{1}{b'} + \frac{1}{k_s} \right) = C_{Ao}. \quad (15)$$

Из уравнения (15) выразим скорость гетерогенного процесса

$$W_A = \frac{1}{\frac{1}{b} + \frac{1}{b'} + \frac{1}{k_s}} C_{Ao} = KC_{Ao}. \quad (16)$$

В знаменателе дроби уравнения (16) стоит сумма величин, обратных коэффициентам интенсивности отдельных стадий, называемых сопротивлениями отдельных стадий гетерогенного процесса.

Возможны ситуации, когда сопротивление одной из стадий существенно превышает сопротивление других стадий, т. е. одна стадия затруднена по сравнению с другими. Тогда константа скорости гетерогенного процесса с достаточно хорошим приближением будет равна коэффициенту интенсивности данной стадии.

Если $1/\beta \gg 1/\beta'$ и $1/\beta \gg 1/k_s$, то $K \approx \beta$, а

$$W_A = KC_{Ao} \approx \beta C_{Ao}, \quad (17)$$

т. е. скорость процесса определяется скоростью стадии внешней диффузии ($W_A \approx W_{kA}$).

Уравнение (17) может быть получено и из уравнения скорости конвективной диффузии (8) при $C_{As} = 0$. Действительно, если сопротивление со стороны внешней диффузии существенно превышает сопротивление со стороны внутренней диффузии, а поверхностная химическая реакция протекает с высокой скоростью, то практически наблюдаемая концентрация C_{As} реагента А на поверхности твердой частицы будет равна нулю, так как все молекулы реагента А, преодолев значительное внешнедиффузионное сопротивление и далее, уже не встречая сопротивления, пройдут через слой твердых продуктов и

практически мгновенно вступят в реакцию. Таким образом, на этой стадии происходит максимальное изменение концентрации газообразного реагента.

Если $1/\beta' \gg 1/\beta$ и $1/\beta' \gg 1/k_S$, то $K \approx \beta'$, а

$$W_A = KC_{A0} \approx \beta' C_{A0}, \quad (18)$$

т.е. скорость процесса определяется скоростью стадии внутренней диффузии ($W_A \approx W_{dA}$).

Если $1/k_S \gg 1/\beta'$ и $1/k_S \gg 1/\beta$, то $K \approx k_S$, а

$$W_A = KC_{A0} \approx k_S C_{A0}, \quad (19)$$

т. е. скорость процесса определяется скоростью поверхностной химической реакции ($W_A \approx W_{rA}$).

Уравнения (18, 19) можно также получить из уравнений (12, 13), основываясь на выше приведенных рассуждениях.

На рис.2 представлен профиль изменения концентрации газообразного реагента А, когда скорость гетерогенного процесса определяется стадией внешней диффузии (а), стадией внутренней диффузии (б) и стадией химической реакции (в).

