

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ТЕОРІЯ АДСОРБЦІЇ І КАТАЛІЗУ

КУРС ЛЕКЦІЙ ТА КОМП'ЮТЕРНИЙ ПРАКТИКУМ.

Навчальний посібник

Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра
за освітньою програмою «Хімічні технології та інженерія»
спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

Укладачі: А.Л Концевой, С.А. Концевой

Електронне мережеве навчальне видання

Київ
КПІ ім. ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО
2023

УДК 544.4+661.5

Укладачі: Концевой А.Л., кандидат технічних наук, доцент
Концевой С.А., кандидат технічних наук, доцент

Рецензент Білоусова Н.А., кандидат технічних наук, старший викладач
кафедри технології електрохімічних виробництв

Відповідальний редактор Іваненко І.М., доцент, кандидат хімічних наук

*Гриф надано Методичною радою КПП ім. Ігоря Сікорського
(протокол №3 від 07.12..2023 р.)
за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету
(протокол №10 від 30.10.2023 р.)*

Теорія адсорбції і каталізу. Курс лекцій та комп'ютерний практикум.
[Електронний ресурс] : навч. посіб. для здобувачів ступеня магістра за освіт.
програмою «Хімічні технології та інженерія» спеціальності 161 «Хімічні
технології та інженерія» / КПП ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: А.Л. Концевой,
С.А. Концевой. – Електрон. текст. дані (1 файл). – Київ : КПП ім. Ігоря
Сікорського, 2023. – 237 с.

Адсорбція реагентів і продуктів є обов'язковою стадією гетерогенно-каталітичних процесів. Теорія і практика гетерогенного каталізу передбачає вивчення методів визначення лімітуючих стадій каталітичного процесу і вибору відповідних рівнянь кінетики – саме це дозволяє правильно застосовувати технологічні важелі для інтенсифікації каталітичних процесів. Посібник сприятиме опануванню термодинаміки (статики), кінетики і динаміки адсорбційних процесів, основних механізмів і відповідних рівнянь хімічної кінетики, основних законів дифузійної макрокінетики. Отриманні знання закріплюються при виконанні завдань комп'ютерного практикуму, що розвине у студентів вміння визначати параметри рівнянь статики, кінетики і динаміки адсорбційних процесів, розраховувати рівновагу складних хімічних реакцій, складати кінетичні рівняння каталітичних процесів і розраховувати кінетичні параметри, робити розрахунки дифузійних стадій каталітичних процесів, виконувати інтегрування складних кінетичних рівнянь – математичних моделей каталітичних реакторів. Реалізація розрахунків передбачена у середовищі Excel і/або пакеті MathCAD.

УДК 544.4+661.5

Реєстр. № НП 3/24-185. Обсяг 10 авт. арк.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
проспект Берестейський, 37, м. Київ, 03056
<https://kpi.ua>

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців, виготовлювачів
і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 5354 від 25.05.2017 р.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023

КУРС ЛЕКЦІЙ5

КОМП'ЮТЕРНИЙ ПРАКТИКУМ.....100

ПЕРЕДМОВА

Каталіз (від грец. *Κατάλυσις* – розпад, руйнування) – зміна швидкостей хімічних реакцій чи їх збудження внаслідок дії речовин (каталізаторів), які беруть участь у процесах, однак не входять до складу кінцевих продуктів.

Людство використовувало каталіз з давніх-давен, не знаючи про це. Бродіння, як один з прикладів каталізу, застосовувалося при варінні пива, виготовленні вина та сирів.

Пізніше здатність лугів каталізувати гідроліз естерів застосовували у процесі виготовлення паперу. В середині XVIII століття в Англії було відкрито перше хімічне виробництво, яке базувалося на гомогенній каталітичній реакції, – окисненні оксиду сірки в присутності оксидів азоту.

У березні 1835 року хімік Єнс Якоб Берцеліус подав

до Шведської академії наук статтю, в якій він доповідав про спостереження за сполуками, що впливають на розклад речовин та утворення нових, причому самі вони залишаються незмінними. У статті Берцеліус наводив уривки робіт європейських вчених: Кірхгоффа (1812), Деві (1817), Деберайнера (1822), дослідження яких були тісно пов'язані з процесами каталізу. Саме Берцеліус назвав описані явища *каталізом*.

До кінця XIX століття вважалося, що каталізатор ініціює перебіг реакцій. Вільгельм Оствальд був першим, хто зрозумів, чому за його відсутності реакція не відбувається: це не тому, що вона взагалі не відбувалася, а тому, що її швидкість є надто малою для експериментального виявлення. Після робіт Оствальда теорія каталізу набула сучасних рис. Теорії каталізу, створені в різні часи розвитку науки, умовно поділяють на три основні групи:

- фізичні теорії каталізу
 - адсорбційні теорії (Майкл Фарадей, Майкл Полані)
- хімічні теорії каталізу
 - теорії проміжних сполук (Поль Сабатьє, Георгій Боресков)
- узагальнені теорії каталізу
 - теорія активованої адсорбції (Ірвінг Ленгмюр, Г'ю Тейлор)
 - мультиплетна теорія (Олексій Баландін)
 - електронна теорія (Лев Писаржевський, Федір Волькенштейн)
 - ланцюгова теорія (Микола Семенов, Владислав Воеводський)
 - теорія активованого комплексу (Генрі Ейрінг, Майкл Полані)
 - теорія агравації (Микола Кобозєв)
 - теорія активних центрів (Г'ю Тейлор)

Джерело (з виправленнями):

<https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D1%82%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B7>

КУРС ЛЕКЦІЙ

Зміст

1	Каталіз і прогрес в технології неорганічних речовин	6
2	Класифікація каталітичних процесів	9
3	Стадії та області перебігу гетерогенно-каталітичного процесу.....	11
4	Основні відомості з адсорбції.....	13
5	Активована адсорбція.....	30
6	Основні положення теорії гетерогенного каталізу.....	36
6.1	Теорія каталітичної дії.....	36
6.2	Вплив складу і структури каталізаторів на каталітичні властивості.....	44
6.3	Можливості передбачення каталітичної дії	49
7	Механізми і кінетика гетерогенно-каталітичних реакцій.....	52
8	Зовнішньо-дифузійна область гетерогенно-каталітичних процесів.....	70
9	Внутрішньо-дифузійна область гетерогенно-каталітичних процесів ...	73
9.1	Дифузія в пористих каталізаторах	73
9.2	Вплив внутрішньої дифузії на швидкість каталітичного процесу	78
9.3	Оптимальний розмір гранул каталізатора.....	83
9.4	Визначення області перебігу гетерогенно-каталітичного процесу.....	85
10	Швидкість каталітичного процесу в стаціонарних умовах	87
11	Нестаціонарний каталіз.....	89
12	Кінетика гомогенних каталітичних процесів.....	94
	Список використаної літератури	96
	Контрольні питання для самоперевірки знань	97

1 КАТАЛІЗ І ПРОГРЕС В ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Необхідною умовою промислової реалізації хімічної реакції є значна швидкість досягнення високого виходу цільового продукту. Проте багато хімічних процесів, що мають практичну цінність і можливі з термодинамічної точки зору, через дуже велику енергію активації перебігають дуже повільно. На перший погляд, подолати високий енергетичний бар'єр нескладно – необхідно збільшити кінетичну енергію молекул, тобто підвищити температуру процесу. Але, навіть, якщо таке рішення економічно виправдане в промислових умовах, реалізувати його для конкретного хіміко-технологічного процесу не завжди можливо. Для багатьох оборотних екзотермічних реакцій підвищення температури спричиняє зміщення рівноваги в бік утворення вихідних речовин, що робить реакцію термодинамічно нездійсненною. Може виявитись, що підвищення температури неприпустиме через термічний розклад реагентів або продуктів, зміни їхнього агрегатного стану, випаровування розчинів тощо. В таких випадках слід застосовувати каталізатори.

Каталіз як явище – зміна або ініціювання швидкості хімічних реакцій в присутності каталізаторів – речовин, які після закінчення реакції залишаються хімічно незмінними. Позитивний каталіз (надалі просто каталіз) прискорення реакції викликане проміжною хімічною взаємодією каталізатора і реагентів з регенерацією каталізатора в кінці реакції. З цього визначення випливає, що каталітичні процеси є циклічними, тобто це замкнута послідовність стадій (цикл), за якими перебігає каталітична реакція. В хімічній системі можливе явище *автокаталізу*, коли каталізатором є один з продуктів реакції. Сповільнення швидкості в присутності каталізаторів – від'ємний каталіз або інгібування (в цьому курсі не розглядається).

Застосування каталізаторів є одним з найефективніших методів удосконалення та інтенсифікації хіміко-технологічних процесів, що дають хімікам-технологам великі можливості для прискорення реакцій, підвищення селективності процесів, створення ресурсозберігаючих технологій.

В хімічній промисловості більш ніж 80% продукції виробляється з використанням каталізаторів. В технології неорганічних речовин каталітичні реакції є основою виробництва синтез-газу, аміаку, азотної та сірчаної кислот. Наприклад, для отримання продуктів зв'язаного азоту застосовується близько 40% усіх каталізаторів, що випускаються у світі.

Ф. Габер і К. Бош розробили замкнуту циркуляційну систему синтезу аміаку, пізніше А. Мітташ і Ф. Габер запропонували активні каталізатори для цього процесу. Перша промислова установка синтезу аміаку за методом Ф. Габера і К. Боша була введена в експлуатацію у 1913 р. У 1918 р. Ф. Габер і співавтори отримали за цю розробку нобелівську премію. Отже, з початку XX сторіччя каталітичне зв'язування азоту з отриманням аміаку набуло загально світових масштабів. Це обумовило пошук і впровадження каталітичних систем для парової і пароповітряної конверсії метану, парової конверсії CO, тонкого очищення технологічного газу від CO і CO₂.

Широко використовуються каталізатори при очищенні викидних газів від токсичних домішок (так званий *екологічний каталіз*). Всі сучасні автомобілі мають каталітичну систему (так звані нейтралізатори) для очищення викидного газу. Разом із цим, науково-технічний прогрес в хімічних галузях промисловості не обмежується удосконаленням існуючих каталізаторів чи розширенням сфер їх застосування. Завдання полягає у розробці і промисловому освоєнні більш активних, селективних і стабільних каталізаторів порівняно з тими, що застосовуються на

теперішній час. Завдяки застосуванню таких каталізаторів, підвищення продуктивності і зменшення питомих витрат сировини та енергії може повністю усунути (або значно зменшити) потребу у створенні додаткових потужностей для виробництва тієї самої продукції. Більше того, розробка нових каталізаторів повинна бути спрямована на використання їх у процесах з альтернативною, менш дефіцитною сировиною для отримання таких самих або нових хімічних продуктів. Подібним актуальним завданням є, наприклад, створення високоактивного каталізатора окиснення SO_2 , що міститься в малих концентраціях (менше 0,2–1,0 %) у топкових газах енергетичних підприємств (ТЕЦ тощо), відхідних газах чорної та кольорової металургії, у складі яких щорічні світові викиди SO_2 досягають сотень мільйонів тон. Можливість утилізації SO_2 із цих газів значно збільшила б сировинну базу у виробництві сірчаної кислоти й одночасно розв'язала б серйозні екологічні проблеми (забруднення ноосфери, «кислотні» дощі).

Отже, подальший розвиток хімічної технології чітко зорієнтований на розширене використання і вдосконалення каталітичних методів, а стан наукових досліджень в області каталізу значною мірою визначатиме технічний рівень галузі хімічної промисловості виробництв неорганічних речовин, органічного і нафтохімічного синтезів, каталітичного крекінгу нафтопродуктів тощо.

2 КЛАСИФІКАЦІЯ КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Основні поняття гетерогенного каталізу: активність, вибірковість, дезактивація (блокування, отруєння і старіння; дезактивація оборотна і необоротна). Можливі методи регенерації каталізаторів. Механічна і термічна міцність каталізаторів. Температура запалювання каталізатора.

Розгляд теоретичних основ адсорбції і каталізу починаємо з ревізії знань, отриманих студентами при навчанні на бакалавраті. Отже розглядаємо у діалозі основні поняття гетерогенного каталізу, що вказані вище у плані лекції. Наводимо формули розрахунків показників, що мають кількісну оцінку.

Каталітичні процеси за фазовим складом реагуючих речовин і каталізатора (але не за суттю механізму процесу) поділяють на гомогенні та гетерогенні.

При *гомогенному каталізі* всі учасники процесу і сам каталізатор перебувають в одному агрегатному стані (рідкому або газоподібному), а каталітичну активність виявляють окремі іони або молекули каталізатора. Процес при гомогенному каталізі розвивається через стадії утворення лабільних (нестійких) проміжних сполук стехіометричного складу, які, в принципі, можна виділити і дослідити. Швидкість реакції при гомогенному каталізі, як правило, пропорційна концентрації введеного каталізатора.

Гетерогенний каталіз характеризується наявністю межі поділу фаз каталізатор – речовини, що реагують, причому практичний інтерес мають, в основному, гетерогенно-каталітичні процеси за участю твердого каталізатора і газоподібних (рідше рідких) реагентів. Процес при гетерогенному каталізі перебігає через стадії утворення проміжних поверхневих хімічних сполук нестехіометричного складу, які характеризуються широким набором енергій зв'язку атомів

речовин, що реагують з атомами каталізатора.

Провідну роль в хімічних перетвореннях в живій природі відіграє *ферментативний* (або мікрогетерогенний) *каталіз*, що відбувається за участю біокаталізаторів білкової природи (ферментів, ензимів), які утворюють колоїдні розчини. Маючи деякі ознаки гомогенного каталізу, ферментативний каталіз по суті є гетерогенним. Детальне вивчення феномену високої хімічної специфічності та активності ферментів у перспективі може зробити визначальний внесок у вирішення проблеми науково-спрямованого вибору каталізаторів для промислових каталітичних процесів та їх інтенсифікації.

Для багатотоннажних виробництв неорганічних речовин характерне застосування гетерогенних каталітичних процесів з твердими каталізаторами та газоподібними реагентами. Дана ситуація, напевно, збережеться і в найближчому майбутньому, не дивлячись на значні успіхи у здійсненні гомогенного і ферментативного каталізу. Каталітичні реакції майбутнього: пряме отримання зв'язаного азоту з повітря і отримання метану з вуглекислого газу повітря за допомогою складних металоорганічних каталітичних комплексів і ферментів.

Більш детальну класифікацію каталітичних реакцій можна знайти у джерелі [7].

3 СТАДІЇ І ОБЛАСТІ ПЕРЕБІГУ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛІТИЧНОГО ПРОЦЕСУ

Послідовність переносу маси і хімічної взаємодії. Роль адсорбції в каталізі. Адсорбент, адсорбат і адсорбтив.

Каталітичний процес на твердому пористому каталізаторі складається з ряду послідовних стадій, кожна з яких може визначати швидкість процесу в цілому.

Стадія 1: підведення реагентів з ядра потоку через пограничний шар до зовнішньої поверхні каталізатора за рахунок конвекції і дифузії зі швидкістю W_1 :

$$W_1 = \beta \cdot (C_{\text{пот}} - C_{\text{нов}}) \cdot S_{\text{зовн}}, \quad (3.1)$$

де β – коефіцієнт масовіддачі, що залежить від температури, коефіцієнта дифузії, лінійної швидкості потоку, розміру зерен (гранул) каталізатора, в'язкості середовища;

$C_{\text{пот}}$, $C_{\text{нов}}$ – концентрації реагенту відповідно в ядрі потоку і на зовнішній поверхні ($S_{\text{зовн}}$) каталізатора.

Стадія 2: дифузія (самочинне вирівнювання концентрації) реагентів в порі каталізатора зі швидкістю W_2 , що визначається першим законом Фіка:

$$W_2 = -D \cdot S \cdot \frac{dc}{dl}, \quad (3.2)$$

де D – коефіцієнт дифузії; dc/dl – градієнт концентрації;

S – поверхня, перпендикулярна до напрямку переносу речовини.

Друга стадія складніша порівняно з першою, оскільки механізм дифузії в порах каталізатора залежить від розмірів пор і тиску.

Стадія 3: адсорбція реагентів на внутрішній поверхні гранул каталізатора, що характеризується швидкістю W_3 , зазвичай досить великою (як і швидкість десорбції W_5 на стадії 5), щоб не лімітувати

каталітичний процес в цілому.

С т а д і я 4: хімічна реакція між адсорбованими реагентами. Тверде тіло не може бути каталізатором, якщо неможлива хемосорбція реагентів на його поверхні. Отже, швидкість хімічної реакції W_4 визначається поверхневими концентраціями реагентів, температурою, природою реагентів і каталізатора. Класичний закон щодо швидкості хімічної реакції (насамперед гомогенної) – закон діючих мас: швидкість реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин. Для гетерогенного каталізу далі за текстом розглядається детально закон діючих поверхонь.

С т а д і я 5: десорбція продуктів реакції і вихідних речовин, що не прореагували, з внутрішньої поверхні каталізатора зі швидкістю десорбції W_5 .

С т а д і я 6: дифузія продуктів реакції і вихідних речовин, що не прореагували, з пори до зовнішньої поверхні зі швидкістю W_6 , що визначається за рівнянням (3.2).

С т а д і я 7: відведення компонентів реакції від зовнішньої поверхні в ядро потоку зі швидкістю W_7 , що визначається за рівнянням (3.1).

Відповідно до природи лімітуючої стадії, гетерогенний каталітичний процес визначають як такий, що відбувається у зовнішньо-дифузійній (найменшу швидкість мають стадії 1 і (або) 7), внутрішньо-дифузійній (найменшу швидкість мають стадії 2 і (або) 6), кінетичній (найменшу швидкість мають стадії 3, 4, 5) областях. Одразу відзначимо, що у промислових умовах на крупних гранулах каталізатору кінетичну область не спостерігають. Приклад зовнішньо-дифузійної області – окиснення аміаку на платиновому каталізаторі, внутрішньо-дифузійної – синтез аміаку на залізному каталізаторі, окиснення SO_2 на ванадієвому каталізаторі.

В гетерогенному каталізі важливо виявити CAME область перебігу

процесу, щоб прискорити його прийомами (зміною параметрів процесу), найефективнішими саме для цієї стадії.

Роль адсорбції (десорбції) в гетерогенному каталізі дуже значуща, без неї в принципі неможливий перебіг хімічної реакції. **Адсорбція** (від лат. ad-на, при й sorbeo-поглинаю), зміна (зазвичай підвищення) концентрації речовини поблизу поверхні розділу фаз. В загальному випадку причина адсорбції – некомпенсованість міжмолекулярних сил поблизу поверхні, тобто наявність адсорбційного силового поля. Тіло, що створює таке поле, називають **адсорбентом**, речовини, молекули яких можуть адсорбуватися – **адсорбтивом**, речовини, що вже адсорбовані – **адсорбатом**. Процес зворотній до адсорбції називають десорбцією.

4 ОСНОВНІ ВІДОМОСТІ З АДСОРБЦІЇ

Адсорбція фізична і хімічна (хемосорбція), їх ізотерми і ізобари. Рівняння Ленгмюра, BET - і їх аналіз. Капілярна конденсація, рівняння Кельвіна. Статика, кінетика і динаміка адсорбції.

Залежно від характеру сорбційної взаємодії адсорбату та адсорбенту розрізняють адсорбцію фізичну (*самочинну*), хімічну (*активовану*). Фізична адсорбція обумовлена силами міжмолекулярної взаємодії Ван-Дер-Ваальса, не специфічна, повністю оборотна, проходить із великою швидкістю й має відносно низьку теплоту адсорбції – від декількох Дж до декількох десятків кДж на моль адсорбату. Фізична адсорбція характерна для речовин, які адсорбуються з парогазової фази, а у випадку адсорбції з розчинів цей процес ускладнюється фізико-хімічною взаємодією адсорбату, адсорбтиву та адсорбенту.

Хемосорбція – це звичайна хімічна реакція, яка відбувається на поверхні адсорбенту й супроводжується вивільненням теплоти, в кількості еквівалентній теплоті хімічної реакції. Часто фізична й хімічна

адсорбції можуть мати місце на одній поверхні одночасно [2].

Усі поверхні твердих тіл енергетично неоднорідні. Це означає, що вони складаються з ділянок, які відрізняються за силою взаємодії із зустрічними молекулами. При адсорбції газу найактивнішими є ділянки поверхні, що заповнюються в першу чергу, менш активні ділянки поверхні заповнюються тільки після насичення більш активних (енергетично). Коли взаємодія між поверхнею й адсорбатом відносно слабка (навіть у найактивніших ділянках), має місце лише фізична адсорбція. Фізично сорбовані молекули мають тенденцію формувати поверхневий шар (моношар), який може взаємодіяти далі, хоча й більш слабо, з додатковими молекулами адсорбату, для формування шарів більш високого рівня. З іншого боку, хемосорбція має місце, коли поверхня містить ділянки, настільки енергетично активні, що вони можуть розпастися й/або сформувати хімічні сполуки з молекулами адсорбату (утворення поверхневих сполук).

Хемосорбція багато в чому відрізняється від фізичної адсорбції. Нижче наведені критерії фізичної й хімічної адсорбції.

Специфічність. Оскільки хемосорбцію можна розглядати як поверхневу хімічну реакцію, слід очікувати, що вона буде різко специфічною, тобто хімічний вплив даного адсорбату може бути зовсім різним на різних адсорбентах та за різних умов (температури й тиску) іноді навіть ця взаємодія може не спостерігатися. У більшості випадків це дійсно так. З іншого боку, фізична адсорбція, як правило, мало специфічна. Є, щоправда, випадки, у яких специфічність виражена досить сильно.

Тепловий ефект. Теплота хімічної адсорбції близька до теплоти хімічної реакції, а фізичної – до теплоти конденсації, тобто відмінність приблизно на один порядок. Числові значення теплоти хемосорбції зазвичай знаходяться в межах 80–400 кДж/моль, теплоти фізичної

адсорбції – в межах 10–50 кДж/моль. Однак, хоча високі значення теплоти завжди свідчать про хімічну адсорбцію, низькі значення не однозначно вказують на наявність фізичної адсорбції. Відомі випадки, коли хімічна адсорбція відбувається з невеликим виділенням теплоти. Так, при хемосорбції водню на оксиді хрому мінімальна теплота становила 13 кДж/моль.

Температура. Для кожної системи можна виділити дві температурні області, в кожній з яких відбувається *переважно один* із зазначених видів адсорбції. Зазвичай хемосорбція відбувається при більш високих температурах, що характерно для неорганічних технологій, які досліджуються на кафедрі ТНР і ЗХТ. Досить рідко обидва види адсорбції перебігають однаково добре в одній температурній області. Це, головним чином, випадки низькотемпературної хемосорбції, що супроводжується сильною фізичною адсорбцією (наприклад, адсорбція оксиду вуглецю на залізі).

Швидкість. Фізична адсорбція, як і конденсація пари, не вимагає енергії активації, тобто є самочинною – не вимагає подолання бар'єру (енергії активації). Саме тому на відкритій поверхні вона перебігає практично миттєво, а точніше, з тією швидкістю, з якої молекули адсорбату досягають поверхні. З іншого боку, фізична адсорбція може лімітуватися повільною швидкістю транспорту речовини до поверхні тонких пор і експериментально це буде сприйматися як уповільнена адсорбція; однак багато хемосорбційних процесів також практично не вимагають енергії активації і перебігають дуже швидко навіть при низьких температурах (хемосорбція кисню й оксиду вуглецю на перехідних металах).

Оборотність. Фізична адсорбція майже завжди оборотна, хімічна адсорбція дуже часто необоротна. Однак, специфічність структури деяких

адсорбентів приводить до того, що прямий і зворотний адсорбційний процеси при фізичній адсорбції можуть не збігатися. З іншого боку, зустрічаються випадки оборотної хімічної адсорбції. Так, на перехідних металах частина хемосорбованого водню зв'язується необоротно, інша частина – оборотно. Одразу відмітимо, що на промислових каталізаторах виробництв неорганічних речовин хімічна адсорбція є оборотною. В іншому випадку продукти реакції залишаються на поверхні каталізатору і блокують її.

Число адсорбційних шарів. За природою адсорбційних сил, хімічна адсорбція мономолекулярна, фізична адсорбція полімолекулярна. Але у тонкопористих адсорбентах число фізично адсорбованих шарів може сильно обмежуватися розміром пор. Хімічна адсорбція часто супроводжується процесами, які експериментально важко розрізнити – розчинення газу в об'ємі твердого тіла або процесами проникнення атомів адсорбату в поверхневі шари адсорбенту, які можуть переходити топохимічний процес з утворенням нової об'ємної фази. Внаслідок може поглинатися велика кількість адсорбтиву, що значно перевищує ємність моношару. Таким чином, кожна з перерахованих ознак окремо не може однозначно вказувати на тип адсорбційної взаємодії. Всі вони разом дають можливість практично безпомилково визначити тип адсорбції яка експериментально спостерігається [3].

Ізобари адсорбції. І фізична, і хімічна адсорбція є функціями від температури адсорбції (а також тиску, якості підготовки зразка і т.д.). Як видно з рисунку 4.1 і фізична сорбція й хемосорбція мають тенденцію зменшуватися зі збільшенням температури (згадай принцип Ле Шательє для зворотних екзотермічних реакцій). Криві (ізобари) представляють зміну хімічної, фізичної адсорбції залежно від температури за постійного тиску. Якщо одночасно мають місце фізична й хімічна адсорбції, то з

підвищенням температури внесок фізичної адсорбції суттєво зменшується, разом із цим збільшується внесок хемосорбції. В областях температур вище 0 °С внесок фізичної сорбції стає настільки малий, що хемосорбція становить основну частину адсорбційного процесу. Однак при дуже високих температурах хемосорбція також зменшується.

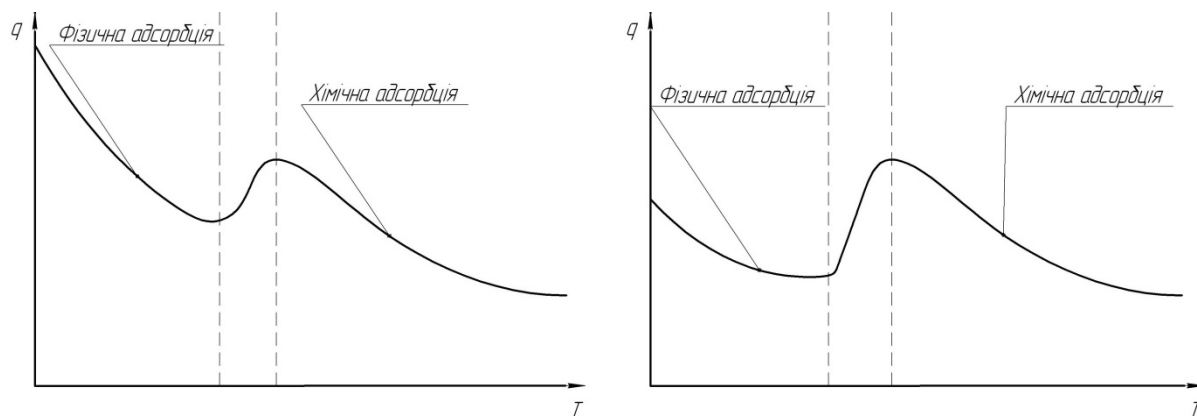
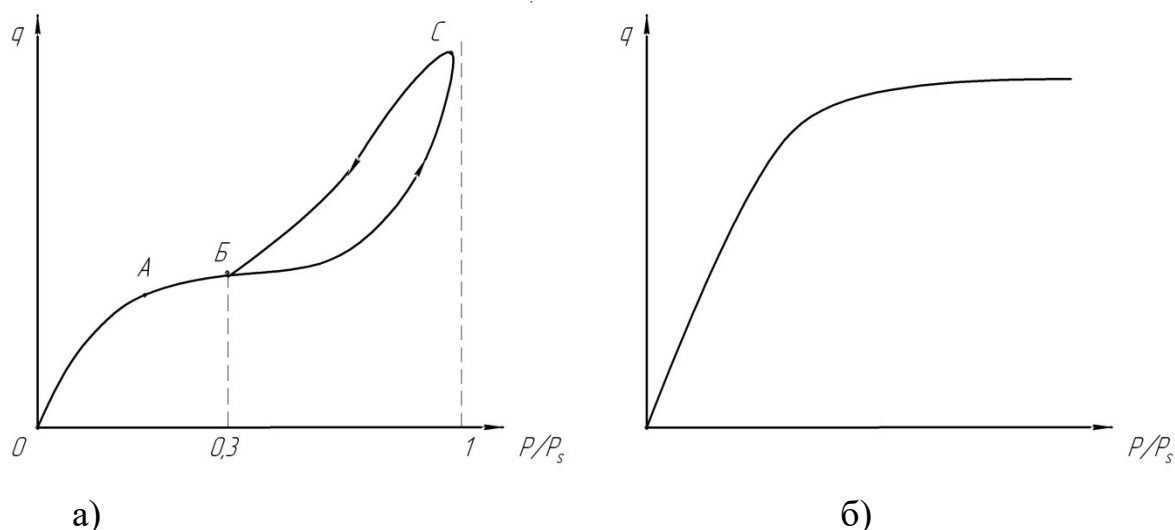


Рисунок 4.1 – Ізобари фізичної та хімічної адсорбції.

Ізотерми адсорбції. Однією з характеристик адсорбції є залежність кількості адсорбованої речовини a від температури за постійних рівноважних величин тиску (або концентрації) та постійній температурі; графіки $a = f(p)$ або $a = f(c)$ при $T = const$ називаються ізотермами адсорбції.

Ізотерма адсорбції є джерелом інформації відносно структури адсорбенту, теплового ефекту адсорбції та інших фізико-хімічних та технологічних характеристик.

На рисунку 4.2 показано криві зміни хімічної, фізичної адсорбції залежно від відносного тиску (P – парціальний тиск газу (пари), P_s – рівноважний тиск) за постійної температури. Ділянка ОА відповідає мономолекулярній (моношаровій) адсорбції, АБ – полімолекулярній, БС – капілярній конденсації. Для капілярній конденсації характерний гістерезис проти годинкової стрілки. Для розрахунків параметрів пористої структури використовують дані десорбційної ділянки (верхня крива).



а) фізична адсорбція (ОА – мономолекулярна адсорбція; АВ – полімолекулярна адсорбція; ВС – капілярна конденсація); б) хімічна адсорбція.

Рисунок 4.2 – Типові ізоТЕРМИ адсорбції.

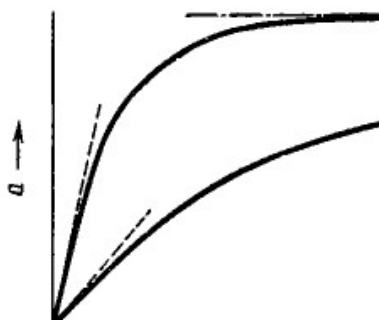
Одночасна адсорбція фізична й хімічна мало ймовірна. На певній ділянці (ОБ рисунок 4.2) хід кривої ізоТЕРМИ приблизно однаковий для обох видів адсорбції, при цьому температурний діапазон кожного виду адсорбції різний. Інакше кажучи, за низьких температур відбувається фізична, а за високих – хімічна адсорбція. Класичний приклад фізичної адсорбції: висушування газів силикагелем, вилучення органічних сполук активованим вугіллям. Хемосорбція присутня у всіх каталітичних процесах за температури 200 °С і вище.

Як можна бачити, ізоТЕРМИ хемосорбції та ділянки ОБ для фізичної адсорбції мають три ділянки. Початкова майже прямолінійна ділянка, що круто піднімається вгору показує, що при низьких тисках або концентраціях адсорбція практично пропорційна цим величинам. Майже горизонтальна ділянка при більших тисках або концентраціях, відповідає повністю насиченій поверхні адсорбенту. За цих умов, якщо на поверхні адсорбенту може утворюватися лише мономолекулярний шар

адсорбтиву, кількість адсорбованої речовини практично перестає залежати від тиску або концентрації. Середня ділянка кривої відповідає проміжним ступеням заповнення поверхні. Підкреслимо, що хемосорбція завжди моношарова з утворенням поверхневої сполуки газу (пари) з адсорбентом - каталізатором.

Крутий підйом ізотерми при малих рівноважних концентраціях добре узгоджується з тим, що останні кількості адсорбтиву важко десорбуються з поверхні адсорбенту. Для видалення слідів газу, які адсорбувалися на внутрішній поверхні адсорбентів, доводиться проводити тривале вакуумування, іноді навіть при підвищеній температурі. Суттєво, що на ідеальній ізотермі фізичної адсорбції немає ніяких різких перегинів, характерних іноді для ізотерм адсорбції, що супроводжується хімічною взаємодією. Це вказує на те, що при фізичній адсорбції не утворюються певні сполуки між адсорбентом і адсорбтивом.

З підвищенням температури величина рівноважної адсорбції буде зменшуватися, і, внаслідок цього ізотерми за високих температур лежать нижче ізотерм за низьких температур (рисунок 4.3).



1 – ізотерма за температури T_1 ; 2 – ізотерма за температури T_2 ($T_1 < T_2$)

Рисунок 4.3 – Звичайний вигляд ізотерм адсорбції за різних температур.

Рівняння Ленгмюра. Фундаментальним вкладом у вчення про адсорбцію з'явилась теорія Ленгмюра. При розробці теорії Ленгмюр виходив з наступних положень:

1. Адсорбція є локалізованою й викликається силами, близькими до хімічних.

2. Адсорбція молекул адсорбтиву відбувається на активних центрах, які завжди існують на поверхні адсорбенту. Такими центрами можуть бути піки й узвишся, які існують на будь-якій поверхні.

3. Внаслідок малого радіуса дії адсорбційних сил, що мають природу, близьку до хімічної, і здатності їх до насичення кожний активний центр, адсорбуючи молекулу адсорбтиву, стає вже нездатним до подальшої абсорбції. У результаті цього на поверхні адсорбенту може утворюватися тільки мономолекулярний шар адсорбату. Ще раз: газ або пара НАД адсорбентом – це адсорбтив, а в адсорбованому стані (НА поверхні) – це адсорбат.

4. Адсорбовані молекули утримуються активними центрами тільки протягом певного проміжку часу. Це вказівка на оборотність фізичної адсорбції.

5. Ленгмюр не враховував сили взаємодії між адсорбованими молекулами.

Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра можна отримати наступними чином. Рівняння адсорбції компоненту А на вільному місці () адсорбенту: $A + () \leftrightarrow (A)$. В стані рівноваги швидкість адсорбції дорівнює швидкості десорбції: $k_1 \cdot P_A \cdot (1 - \theta_A) = k_2 \cdot \theta_A$. Звідки:

$$\theta_A = \frac{k_1 p_A}{k_2 + k_1 p_A} = \frac{b p_A}{1 + b p_A}, \quad (4.1)$$

де () – вільне місце (активний центр) на поверхні адсорбенту;

θ_A – частка поверхні, що містить адсорбовані молекули А;

$$\theta_A = \frac{a}{a_\infty},$$

де a – величина адсорбції,

a_∞ – максимальна адсорбція (наприклад, ммоль/г адсорбенту),

P_A – парціальний тиск А,

$b=k_1/k_2$ – константа рівноваги – залежить від температури і визначає форму ізотерми адсорбції. Також b називають коефіцієнтом адсорбції (адсорбційний коефіцієнт).

Рівняння Ленгмюра можна використовувати лише при відсутності адсорбції речовини зверху *мономолекулярного* шару. Ця умова виконується при *хемосорбції, фізичній адсорбції газів при невеликих тисках* та температурах вище критичної, а часто і при адсорбції з розчинів.

Ленгмюр отримав рівняння ізотерми моношарової *фізичної* адсорбції. Але оборотна хемосорбція (активована) є завжди моношаровою. Саме тому це рівняння широко застосовується для опису оборотної *хімічної* адсорбції, зокрема, у кінетиці Ленгмюра-Хіншельвуда, що вивчається у розділі 5 цього посібника.

Відмітимо, що рівняння Ленгмюра, описує тільки *опуклу* ізотерму. Чим більше значення b , тим більше ізотерма адсорбції буде опуклою в координатах $\theta_A - p_A$, отже адсорбент ефективно поглинає компонент з газу.

Більш гнучким і універсальним є рівняння обмінної адсорбції:

$$\theta_A = \frac{b \cdot p_A}{1 + (b-1) \cdot p_A}. \quad (4.2)$$

Рівняння (4.2) можна отримати, виходячи з механізму обмінної адсорбції: $A+(B) \leftrightarrow (A)+B$. За умови, що $P_A+P_B=1$ і $\theta_A+ \theta_B=1$.

$$k_1 \cdot P_A \cdot \theta_B = k_2 \cdot P_B \cdot \theta_A$$

$$k_1 \cdot P_A \cdot (1 - \theta_A) = k_2 \cdot (1 - P_A) \cdot \theta_A$$

$$k_1 \cdot P_A - k_1 \cdot P_A \cdot \theta_A = k_2 \cdot (1 - P_A) \cdot \theta_A$$

$$k_1 \cdot P_A = k_2 \cdot (1 - P_A) \cdot \theta_A + k_1 \cdot P_A \cdot \theta_A$$

У правій частині виносять за дужки θ_A і після перетворень отримують рівняння (4.2).

За значень $b \gg 1$ ізотерма адсорбції буде опуклою в координатах $\theta_A - b p_A$, отже рівняння (13а) перетворюється на рівняння Ленгмюра (1).

При $b \ll 1$ – увігнута крива ізотерми адсорбції. У цьому випадку k характеризує процес десорбції (витиснення) компоненту з адсорбенту при певних умовах, або не ефективний процес адсорбції.

Рівність $b = 1$ призводить до лінійної ізотерми $\theta_A - p_A$. Це свідчить про те, що гіпотетичний адсорбент не має жодної вибірковості при обміні компоненту A з газу на вже адсорбований компонент B .

Рівняння (4.2) також використовують для опису іонного обміну у водоочищенні.

Теорія БЕТ. Деякі випадки фізичної адсорбції не можуть бути пояснені положеннями теорії мономолекулярної адсорбції й вимагають принципово іншого підходу з позицій полімолекулярної адсорбції.

Поширивши основні положення теорії Ленгмюра про фізичну адсорбцію на ці шари, С. Брунауер, П. Еммет і Е. Теллер (БЕТ) розробили теорію низькотемпературної полімолекулярної фізичної адсорбції, яка дає наступне рівняння взаємозв'язку кількості газу V , адсорбованого за ізотермічних умов, з його рівноважним тиском P (рівняння БЕТ):

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{P}{P_s},$$

де P_s – тиск насиченої пари адсорбату; c – стала рівняння БЕТ;

V_m – місткість моношару.

Основні положення полімолекулярної теорії:

1. На поверхні адсорбенту є певне число рівноцінних в енергетичному відношенні активних центрів, здатних утримувати

молекули адсорбтиву.

2. Для спрощення взаємодію сусідніх адсорбованих молекул у першому й наступних шарах не враховують.

3. Кожна молекула першого шару це можливий центр для адсорбції й утворення другого адсорбційного шару; кожна молекула другого шару є можливим центром адсорбції в третьому (більше трьох шарів не утворюється, як правило).

4. Передбачається, що всі молекули в другому й більш далеких шарах мають таку ж суму статистичних станів, як у рідкому стані, яка відрізняється від суми станів першого шару.

5. Кожна молекула адсорбату має тільки двох близьких сусідів.

Рівняння БЕТ є універсальним – описує і моно-, і полімолекулярну адсорбцію. Тому широко застосовується при обробці експериментальних даних для визначення питомої поверхні ($\text{м}^2/\text{г}$) адсорбентів і каталізаторів.

Якщо за результатами обробки даних з адсорбції отримують питому поверхню за рівнянням Ленгмюра приблизно в 2 рази більшу, ніж за рівнянням БЕТ, то це свідчить про двошарове покриття поверхні адсорбенту парою адсорбату (розрахунки комп'ютерного практикуму 1).

Капілярна конденсація. Рівняння Кельвіна. Капілярна конденсація обумовлена наявністю в адсорбенті дрібних (в загальному розумінні) пор. Пари адсорбтиву конденсуються в таких порах при тисках, менших за тиск насиченої пари над пласкою поверхнею внаслідок утворення в капілярах увігнутих менісків. Виникнення цих менісків слід представляти як результат злиття рідких шарів, що утворювалися на стінках капіляра внаслідок адсорбції пари. Зрозуміло, що виникнення увігнутих менісків можливо тільки в тому випадку, якщо рідина, що утворилася, змочує стінки капіляра. Починається капілярна конденсація за відносного тиску $P/P_s \approx 0.3$ – див. Рис. 4.2а.

Явище конденсації відрізняється від фізичної адсорбції. Відмінність полягає в тому, що фізична адсорбція може відбуватися на плоскій поверхні, тоді як капілярна конденсація в таких умовах неможлива.

Зниження тиску пари (порівняно з тиском насиченої пари адсорбату) над циліндричним стовпчиком рідини у вузькій порі (капілярі) з радіусом r_k , описується рівнянням Кельвіна:

$$\ln \frac{P_s}{P} = \frac{2V_{mol}\sigma}{r_k RT},$$

де V_{mol} – молярний об'єм рідини, r_k – середній радіус пори, σ – поверхневий натяг рідини, що конденсується.

Кінетика адсорбції. Адсорбція, як і будь-який реальний процес, відбувається в часі. Елементарний акт фізичної (а також хемосорбції у багатьох випадках) адсорбції здійснюється практично миттєво. Тому залежності адсорбції від часу визначаються в основному механізмом дифузії, тобто підведенням адсорбтиву до місця адсорбції. У випадку ж пористих адсорбентів, крім зовнішньої дифузії, важливу роль відіграє внутрішня дифузія, тобто перенос адсорбтиву в порах адсорбенту за наявності в них градієнта концентрації. Механізм такого переносу може залежати від концентрації адсорбтиву й розмірів пор [4].

Рівняння швидкості адсорбції першого порядку має вигляд:

$$\frac{da}{d\tau} = k(a_{pівн} - a_\tau),$$

де $a_{pівн}$ (або q_r) – кількість адсорбованої речовини, що відповідає адсорбційній рівновазі при даних умовах;

a_τ (або q) – кількість речовини адсорбованої до часу τ (або t); k – константа швидкості.

Перепишемо вище наведене рівняння як: $dq/(q_r - q) = kdt$.

Проведемо інтегрування в межах по q від 0 до q , по t від 0 до t і перетворення:

$$-\ln(qr-q) = kt; -\ln(qr-q)+\ln qr = kt; -\ln(qr-q) = -\ln qr+kt; \ln(qr/(qr-q)) = kt.$$

Фізична суть цього рівняння наступна – чим ближче система до рівноваги або чим більша насиченість поверхні, що характеризується множителем $(a_{равн} - a_t)$, тим повільніше йде адсорбція.

Для рівняння швидкості адсорбції другого порядку:

$$dq/dt = k_2(qr-q)^2.$$

$$dq/(qr-q)^2 = k_2 dt; \int (qr-q)^{-2} dq = -(qr-q)^{-1} / -1 = 1/(qr-q);$$

в межах по q від 0 до q , по t від 0 до t :

$$1/(qr-q) - 1/qr = qr - qr + q/(qr(qr-q)); q/(qr(qr-q)) = k_2 t.$$

Отриманні рівняння пропонується використати у розрахунках комп'ютерного практикуму 4.

Статика й динаміка адсорбції. Відомості щодо адсорбції викладені вище стосувались випадку, коли адсорбція перебігає в статичних умовах, тобто коли адсорбент адсорбує молекули з того самого об'єму газу до встановлення адсорбційної рівноваги. Однак на практиці велике значення має динамічна адсорбція, коли газ, що адсорбується, або суміш його з повітрям чи іншим газом пропускають крізь шар адсорбенту.