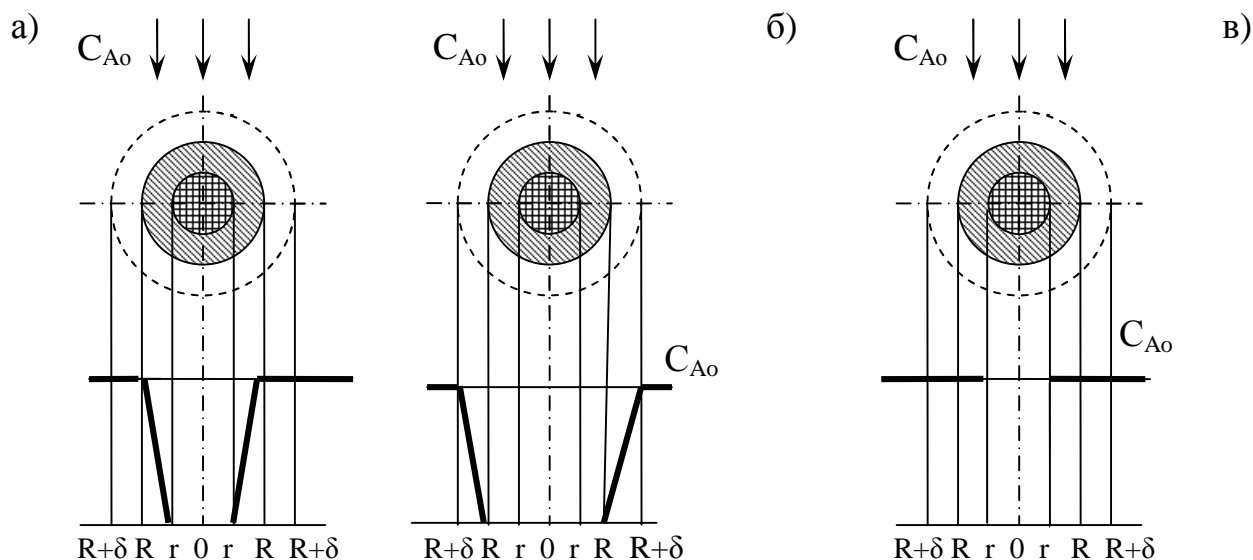


Рис.2. Профиль изменения концентрации газообразного реагента А при лимитировании гетерогенного процесса внешней (а), внутренней (б) диффузиями и химической реакцией (в).

2.4. ПОНЯТИЕ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ

Конечный результат любого химико-технологического процесса – это образование продукта в результате химического превращения. Поэтому скорость гетерогенного процесса в любом случае не может быть выше скорости химической реакции. Как бы быстро не осуществлялся перенос вещества от одной фазы к другой, сам по себе этот перенос еще не приводит к образованию продукта.

Однако скорость гетерогенного процесса не может быть больше и скорости диффузионного переноса вещества, так как он предшествует химической реакции.

При анализе гетерогенных процессов выделяют две крайние, принципиально различающиеся ситуации.

В первом случае может оказаться, что *скорость химической реакции велика и превышает скорость диффузионных стадий*. Тогда для увеличения производительности и интенсификации процесса нужно стремиться к устранению тормозящего влияния диффузионных стадий. Этот случай соответствует *диффузионной области* протекания гетерогенного процесса.

Другая ситуация характеризуется тем, что *скорость химической реакции при данном режиме проведения процесса мала по сравнению со скоростью диффузионных стадий*. Интенсификация гетерогенного процесса в этом случае может быть достигнута при таком изменении технологического режима, которое приведет к интенсификации химической стадии. Такие гетерогенные процессы принято называть процессами, протекающими в *кинетической области*.

Если скорости всех стадий соизмеримы между собой, то гетерогенный процесс протекает в *переходной области*.

Область протекания процесса определяет лимитирующая стадия.

Лимитирующая стадия – это стадия гетерогенного процесса, характеризующаяся максимальной движущей силой или минимальной интенсивностью, то есть минимальным коэффициентом интенсивности.

Второй признак лимитирующей стадии – минимальная интенсивность, характеризующаяся величиной коэффициента интенсивности стадии, – применять можно только в том случае, если у всех стадий движущая сила одного порядка по концентрации. В рассматриваем-

мом процессе движущие силы реакции и массопереноса – первого порядка по концентрации. Невозможно, например, сравнить по величине такие параметры, как коэффициент массоотдачи β и константу скорости реакции второго порядка k , имеющие разные размерности: $[м/с]$ для β и $[м^4/(моль \cdot с)]$ для k .

Можно встретить определение лимитирующей стадии как самой медленной стадии. Это определение кажется естественным. Но в стационарном режиме скорости всех стадий равны.

Лимитирующую стадию называют также определяющей стадией, то есть если какая-то стадия процесса – лимитирующая, то закономерности гетерогенного процесса и этой стадии совпадают. Например, если процесс протекает в кинетической области, то скорость гетерогенного процесса зависит от температуры так же, как и скорость реакции. Гетерогенный процесс, протекающий в диффузионной области, описывается законами массопереноса.