Динамічна активність адсорбенту суттєво відрізняється від його статичної активності. Статична (термодинамічна) адсорбційна активність за даної температури й концентрації газу визначається кількістю газу або пари, поглиненого одиницею маси адсорбенту при встановленні рівноваги. Динамічна активність адсорбенту характеризується тривалістю пропускання газу або його суміші з повітрям чи іншим газом через шар адсорбенту до моменту виявлення перших слідів газу після шару адсорбенту. Ця величина залежить як від статичної активності адсорбенту, так і від інших факторів, а саме від співвідношення між товщиною й площею шару адсорбенту, діаметру зерен адсорбенту, концентрації газу та

швидкості його подачі. Тому динамічну адсорбцію можна характеризувати тільки часом, до проскоку газу через шар адсорбенту за даних умов, і не можна характеризувати кількістю газу, адсорбованого одиницею маси або об'єму адсорбенту [1]. *Це не зовсім так, бо існує поняття динамічної активності (ємності) – кількість газу або пари, адсорбованого одиницею маси або об'єму адсорбенту, до проскоку. Аналогічно у водоочищенні динамічна ємність іонообмінної смоли.*

Динаміка адсорбції може бути описана за допомогою моделі динаміки рівноважної ізотермічної адсорбції.

Приймемо, що між концентраціями адсорбтиву та адсорбенту в кожен момент часу та у кожній точці шару існує рівноважне співвідношення. Також виділення теплоти у шарі нескінченно малі, а температури потоку та адсорбенту однакові і процес відбувається за відсутності повздовжньої дифузії.

У відповідності до зроблених припущень процес динаміки сорбції може бути описаний за допомогою системи рівнянь.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial q}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial \tau} + p \cdot \frac{\partial c}{\partial \tau} = - \frac{\partial (c \cdot w)}{\partial z} \\ q = f(c) \end{array} \right\}, \quad (4.3)$$

де c – концентрація адсорбтиву у газі;

q – ємність адсорбенту;

p – порозність адсорбенту;

w – лінійна швидкість;

z – висота шару адсорбенту;

τ – час.

Система (4.3) має два розв'язки: один за наявності кінцевого градієнту концентрацій у колонці (випадок 1), інший – за, так званого,

«обривного» фронту (випадок 2) – фронт такої гіпотетичної форми, за якої концентрація адсорбтиву стрибкоподібно змінюється з $c = c_0$ до $c = 0$. Ці розв’язки записуються наступним чином:

Випадок 1:

$$U_i = \frac{w}{1 + f'(c_i)}. \quad (4.4)$$

Випадок 2:

$$U = \frac{w \cdot c_0}{c_0 + q_0}. \quad (4.5)$$

де U_i – швидкість руху концентраційної точки i шаром адсорбенту,
 $f'(c_i) = (dq / qc)_i$ – похідна ізотерми адсорбції у точці i ,

U – швидкість руху усіх точок «обривного» фронту;

c_0 – концентрація адсорбтиву у потоці;

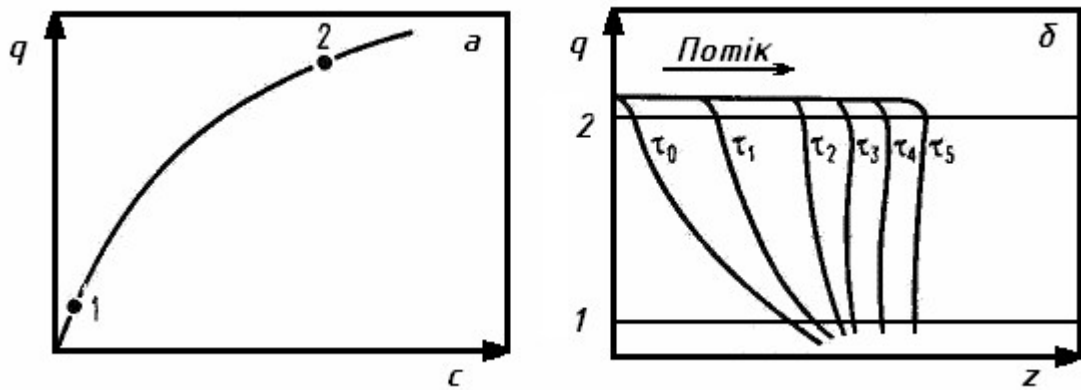
q_0 – рівноважна їй величина адсорбції.

Рівняння (4.4) носить назву закону Вікке, рівняння (4.5) – закону Вільсона. Дослідимо дію цих законів для різних ізотерм адсорбції.

Опукла ізотерма адсорбції

Ізотерма адсорбції $q = f(c)$ та криві розподілу концентрацій $q = q(z)$ для різних проміжків часу зображені на рисунку 4.4.

Нехай початковому розподілу відповідає лінія τ_0 . Оскільки фронт не обривний, то кожна точка цього початкового розподілу буде переміщуватись шаром зі своєю характерною швидкістю, що задається рівнянням (4.4).



а – опукла ізотерма; б – криві розподілу концентрацій у шарі адсорбенту.

Рисунок 4.4 – Опукла ізотерма адсорбції та розподілення концентрацій у шарі адсорбенту при адсорбції.

Виділимо на ізотермі дві точки (1 та 2), зміщення яких по шару від початкового положення τ_0 буде предметом аналізу. Для наведеного на рисунку 4.4 виду ізотерми $(dq/dc)_1 > (dq/dc)_2$, тому, згідно з (4.4), $U_1 < U_2$. Це свідчить про те, що відстань між точками 1 та 2, що початково задана розподілом τ_0 , зменшується – точки зближуються. Таким чином розподіл τ_0 трансформується у розподіл τ_1 , τ_2 і т.п. з поступово зростаючим градієнтом концентрацій. За обривного фронту дія закону Вікке зупиняється та всі точки розподілу (τ_5 та т.п.) поширюються з однаковою швидкістю U , що визначається законом Вільсона (4.5): $U_1 < U < U_2$.

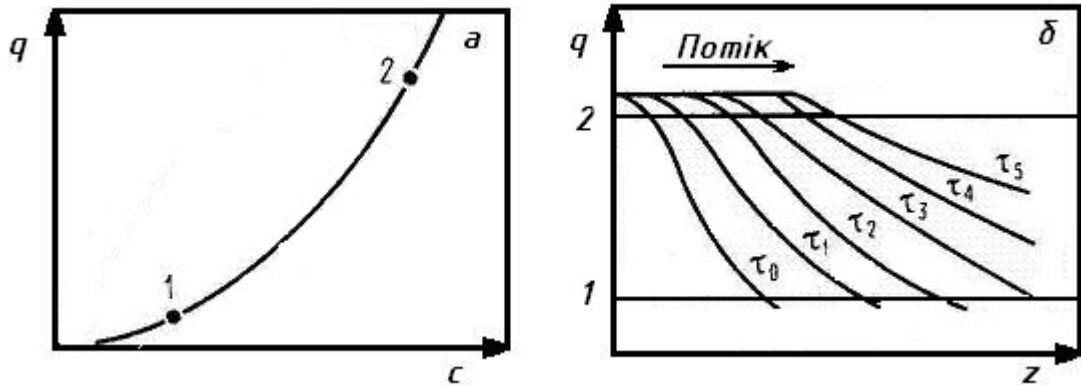
Лінійна ізотерма адсорбції

Для лінійної ізотерми адсорбції рівняння (4.4) співпадає з рівнянням (4.5). Тому, незалежно від напрямку руху потоку та виду початкового розподілу точки переміщуються шаром з постійною швидкістю $U_1 = U = U_2$ та будь-який початковий розподіл зберігає свою конфігурацію.

Увігнута ізотерма адсорбції

Ізотерма та трансформації розподілів наведені на рисунку 4.5. Прийемо, що початковий розподіл такий самий, як і у попередньому випадку. Згідно з ізотермою, $(dq/dc)_1 < (dq/dc)_2$, що, у

відповідності з рівнянням (4.4), дає $U_1 > U_2$. Таким чином, у умовах, що розглядаються розподіл концентрацій τ_0 має тенденцію до нескінченного «розмивання».



а – увігнута ізотерма; б – криві розподілу концентрацій у шарі адсорбенту

Рисунок 4.5 – Увігнута ізотерма адсорбції та розподілення концентрацій у шарі адсорбенту при адсорбції.

Наведений розгляд найпростішої динаміки сорбції дозволяє зробити ряд важливих висновків:

1. Форма ізотерми адсорбції, в залежності від початкових умов та напрямку руху потоку, є фактором, яких спричиняє затиснення або розширення фронту сорбції, що переміщується зернистим шаром.

2. Переміщення фронту сорбції зернистим шаром може бути явищем стадійним (наприклад «розмитий» розподіл перетворюється в «обривний»), при чому на кожній стадії проявляється дія своїх характерних законів.

*Теплота адсорбції: інтегральна, диференціальна і ізостерна.
Методи визначення і інтерпретація значень теплоти адсорбції.
Зміна ізостерної теплоти адсорбції і енергії активації
хемосорбції у міру відпрацювання поверхні адсорбенту.*

Активована адсорбція (власне, хемосорбція) характеризується взаємодією адсорбату та адсорбенту з утворенням поверхневої сполуки особливого виду, а молекули адсорбенту, які взаємодіють із молекулами адсорбату, залишаються в кристалічних ґратках адсорбенту. Активована адсорбція специфічна, часто необоротна, перебігає повільно, з підвищенням температури швидкість адсорбції помітно зростає, і для неї характерна значна теплота адсорбції – до декількох сотень кДж/моль адсорбату [2].

Активована адсорбція залежить від стану поверхні каталізатора – її дефектності (геометричної неправильності, тріщин, западин, виступів, що утворюють кути й грані). Внаслідок неоднорідності поверхні енергетичне поле розподілене нерівномірно. У місцях виступів, піків, гострих кутів поверхнева енергія більша, на порівняно плоских ділянках поверхні – менша. Місця з найвищою енергією називаються активними центрами. Активована адсорбція перебігає не на всій поверхні адсорбенту, а лише на певних ділянках – активних центрах.

Коефіцієнт α , який виражає частку кількості молекул, що досягли поверхні, здатних до закріплення на ній, є вірогідністю того, що молекула закріпиться на поверхні. Тому ця частка дорівнює:

$$\alpha = \exp(-E_{\text{адс}}/RT) \quad (5.1)$$

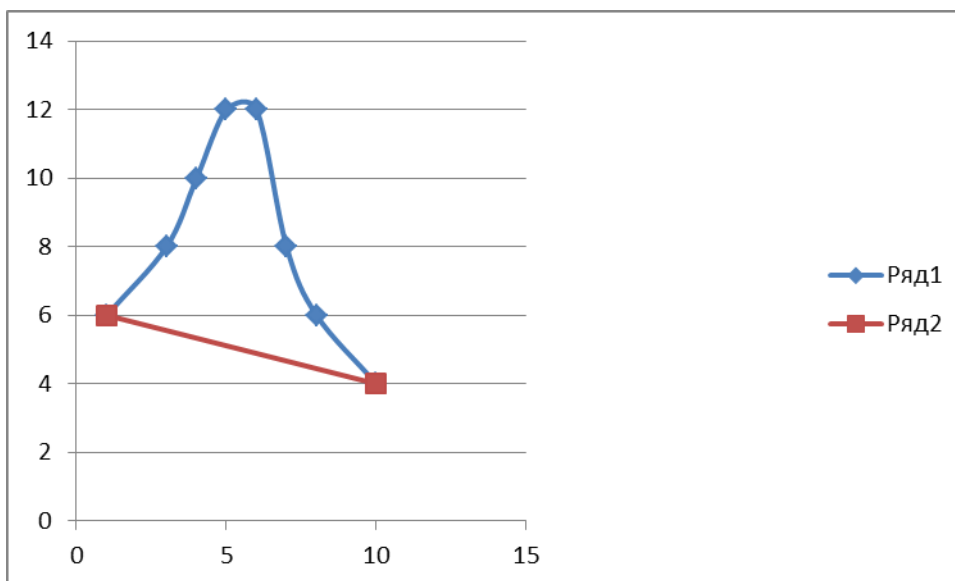
Енергія $E_{\text{адс}}$, необхідна для такого закріплення молекул, називається енергією активації адсорбції. Якщо енергія активації дорівнює нулю, що

характерно фізичній адсорбції, то $\alpha=1$. Цей випадок відповідає неактивованій адсорбції. Її швидкість зазвичай велика і зменшується при $p=\text{const}$ з підвищенням температури. Наявність потенціального бар'єру і необхідність попередньої витрати енергії різко змінює характер кінетики адсорбції. Цим відрізняється активована адсорбція. Швидкість активованої адсорбції маленька і збільшується з підвищенням температури. Потенціальний бар'єр виникає в тому випадку, якщо для здійснення акту адсорбції необхідні попередні перебудови, орієнтування атомів та молекул. Це в більшій мірі характерно для хемосорбції, енергія активації якої може досягати 40–150 кДж/моль.

Рівняння (5.1) – це частина рівняння Ареніуса $K = K_0 \cdot \exp(-E/RT)$. Нагадаємо, що передекспоненційний множник K_0 пропорційний загальній кількості зіткнень реагуючих молекул. У випадку адсорбції – загальна кількість зіткнень молекул газу з поверхнею адсорбенту.

Множник $\alpha=\exp(-E/RT)$ – це частка молекул, що вступили в реакцію, $\alpha \ll 1$ для хімічних реакцій.

Наступний матеріал доповнює викладене вище для кращого розуміння теми. Пояснення до рисунку 5.1, де зображено шлях екзотермічного процесу. У випадку хемосорбції (синя крива) треба подолати енергетичний бар'єр, що дорівнює енергії активації. Це відповідає активованій адсорбції. У випадку фізичної адсорбції процес відбувається самочинно без подолання бар'єру – червона лінія. Різниця рівнів початкового і кінцевого станів – теплота адсорбції $\approx$ теплота конденсації (фазового переходу). Відмітимо, що ендотермічна фізична десорбція (червона крива в зворотному напрямку) вимагає подолання бар'єру, що дорівнює теплоті адсорбції.



1 – активована адсорбція; 2 – самочинна адсорбція

Рисунок 5.1 – Графічна інтерпретація шляху екзотермічного процесу.

Інтегральна теплота адсорбції q_{in} – це загальна кількість теплоти, що виділяється при адсорбції, віднесена до 1 г адсорбенту [Дж/г адсорбенту].

$$q_{in} = \frac{Q}{m},$$

де Q – загальна кількість теплоти, що виділилося, Дж;

m – маса адсорбенту, г.

На рисунку 5.2 наведена залежність інтегральної теплоти адсорбції q_{int} від кількості адсорбованої речовини a . Відхилення експериментальної кривої обумовлене тим, що на початку процесу газ адсорбується на найбільш активних центрах з максимальним тепловим ефектом, а наприкінці процесу вступають у дію менш активні центри, при адсорбції на яких виділяється порівняно мало тепла.

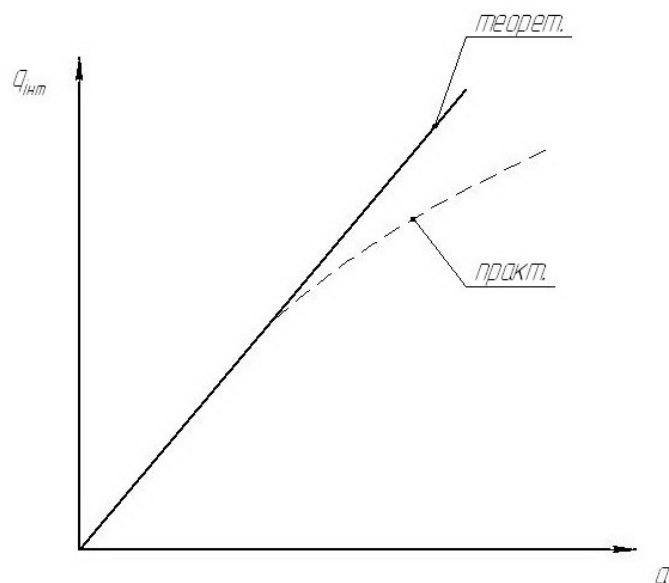


Рисунок 5.2 – Залежність інтегральної теплоти адсорбції q_{int} від кількості адсорбованої речовини a .

Диференціальною теплотою адсорбції називається теплота, яка виділилася при додатковій адсорбції малої кількості адсорбтиву перерахована на 1 моль адсорбтиву.

$$q_{diff} = \frac{dQ}{dn}$$

Залежність диференціальної теплоти адсорбції від кількості адсорбованої речовини можна схематично зобразити графіком (рис. 5.3). В літературі часто приводиться вигляд позначений пунктирною лінією (яка відповідає зменшенню диференційної теплоти адсорбції на вивченому діапазоні адсорбції), хоча, насправді, при диференціюванні прямого відрізка перша похідна дорівнює тангенсу куту нахилу, тобто постійній величині (постійне значення диференціальної теплоти адсорбції), таким чином, маємо відрізок паралельний осі абсцис (рис. 5.3). На ділянці відхилення експериментальної кривої (рис. 5.2) тангенс кута нахилу зменшується і маємо криву, що відповідає зменшенню диференційної теплоти адсорбції).

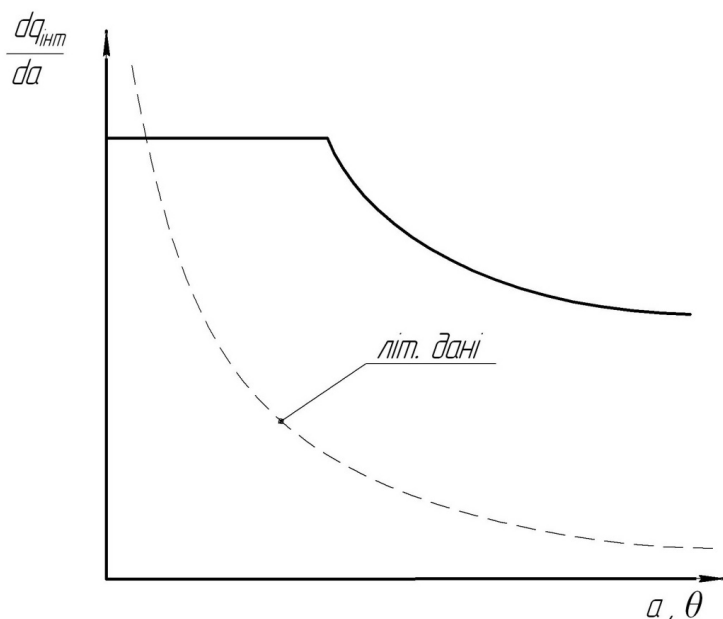


Рисунок 5.3 – Залежність диференціальної теплоти адсорбції від кількості адсорбованої речовини.

Теплота адсорбції зменшується в ході процесу (зі збільшенням ступеня заповнення) внаслідок того, що молекули адсорбтиву, з насиченням найбільш активних центрів, адсорбуються на менш активних ділянках поверхні.

Ізостера – залежність тиску пари від температури при сталій величині адсорбції V (щоб її отримати необхідно експериментально визначити залежності величини адсорбції V від тиску P за різних температур T). Із цих залежностей можна отримати необхідні значення температурних коефіцієнтів для тиску пари при даних заповнення поверхні адсорбенту (величинах адсорбції). Базовим для подальших розрахунків є рівняння:

$$q_d = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_V,$$

де член лівої частини рівняння виражає ізостерну теплоту адсорбції q_d (за значенням близька до диференціальній), а правої – відповідає теплоті

об'ємної конденсації пари: $L = RT^2 \frac{d \ln p_s}{dT}$

Для визначення диференціальної (фактично ізостерної) теплоти адсорбції будують графік в координатах $\ln P - 1/T$ (рисунок 5.4), що відповідає інтегральній формі рівняння для диференціальної теплоти адсорбції за умови незалежності q_d від T :

$$(\ln P)_V = -\frac{q_d}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}$$

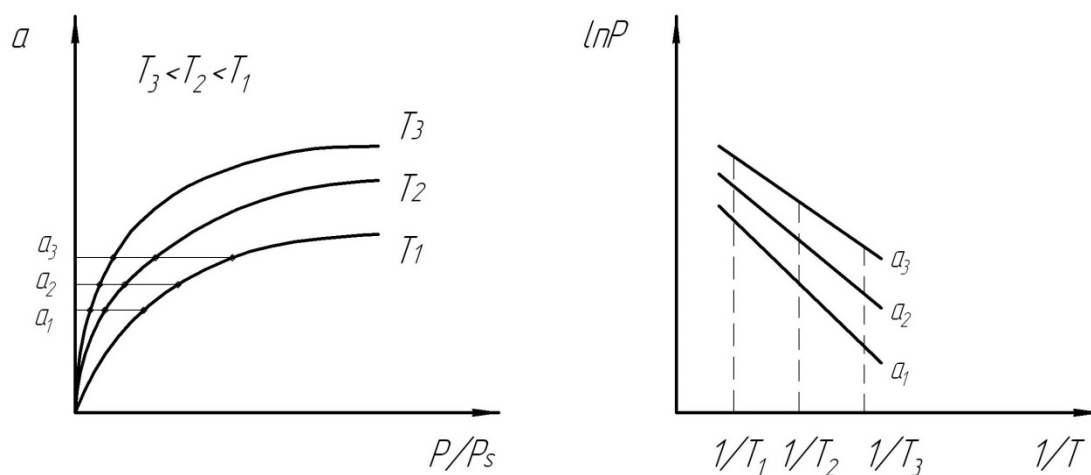


Рисунок 5.4 – Ізостера адсорбції.

Диференціальна теплота адсорбції визначається з тангенсу кута нахилу прямої ($\text{tg}\alpha = q_d/R$). Побудова ізостер при різних заповненнях поверхні адсорбенту дозволяє простежити зміну диференціальної (ізостерної) теплоти адсорбції. Із заповненням поверхневого шару ізостерна теплота адсорбції зменшується (візуально зменшується тангенс кута нахилу прямої) внаслідок неоднорідності поверхні адсорбенту: спочатку адсорбція іде на активних ділянках поверхні, що характеризуються більшою теплою адсорбції.

6 ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕОРІЇ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛІЗУ

Теорії каталізу і їх використання для підбору каталізатора і при розробці технології приготування і активації каталізаторів. Вплив складу і структури каталізаторів на їхні каталітичні властивості

6.1 Теорія каталітичної дії

Суть дії каталізаторів полягає у вибіркового прискоренні одного із можливих з точки зору термодинаміки за даних умов ($\Delta G < 0$) напрямку реакції при зниженні її енергії активації внаслідок зміни реакційного маршруту за участі каталізатора.