2.5. СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ

Расчет реакторов для проведения гетерогенных процессов в системе «газ – твердое вещество» удобно вести, если известна лимитирующая стадия процесса. Ясны и способы управления таким процессом. Поэтому важно определить лимитирующую стадию гетерогенного процесса.

Если известны коэффициенты массоотдачи β и β' и константа скорости k_s , то, сравнивая их числовые значения, можно определить, есть ли в данных условиях проведения гетерогенного процесса лимитирующая стадия, и если она есть, то какая именно. Лимитирующая стадия, как указывалось, обладает максимальным сопротивлением, то есть минимальной интенсивностью. Например, если лимитирует внешняя диффузия, то $1/\beta \gg 1/\beta'$ и $1/\beta \gg 1/k_s$ или $\beta \ll \beta'$ и $\beta \ll k_s$.

Если же коэффициенты интенсивности разных стадий – величины одного порядка, то лимитирующей стадии нет, и тогда говорят, что гетерогенный процесс протекает в переходной области.

Однако чаще всего точные значения коэффициентов β , β' и k_s неизвестны, расчетные формулы, позволяющие их определить, отсутствуют или справедливы лишь для узкого интервала изменения пара-

метров процесса. В связи с этим наиболее пригодны экспериментальные методы определения лимитирующей стадии. Эти методы можно условно разбить на две группы.

Первая группа. Методы, основанные на изучении влияния параметров гетерогенного процесса на его скорость. Лимитирующую стадию можно экспериментально определить, изучая зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры T , линейной скорости газового потока U и степени измельчения $1/R$.

Если гетерогенный процесс в некотором диапазоне изменения параметров его проведения (T , U , размеры частиц) лимитируется химической реакцией, то скорость его определяется в основном константой скорости поверхностного химического взаимодействия. Константа скорости k_s экспоненциально увеличивается с ростом температуры, в то время как коэффициенты массоотдачи на диффузионных стадиях β и β' зависят от температуры лишь очень слабо ($\sim T^{1/2}$). Следовательно, если при постоянстве линейной скорости потока U и размера частиц R с увеличением температуры наблюдается резкий рост скорости процесса, то он протекает в кинетической области.

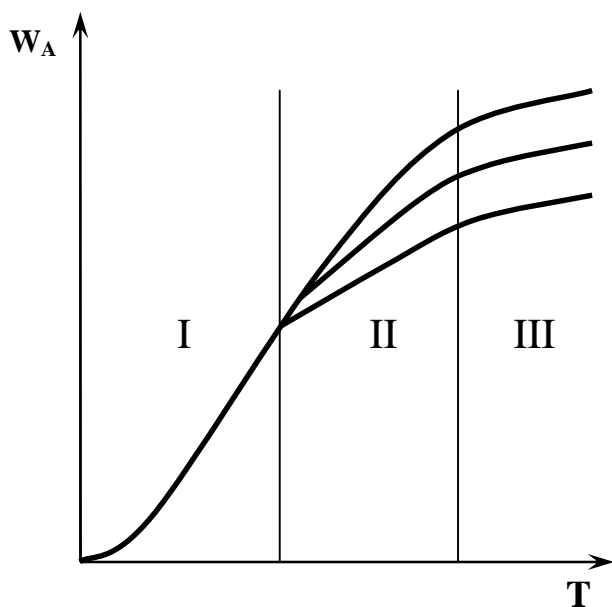


Рис.3. Зависимость скорости U_1 гетерогенного процесса от температуры при постоянном размере частиц R и различных постоянных значениях линейной скорости газа U ($U_1 > U_2 > U_3$):
 I – кинетическая область;
 II – переходная область;
 III – диффузионная область.

Кинетическая область характерна для сравнительно низких температур проведения процесса. Если рассмотреть зависимость от температуры скорости гетерогенного процесса в широком (несколько сотен градусов) интервале температур (рис.3), можно выделить три характерные участка:

- участок сильной зависимости от температуры, характер которой приближается к экспоненциальной. Очевидно, что в этом температурном интервале процесс лимитируется химической реакцией (кинетическая область - I);

- участок очень слабой зависимости от температуры. Процесс лимитируется либо внешней, либо внутренней диффузией (диффузионная область -III);

- переходный участок между кинетической и диффузионной областями, характеризующийся соизмеримым сопротивлением со стороны всех стадий (переходная область - II).

Если при изучении влияния температуры на скорость гетерогенного процесса окажется, что интересующий нас температурный интервал совпадает с диффузионной областью, нужно решить, какая диффузионная стадия (внешняя или внутренняя диффузия) является лимитирующей.

Скорость конвективной диффузии (внешней) очень сильно зависит от гидродинамической обстановки. Следовательно, увеличение линейной скорости газового потока относительно твердых частиц при неизменных R и T приведет к резкому возрастанию скорости процесса, если он лимитируется внешней диффузией. На рис. 3 показана зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры при различных значениях линейной скорости U.

Скорость внутренней диффузии должна резко увеличиться в случае измельчения твердой фазы (так как $\beta' = D/(R - r)$). Если изучение влияния температуры и линейной скорости потока не позволило определить лимитирующую стадию, а измельчение твердого материала вызвало существенный рост скорости гетерогенного процесса, то это значит, что он лимитируется диффузией в поры твердого вещества (протекает во внутридиффузионной области).

Зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры можно охарактеризовать температурным коэффициентом скорости β_T , который показывает во сколько раз возрастет скорость процесса при увеличении температуры на 10°C. Значение β_T рассчитывается по формулам

$$(b_T)^m = \frac{(W_A)_{T_2}}{(W_A)_{T_1}}, \quad (20) \quad m = \frac{T_2 - T_1}{10}, \quad (21)$$

где $(W_A)_{T_2}$ и $(W_A)_{T_1}$ – скорость процесса при температурах T_2 и T_1 соответственно, причем $T_2 > T_1$.

Зная величину β_T , можно сделать вывод, в какой области, кинетической или диффузионной, протекает процесс. Если рассчитанное значение β_T находится в пределах 2 - 4, то есть соответствует температурному коэффициенту скорости химической реакции, то процесс, очевидно, протекает в кинетической области. Небольшое изменение скорости с ростом температуры характерно для процессов протекающих в диффузионной области.

Вторая группа. Методы, основанные на сравнении экспериментальных и теоретических зависимостей $X_B(t)$. Эта группа методов основана на сравнении экспериментально полученной кинетической зависимости степени превращения твердого реагента от времени пребывания в реакторе $X_B(t)$ и теоретических зависимостей $X_B(t)$ для разных областей протекания гетерогенного процесса.

Теоретические зависимости $X_B(t)$ имеют вид:
для внешнедиффузионной области

$$X_B = t / t_k, \quad (22)$$

для кинетической области

$$X_B = 1 - (1 - t / t_k)^3, \quad (23)$$

а для внутридиффузионной области зависимость $X_B(t)$ определяется функцией, заданной в неявном виде:

$$1 - t / t_k = 3(1 - X_B)^{2/3} - 2(1 - X_B), \quad (24)$$

t_k – время полного превращения твердой частицы ($X_B=1$).

На рис. 4 линии 1, 2, 3 отвечают уравнениям соответственно (22), (23), (24). К сожалению, разница в положениях линий 2 и 3, соответствующих внутридиффузионной и кинетической областям, мала и сопоставима с ошибками эксперимента.

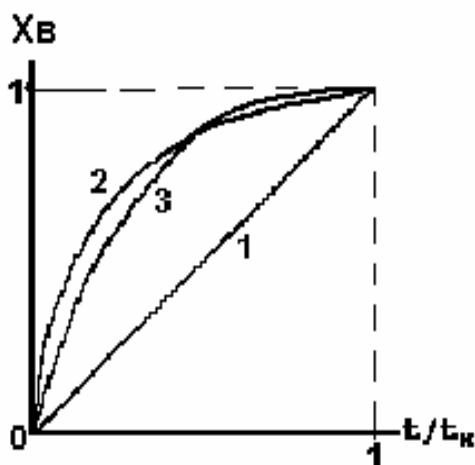


Рис. 4. Зависимость степени превращения X_B твердого компонента от относительного времени превращения t/t_k во внешнедиффузионной (1), внутридиффузионной (2) и кинетической (3) областях.