Застосування каталізатора дає змогу знизити енергію активації E багатьох промислово важливих реакцій, що відбуваються у газовій фазі, від 200–300 до 40–90 кДж/моль, що забезпечує рентабельне отримання відповідних цільових продуктів. Так, при гомогенному окисненні оксиду сірки (IV) без каталізатора енергія активації E перевищує 280 кДж/моль, а при застосуванні ванадієвого каталізатора E становить близько 90 кДж/моль. При окисненні аміаку на платиновому каталізаторі у виробництві азотної кислоти вона дорівнює 34 кДж/моль, внаслідок чого реакція відбувається практично миттєво, а сумарна швидкість процесу лімітується швидкістю дифузії аміаку і кисню до поверхні каталізатора. Дуже великим значенням енергії активації (~ 280 кДж/моль) характеризується некаталітична реакція синтезу аміаку. Щоб подолати такий високий енергетичний бар'єр, компоненти синтез-газу слід було б нагріти до температури вище 1273 К, при якій рівноважний ступінь перетворення цієї оборотної реакції навіть при високому тиску мізерно

малий. За наявності залізного каталізатора енергія активації синтезу аміаку знижується до 160 кДж/моль і процес з достатньою швидкістю відбувається за температури 673–773 К і високого тиску із ступенем перетворення 20–35 %.

Внаслідок зміни реакційного маршруту за наявності каталізатора у багатьох випадках порядок каталітичної реакції порівняно з некаталітичною зменшується, причому різний вплив швидкостей елементарних стадій на загальну швидкість каталітичної реакції може зумовити її дробовий порядок.

На рисунку 6.1 представлено зміну енергії реакційної системи некаталітичного і каталітичного маршрутів реакції. Крива зміни енергії для некаталітичного процесу піднімається на величину енергії активації $E_{некат}$ і знижується до рівня енергії продуктів. При гетерогенно-каталітичному процесі на першому етапі відбувається активована адсорбція реагентів, якій відповідає енергія активації $E_{адс}$. Внаслідок екзотермічності цього процесу величина $\Delta H_{адс}$ є від'ємною і реакційна система в цілому переходить на нижчий енергетичний рівень. Далі припускають (напевно з деяким спрощенням реальної картини), що утворюється активований комплекс з істинною енергією активації $E_{кат.іст}$, адсорбований на поверхні каталізатора. Після переходу реакційної системи через потенціальний бар'єр на поверхні каталізатора утворюються адсорбовані продукти реакції, що відщеплюються від неї при десорбції, з енергією активації $E_{дес}$.

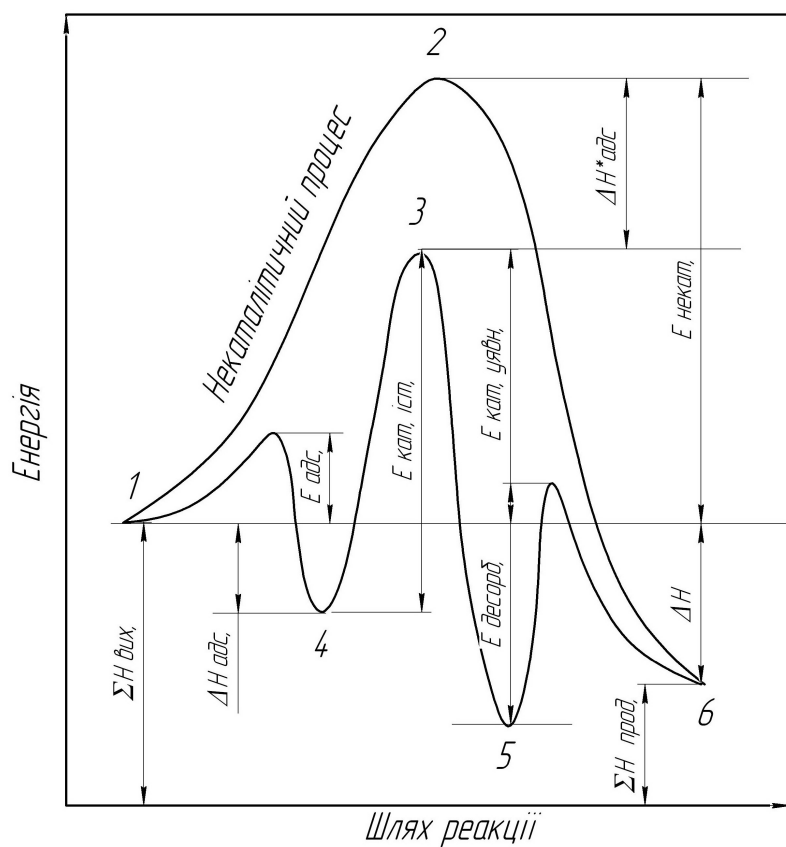
В гетерогенно-каталітичному процесі енергетичний рівень активованого комплексу нижчий за потенціальний бар'єр для некаталітичної реакції на величину теплоти адсорбції $H_{адс}$ активованого комплексу на каталізаторі.

Звідси випливає, що розрахована за експериментальними даними з використанням рівняння Арреніуса енергія активації каталітичної реакції,

що називається уявною енергією активації $E_{\text{кат.уяв}}$, відповідає різниці енергії активації некаталітичної реакції $E_{\text{некат}}$ і теплоти адсорбції активованого комплексу:

$$E_{\text{кат.уяв}} = E_{\text{некат}} - Q^*_{\text{адс}},$$

де $Q^*_{\text{адс}} = \left| \Delta \dot{I}^*_{\text{адс}} \right|$.



1 – вихідні речовини; 2 – активований комплекс некаталітичної реакції;
 3 – адсорбований активований комплекс на поверхні каталізатора;
 4 – адсорбовані вихідні речовини; 5 – адсорбовані продукти каталітичної реакції; 6 – кінцеві продукти.

Рисунок 6.1 – Енергетичні діаграми некаталітичної і гетерогенно-каталітичної реакцій.

Величина істинної енергії активації гетерогенно-каталітичної реакції $E_{кат.іст}$, як буде показано нижче, зв'язана з енергетичним рівнем вихідних реагентів, що адсорбовані на поверхні каталізатора.

Кожна з послідовних стадій гетерогенно-каталітичної реакції характеризується своїми значеннями енергії активації $E_{адс}$, $E_{кат.іст}$, $E_{дес}$ (рисунок 6.1), що, як правило, менші ніж значення $E_{некат}$. Отже, каталітична реакція відбувається за енергетично вигіднішим маршрутом, тобто з більшою швидкістю. При цьому вихідний 1 і кінцевий 6 енергетичні стани системи з каталізатором і без нього залишаються сталими. Отже, за наявності каталізатора змінюється кінетика реакції, але не змінюється стан рівноваги, який не залежить від маршруту реакції. Не змінюється також і тепловий ефект реакції ΔH .

В історичному плані першою спробою пояснення явища каталізу була класична теорія проміжних сполук, що вказувала на взаємодію реагентів з каталізатором з утворенням звичайної хімічної або комплексної сполуки. В сучасних теоріях як проміжні розглядаються сполуки, що утворюються на поверхні, або хемосорбовані молекули, нестехіометричні сполуки змінного складу типу твердих розчинів тощо. Так, за М. І. Тьомкіним і В. І. Піжовим, синтез аміаку зв'язаний із сповільненим утворенням поверхневого нітриду заліза та його наступним швидким гідруванням через проміжні сполуки NH і NH_2 .

Слабким місцем класичної теорії проміжних сполук є пояснення селективності каталізаторів залежністю природи сполук, що утворюються, від хімічної спорідненості речовин у каталітичній системі. Однак, явища «отруєння» і промотування каталізаторів, а також залежність каталітичних властивостей від способу приготування контактів (твердих каталізаторів) свідчать про те, що явище каталізу не можна пояснити лише хімічним складом каталізаторів. Теорія проміжних сполук проігнорувала твердо

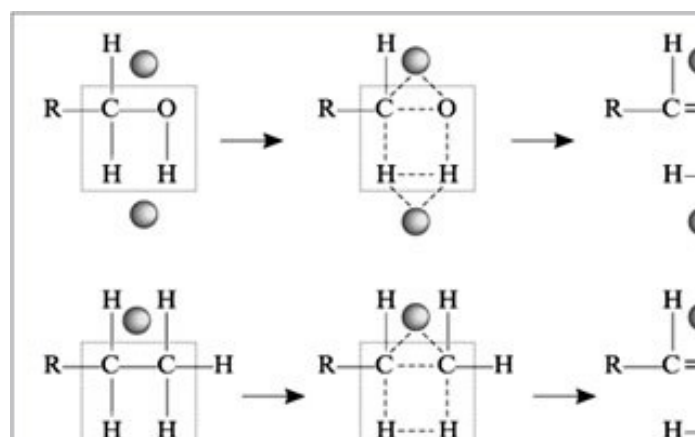
встановлений вплив фізичної будови поверхні каталізатора на швидкість каталітичної реакції.

Виходячи з експериментальних даних, Х. Тейлор висунув теорію активних центрів, згідно із якою на поверхні каталізатора заданого хімічного складу внаслідок структурної (фізичної) неоднорідності, що пов'язана з наявністю дефектів поверхні, ребер і кутів кристалів, виступів («структурних піків Тейлора») і переважним розміщенням на них валентно-ненасичених місць ґратки, активні властивості центрів адсорбції можуть значно відрізнятися. Теорія активних центрів не є універсальною: Г. К. Боресков, його співробітники та інші дослідники показали, що в багатьох випадках (наприклад, при каталітичному окисненні SO_2 в SO_3 на платині) каталітична активність однаковою мірою властива всім атомам поверхні.

З енергетичної точки зору теорією Х. Тейлора неможливо також пояснити, чому з декількох термодинамічно можливих напрямків реакції каталізатор «вибирає» цілком певний. Однак теорія Х. Тейлора змогла об'єднати факти щодо активованої адсорбції реагентів, енергетичної неоднорідності поверхні багатьох каталізаторів і дії невеликих кількостей домішок, що змінюють каталітичну активність речовин, але залишила непоясненою природу активних центрів.

В основу мультиплетної теорії О.О.Баландіна покладено принципи структурної й енергетичної відповідностей, які в сукупності об'єднують фізичні і хімічні фактори в каталізі. Як і в теорії Тейлора, вихідним тут є уявлення про попередню адсорбцію одного або кількох учасників каталітичного перетворення, але теорія Баландіна розглядає більш загальний тип адсорбції, коли молекули адсорбуються на кількох силових центрах каталізатора кількома своїми ділянками (окремими атомами). Структурна відповідність (рисунок 6.2) полягає в тому, що для перебігу

каталітичної реакції просторове розташування атомів в молекулах, що реагують, і в каталізаторі повинно забезпечувати атомам молекул (індексній групі), які реагують, можливість дотикатися до групи атомів каталізатора (мультиплету) при збереженні валентних кутів. Мультиплетна теорія допускає, що на стадії мультиплетної адсорбції в молекулі, яка реагує, виникає певна напруга, зв'язки послаблюються і деформуються; у граничному випадку може настати повний розрив зв'язків в молекулі з утворенням хемосорбованих атомів або радикалів. Утворення нових «продукційних» зв'язків розпочинається в мультиплетному активному комплексі ще до повного розривання вихідних зв'язків. Обидва ці фактори сприяють зниженню енергетичного бар'єру реакції.



1 – дегідрування спирту RCH_2OH ; 2 – дегідрування алкану RCH_2CH_3

Рисунок 6.2 – Схема каталітичної дії на дуплетному активному центрі.

Принцип енергетичної відповідності вимагає, щоб адсорбційний потенціал каталізатора (тобто сума енергій зв'язку атомів, які реагують з каталізатором) для ендотермічної реакції був близьким до половини суми енергій зв'язків, які приймають участь в реакції – середньому із значень енергій зв'язків, що розриваються і знову виникають, а енергетичний бар'єр дорівнював половині теплового ефекту реакції. Для екзотермічної реакції у найактивнішого каталізатора адсорбційний потенціал не відрізняється від половини значення енергії зв'язків, що

приймають участь в реакції, більше ніж на половину значення теплоти реакції.

Для залежності теплоти утворення (або розкладання) проміжного мультиплетного комплексу Q^* від енергії активації ендотермічної реакції $E_{\text{кат.уяв}}$, що визначається експериментально, О. О. Баландін запропонував формулу:

$$E_{\text{кат.уяв}} = -\frac{3}{4}Q^*,$$

в якій враховано (коефіцієнтом 3/4) те, що зв'язки у молекулі, яка реагує, розриваються не повністю – вони тільки деформуються.

Мультиплетна теорія каталізу досить точна і в даний час залишається єдиною теорією, що дозволяє розглядати конкретні каталітичні реакції на атомному рівні з урахуванням конфігурації молекул і ґраток твердих тіл, а також довжин і енергій хімічних зв'язків.

Склад і властивості активних центрів металічних каталізаторів, нанесених в атомарно-дисперсному стані на поверхню каталітично інертних носіїв, вивчав М. І. Кобозєв. Згідно із сформульованою ним теорією активних ансамблів, активний центр розглядається як докристалічне утворення з кількох атомів (n – атомний ансамбль), яке закріплене на поверхні носія адсорбційними силами і не входить до кристалічної ґратки. Блочна будова реальної поверхні носія, зумовлена її енергетичними неоднорідностями і поверхневими дефектами, є перешкодою для вільної міграції атомів каталізатора і причиною утворення потенціальних ям, де накопичуються нанесені атоми, що потрапили в одну міграційну комірку у вигляді відокремлених агрегатів (ансамблів). Якщо активними для даного каталітичного процесу є малоатомні ансамблі, то питома активність нанесеного (адсорбційного) каталізатора буде максимальною при досить невеликому ступені заповнення поверхні носія і різко зменшиться зі збільшенням

ступеня заповнення, оскільки почнуть формуватися неактивні для даного каталітичного процесу багатоатомні ансамблі. Ступінь заповнення поверхні визначається відношенням кількості нанесеного металу до кількості, яка утворила б моноатомний шар на носії.

Властивості проміжної сполуки того чи іншого адсорбційного типу визначаються характером взаємодії між вихідними речовинами та активними центрами каталізатора на його поверхні, тобто електронним станом поверхні каталізатора і реагуючих молекул, а отже, електронним станом проміжних сполук. Вперше питання про зв'язок електронних властивостей твердого тіла з його каталітичною здатністю розглянув Л. В. Писаржевський. Подальший розвиток електронна теорія гетерогенного каталізу, зокрема на напівпровідниках, спостерігається у працях Ф. Ф. Волькенштейна та його послідовників. Загальним підсумком застосування електронних уявлень у гетерогенному каталізі є висновок про прямий зв'язок каталітичної активності з числом вільних валентностей на поверхні каталізатора. Пояснення каталітичних перетворень на основі електронних уявлень є одним з перспективних напрямків розвитку сучасної теорії гетерогенного каталізу і не відкидає зазначені вище і перевірені досвідом теоретичні концепції – воно покликане дати їм нове, більш аргументоване тлумачення. Так, наприклад, з позиції електронних уявлень, повністю підтверджується основна ідея теорії активних центрів про те, що «пік Тейлора», «мультиплет Баландіна» та «ансамбль Кобозєва» є утвореннями, що тією чи іншою мірою розірвали свої зв'язки з кристалом.

6.2 Вплив складу і структури каталізаторів на каталітичні властивості

Для теорії каталізу центральним є питання про характер взаємодії між каталізатором і реагентами, а саме: вплив каталізатора на реакційне середовище і вплив реакційного середовища на каталізатор. Вирішення першої проблеми тісно пов'язане з відповідями на питання, що мають велике практичне значення – про причини різної активності каталізаторів різного хімічного складу у даній реакції і різниці активності каталізаторів одного й того самого хімічного складу, але які відрізняються методами приготування.

У гетерогенному каталізі зв'язок між каталітичними властивостями елементів, що входять до складу каталізаторів, та їх положенням у періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва ускладнюється наявністю домішок, які потрапляють до каталізатора в процесі його приготування або при введенні у нього промотуючих добавок. Домішки і добавки можуть концентруватися на поверхні каталізатора, в результаті чого хімічний склад та активність поверхні й об'єму каталізатора будуть істотно відрізнятися при відносно малій зміні сумарного хімічного складу каталізатора.

Питання про взаємозв'язок фізичних властивостей поверхні каталізаторів та їхніх хімічних властивостей є одним з основних у теорії гетерогенного каталізу. Сьогодні недоліки відомої теорії Ленгмюра про хемосорбцію на однорідній в адсорбційному і каталітичному відношенні поверхні твердого тіла для пояснення механізмів гетерогенних каталітичних процесів не піддаються обговоренню. Коротко викладені вище положення про активну поверхню в гетерогенному каталізі базуються на твердженні про те, що поверхня каталізатора неоднорідна і складається із сукупності адсорбційних центрів різної

активності, причому лише деякі з них є одночасно каталітично активними. Однак питання про природу активної поверхні у каталізі поки що не можна вважати вирішеним.

Так, згідно з хімічною теорією активної поверхні С. З. Рогинського, будь-яка фізична неоднорідність поверхні (дефекти кристалічної ґратки тощо) нестійка в часі за умов каталізу і дії високих температур. Експериментально встановлено, наприклад, що у плівках чистих металів, конденсованих із вакууму на носіях, при температурі рідкого повітря значно порушена структура ґратки. Однак, навіть при невеликому нагріванні високодисперсні плівки починають рекристалізуватися і швидко стають монокристалічними. На противагу цьому неоднорідність поверхні, зумовлена хімічними порушеннями (вкоріненням домішок у поверхневий шар, різний хімічний мікросклад кристалів, що формують каталізатор, і різних частин поверхні внаслідок випадкового розподілу домішок і промотуючих добавок тощо) досить стійка. Уявлення про значну стійкість хімічних порушень добре узгоджується з відомою здатністю промислових каталізаторів протягом тривалого часу зберігати працездатність при високих температурах.

Отже, за С. З. Рогинським, абсолютно чистих каталізаторів немає. У будь-яких, навіть найчистіших вихідних речовинах, що використовуються для приготування каталізаторів, є домішки, які при осадженні, сушінні, прожарюванні, відновленні каталізаторів у тій або іншій мірі зберігаються. Для осаджених каталізаторів захоплення мікродомішок із розчинів можливе внаслідок високої адсорбційної здатності поверхні каталізаторів. Активуючі (промотуючі) добавки, що вводяться спеціально, утворюють на поверхні каталізаторів активні центри нового типу, на яких реакція відбувається з меншою енергією активації, забезпечують при виготовленні каталізаторів формування більш дисперсних або більш дефектних твердих

тіл, слугують стабілізаторами, що запобігають рекристалізації каталізатора. Для промислових контактів (твердих каталізаторів) активуючу дію виявляють лише ті домішки і добавки, які міцно утримуються твердим тілом, або зменшення кількості яких безперервно поповнюється завдяки перебігу реакції.

В процесі експлуатації каталізаторів деякі домішки (контактні отрути) із складу реакційного середовища «отруюють» каталізатор, зменшуючи його активність внаслідок адсорбційного блокування частини його поверхні. Наприклад, невеликі кількості домішок CO , CO_2 , H_2O у синтез-газі помітно пригнічують активність залізного каталізатора при синтезі аміаку. Явищу «отруєння» відповідає зменшення множника k_0 у рівнянні Арреніуса при збереженні сталої величини енергії активації $E_{кат}$. Термін «промотування» пропонується застосовувати, коли каталізатор активується під дією домішки або добавки за рахунок збільшення числа активних центрів (що призводить до зростання k_0) або створення нових активних центрів з меншими значеннями енергії активації. Класичним прикладом промотуючої добавки першого типу є Al_2O_3 в залізному каталізаторі синтезу аміаку, другого типу – K_2O для того самого каталізатора. Нарешті, для сумісної зміни величин k_0 і $E_{кат}$ (незалежно від того, знижуватиме чи підвищуватиме добавка або домішка значення $E_{кат}$) пропонується термін «модифікування».

Іноді при зміні енергії активації не спостерігається відповідна зміна швидкості реакції. Ця невідповідність зумовлена симбатною зміною k_0 і $E_{кат}$. Таке явище зазвичай називають *компенсаційним ефектом* і виражають рівнянням:

$$k_0 = a \cdot e^{b \cdot E_{кат}},$$

або в логарифмічному вигляді:

$$\ln k_0 = \ln a + b \cdot E_{\text{кат}},$$

де a і b – коефіцієнти, характерні для даних каталізатора і хімічної реакції.

Не дивлячись на велике поширення компенсаційних явищ у гетерогенному каталізі, теорії, яка задовільно їх пояснює поки що немає. Першопричина цих явищ полягає, мабуть, у зміні енергії активації за рахунок енергетичних взаємодій між активними центрами поверхні при змінному їх числі.

Теорія хімічної неоднорідності поверхні каталізаторів приводить до висновку про те, що активні центри – це ділянки поверхні, які відрізняються від решти поверхні за хімічним складом, або ділянки, що примикають до об'ємних зон з іншим хімічним складом. Разом з тим у теорії гетерогенного каталізу, на думку Г. К. Борескова, недооцінюється роль хімічної взаємодії, велика увага приділяється пошукам особливих каталітично активних структур (активних центрів) при явно недостатній увазі до вивчення залежності каталітичної активності від хімічного складу каталізатора і властивостей проміжних сполук, що утворюються на його поверхні. За запропонованим Г.К. Боресковим правилом, *питома каталітична активність (ПКА), що визначається швидкістю або константою швидкості процесу, віднесеною до одиниці площі каталізатора, залежить в основному, від хімічного складу і будови каталізатора і лише незначною мірою – від стану його поверхні.* Відмінності у значеннях загальної та активної поверхонь для пористих каталізаторів з розвиненою внутрішньою поверхнею Г.К. Боресков пояснює невеликою швидкістю дифузії (порівняно із швидкістю реакції), що визначає появу градієнта концентрацій реагентів у глибині каталізатора і на його зовнішній поверхні. В результаті кількість реагентів на

внутрішній поверхні може виявитись значно меншою, ніж на зовнішній. Тоді працююча поверхня становитиме лише невелику частку всієї внутрішньої поверхні, а швидкість процесу W , якщо він не лімітується швидкістю переносу речовини до зовнішньої поверхні зерна каталізатора, визначається за рівнянням:

$$W = a_{\text{int}} \cdot \eta \cdot S,$$

де a_{int} – значення питомої каталітичної активності;

S – повна площа поверхні каталізатора в одиниці об'єму;

η – ступінь використання внутрішньої поверхні зерна каталізатора, що дорівнює відношенню дійсної (тієї, що спостерігається) швидкості реакції до тієї, яка відповідала б таким самим, як і в об'ємі реакційної суміші, концентраціям усіх компонентів біля поверхні і температурі поверхні каталізатора (тобто η визначається співвідношенням швидкостей реакції і дифузії реагентів і залежить від пористої структури каталізатора).