Еще один метод обработки экспериментальных зависимостей

$X_B(t)$ и сопоставления их с теоретическими уравнениями состоит в том, что на основе опытных данных о величинах X_B в разные моменты времени t рассчитывают время полного превращения твердой частицы по уравнениям:

$$t_k = t / X_B(t) \quad (25)$$

(в предположении, что лимитирует внешняя диффузия);

$$t_k = t / (1 - 3[1 - X_B(t)]^{2/3} + 2[1 - X_B(t)]) \quad (26)$$

(в предположении, что лимитирует внутренняя диффузия);

$$t_k = t / (1 - [1 - X_B(t)]^{1/3}) \quad (27)$$

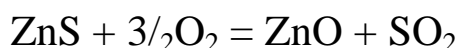
(в предположении, что лимитирует химическая реакция).

По своему физическому смыслу для данных условий осуществления гетерогенного процесса t_k – константа, не зависящая от действительного времени пребывания частиц в реакторе t .

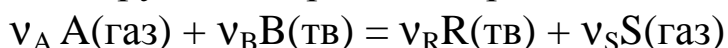
Поэтому, если лимитирующая стадия существует, то обработка экспериментальных данных по одному из вышеприведенных уравнений (25), (26), (27) должна показать, что t_k остается постоянным при любых t .

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ ГЕТЕРОГЕННОГО ПРОЦЕССА. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Определение области протекания гетерогенного процесса «газ-твердое» методом сравнения экспериментальных и теоретических зависимостей $X_B(t)$ рассматривается на примере обжига сульфида цинка



с корректировкой измеренных данных на искажения, вносимые изменением концентрации O_2 в течение эксперимента. Возможна также обработка данных другой гетерогенной реакции типа



3.1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Твердый реагент - сульфид цинка - помещают в реактор, через который продувается воздух. Протекание реакции контролируют по концентрации продукта - SO_2 - после слоя твердого компонента. Из-

менение концентрации SO_2 на выходе из слоя показано кривой 1 на рис. 5 при условии, что процесс протекает при неизменной концентрации кислорода O_2 , равной, например, его содержанию в воздухе.

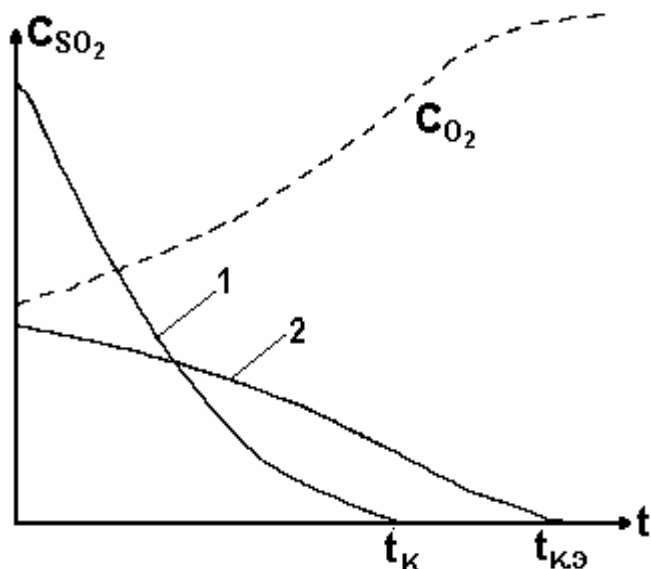


Рис. 5. Изменение концентрации продукта реакции “газ-твердое” (SO_2) при постоянной концентрации (1) и в эксперименте при изменяющейся в реакторе концентрации (пунктир) исходного реагента (O_2) в газе (2)

В действительности вследствие расходования кислорода на реакцию концентрация O_2 в слое меньше начальной и будет меняться во времени по мере изменения скорости превращения - пунктир на рис. 5. Соответственно, из-за меняющейся концентрации O_2 по иному будет меняться и выход продукта SO_2 (кривая 2 на рис. 5). Скорость полного превращения $t_{кэ}$ в этом случае будет больше, чем t_k при постоянной начальной концентрации O_2 .

Для анализа процесса, т.е. определения режима его протекания: кинетического, внутри- или внешнедиффузионного, - необходимо экспериментальную зависимость $C(t)$ привести к зависимости, которую можно было бы получить при постоянной концентрации O_2 в реакторе (этого принципиально можно достичь, но при очень большой нагрузке по газу в реакторе, что практически трудно реализуемо).

3.2. РАСЧЕТНЫЕ УРАВНЕНИЯ

3.2.1. Первичная обработка данных

Сглаживание экспериментальных точек - их описание уравнением, которое аппроксимировало бы экспериментальные точки гладкой кривой. Использована кусочно-непрерывная аппроксимация по-

линомом третьей степени. Весь интервал разбит на несколько участков. Они перекрываются одним интервалом измерений. Левая точка каждого участка закреплена (первая точка измерений на первом участке есть первая экспериментальная точка, предпоследняя точка первого участка есть первая точка на втором участке и т.д.). Экспериментальные точки на каждом интервале аппроксимируются полиномом третьей степени вида

$$c = a_1t + a_2t^2 + a_3t^3 \quad (28)$$

Степень превращения твердого компонента X_B определяют как отношение количества образовавшегося SO_2 в момент времени t к его общему количеству, ко времени t_k полного превращения ZnS (прекращение выделения SO_2)

$$X_B = \frac{\int_0^t V_{o-}(t)dt}{\int_0^{t_k} V_{o-}(t)dt} = \frac{\int_0^t -(t)dt}{\int_0^{t_k} -(t)dt} \quad (29)$$

Концентрация $C_{и}$ исходного компонента (O_2) в процессе связана с концентрацией C продукта (SO_2) стехиометрическим соотношением

$$C_{и} = C_o - 1,5C \quad (30)$$

или в общем виде

$$C_A = C_{A_o} - \frac{n_A}{n_S} C_S \quad (31)$$

3.2.2. Корректировка на изменение концентрации O_2

Процесс в слое рассматриваем как протекающий в режиме смешения

$$v_T n_o \cdot dx_B/dt = v_T W(C') = n V_o (C_o - C'), \quad (32)$$

где v_T - объем твердого материала;

n_o - количество реагента (ZnO) в единице твердого материала;

$W(C') = n_o \cdot dx_B/dt$ - скорость превращения твердого компонента;

C_o, C' - концентрация O_2 на входе в реактор и в слое твердого компонента (на выходе из слоя);

$v = v_A/v_B$ - стехиометрическое соотношение между газообразным и твердым реагентами (для окисления ZnS: $v = 1,5$).

Введем обозначения: время контакта $\tau = v_T/V_o$; безразмерная концентрация газообразного компонента $y = C'/C_o$, и приведем уравнение (32) к виду

$$y = 1 - nt \frac{n_o}{c_o} \frac{dx_B}{dt} \quad (33)$$

Полагаем, что превращение протекает по первому порядку по кислороду:

$$n_o \cdot dx_B/dt = W(C') = K_H C' = K_H C_o y = W(C_o) y = n_o (dx_B/dt)_o y. \quad (34)$$

Здесь $(dx_B/dt)_o$ определяет скорость изменения степени превращения твердого компонента при концентрации C_o . Используя последние преобразования в (33), получим

$$y = \left[1 + nt \frac{n_o}{c_o} \left(\frac{dx_B}{dt} \right)_o \right]^{-1}. \quad (35)$$

Из (33, 35) получим связь скоростей изменения X_B при концентрации O_2 начальной и текущей в реакторе:

$$\left(\frac{dx_B}{dt} \right)_o = \frac{\left(\frac{dx_B}{dt} \right)}{1 - nt \cdot n_o / c_o \cdot \left(\frac{dx_B}{dt} \right)}. \quad (36)$$

Это уравнение позволяет скорректировать экспериментальные данные на начальную концентрацию кислорода.