Залежність величини поверхні пористої структури, ступеня хімічної чистоти поверхні і глибини взаємодії між компонентами каталізатора від способу та умов його приготування очевидна. І хоча питання про вплив способу приготування на ПКА складніше, мабуть, ніж це впливає з правила Борескова, а проблема теоретичної інтерпретації причин відмінності загальної поверхні, доступної молекулам, що реагують, і каталітично активної поверхні ще не вважається вирішеною, теорія приготування металічних та оксидних каталізаторів для виробництв неорганічних речовин в наш час базується на уявленнях про каталіз як хімічне явище.

При цьому тверді каталізатори варто розглядати не тільки як хімічні сполуки. Кожне зерно каталізатора є ще досить складним утворенням, експлуатаційні характеристики якого взаємозв'язані. Як правило, поліпшення одних показників (наприклад, підвищення початкової

механічної міцності за рахунок зменшення об'єму великих пор) може спричинити погіршення інших (в даному випадку продуктивності і селективності каталізатора).

6.3 Можливості передбачення каталітичної дії

Подальший розвиток теорії гетерогенного каталізу повинен бути направлений на дослідження стану каталізатора під час реакції. Принципи структурної й енергетичної відповідності, які залишаються мабуть, вирішальними, повинні бути віднесені до системи каталізатор – реакційна суміш на момент досягнення стаціонарного стану каталізатора.

Пошук каталізаторів як для нових хіміко-технологічних процесів, так і для вдосконалення тих, що вже використовуються, є одним з провідних факторів технічного прогресу. За можливості апріорі виявляти оптимальні склади каталізаторів для здійснення всіх потенційно можливих хімічних перетворень, можна було б досягти істотного підйому економіки. Тому створення наукових основ передбачення каталітичної дії повинно розглядатися як одне з найважливіших завдань хімічної науки.

Із врахуванням хімічної природи гетерогенного каталізу поставлена проблема зводиться до розкриття залежності питомої каталітичної активності від хімічного складу каталізатора. Дія твердих каталізаторів зводиться до проміжної, поверхневої хімічної взаємодії з реагентами, що відкриває новий, більш легкий реакційний маршрут, це пов'язано із хімічними властивостями, а отже, електронною будовою каталізатора і реагуючих речовин.

Розв'язування задачі передбачення каталітичної дії чисто розрахунковим квантовохімічним шляхом вимагає визначення ймовірності утворення активних комплексів, що утворюються при взаємодії реагентів з каталізаторами різного складу. Оскільки точний розв'язок нашої задачі наразі на трудності, які не можна подолати, доводиться

використовувати дещо наближені методи, які можна застосувати за певних допущень до окремих груп каталізаторів. В наш час існують два підходи (за термінологією Г. К. Борескова) щодо розгляду проміжної хімічної взаємодії в гетерогенному каталізі:

- *колективний*, що враховує загальні рівні енергії електронів всього твердого каталізатора на основі так званої, зонної теорії, і бере до уваги заряд приповерхневого шару;

- *локальний*, що базується на електронній структурі атомів або іонів на поверхні каталізатора і враховує їх взаємодію тільки з найближчими сусідами.

Колективний підхід широко поширений в галузі окисно-відновного каталізу на каталізаторах-напівпровідниках. Цей підхід, вперше запропонований Ф. Ф. Волькенштейном, базується на механізмі електронних переходів. При хемосорбції і каталізі внаслідок взаємодії реагентів з вільними електронами або порожнинами твердого каталізатора на його поверхні можуть утворюватись заряджені частинки, а об'єм каталізатора, що знаходиться біля поверхні, набуває заряду протилежного знаку. Це зумовлює певний зв'язок хемосорбційних і каталітичних властивостей з напівпровідниковими властивостями твердих каталізаторів, зокрема, залежність теплоти хемосорбції, а отже, й енергії активації хемосорбції від положення рівня Фермі. Звідси впливає можливість спрямовано регулювати каталітичні властивості напівпровідників шляхом зміщення рівня Фермі введенням добавок або іншими способами.

Переваги цього підходу полягають у можливості застосування до хемосорбції і каталізу уявлень, теорії і методів дослідження, розвинутих у фізиці напівпровідників, і в простоті співставлення з експериментальними даними. Разом з тим, каталітичний процес з цих позицій спрощено трактується як взаємодія реагентів з каталізаторами, пов'язана всього лише

з приєднанням або відщепленням електрона. Всі хімічні властивості реагуючих речовин відносять до потенціалу іонізації або спорідненості до електрона, а хімічні особливості каталізаторів – до положення рівня Фермі. Подібне абстрагування від хімічних властивостей, можливо, корисне для вирішування багатьох задач фізики напівпровідників (для прогнозування їх електричних, оптичних та інших властивостей), але для хімічного змісту каталізу, це наближення не дає змоги розглянути його найважливіші характеристики. Підхід з позицій колективної взаємодії дозволяє оцінювати у потенціальних каталізаторах зміну лише тієї частини енергії проміжної взаємодії, яка відповідає зміщенню рівня Фермі. Але в більшості випадків ці зміни не є основними: при варіації складу каталізаторів змінюються також енергії взаємодії заряджених частинок сорбату з каталізатором, що включають як кулонівські, так і обмінні складові, які перебувають у досить складній залежності від електронної структури каталізатора і частинки, яка сорбується. Ці зміни неможливо врахувати зонною теорією, тому це зменшує її можливості щодо передбачення каталітичної дії.

Останнім часом для оцінки імовірності проміжної взаємодії в каталізі використовується локальний підхід, в якому для наближених порівняльних розрахунків залучаються теорії кристалічного поля або поля лігандів. При цьому розглядаються електронні рівні окремих атомів або іонів твердого каталізатора із урахуванням їх взаємодій з першою або першими двома координаційними сферами. Вільні валентності на поверхні у цьому випадку зв'язані з відсутністю лігандів у координаційній сфері. Згадані теорії розглядають розщеплення *d*-рівнів у електричному полі лігандів і дозволяють обчислювати зміну енергії системи залежно від кількості *d*-електронів і просторового розташування лігандів. Оскільки при хемосорбції змінюються як координація лігандів, так і сила

електричного поля, цей метод дозволяє оцінити залежність теплоти хемосорбції і навіть енергії активації хемосорбції від електронної будови атомів або іонів твердого каталізатора. Досить корисною є також аналогія з властивостями індивідуальних комплексних сполук. Для квантово-хімічних розрахунків вибирають молекулярну модель адсорбційного комплексу, що включає адсорбований атом або молекулу і частину твердого тіла.

Слід зазначити, що обидва підходи не виключають один одного. Вибір між ними обумовлюється лише зручністю використання даних про властивості твердого каталізатора. Виходячи із зонної енергетичної моделі твердого каталізатора, доповненої положенням локальних рівнів енергії, характерних для вихідного каталізатора, а також тих, що виникають внаслідок взаємодії з реакційною системою, можна було б обчислити імовірності утворення активних комплексів стадій каталітичної реакції, і отже, передбачати каталітичні властивості.

До аналогічного результату має привести і розгляд локальної взаємодії з урахуванням впливу не тільки найближчих, але й більш віддалених від центру, що розглядається, груп атомів твердого каталізатора. Однак, оскільки в обох випадках точний розрахунок поки що неможливий, то перевагу слід віддати тій моделі, яка дозволяє повніше використати додаткові дані, що впливають з хімічних закономірностей та аналогії з властивостями відомих хімічних сполук. Тут локальний підхід демонструє більше можливостей, оскільки бере до уваги ті характеристики, які можна оцінити за допомогою вивчення властивостей подібних речовин звичайними хімічними методами. Це дозволяє передбачити каталітичні властивості на основі узагальнення великого експериментального матеріалу, накопиченого в хімії комплексних сполук, та інших областях хімії, реакційної здатності хімічних сполук. На цьому

шляху вже досягнуті істотні успіхи в області гомогенного каталізу і можна чекати його плідного застосування також до деяких об'єктів гетерогенного каталізу.

7 МЕХАНІЗМИ І КІНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ

Закон діючих поверхонь. Кінетика Ленгмюра-Хіншельвуда: адсорбція вихідних реагентів, адсорбція вихідних реагентів і продуктів реакції, ударний механізм Ріділа, дісоціативна адсорбція вихідних реагентів. Дійсна і уявна енергії активації в гетерогенному каталізі.

Будь-яке дослідження кінетики в гетерогенному каталізі (вивчення перебігу реакції у **кінетичній** області) повинне розпочинатися із встановлення зв'язку між концентраціями адсорбованих реагентів та їх концентраціями у газовій фазі, які, на відміну від поверхневої концентрації реагентів, можна виміряти безпосередньо. Цей зв'язок можна з відомими наближеннями встановити, користуючись теорією адсорбційної рівноваги Ленгмюра. Нагадаємо, що хемосорбція завжди моношарова (мономолекулярна).

У випадку мономолекулярного заміщення всіх адсорбційних центрів поверхні каталізатора одним газовим реагентом A частка θ_A зайнятої поверхні від загальної поверхні каталізатора становитиме:

$$\theta_A = \frac{k_1 p_A}{k_2 + k_1 p_A} = \frac{b p_A}{1 + b p_A}, \quad (7.1)$$

де k_1 і k_2 – відповідно константи швидкості процесів адсорбції і десорбції; $b = k_1/k_2$ – адсорбційний коефіцієнт (якщо адсорбція оборотна, то b є константою рівноваги між реагентом на поверхні каталізатора і в газовій

фазі);

p_A – парціальний тиск газового реагенту.

При адсорбції суміші n речовин частка поверхні, зайнята i -тою речовиною, визначається за рівнянням:

$$\theta_i = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_{i=1}^n b_i p_i}. \quad (7.2)$$

Так, при адсорбції компонентів А, В і С:

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_C p_C}$$

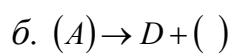
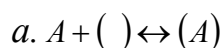
Згідно з адсорбційною теорією Ленгмюра (при сталості коефіцієнта b , тобто рівності теплоти адсорбції для всіх адсорбційних центрів), швидкість гетерогенно-каталітичних реакцій визначається за *законом діючих поверхонь* (кінетика Ленгмюра – Хіншельвуда), цей закон аналогічний закону діючих мас для гомогенних реакцій. У дещо спрощеному вигляді, закон стверджує, що *швидкість реакції* $\nu_A A + \nu_B B \xrightleftharpoons[2]{1} \nu_R R + \nu_D D$ у напрямку 1 пропорційна добутку часток поверхні, зайнятих реагентами (тобто поверхневих концентрацій), у степенях, що дорівнюють відповідним *стехіометричним коефіцієнтам*:

$$W_1 = k \cdot \theta_A^{\nu_A} \cdot \theta_B^{\nu_B} \quad (7.3)$$

Стехіометричні коефіцієнти у цьому випадку відповідають величинам, що показують, в яких співвідношеннях взаємодіють речовини **на поверхні каталізатора** (в адсорбованому стані), і можуть не співпадати із стехіометричними коефіцієнтами цих самих речовин, якщо вони взаємодіють за відсутності каталізатора – тобто у газовій фазі. Це робить необхідним експериментальне визначення величин ν_A , ν_B , що

звуться також порядками каталітичної реакції за компонентами A , B . Враховуючи неможливість експериментального визначення θ_A , θ_B ...при перебігу каталітичної реакції, необхідно зв'язати поверхневі концентрації з концентраціями реагентів в газовій фазі. Це стало можливим завдяки кінетиці Ленгмюра-Хіншельвуда, принципи якої викладено нижче.

1. Для мономолекулярного каталітичного перетворення типу $A \rightarrow D$ з урахуванням наступного механізму – реагент A адсорбується на вільній поверхні () і з допущенням, що продукт D не адсорбується (тут і далі підкреслено найповільнішу реакцію):



справедливим є вираз (реакція б є найповільнішою в порівнянні з а):

$$W_A = k \cdot \theta_A, \quad (7.4)$$

що з урахуванням рівняння (7.1) дає вираз:

$$W_A = \frac{k \cdot b_A \cdot p_A}{1 + b_A \cdot p_A} \quad (7.5)$$

Тут і далі всі розглянуті випадки відносяться до адсорбційної рівноваги, тобто до каталітичних гетерогенних процесів на однорідній поверхні з хімічною реакцією, швидкість якої лімітує процес в цілому.

2. Якщо адсорбція реагенту A слабка (низький його парціальний тиск p_A або малий коефіцієнт b_A), то $b_A \cdot p_A \ll 1$. Тоді:

$$W_A = k \cdot b_A \cdot p_A, \quad (7.6)$$

тобто в області лінійної адсорбції (коли θ прямо пропорційна тиску) кінетичне рівняння гетерогенно-каталітичної реакції при швидкості процесів адсорбції і десорбції набагато більшій, ніж швидкість хімічної взаємодії молекул одного реагенту, що адсорбується, не відрізняється

принципово від рівняння кінетики першого порядку гомогенної некаталітичної реакції.

Адсорбційний коефіцієнт b залежить від температури:

$$b = b_0 \cdot e^{-\Delta H_{ads}/RT} = b_0 \cdot e^{Q_{ads}/RT}, \quad (7.7)$$

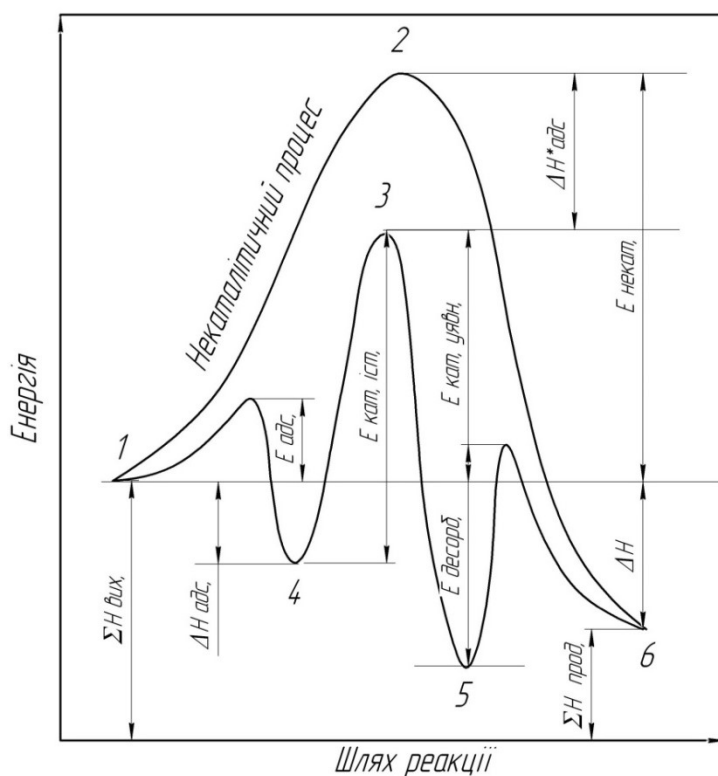
де b_0 – коефіцієнт, зв'язаний з ентропією адсорбції;

ΔH_{ads} , Q_{ads} – відповідно ентальпія і теплота процесу адсорбції – рівні величини, але різного знаку, що відповідає термодинамічній і термохімічній точкам зору.

Враховуючи вирази (7.7) та рівняння Ареніуса $k = k_0 \cdot e^{-E_{icm}/RT}$, з рівняння (7.6) дістанемо:

$$W_A = k_0 \cdot b_0 \cdot e^{-\frac{(E_{icm} - Q_{ads})}{RT}} \cdot P_A = k_0 \cdot b_0 \cdot e^{-\frac{E_{уяв}}{RT}} \cdot P_A.$$

де $E_{уяв} = E_{icm} - Q_{ads}$ – уявна енергія активації каталітичної реакції, яка менша, ніж істинна енергія активації E_{icm} на величину теплоти адсорбції. Дублюємо для пояснень рисунок з розділу 3.



1 – вихідні речовини; 2 – активований комплекс некаталітичної реакції;
3 – адсорбований активований комплекс на поверхні каталізатора;
4 – адсорбовані вихідні речовини; 5 – адсорбовані продукти каталітичної реакції; 6 – кінцеві продукти.

Рисунок 7.1 – Енергетичні діаграми некаталітичної і гетерогенно-каталітичної екзотермічної реакцій.

Енергія активації некаталітичної реакції згідно рис. 7.1 $E_{\text{некат}} = E_2 - E_1$, а каталітичної $E_{\text{катуявна}} = E_3 - E_1$. Отже, енергія активації хімічної реакції визначається різницею енергетичних рівнів (різниці ентальпій) і тому енергію активації визначають як *ентальпійний* фактор.

Нагадуємо, що зменшення енергії активації каталітичної реакції в порівнянні з некаталітичною відбувається за рахунок зміни маршруту реакції завдяки утворенню проміжних сполук реагентів з каталізатором. Різниця рівнів 3 і 1 дає значення $E_{\text{кат.уявн.}} = E_{\text{кат.іст.}} - Q_{\text{адс}}$ (на рис. 3.1 $Q_{\text{адс}}$ відповідає $\Delta H_{\text{адс}}$). І ще раз: $Q_{\text{адс}} = -\Delta H_{\text{адс}}$ на вище наведеному рисунку – розгляд теплового ефекту з позицій термохімії і

термодинаміки, відповідно. Адсорбція вихідних речовин – це екзотермічна реакція – рівень 4 нижче рівня 1. Десорбція продуктів – це ендотермічний процес – рівень 6 вище рівня 5.

Згідно теорії Ареніуса вираз $e^{-E_{icm}/RT}$ відповідає частці **активних** зіткнень молекул: в результаті яких відбувається хімічна взаємодія. Аналіз рівняння Ареніуса $k = k_0 \cdot e^{-E_{icm}/RT}$ стосовно енергії активації і її впливу на константу швидкості був би неповним без аналізу складової частини – передекспоненційного множника k_0 . Цей множник характеризує частоту зіткнень молекул (частинок) і практично не залежить від температури; його називають *ентропійним* фактором: $k_0 = e^{\Delta S/R}$. Швидкість реакції повинна зменшуватись при збільшенні уявної енергії активації $E_{кат.уявн.}$. Але збільшення енергії активації не завжди призводить до очікуваного зменшення швидкості хімічної реакції. Пояснення: підвищення ентропії активації ΔS , а відповідно, і передекспоненційного множника в рівнянні Арреніуса, буде протидіяти (компенсувати) підвищення уявної енергії активації і **навпаки**. Це так званий *компенсаційний ефект* у каталізі.

3. У випадку сильної адсорбції реагенту A $b_A \cdot P_A \gg 1$, рівняння (7.5) трансформується у кінетичне рівняння нульового порядку:

$$W_A = k = k_0 \cdot e^{-E_{icm}/RT}.$$

Слід зазначити, що цей випадок відповідає асимптоті рівняння (7.1), тобто $\theta = 1$. Саме в цьому випадку (кінетичне рівняння нульового порядку) **енергія активації є істинною**.

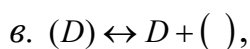
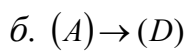
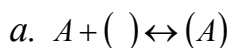
4. При адсорбції середньої сили кінетичне рівняння має вигляд (7.5), з якого важко робити висновки про значення енергії активації і порядку реакції. Але можна вважати, що порядок реакції може бути дробовим між нульовим (сильна адсорбція) і першим (слабка адсорбція). Він є уявним, а не істинним порядком реакції. У цьому випадку рівняння (7.5) можна

розглядати у вигляді двох співмножників

$$W_A = k' \cdot \frac{P_A}{1 + b_A P_A} \approx k' \cdot P_A^{1/m},$$

один з яких залежав би від температури, а другий – тільки від концентрації (m – деяке ціле число, для адсорбції існує дуже схоже рівняння Фрейндліха $\theta = b \cdot P_A^{1/m}$). Щодо енергії активації можна припустити, що її уявне значення лежить між $E_{icm} - Q_{aoc}$ (слабка адсорбція) і E_{icm} (сильна адсорбція).

5. Якщо реакція $A \rightarrow D$ перебігає з адсорбцією продукту на поверхні каталізатора:



то при цьому відбувається зменшення поверхні зайнятої компонентом A і рівняння кінетики хімічного процесу для найповільнішої поверхневої реакції б (в порівнянні з а і в, які перебігають швидше ніж б) з урахуванням виразу (7.2) запишеться так:

$$W_A = k \cdot \frac{b_A \cdot P_A}{1 + b_A \cdot P_A + b_D \cdot P_D}, \quad (7.8)$$

де P_D – парціальний тиск речовини D , що утворюється;

$b_D = \frac{k_1}{k_2}$ – адсорбційний коефіцієнт речовини D (k_1, k_2 – константи, що характеризують швидкість процесів відповідно адсорбції і десорбції речовини D : $D + () \leftrightarrow (D)$).

При слабкій адсорбції реагенту A і сильній адсорбції продукту реакції D маємо $b_A \cdot P_A \ll 1$ і $b_D \cdot P_D \gg 1$ (або $b_D \cdot P_D \gg 1 + b_A \cdot P_A$), швидкість реакції описується рівнянням:

$$W_A = k \cdot \frac{b_A \cdot P_A}{b_D \cdot P_D} = k \cdot b_A \cdot P_A \cdot b_D^{-1} \cdot P_D^{-1}. \quad (7.9)$$

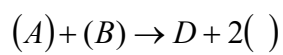
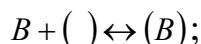
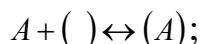
Гальмівний вплив продукту D виражається через

від'ємну величину порядку реакції за цим компонентом, що призводить до подібності рівняння (7.9) з рівнянням формальної кінетики. З рівняння (7.9) випливає, що для останнього випадку:

$$E_{\text{уяв}} = E_{\text{іст}} - Q_{\text{адс}(A)} + Q_{\text{адс}(D)}.$$

Тобто адсорбція продукту збільшує уявну енергію активації. Звісно необхідно розробляти каталізатор такого хімічного складу, щоб на ньому не відбувалося сильної (гальмівної) адсорбції продукту реакції. Чим слабкіша адсорбція продуктів, тим швидше звільняється вільне місце для адсорбції вихідних речовин. Але виключити повністю гальмівний вплив адсорбції продуктів реакції на практиці не вдається.