3.2.3. Область протекания реакции

Скорректированные данные позволяют определить область протекания процесса, сопоставляя экспериментальную зависимость $\alpha(\theta)$ с теоретическими (рис. 6). Здесь $\theta = t/t_k$ - относительное время реакции, t_k - полное время превращения, определяемое также из эксперимента.

Кинетическая область

$$X_B = 1 - (1 - q)^3. \quad (37)$$

Внутридиффузионная область

$$1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 1(1 - X_B) = \theta. \quad (38)$$

Внешнедиффузионная область

$$X_B = \theta . \quad (39)$$

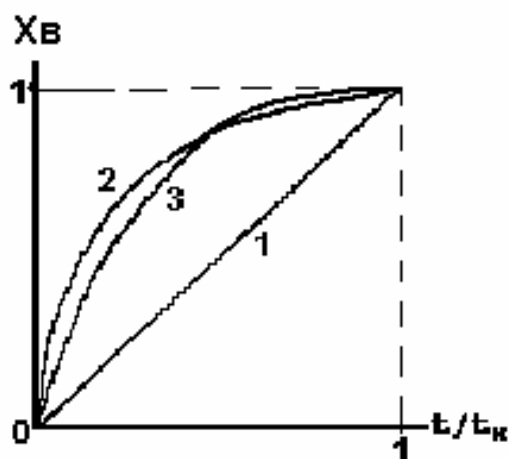


Рис. 6. Зависимость степени превращения X_B твердого компонента от относительного времени превращения t/t_k во внешнедиффузионной (1), внутридиффузионной (2) и кинетической (3) областях.

Из сопоставления экспериментальных $X_{B,э}$ и расчетных $X_{B,р}$ данных определяют среднеквадратичное $\Delta_{КВ}$ и среднеарифметическое $\Delta_{ар}$ отклонения

$$\Delta_{КВ} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (x_{B,э,i} - x_{B,р,i})^2} , \quad (40)$$

$$\Delta_{АР} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |x_{B,э,i} - x_{B,р,i}| , \quad (41)$$

где i - номер экспериментальной точки; N - число экспериментальных данных.

Исходные данные задаются в виде набора значений C_i - концентраций SO_2 (газообразного продукта S) и времени их измерения t_i , причем t_i задаются с постоянным интервалом. Вычисления производятся по уравнениям (28 - 30), (35 - 41). Экспериментальные точки аппроксимируют полиномом (28), используя метод наименьших квадратов.

3.3. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

N – число экспериментальных точек (общее количество вводимых данных);

$t_э$ - полное время эксперимента (время полного превращения);

$C_{Si,э}$ - значения концентраций SO_2 или газообразного продукта S , измеренные через равные интервалы времени $\Delta t = t_к/(N - 1)$; конечное значение $C_N = 0$;

C_0 - начальная концентрация O_2 или газообразного реагента A , на которую производится перерасчет;

ν_A, ν_S - стехиометрические коэффициенты перед компонентами в стехиометрическом уравнении реакции;

$n = \nu_A / \nu_S$ – стехиометрическое соотношение между газообразными реагентом и продуктом;

(в обжиге ZnS $\nu_{O_2} / \nu_{SO_2} = 1,5$).

3.4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

$t_{э,i}$ - время измерения;

$C_{S,i}$ - "сглаженные" значения измеренных концентраций газообразного продукта S (SO_2);

$X_{B,i}$ - степени превращения твердого реагента B (ZnO) в точках $t_{э,i}$;

t_{oi} - время достижения C_i , если бы реакция протекала при концентрации C_0 (последняя точка при $t_{ок}$ соответствует $t_к$);

$t_{oi}/t_к$ - относительное время превращения при c_0 ;

$X_{теор}$ - степень превращения твердого компонента в кинетическом, внутри- и внешнедиффузионных режимах при значениях $t_{oi}/t_к$ (уравнения 37 - 39);

$\Delta_{\text{кв}}$, $\Delta_{\text{ар}}$ - среднеквадратичное и среднеарифметическое отклонения $X_{B,i}$ от $X_{\text{теор}}$ для всех режимов.