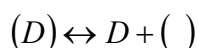
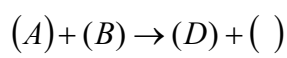
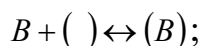
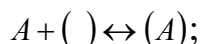
6. Найчастіший випадок перебігу каталітичних реакцій – це за участю двох вихідних реагентів. При взаємодії адсорбованих молекул A і B за реакцією $A + B \rightarrow D$ і при відсутності адсорбції продукту D



швидкість реакції описується рівнянням $W_1 = k \cdot \theta_A^{v_A} \cdot \theta_B^{v_B}$. При значеннях порядків реакції рівними 1 (це відповідає стехіометричним коефіцієнтам хімічної взаємодії адсорбованих (A) і (B) за наведеною вище схемою) і з урахуванням виразу (7.2) отримаємо:

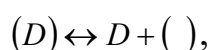
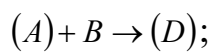
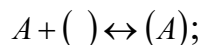
$$W_A = k \cdot \frac{b_A \cdot P_A \cdot b_B \cdot P_B}{(1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B)^2}.$$

Враховуючи адсорбцію продукту D , отримаємо:



$$W_A = k \cdot \frac{b_A \cdot P_A \cdot b_B \cdot P_B}{(1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B + b_D \cdot P_D)^2},$$

7. При взаємодії адсорбованих молекул речовини A з молекулами речовини B , що надходять з об'єму (тобто при перебігу реакції за ударним механізмом Ріділа):



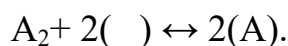
швидкість реакції описується рівнянням:

$$W_A = k \cdot \theta_A \cdot P_B = k \cdot \frac{b_A \cdot P_A \cdot P_B}{(1 + b_A \cdot P_A + b_D \cdot P_D)}.$$

8. Якщо при адсорбції речовини A_2 відбувається дисоціація її молекул на 2 частинки, кожна з яких займає один адсорбційний центр, частка поверхні зайнята частинкою A становитиме:

$$\theta_A = \frac{(b_{A_2} P_{A_2})^{0.5}}{1 + (b_{A_2} P_{A_2})^{0.5}} \quad (7.10)$$

По аналогії з рівнянням Ленгмюра:

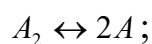


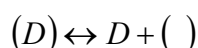
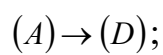
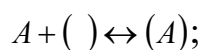
Тоді в стані рівноваги:

$$k_1 \cdot P_{A_2} \cdot (1 - \theta_A)^2 = k_2 \cdot \theta_A^2 \text{ або } (k_1 \cdot P_{A_2})^{0.5} \cdot (1 - \theta_A) = k_2^{0.5} \cdot \theta_A.$$

Вирішити це рівняння відносно частки поверхні θ_A , адсорбованої реагентом A , самостійно і отримати рівняння (7.10).

Для реакції $A_2 \rightarrow D$ при дисоціативній адсорбції молекул O_2 , H_2 , N_2 (в загальному вигляді A_2) при наступному механізмі взаємодії на поверхні каталізатору:



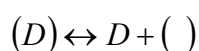
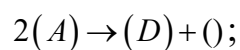
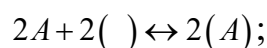
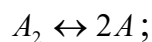


рівняння швидкості приймає вид: $W_A = k \Theta_A$

$$W_A = k \cdot \frac{\sqrt{b_{A_2} \cdot P_{A_2}}}{1 + \sqrt{b_{A_2} \cdot P_{A_2}} + b_D \cdot P_D}.$$

Це рівняння пояснює достатньо розповсюджений випадок дробового порядку 0,5 при описі кінетики реакцій за участю молекул O_2 , H_2 , N_2 .

Якщо механізм взаємодії



рівняння швидкості має вид:

$$W_A = k \Theta_A^2$$

$$W_A = k \cdot \frac{b_{A_2} \cdot P_{A_2}}{(1 + \sqrt{b_{A_2} \cdot P_{A_2}} + b_D \cdot P_D)^2}.$$

Одразу зауважимо, що не має сенсу запам'ятовувати рівняння швидкості – їх треба отримувати на підставі можливого механізму перебігу каталітичної реакції.

Рівняння швидкості складних каталітичних реакцій: оборотної, паралельної і послідовної.

Вплив середовища на швидкість каталітичних процесів: явище самоотруєння, блокування, отруєння, старіння і їх вплив на вигляд кінетичного рівняння.

9. При перебігу на поверхні каталізатора модельної оборотної реакції

$A \xrightleftharpoons[2]{1} D$ її швидкість за реагентом А дорівнює різниці швидкостей прямої

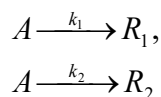
(1) та зворотної (2) реакцій:

$$W_A = W_1 - W_2 = k_1 \cdot \theta_A - k_2 \cdot \theta_D = \frac{k_1 \cdot b_A \cdot P_A - k_2 \cdot b_D \cdot P_D}{1 + b_A \cdot P_A + b_D \cdot P_D}.$$

Враховано те, що вирази мають спільний знаменник стосовно поверхонь адсорбованих А і D.

10. Рівняння швидкості складних каталітичних реакцій: паралельної та послідовної. Реакції називаються складними, якщо для описання механізму їх перебігу доводиться користуватися більш ніж одним стехіометричним рівнянням. До складних реакцій належать оборотні (див. п.9), паралельні, послідовні, змішані.

Реакції називаються паралельні, якщо в кожній з них беруть участь одні й ті самі вихідні речовини і одночасно зосновним перетворенням відбувається одна або кілька побічних реакцій. Найпростіший приклад – дві паралельні необоротні реакції першого порядку, які перебігають без зміни об'єму:



З точки зору формальної кінетики згідно закону діючих мас диференціальні рівняння для реагентів і продуктів мають вигляд:

$$W_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = (k_1 + k_2) \cdot C_A$$

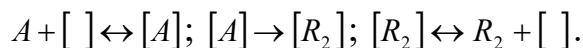
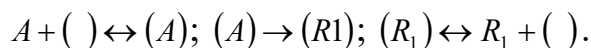
$$W_{R1} = \frac{dR_1}{d\tau} = k_1 \cdot C_A$$

$$W_{R2} = \frac{dR_2}{d\tau} = k_2 \cdot C_A$$

Швидкість по реагенту А дорівнює сумі швидкостей утворення продуктів.

Підхід Ленгмюра-Хіншельвуда дозволяє показати причини **селективності** каталізатору, а саме адсорбцію на центрах різної природи (різних значень адсорбційних коефіцієнтів), і вивести

відповідні кінетичні рівняння.



Швидкість за реагентом A дорівнює $W_A = W_1 + W_2 = k_1 \cdot \theta_1 + k_2 \cdot \theta_2$. Частки поверхні реагенту A θ_1 і θ_2 пропорційні поверхневим концентраціям A на центрах $()$ та $[]$, на яких іде перетворення A в R_1 і R_2 , відповідно. Довести самостійно, що:

$$W_A = \frac{(k_1 \cdot b_{1A} + k_2 \cdot b_{2A}) \cdot P_A}{(1 + b_{1A} \cdot P_A + b_{2A} \cdot P_A + b_{R1} \cdot P_{R1} + b_{R2} \cdot P_{R2})},$$

або

$$W_A = \frac{(k_1 \cdot b_{1A} + k_2 \cdot b_{2A}) \cdot P_A}{(1 + b_A \cdot P_A + b_{R1} \cdot P_{R1} + b_{R2} \cdot P_{R2})},$$

де $b_A = b_{1A} + b_{2A}$.

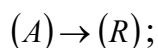
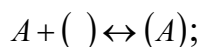
Зверніть увагу на те, що при нехтуванні знаменника, отримуємо фактично рівняння формальної кінетики (вирази $k_1 \cdot b_{1A}, k_2 \cdot b_{2A}$ - це сталі величини):

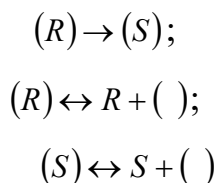
$$W_A = (k_1 \cdot b_{1A} + k_2 \cdot b_{2A}) \cdot P_A.$$

Це зауваження вірне для вище і нижче розглянутих прикладів – наявність знаменника і його вид враховує механізм каталітичної взаємодії, що і відрізняє кінетику Ленгмюра-Хіншельвуда від формальної кінетики.

Вивести самостійно вирази швидкості процесу за продуктами R_1 та R_2 .

Для послідовної реакції $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ рівняння швидкості для цільового продукту R має вигляд: $W_R = W_1 - W_2 = k_1 \cdot \theta_A - k_2 \cdot \theta_R$. Враховуючи механізм взаємодії:





рівняння швидкості:

$$W_R = \frac{k_1 \cdot b_A \cdot P_A - k_2 \cdot b_R \cdot P_R}{1 + b_A \cdot P_A + b_R \cdot P_R + b_S \cdot P_S},$$

11. Вплив середовищ на швидкість каталітичних процесів: явище самоотруєння, блокування і отруєння та їх вплив на вид кінетичного рівняння.

Самоотруєння обумовлюється негативним впливом продуктів реакції на швидкість реакції – рівняння (7.9) – від’ємний порядок по продукту. Нагадаємо матеріал п. 5.

При слабкій адсорбції реагенту і сильній адсорбції продукту реакції $b_A \cdot P_A \ll 1$ і $b_D \cdot P_D \gg 1$ (або $b_D \cdot P_D \gg 1 + b_A \cdot P_A$), швидкість реакції описується рівнянням:

$$W_A = k \cdot \frac{b_A \cdot p_A}{b_D \cdot p_D} = k \cdot b_A \cdot p_A \cdot b_D^{-1} \cdot p_D^{-1}.$$

Отже, необхідно додавати у каталізатор домішки, що ослаблюють адсорбцію продуктів на поверхні каталізатору

Отруєння каталізатора – це часткова або повна втрата активності під дією невеликої кількості речовин, які називаються контактні отрути. Останні надходять з вихідною реакційною сумішшю, яку доводиться ретельно очищувати. Виходячи з цього, стійкість каталізатора до дії контактної отрути є найважливішим критерієм його застосування в промисловості. Втрата активності відбувається внаслідок часткового або повного виключення активної поверхні каталізатора. При отруєнні контактних мас розрізняють оборотне і необоротне отруєння.

Отруєння є, в основному, специфічним. Кожна отрута діє уповільнюючи, як правило, тільки по відношенню до одного

каталізатора та певної реакції. При зміні компонентів реакції або умов її перебігу ця отрута може бути нешкідливою. Дія отрути може бути селективною. Відзначимо універсальні отрути у ТЗА – сполуки сірки і параолії.

Якщо отрута не є учасником реакції $A + B \rightarrow R$ і адсорбція отрути має оборотний характер: $ot^+ () \leftrightarrow (ot)$, рівняння швидкості в такому разі має вигляд:

$$W_A = k \cdot \frac{b_A \cdot P_A \cdot b_B \cdot P_B}{(1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B + b_R \cdot P_R + b_{ot} \cdot P_{ot})^2}.$$

Прикладом такого отруєння є взаємодія сірководню з нікелем (каталізатор парової конверсії метану):



При зменшенні концентрації сірководню рівновага зсувається у бік вихідних речовин, тобто знову отримують чистий нікель. При *оборотному* отруєнні ретельне очищення газу призводить до зменшення концентрації отрути P_{ot} , тобто до певного відновлення активності каталізатору (збільшення швидкості реакції).

Необоротне отруєння настає при хімічній взаємодії отрути з каталізатором з утворенням каталітично неактивної сполуки (наприклад, отруєння залізного каталізатору синтезу аміаку оксидом карбону з утворенням $Fe(CO)_5$ або в результаті активованої адсорбції отрути на активних центрах каталізатора, які переходять при цьому в неактивні.

При *необоротному* отруєнні рівняння швидкості:

$$W = k \cdot \frac{b_A \cdot P_A \cdot b_B \cdot P_B}{(1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B + b_R \cdot P_R)^2},$$

де $k^* = k \cdot (1 - a \cdot P_{ot})$.

В останньому рівнянні a – коефіцієнт отруєння, який з часом може збільшуватися, що надасть дезактивації каталізатору нелінійного характеру.

Активність каталізатора може зменшуватись також при механічному екрануванні поверхні каталізатора пилом або твердими речовинами, які утворюються при каталізі (блокуванні). Розповсюджений приклад: завуглецювання або закоксовування зовнішньої поверхні каталізатору у каталітичному крекінгу нафтопродуктів. При використанні неякісної водяної пари можливе блокування солями твердості.

При блокуванні, як правило, не змінюється ні енергія активації каталізатора, ні його селективність (за виключенням процесів, які перебігають в дифузійній області), оскільки дія речовини, яка блокує поверхню каталізатора зводиться до виключення окремих ділянок активної поверхні. Рівняння швидкості в такому разі:

$$W = k^* \cdot \frac{b_A \cdot P_A \cdot b_B \cdot P_B}{(1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B + b_R \cdot P_R)^2},$$

де $k^* = k \cdot (1 - d \cdot C_{bloc})$,

d – коефіцієнт блокування, C_{bloc} – концентрація блокатору у газовій фазі.

При блокуванні не змінюється енергія активації, а зменшується k_0 :

$$k = k_0 \cdot (1 - d \cdot C_{bloc}) e^{\frac{-E}{RT}}.$$

Коефіцієнт k_0 пропорційний загальній кількості зіткнень реагентів з поверхнею каталізатору. Отже, при блокуванні поверхні кількість зіткнень з нею зменшується. При каталітичному крекінгу нафтопродуктів уникнути утворення вуглецю або коксу неможливо – цей процес є неминучим. Тому дезактивований каталізатор виводиться на регенерацію –

випалення блокіратора з наступним поверненням в реактор.

Активність контактних мас може знижуватись в процесі старіння при зміні пористої структури внаслідок зміни структурних характеристик (питома поверхня, поруватість, розподіл пор по розмірам тощо) внаслідок спікання та рекристалізація під дією високих температур і окремих компонентів газової суміші. Зауважимо, що виключити ці фактори технолог не може. Рівняння швидкості має вид:

$$W = k * \frac{b_A \cdot P_A \cdot b_B \cdot P_B}{(1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B + b_R \cdot P_R)^2},$$

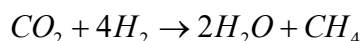
де $k^* = k \cdot (1 - c \cdot t)$,

c – коефіцієнт старіння, t – реальний час експлуатації каталізатора.

Зауважимо, що термін старіння каталізатору сягає декількох років, при цьому на його дезактивацію впливають і блокування і отруєння.

Перейдемо від модельних реакцій з компонентами А, В, Р, R до реального зразка. Нижче наведено приклад вибору механізму і розрахунку кінетичних параметрів за результатами дослідження співробітників кафедри ТНР та ЗХТ (А.Л. Концевой, Б.А. Жидков, О.Г. Черницкий. Исследование процесса гидрирования примеси диоксида углерода в природном газе. Кинетика и катализ. Респ. межведом. сборник, вып. 20, 1982, 78-82 с.).

Кінетику реакції очищення природного газу від оксиду вуглецю (IV) у виробництві хлорпохідних метану:



на підставі обрахунків експериментальних даних запропоновано описувати рівнянням:

$$W_{CO_2} = k \cdot \frac{b_{CO_2} \cdot b_{H_2}^2 \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^2}{(1 + b_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + b_{H_2} \cdot p_{H_2} + b_{H_2O} \cdot p_{H_2O})^3}.$$

В рівнянні не враховано значення концентрації метану, що практично не змінюється в ході реакції. Отримане кінетичне рівняння може бути пояснено наступним механізмом:

1. $CO_2 + () \leftrightarrow (CO_2);$
2. $2H_2 + () \leftrightarrow 2(H_2);$
3. $(CO_2) + 2(H_2) \rightarrow H-C-OH + (H_2O) + 2();$
4. $(H_2O) \leftrightarrow H_2O + ();$
5. $H-C-OH + H_2 \rightarrow CH_2 + H_2O;$
6. $CH_2 + H_2 \rightarrow CH_4.$

Стадії 1 і 2 – швидка оборотна адсорбція вихідних речовин. Стадія 4 швидка оборотна десорбція продукту. Таким чином, швидкість процесу обумовлена швидкістю необоротної найповільнішої стадії 3 – взаємодією адсорбованих оксиду вуглецю (IV) і водню у співвідношенні 1:2 з утворенням адсорбованої пари води і не адсорбованого радикалу Н–С–ОН. Для радикалів взагалі характерна висока реакційна здатність – цей радикал у газовій фазі перетворюється за реакціями стадій 5 і 6 у метан.

Розраховано значення уявної енергії активації у рівнянні Арреніуса, Дж/моль, $E=112080$ і теплоти адсорбції $Q_{адс}$, Дж/моль, оксиду вуглецю (IV): 50700, водню 42300 і пари води 7000. Остання цифра є досить низькою (обумовлена адсорбційними властивостями нікель-хромового каталізатору) і суттєво не впливає на зменшення швидкості процесу внаслідок адсорбції продукту реакції: чим менша теплота адсорбції, тим менше адсорбційний коефіцієнт (див. рівняння (5.7)).

8 ЗОВНІШНЬО-ДИFUЗІЙНА ОБЛАСТЬ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Рівняння швидкості гетерогенно-каталітичного процесу у зовнішньо-дифузійній області. Розрахунок коефіцієнта масовіддачі. Шляхи підвищення швидкості процесу. Вплив особливостей цієї області протікання процесу на методи приготування каталізаторів.

Наука, що описує закономірності перебігу ХТП у кінетичній області (розділ 7) з точки зору швидкості хімічної реакції, називається кінетика. При перебігу процесу в зовнішньо або внутрішньо дифузійній області для опису швидкості процесу використовують термін макрокінетика. Прикладом перебігу промислового гетерогенно-каталітичного процесу у зовнішньо-дифузійній області є окиснення аміаку на платиновому каталізаторі. Швидкість процесу у зовнішньо-дифузійній області W_o описується рівнянням:

$$W_o = \beta \cdot (C_{\text{пот}} - C_{\text{пов}}) \cdot S_{\text{зовн}} \quad (8.1)$$

З урахуванням одиниць, що зазвичай приймаються для величин, які входять до рівняння, β – м/год; $C_{\text{пот}}$ – кмоль/м³; $S_{\text{зовн}}$ – м², W_o виражається в кмоль/год. Внаслідок великої швидкості хімічної реакції концентрації реагенту у потоці і біля зовнішньої поверхні каталізатора значно відрізняються: $C_{\text{пот}} \gg C_{\text{пов}}$, причому за граничних умов $C_{\text{пов}}$ може наближатися до нуля. В останньому випадку:

$$W_o = \beta \cdot C_{\text{пот}} \cdot S_{\text{зовн}} \quad (8.2)$$

З рівнянь (8.1) і (8.2) випливає, що швидкість гетерогенно-каталітичного процесу, який перебігає у зовнішньо-дифузійній області (лімітується швидкістю підводу реагентів з потоку до каталізатору), завжди описується рівнянням першого порядку, якою б не була істинна

кінетика перетворень вихідних речовин на продукти, оскільки швидкість W_0 визначається закономірностями масопереносу, а не хімічної кінетики. Зазвичай визначення швидкості процесу в зовнішньо-дифузійній області проводиться з використанням критеріальних рівнянь. Так, коефіцієнт масовіддачі β можна обчислити за рівнянням:

$$Nu = \frac{\beta \cdot d}{D}, \quad (8.3)$$

де Nu – дифузійний критерій Нуссельта;

d – визначальний розмір гранул каталізатора, м;

D – молекулярний коефіцієнт дифузії, м²/год.

У свою чергу:

$$Nu = A \cdot Re^n \cdot Pr^m,$$

де $Re = \frac{\omega \cdot d}{\nu}$ – критерій Рейнольдса;

ω – лінійна швидкість потоку, м/год;

ν – кінематична в'язкість середовища, м²/год;

$Pr = \frac{\nu}{D}$ – критерій Прандтля (для газів приблизно дорівнює 1, що дозволяє спростити вище наведене рівняння і, відповідно, рівняння (8.4).

В стаціонарному шарі каталізатора при значеннях $Re = 30-5 \cdot 10^5$ критерій Нуссельта становитиме:

$$Nu = 0,395 \cdot Re^{2/3} \cdot Pr^{1/3}. \quad (8.4)$$

Тоді з рівнянь (8.3) і (8.4) дістанемо:

$$\beta = \frac{0,395 \omega^{2/3} D^{2/3}}{d^{1/3} \nu^{1/3}}. \quad (8.5)$$

Як випливає із залежності (8.4), інтенсифікувати процес масовіддачі можна збільшенням лінійної швидкості руху потоку і зменшенням розміру гранул каталізатора. Останнє при однаковій масі каталізатора підвищує і зовнішню поверхню $S_{зовн}$, яка оборотно пропорційна розміру гранули каталізатору.

Підвищення температури процесу незначною мірою впливає на збільшення β , оскільки коефіцієнт дифузії слабо залежить від температури ($D \equiv a_1 \cdot T^{1.7}$), при цьому в'язкість газового середовища з підвищенням температури збільшується (на відміну від рідини!). Враховуючи вплив тиску (у газових середовищах) на коефіцієнт дифузії ($D = \frac{a_2}{P}$), можна було б рекомендувати для інтенсифікації перенесення маси зниження тиску, однак при цьому одночасно зменшаться парціальні тиски реагентів у потоці, а також C_{nom} . Як це не парадоксально іноді звучить для студентів, але зі збільшенням тиску зменшується лінійна швидкість потоку у реакторі. Нагадаємо, що лінійна швидкість дорівнює відношенню витрати (по суті продуктивності, $\text{м}^3/\text{с}$) до перетину апарату (м^2): $\omega = R/F$. Збільшення тиску приводить до зменшення об'єму газу, в даному випадку до зменшення витрати R і, отже, до зменшення лінійної швидкості. Не забуваємо при цьому, що збільшення тиску в реакторі дає можливість збільшення, насамперед, його продуктивності. Висновок: варіювання тиску і геометричних параметрів реактору при проектуванні має бути направлено на збільшення продуктивності і швидкості процесу. Ще простіше: при заданій продуктивності збільшення тиску призводить до зменшення діаметру реактору. Це збільшує швидкість процесу і зменшує металоємність реактору.