Результаты можно также просмотреть в графическом виде в координатах $C(t)$ и $X_B(t/t_k)$.

Примечание

Программа для обработки данных содержится в каталоге:

1-й способ: C:\OXT_LAB <enter>
 qetexp.exe <enter>

Ввод исходных данных начинаем после ознакомления с инструкцией.

2-й способ: C:\OXT_LAB <enter>
 oxt.exe <enter>

Выбирается пункт 4: Гетерогенная реакция (обработка эксперимента)
<enter>

Ввод исходных данных начинаем после ознакомления с инструкцией.

4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ «ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ»

1. Понятие о химическом процессе, их классификация.
2. Характеристика и скорость гомогенных химических процессов.
Кинетические уравнения.
3. Способы интенсификации гомогенных химических процессов.
4. Влияние температуры, давления, концентрации реагентов и продуктов на равновесный выход продукта (равновесную степень превращения реагента).
5. Понятие и классификация гетерогенных некаталитических процессов, их общие особенности.

6. Характеристика скорости гетерогенного некаталитического процесса и его отдельных стадий (химические реакции, диффузионные стадии).
7. Дать понятия выражениям «кинетическая область», «диффузионная область» и «переходная область» гетерогенного процесса.
8. Способы интенсификации гетерогенных некаталитических процессов.
9. Характеристика гетерогенных некаталитических процессов в системе «газ – твердое вещество». Кинетические модели, используемые для их описания.
10. Модель с фронтальным перемещением зоны реакции. Характеристика стадий, их кинетика и способы интенсификации.
11. Вывод уравнения скорости гетерогенного процесса «Газ – твердое вещество», его анализ.
12. Понятие лимитирующей стадии химического процесса.
13. Способы определения лимитирующей стадии.
14. Изобразить профиль изменения концентрации газообразного реагента при протекании гетерогенного процесса, описываемого моделью с фронтальным перемещением зоны реакции в случаях:
 - а) гетерогенный процесс лимитируется внешней диффузией;
 - б) гетерогенный процесс лимитируется внутренней диффузией;
 - в) гетерогенный процесс лимитируется химической реакцией;
 - г) гетерогенный процесс не имеет лимитирующей стадии (протекает в переходной области).

15. Каталитические процессы, их классификация, общие представления о катализе.
16. Технологические характеристики твердых катализаторов.
17. Основные стадии и кинетические особенности гетерогенно – каталитических процессов.

5. ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология: Учебник для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. -528 с.
2. Бесков В.С., Сафронов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: Учебник для вузов. – М.: Химия, 1999. -427 с.
3. Бесков В.С., Давидханова М.Г., Царев В.И. Автоматизированная система расчетных работ в общеинженерных курсах по химической технологии: Учебное пособие. - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1997. -78 с.
4. Мухленов И.П., Горштейн А.Е., Тумаркина Е.С., Кузичкин Н.В. Основы химической технологии: Учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 1991. -463 с.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Цель работы.....	3
2. Теоретические основы	3
2.1. Характеристика гетерогенных процессов.....	3
2.2. Гетерогенные некаталитические процессы в системе «газ – твердое».....	6
2.3. Уравнение скорости гетерогенного процесса «газ – твердое».....	11
2.4. Понятие лимитирующей стадии.....	14
2.5. Способы определения лимитирующей стадии.....	15
3. Определение лимитирующей стадии гетерогенного про- цесса. Обработка эксперимента.....	19
3.1. Постановка задачи.....	19
3.2. Расчетные уравнения.....	20
3.2.1.Первичная обработка данных.....	20
3.2.2.Корректировка на изменение концентрации O ₂	21
3.2.3.Область протекания реакции.....	22
3.3. Исходные данные.....	24
3.4. Результаты расчета.....	24
4. Контрольные вопросы по теме «Химические процессы».....	25
5. Литература.....	27