Виходячи з того, що процеси перенесення маси і теплоти є подібними, градієнт концентрації реагенту у потоці і біля зовнішньої поверхні каталізатора: $\Delta C = C_{nom} - C_{нов}$ обумовлює градієнт температури $\Delta T = T_{nom} - T_{нов}$. Так, для реакції окиснення аміаку градієнт концентрації, що дорівнює 10%, обумовлює градієнт температури рівний 700 градусів.

Для каталітичного процесу, що відбувається у зовнішньо-дифузійній області, недоцільно збільшувати активність каталізатора, оскільки, чим

вона більша, тим вища швидкість хімічної взаємодії і тим більше процес занурюється у зовнішньо-дифузійну область. Враховуючи те, що реакція відбувається на зовнішній поверхні каталізатора або в тонкому приповерхневому шарі, недоцільно також збільшувати пористість каталізатора. Як наслідок, спосіб приготування каталізаторів для роботи в цій області – метод просочування, або приготування каталізатору у вигляді металевих плівок чи сіток.

9 ВНУТРІШНЬО-ДИФУЗІЙНА ОБЛАСТЬ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Рівняння швидкості процесу у внутрішньо-дифузійній області згідно першого закону Фіка. Дифузія молекулярна і кнудсенівська. Квазігомогенна модель дифузії. Ефективний коефіцієнт дифузії.

Важливо зазначити, що більшість гетерогенно-каталітичних процесів у технології неорганічних речовин (таких, як синтез аміаку, окиснення оксиду сірки (IV), парова конверсія оксиду вуглецю(II) тощо) відбуваються саме у внутрішньо-дифузійній області.

9.1 Дифузія в пористих каталізаторах

Макрокінетика хімічних реакцій у пористому зерні каталізатора набагато складніша ніж перенос маси з потоку до наружної поверхні каталізатору. При досягненні зовнішньої поверхні гранули каталізатору лінійна швидкість потоку стає рівною 0. Перенос речовин до внутрішньої поверхні каталізатора (яка може досягати 99 % його загальної площі поверхні) здійснюється внаслідок дифузії (самочинного вирівнювання концентрації – з точки з більшою концентрацією в точку з меншою) у порах. Розміри пор (каналів), що утворилися в процесі

приготування каталізаторів, впливають на вид і закономірності перебігу внутрішньої дифузії. Крім того, розподіл пор за діаметрами може бути таким, що частина внутрішньої поверхні каталізатора виявиться недостатньою для реагуючих молекул, розміри яких перевищують розміри пор.

Дифузія реагентів перебігає в порі каталізатора зі швидкістю W (кмоль/с), що визначається першим законом Фіка:

$$W = -D \cdot S \cdot \frac{dc}{dl}, \quad (9.1)$$

де D – коефіцієнт дифузії ($\text{м}^2/\text{с}$); dc/dl – градієнт концентрації (кмоль/ м^4);

c – концентрація реагенту (кмоль/ м^3); l – шлях дифузії, (м);

S – поверхня (м^2), перпендикулярна до напрямку переносу речовини.

Це рівняння Фік отримав для дифузії у циліндричному каналі.

Механізм дифузії газоподібних речовин у порах каталізатора визначається співвідношенням діаметра пори d_p до довжини вільного пробігу молекул газу λ .

За атмосферного тиску $P \approx 10^5$ Па і $d_p > 10^{-6}$ м (1000 нм) довжина вільного пробігу молекул набагато менша ніж розмір пор ($\lambda \ll d_p$) і молекули газу стикатимуться між собою частіше, ніж зі стінками пор. У цьому випадку перенос речовини відбуватиметься за законом молекулярної дифузії у вільному просторі з коефіцієнтом молекулярної дифузії D , що визначається за рівнянням:

$$D = \text{const} \cdot \lambda \cdot \sqrt{\frac{T}{M}},$$

де T – температура, M – молярна маса газу, що дифундує.

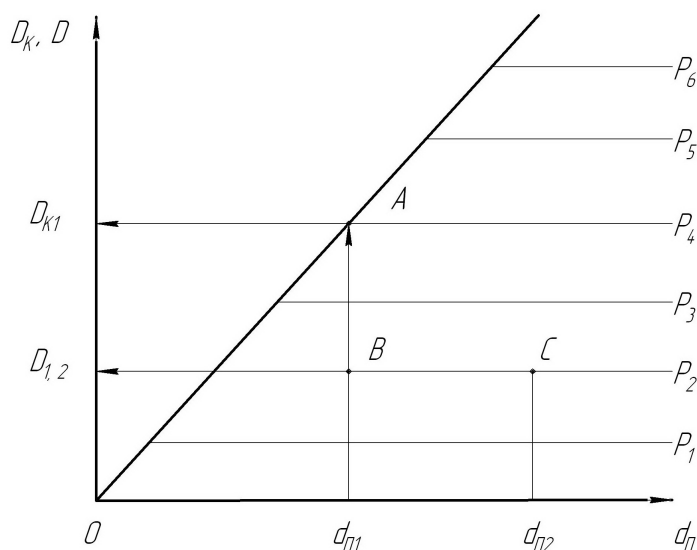
Як впливає з цього рівняння, $D \sim \lambda$, тобто D залежить від тиску, оскільки $\lambda = \frac{a}{P}$ (якщо тиск виражений в Па, то коефіцієнт пропорційності дорівнює $a \approx 1$ Па·см). В той самий час D не залежить від розміру пор.

Якщо $\lambda \gg d_p$, то молекули стикаються здебільшого із стінками пор, що гальмує дифузію, яка називається у цьому випадку *дифузією* (течією, потоком) *Кнудсена*. Коефіцієнт кнудсенівської дифузії визначається за формулою:

$$D_K = \text{const} \cdot d_n \cdot \sqrt{\frac{T}{M}}.$$

Дифузія Кнудсена за тиску $P \approx 10^5$ Па і $\lambda \approx 10^{-7}$ м спостерігається у каталізаторах з діаметром пор меншим ніж 10^{-7} м (100 нм) і не залежить від тиску (на відміну від D).

На рисунку 9.1 представлено залежність коефіцієнтів дифузії від розміру пор і тиску у випадку кнудсенівської (лінія OA) і молекулярної (ділянка справа від лінії OA) дифузій. При деякому фіксованому діаметрі пор перехід в область кнудсенівської дифузії (D_{K1}) з області молекулярної дифузії (з точки B , $D_{l,2}$) відбувається при зниженні тиску. Подальше зменшення тиску не змінює D_{K1} , що характеризує незмінний розмір пор $d_{п1}$.



$$P_1 > P_2 > P_3 > P_4 > P_5 > P_6$$

Рисунок 9.1 – Залежність коефіцієнтів кнудсенівської D_K і молекулярної D дифузії від діаметра пор d_n і тиску P .

При розмірі пор $d_{п2}$ (точка С) зміна тиску впливатиме на коефіцієнт дифузії, але це завжди молекулярна дифузія. У перехідній області для розрахунку характерного коефіцієнта дифузії D^* застосовують формулу:

$$\frac{1}{D^*} = \frac{1}{D} + \frac{1}{D_K}.$$

З останньої формули витікає, що D^* менше з найменших D чи D_K . Тобто для збільшення D^* необхідно збільшувати найменший з коефіцієнтів дифузії, використовуючи вищевикладені положення.

При дослідженні макрокінетики хімічних реакцій у пористому зерні каталізатора нерационально розглядати процес у кожній окремій порі. Пори реального зерна каталізатора неоднакові за розміром і, перетинаючись одна з одною, утворюють розвинену сітку, що дає змогу розглядати пористе зерно як *квазігомогенне* середовище. Тобто дифузія розглядається як така, що протікає через гранулу каталізатору – умовно гомогенне середовище. Це дозволяє значення S в рівнянні Фіка (4.2) розцінювати як зовнішню поверхню гранули, характеризуючи швидкість дифузії реагентів ефективним коефіцієнтом дифузії D_{ef} . Зазвичай $D_{ef} \approx 0,1D$, що пояснюється доступністю для дифузії у пористому зерні не всього перерізу, а лише тієї його частини, що зайнята порами і дорівнює пористості зерна (частці вільного об'єму зерна). Істотне також подовження шляху дифузії внаслідок звивистості пор і тупикової будови деяких із них. Експериментальні методи визначення коефіцієнтів дифузії в пористих каталізаторах описані у спеціальній літературі. Але зазначимо головне: методика розрахунку *молекулярного коефіцієнту дифузії* D конкретного газу в газовій суміші описана у навчальній літературі і доступна кожному студенту. Це, повторимо, дозволяє оцінити ефективний коефіцієнт дифузії як $D_{ef} \approx 0,1D$.

Стосовно квазігомогенної моделі зерна каталізатора швидкість внутрішньої дифузії $W_{вн.д}$, віднесена до одиниці об'єму

зерна (гранули) каталізатора V_3 , може бути визначена з використанням рівняння (9.1) у виді:

$$W_{\text{en.д}} = -D_{\text{ef}} \cdot \frac{S}{V_3} \cdot \frac{dC}{dl}. \quad (9.2)$$

В цьому рівнянні, враховуючи вищевикладене, S – зовнішня поверхня гранули. Градієнт концентрацій визначають за другим законом Фіка для стаціонарного (встановленого) режиму дифузії, **не враховуючи перебіг хімічної реакції**:

$$D_{\text{ef}} \cdot \frac{d^2C}{dl^2} = 0.$$

Інтегрування цього рівняння дає результат: $\frac{dC}{dl} = -A$. Геометричний сенс першої похідної є тангенс кута нахилу дотичної до кривої залежності концентрації від шляху дифузії. Знак «мінус» враховує положення дотичної в чверті, де тангенс є від'ємним. Далі інтегруємо отримане рівняння $\frac{dC}{dl} = -A$ в лімітах по C від C_0 до C , по l від $l=r=0$ до $l=r=r$ і отримуємо залежність концентрації від шляху (радіусу) дифузії молекул:

$$C = C_0 - A \cdot r.$$

Висновок: концентрація молекул, що дифундують, лінійно зменшується в залежності від пройденого шляху. Відмітимо, що C_0 відповідає $C_{\text{ном}}$ в розділі 6.

9.2 Вплив внутрішньої дифузії на швидкість каталітичного процесу

Розрахунок градієнта концентрації в гранулі каталізатора згідно другому закону Фіка. Аналіз кінетичного рівняння у внутрішньодифузійній області (енергія активації і порядок реакції). Шляхи підвищення швидкості процесу. Вплив особливостей цієї області протікання процесу на методи приготування каталізаторів. Ступінь використання внутрішньої поверхні каталізатора. Параметр Тіле. Вплив температури на ступінь використання поверхні.

Оптимальний розмір гранули каталізатора.

У рівнянні першого закону Фіка (9.2) найскладніший елемент для розрахунку – це градієнт концентрації $\frac{dC}{dl}$. **Враховуючи перебіг хімічної реакції із швидкістю $W = k \cdot C^n$** , градієнт концентрацій визначають за другим законом Фіка для стаціонарного (встановленого) режиму дифузії:

$$D_{ef} \cdot \frac{d^2C}{dl^2} - kC^n = 0.$$

В останньому рівнянні надано найпростіший випадок опису швидкості хімічної реакції – рівнянням формальної кінетики n -ого порядку.

Беручи до уваги, що

$$\frac{d^2C}{dl^2} = \frac{d}{dl} \left(\frac{dC}{dl} \right),$$

множимо обидві частини рівності

$$D_{ef} \cdot \frac{d^2C}{dl^2} = kC^n$$

на dC і подамо її у вигляді:

$$\frac{dC}{dl} \cdot d \left(\frac{dC}{dl} \right) = \frac{k}{D_{ef}} \cdot C^n dC.$$

Позначимо $\frac{dC}{dl}$ через y , тоді отримаємо:

$$y \cdot dy = \frac{k}{D_{ef}} \cdot C^n dC.$$

Інтегрування цього рівняння по y в межах від $y = \frac{dC}{dl}$ на зовнішній поверхні зерна до $y = 0$ в центрі гранули, а також по концентрації в межах від $C = C_0$ біля зовнішньої поверхні (C_0 – дорівнює концентрації в газовому потоці) до $C = 0$ в центрі гранули каталізатора дає:

$$\frac{y^2}{2} = \frac{k}{D_{ef}} \cdot \frac{C_0^{n+1}}{n+1};$$

$$y = \sqrt{\frac{2 \cdot k}{D_{ef}} \cdot \frac{C_0^{n+1}}{(n+1)}};$$

$$\frac{dC}{dl} = \sqrt{\frac{2 \cdot k}{D_{ef}} \cdot \frac{C_0^{n+1}}{(n+1)}} \quad (9.3)$$

В рівнянні (9.2) градієнт концентрації є від'ємним з чисто математичних причин тому, що тангенс кута нахилу є від'ємним. Саме тому ставиться знак «мінус» попереду – швидкість не може бути від'ємною. В рівнянні (9.3) ця величина є додатною тому, що в правій частині всі величини є додатними. Враховуючи рівняння (9.3), рівняння (9.2) перетворимо до вигляду:

$$W_{вн.д} = D_{ef} \cdot \frac{S}{V_3} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k}{D_{ef}} \cdot \frac{C_0^{n+1}}{(n+1)}}. \quad (9.4)$$

Геометрія сферичної гранули каталізатора радіусом r :

$$\frac{S}{V_3} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^2}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3} = \frac{3}{r}.$$

З урахуванням останнього рівняння отримуємо:

$$W_{\text{вн.д}} = \frac{3}{r} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot D_{\text{эф}} \cdot C_0^{n+1}}{(n+1)}}.$$

Отже, швидкість процесу при накладанні внутрішньо-дифузійного гальмування для сферичної гранули каталізатора з урахуванням рівняння Ареніуса і деяких перетворень, дорівнюватиме:

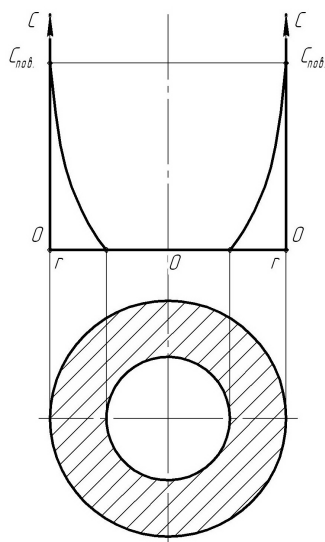
$$W_{\text{вн.д}} = \frac{1}{l} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot D_{\text{эф}} \cdot C_0^{n+1}}{(n+1)}}.$$

$$W_{\text{вн.д}} = \frac{3}{r} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_0 \cdot D_{\text{эф}}}{(n+1)}} \cdot e^{-\frac{E}{2RT}} \cdot C_0^{\frac{n+1}{2}} = \frac{3}{r} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_0 \cdot D_{\text{эф}}}{(n+1)}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{сн}}}{RT}} \cdot C_0^m.$$

Як бачимо, на відміну від зовнішньо-дифузійної області, де швидкість процесу завжди описується лінійними кінетичними рівняннями типу (9.1) незалежно від порядку реакції у кінетичній області, у внутрішньо дифузійній області порядок реакції m , що спостерігається, дорівнює середньому арифметичному істинного порядку реакції n у кінетичній області і першого порядку $m = (n + 1)/2$. Енергія активації процесу, що перебігає у внутрішньо-дифузійній області, $E_{\text{сн}}$ – енергія, що спостерігається, за граничних умов дорівнює половині енергії активації, визначеної в кінетичній області $E_{\text{сн}} = E/2$.

Перепад концентрацій, що виникає в зерні каталізатора при перебігу реакції у внутрішньо-дифузійній області, зумовлює неповне використання внутрішньої поверхні гранул каталізатора. Нагадаємо, що у кінетичній області **вся** доступна для реагентів внутрішня поверхня використовується для реакції. А у внутрішньо-дифузійній області на деякій відстані від зовнішньої поверхні (і гарантовано в середині гранули каталізатора) досягатиметься близька до нульової (для необоротних реакцій) або до рівноважної (для оборотних реакцій) концентрація реагентів. Дійсно, для області, що розглядається, швидкість хімічної реакції набагато більше швидкості дифузії – вихідні компоненти ще на початковому етапі проникнення в гранулу реагують між собою. Тобто вони не

встигають проникнути у глибину гранули каталізатору. Це означає, що частина внутрішньої поверхні навколо центра гранули виявиться виключеною з каталітичного процесу (не заштрихована область на рисунку 9.2).



$C_{\text{пов}}=C_0$ – концентрація реагенту на зовнішній поверхні каталізатора; r – радіус гранули каталізатора

Рисунок 9.2 – Розподіл концентрації реагенту у гранулі каталізатора для процесу, що відбувається у внутрішньо-дифузійній області.

Вплив внутрішньої дифузії на каталітичний процес кількісно можна оцінити *ступенем використання внутрішньої поверхні* (або фактором ефективності) η :

$$\eta = \frac{W_{\text{сн}}}{W},$$

де $W_{\text{сн}}$ – швидкість реакції, що спостерігається, в даний момент часу перебіг у внутрішньо дифузійній області;

W – швидкість реакції при повному використанні внутрішньої поверхні, тобто при перебігу каталітичного процесу в кінетичній області ($W = k \cdot C^n$).

Для внутрішньо дифузійної області з урахуванням рівняння (9.4) останнє рівняння приймає вигляд:

$$\eta = \frac{W_{cn}}{W} = \frac{\frac{3}{r} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot D_{ef}}{n+1}} \cdot C_0^{n+1}}{k \cdot C^n} = \frac{3}{r} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot D_{ef}}{k \cdot (n+1)}} C_0^{1-n}.$$

Якщо рівняння швидкості першого порядку $n=1$, то останнє рівняння спрощується:

$$\eta = \frac{W_{cn}}{W} = \frac{3}{r} \cdot \sqrt{\frac{D_{ef}}{k}}$$

Для виявлення меж перебігу гетерогенно-каталітичного процесу в тій або іншій області можна використати значення модуля Тіле (Thiele) φ :

$$\varphi = \frac{r}{3} \cdot \sqrt{\frac{(n+1) \cdot k}{2 \cdot D_{ef}}} C_0^{n-1}, \quad (9.5)$$

$$\eta = \frac{th\varphi}{\varphi}, \quad (9.6)$$

де th – знак гіперболічного тангенсу $th\varphi = \frac{e^\varphi - e^{-\varphi}}{e^\varphi + e^{-\varphi}}$.

Між φ і η існує взаємозв'язок – рівняння (9.6). При $\varphi < 0,4$ фактор ефективності становить $\eta > 0,95$, тобто каталітична реакція відбувається у кінетичній області. Якщо $\varphi > 1,8$, то $th\varphi \approx 1$ і $\eta = 1/\varphi$. У цьому випадку реакція відбувається у внутрішньо-дифузійній області. При $0,4 < \varphi < 1,8$ реакція відбувається у перехідній (між кінетичною і внутрішньо-дифузійною) області.

Рівняння (9.6) суворо виведено для зерна, що має форму пластини, однак без великої похибки його можна використовувати для зерна (гранули) довільної форми.

Легко переконатися, що з урахуванням $\eta = 1/\varphi$, де φ визначається за рівнянням (9.5), вираз (9.4) можна подати у вигляді:

$$W_{вн.д.} = \frac{k \cdot C^n}{\varphi} = \eta \cdot k \cdot C^n. \quad (9.7)$$

Отже, знаючи кінетичні константи k і n для рівняння формальної кінетики або константи і вид рівняння Ленгмюра-Хіншельвуда

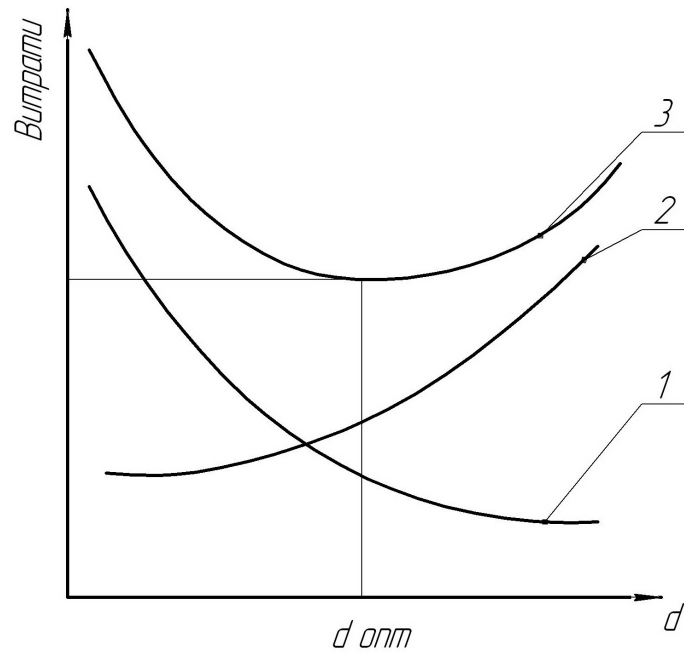
та визначивши η експериментально або обчисливши за рівнянням (7.6) для зерна промислового каталізатора, можна застосувати результати лабораторного експерименту для розрахунку промислового контактного апарата. Не зважаючи на те, що реакція в цій області перебігає не на всій внутрішній поверхні каталізатора, вимоги до розвинутої поруватої структури каталізатору визначають найчастіше методи його приготування: осадження і змішування (сухе, вологе, напівсухе).

9.3 Оптимальний розмір гранул каталізатора

Нагадаємо, що оптимальними є параметри, що відповідають екстремуму функції. Як впливає з вище отриманого рівняння

$$W_{\text{вн.д}} = \frac{3}{r} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot D_{\text{еф}} \cdot C_0^{n+1}}{(n+1)}}$$

швидкість процесу, що відбувається у внутрішньо-дифузійній області, обернено пропорційна розміру гранул каталізатору. Отже, застосування дрібніших гранул повинно позитивно позначитись на швидкості процесу і забезпечити збільшення ступеня використання поверхні каталізатора завдяки скороченню шляху внутрішньої дифузії. За граничних умов при тонкому подрібненні каталізатора його пориста поверхня, що не працює, зведеться до нуля, тобто каталітичний процес перейде в кінетичну область, для якої $\eta = 1$. Практично це рівноцінно збільшенню активності каталізатора, що, в свою чергу, дозволить зменшити об'єм і висоту шару каталізатора, завантаженого в контактний апарат.



1 – витрати на компресію; 2 – витрати на каталізатор і реактор; 3 – сумарні витрати

Рисунок 9.3 – Залежність величини витрат від розміру d гранул каталізатора.

Зменшення *висоти* нерухомого шару каталізатора знижує величину його гідравлічного опору. Водночас із зменшенням *розмірів гранул* каталізатора відбувається зменшення частки вільного об'єму зернистого шару ε (порозність шару каталізатору) і тому зростає коефіцієнт його гідравлічного опору f проходу газового потоку:

$$f = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \left(1,75 + 150 \cdot \frac{1-\varepsilon}{Re} \right).$$

Висновок – зменшення розміру гранул каталізатора зумовлює, з одного боку, зменшення об'єму каталізатора, що завантажується, і габаритів реакційного апарата. Це в кінцевому рахунку знижує затрати на каталізатор і реактор (рисунок 9.3, лінія 2). З іншого боку, при зменшенні розміру гранул каталізатора зростає гідравлічний опір його шару, що збільшує енергетичні (а, отже, й економічні) витрати на

компресію газу (рисунок 9.3, лінія 1). Отже, оптимальному розміру гранул каталізатора відповідатиме мінімум сумарних витрат (рисунок 9.3, лінія 3). Студенти часто помилково вважають, що мінімум витрат відповідає точці перетину кривих 1 і 2. Це можливо тільки як випадкове співпадіння.

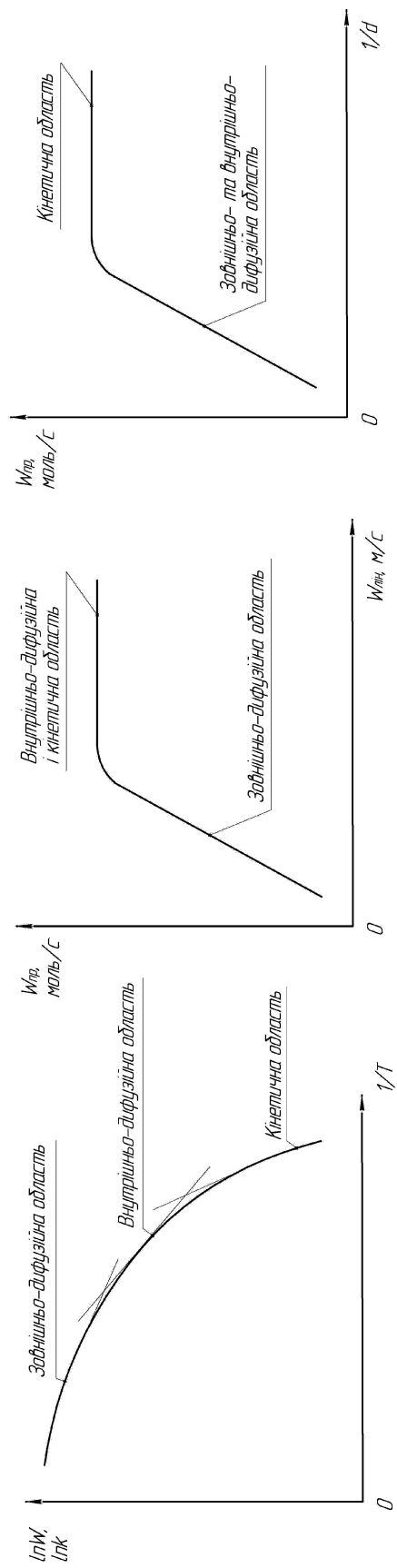
9.4 Визначення області перебігу гетерогенно-каталітичного процесу

Визначення області перебігу гетерогенно-каталітичного процесу за залежністю його швидкості (константи швидкості) від температури, лінійної швидкості, розміру гранули каталізатора.

Зробимо деякі узагальнення з 7, 8 і 9 розділів відносно впливу ряду параметрів процесу на швидкість процесу при його перебігу в різних, розглянутих вище, областях протікання. Вплив температури на швидкість процесу в залежності від області перебігу ХТП представлено в координатах Ареніуса і свідчить, що з ростом температури константа швидкості зростає. Але енергія активації зменшується при переході від кінетичної області до внутрішньо-дифузійної (до 2-х раз) і до зовнішньо-дифузійної (межа – до 0).

Лінійна швидкість потоку позитивно впливає на зростання швидкості процесу тільки в зовнішньо дифузійній області і зовсім не впливає на швидкість процесу в інших областях.

Зменшення розміру гранули каталізатору d (збільшення $1/d$) приводить до зростання швидкості процесу до тих пір, поки процес не переходить в кінетичну область протікання, в якій розмір гранул не впливає на швидкість процесу.



а – залежність константи швидкості від температури; б – залежність швидкості процесу від лінійної швидкості потоку; в – залежність швидкості процесу від розміру гранули каталізатору

Рисунок 9.4 – Основні графічні залежності

10 ШВИДКІСТЬ КАТАЛІТИЧНОГО ПРОЦЕСУ В СТАЦІОНАРНИХ УМОВАХ

Рівняння швидкості (першого порядку) окремих стадій гетерогенного процесу. Ефективний коефіцієнт загального кінетичного рівняння.

Для промислової практики ідеальним є підтримка стаціонарного режиму – постійність параметрів у **реальному** часі (не плутати з часом перебування суміші в реакторі від декількох секунд до тисячних часток секунди). Стабільна робота агрегату впродовж місяців забезпечується системою автоматизованого управління. Саме в стаціонарних умовах безперервних процесів виробляється лєвова частка продукції. Аналізом процесів в трьох можливих областях перебігу було передбачено їх розгляд відокремлено один від одного з урахуванням стадії, що лімітує процес в цілому. Реально, в стаціонарних умовах (умови, що установилися) швидкість лімітуючої стадії визначає швидкість всіх інших стадій процесу (більш швидкі стадії вимушено перебігають зі швидкістю лімітуючої стадії – східна приказка: «Караван в пустелі рухається зі швидкістю кульгавого верблюда»).

Тобто швидкості окремих стадій є рівними:

$$W = W_1 = W_2 = W_3.$$

$W_1 = \beta \cdot (C_{\text{пот}} - C_{\text{нов}}) \cdot S$ – швидкість підводу реагентів до зовнішньої поверхні каталізатору.

$W_2 = -D \cdot S \cdot \frac{dC}{dl} = \beta' \cdot (C_{\text{нов}} - C_{\text{впорі}}) \cdot S$ – швидкість дифузії в порах, де $\beta' = \frac{D}{dl}$ – коефіцієнт масовіддачі в порах каталізатору.

$W_3 = K \cdot C_{\text{впорі}} \cdot S$ – швидкість гетерогенної хімічної реакції (формальна кінетика, прийнято рівняння першого порядку).

Розділивши кожне рівняння на S і на β, β', K ,

відповідно, отримаємо:

$$\frac{W_1}{\beta \cdot S} = C_{nom} - C_{нов};$$

$$\frac{W_2}{\beta' \cdot S} = C_{нов} - C_{впорі};$$

$$\frac{W_3}{K \cdot S} = C_{впорі}.$$

Після підсумовування лівих і правих частин останніх трьох рівнянь з урахуванням того, що $W = W_1 = W_2 = W_3$, і деяких перетворень (виконати самостійно) отримаємо:

$$W = K_{ef} \cdot C_{nom} \cdot S.$$

Останнє рівняння пов'язує швидкість процесу з **концентрацією реагенту в потоці**, що робить це рівняння більш придатним для практичного використання (концентрації $C_{нов}, C_{впорі}$ аналітично визначити неможливо)..

$$\text{Ефективний коефіцієнт } K_{ef} = \frac{1}{\left(\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta'} + \frac{1}{K}\right)} \text{ є меншим з найменших}$$

значень β , β' чи K , тобто збільшення значень K_{ef} необхідно здійснювати через збільшення найменшої з величин тими способами, що викладені вище. Якщо, наприклад, $\beta \ll \beta'$ і K , то $W = \beta \cdot C_{nom} \cdot S$. Тобто отримано рівняння для опису процесу в зовнішньо дифузійній області і для збільшення швидкості необхідно, насамперед, збільшувати лінійну швидкість згідно з вищевикладеному в розділі 6. Аналогічно можна отримати рівняння для інших областей перебігу ХТП і зробити відповідний аналіз.

11 НЕСТАЦІОНАРНИЙ КАТАЛІЗ

Умови перебігу процесу у нестационарному режимі. Реалізація на прикладі окиснення оксида сульфуру (IV).

В загальному випадку нестационарний процес реалізується в промислових умовах у трьох випадках:

- пуск агрегату;
- його зупинка;
- перехід з одного технологічного режиму на інший (наприклад при зменшенні (збільшенні) витрати природного газу у виробництві аміаку).

Ці режими вимагають витрат часу від декількох годин до декількох діб. Далі розглядається спосіб створення нестационарного режиму окиснення SO_2 в SO_3 за рахунок почергової зміни напрямку подачі газової суміші у реактор (так званий реверс-процес).

Недооцінка хімічної природи гетерогенного каталізу призвела до уявлення про взаємодію каталізатора і реакційної суміші як про одnobічний вплив каталізатора на реагенти. Насправді це не так. В системі «твердий каталізатор – реагенти» хімічних перетворень зазнають як реагенти під впливом каталізатора, так і каталізатор в результаті хімічної взаємодії з реагентами.

За умов проведення каталітичної реакції каталізатори зазвичай лабільні: в них можуть відбуватися зміни співвідношення компонентів (тобто хімічного складу) внаслідок взаємодії з реагентами, вкраплення або видалення складових частин реагентів, що зумовлює зміну зарядів іонів на поверхні, зміщення атомів, розташованих біля поверхні, що змінює структуру і склад поверхні. Під дією енергії екзотермічних стадій гетерогенної каталітичної реакції каталізатор перебудовується («формується»), відбуваються мікроструктурні перетворення

(наприклад, «сплющування» дефектів), фазові переходи у приповерхневих шарах твердого тіла і пов'язані з ними процеси виділення енергії при релаксації нерівноважних структур (*Релаксація* – процес встановлення термодинамічної, а отже, і статистичної рівноваги у системі, що складається з великої кількості частинок. Релаксація супроводжується дисипацією енергії. Тривалість встановлення рівноваги у системі називається *часом (тривалістю) релаксації* $\tau_{\text{рел}}$).

Прямі експерименти з розупорядкованими адсорбованими шарами платини і паладію показали, що в ході впорядковування на початковій стадії відбувається емісія атомів і радикалів, адсорбованих раніше, за рахунок енергії, що виділяється при утворенні малих агрегатів цих твердих тіл. Більше того, за рахунок енергії, що вивільнюється при безповоротній загибелі («сплющуванні») центрів адсорбції на розупорядкованій поверхні, наприклад, свіжорозмеленого кварцу, за наявності кисню відбуваються навіть утворення та емісія електронно-збуджених молекул кисню (так званого синглетного кисню).

З викладеного випливає, що під дією реакційного середовища змінюються структура поверхні і властивості твердих каталізаторів, цим самим досягається їх певний стаціонарний стан для кожного складу реакційного середовища і температури за час релаксації $\tau_{\text{рел}}$. Цим і пояснюється приблизна сталість ПКА. Для каталітичних реакцій, що відбуваються за підвищених температур в умовах досить швидкої дії реагентів на каталізатор (коли $\tau_{\text{рел}}$ невеликий порівняно з тривалістю роботи каталізатора), початкова структура поверхні, а також можливі порушення стехіометрії в процесі приготування не спричиняють вирішального впливу на ПКА, оскільки кінцевий стаціонарний стан каталізатора буде однаковим.

Стаціонарність стану поверхні є, очевидно, статистичним,

усередненим станом великого числа мікрообластей каталізатора, наявність яких визначається за законами зворотного зв'язку, різною швидкістю реакції на різних ділянках неоднорідної поверхні каталізатора. Якщо $\tau_{\text{рел}}$ більше тривалості роботи каталізатора, то каталітичний процес можна здійснити при нестационарному стані каталізатора. Дійсно, стаціонарний стан лише випадково може співпасти з оптимальним для самого каталізатора. В той самий час каталізатор можна привести в оптимальний стан завчасно (попередньо), якщо обробити його за відповідних умов і після цього ввести в контактний апарат.

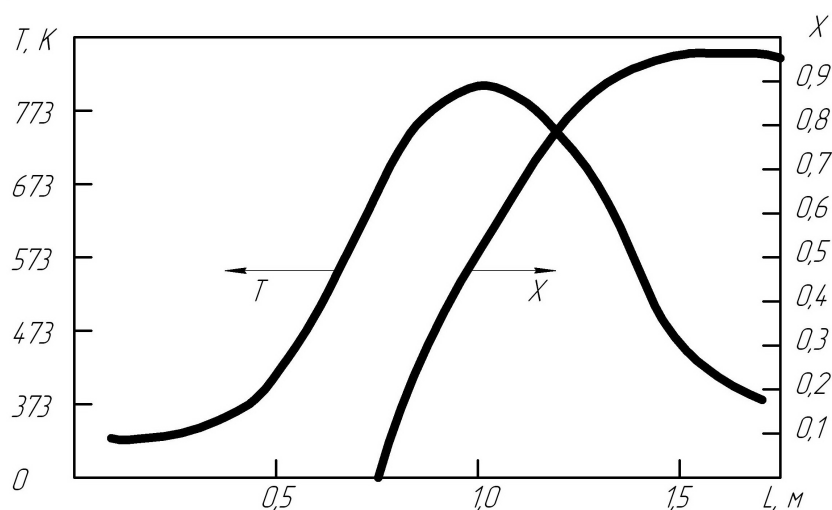


Рисунок 11.1 – Зміна температури T та ступеня перетворення x вздовж шару каталізатора L при нестационарному режимі каталізу (реакція $\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3$).

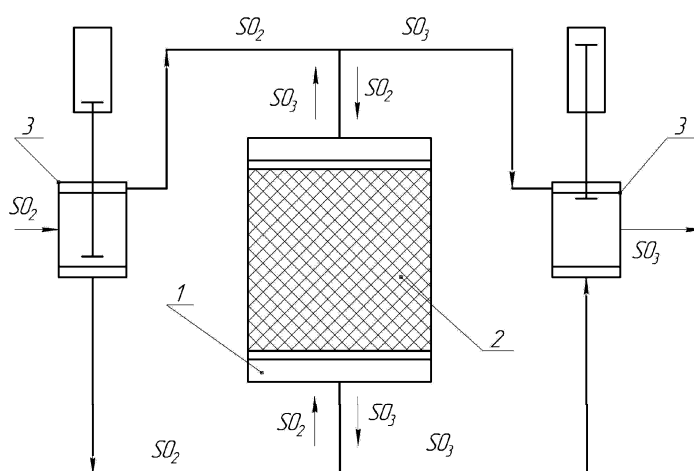
Під час роботи стан каталізатора змінюється залежно від складу реакційної суміші, наближаючись до стаціонарного, і для повернення до оптимального стану його необхідно періодично продувати регенераційною сумішшю або видаляти з реактора для регенерації в іншому апараті.

Найпростішим способом регенерації нестационарного каталізатора є періодична зміна напрямку подачі реакційної суміші в адіабатичний шар каталізатора. У цьому випадку при екзотермічній реакції каталізатор виконує не тільки свою основну функцію – прискорення реакції,

але й регенерації теплоти. У схему не входять складні і дорогі теплообмінники, немає необхідності в додаткових затратах на попереднє розігрівання реакційної суміші. На шар, розігрітий спочатку до температури, дещо вищої, за температуру запалювання подають реакційну суміш з низькою температурою. При цьому каталізатор з боку надходження суміші, віддаючи теплоту, охолоджується до температури вихідної суміші. В результаті вздовж шару каталізатора виникає рухомий тепловий фронт, температурний профіль якого визначається кінетичними залежностями, початковими концентраціями реагентів, швидкістю фільтрування і розміром гранул каталізатора. Співвідношення швидкостей переміщення газового потоку і теплового фронту вздовж шару каталізатора визначається відношенням теплоємності шару каталізатора і газу (для першого теплоємність приблизно в 1000 разів більша). Тривалість контакту газової суміші з каталізатором вимірюється кількома секундами, звідси тривалість проходження теплового фронту вимірюється тисячами секунд (тобто годинами). При наближенні фронту до кінця шару напрямок руху газу змінюється на протилежний. В результаті у шарі створюється зона високих температур, яка змінюється залежно від напрямку руху газу. Оскільки теплота реакції виділяється тільки у високотемпературній зоні (тільки там досягається або перевищується температура запалювання каталізатора), то вона стійко зберігається навіть для реакцій з низьким адіабатичним розігріванням. На ділянки шару, що прилягають до місць введення реакційної суміші, де температура низька і швидкість реакції мала, доцільно завантажувати інертну насадку («регенеративний теплообмінник»). З гарячої частини шару можна відводити високо потенційну теплоту.

Для оборотних екзотермічних гетерогенних каталітичних реакцій бажано, щоб температурна крива вздовж шару (рисунок 10.1) співпадала з

профілем оптимальних температур, які, в свою чергу, залежать від ступеня перетворення. Застосування нестаціонарного каталізу при переробці, наприклад, сірчистих газів з низьким вмістом SO_2 (1–5 %) дасть змогу залучити у виробництво слабкі гази (переробляти їх іншими способами економічно недоцільно), що забезпечить добування додатково більше, ніж 5 млн. т H_2SO_4 без затрати палива і залучення теплообмінної апаратури. Технологічну схему нестаціонарного каталізу при окисленні оксиду сірки (IV) наведено на рисунку 11.2.



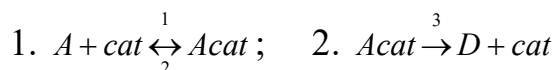
1 – корпус одношарового контактного апарата; 2 – каталізатор; 3 – клапани для періодичного переключання напрямку подачі газу на каталізатор.

Рисунок 11.2 – Технологічна схема стадії контактування для нестаціонарного режиму окислення SO_2 .

Сучасні установки цього типу носять назву реверс-процес окиснення SO_2 в SO_3 [2]. Їх кількість сягає 20 промислових установок з продуктивністю до $100000 \text{ м}^3/\text{год}$.

Роль проміжних сполук, визначення їх концентрації. Рівняння швидкості для реакції першого порядку. Приклад промислового процесу.

Аналогічно із гетерогенними каталітичними процесами, гомогенні каталітичні реакції перебігають з утворенням проміжних сполук, найчастіше, це сполуки одного з реагентів з каталізатором. Теорія проміжних сполук в гомогенному каталізі є щонайменш пануючою, якщо не єдиною, на відміну від розмаїття теорій гетерогенного каталізу (розглянуті у розділі 6). Для простої необоротної реакції $A \rightarrow D$ процес перебігає за схемою:



де $Acat$ – проміжна сполука, яка утворюється швидкої оборотної реакції (в деяких випадках можливо ідентифікувати цю сполуку за допомогою фізико-хімічних методів аналізу). При цьому встановлюється рівновага (рівність швидкостей прямої і зворотної реакцій $W_1 = W_2$). Тоді за законом діючих мас:

$$k_1 \cdot C_A \cdot C_{cat} = k_2 \cdot C_{Acat},$$

з якого

$$C_{Acat} = \frac{k_1 \cdot C_A \cdot C_{cat}}{k_2}.$$

Оскільки друга стадія є найменш швидкою (лімітуючою), то вона визначає швидкість процесу:

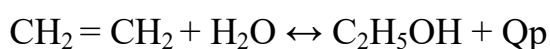
$$W_3 = k_3 \cdot C_{Acat} = k_3 \cdot \frac{k_1 \cdot C_A \cdot C_{cat}}{k_2} = k^* \cdot C_A \cdot C_{cat},$$

де $k^* = k_3 \cdot k_1 / k_2$ – константа швидкості реакції, що спостерігається.

Її значення, як правило, отримують експериментально.

З останнього рівняння видно, що швидкість гомогенного каталітичного процесу прямо концентрації каталізатора, що добре узгоджується з експериментальними даними. Однак підвищення концентрації каталізатора проводиться в розумних межах, враховуючи факт втрат каталізатора з продуктом реакції. Вплив температури, концентрації реагентів і тиску (тільки для газофазних реакцій) є аналогічним закономірностям перебігу звичайних хімічних реакцій.

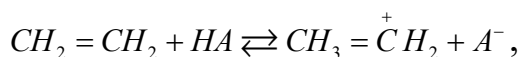
Прикладом багатотоннажного виробництва із застосуванням гомогенного каталізу є синтез етилового спирту паровою гідратацією етилену. Як каталізатор використовується ортофосфорна кислота нанесена на оксид алюмінію. Перетворення вихідних компонентів в продукт відбувається після їхнього розчинення в плівці кислоти (каталізатору), тобто в гомогенному рідинному середовищі. Спрощений механізм перебігу процесу наведено нижче. Оборотна реакція синтезу:



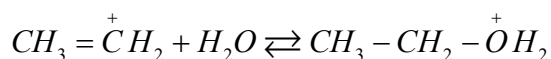
Ортофосфорна кислота виступає як донор протонів:



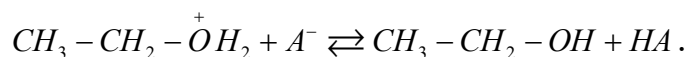
Далі H_3PO_4 записано як *HA*. Етилен при взаємодії з *HA* утворює карбонієвий іон $\text{CH}_3 = \overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ (всі наступні реакції оборотні):



який із молекулою води утворює алкоксонієвий іон.



Алкоксонієвий іон взаємодіє з H_2PO_4^- в результаті утворюється етанол та «відновлена» (хімічно незмінена) ортофосфорна кислота:



Список використаної літератури

Основна

1. Концевой А.Л. Хімічна технологія каталізаторів та каталітичних процесів: Курс лекцій з розділу «Кінетика і макрокінетика гетерогенно-каталітичних процесів». Практикум. Розрахункова робота. КПІ, 2018. – 183 с. Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського. протокол №6 від 22.02.2018 р.

2. Концевой А.Л. Відео курс
<https://www.youtube.com/playlist?list=PL4Vk1o51ZrlnIKGW94PSU1W4kDu1F6xdV>

ДОДАТКОВА

1. HETEROGENEOUS CATALYSIS, ADSORPTION THEORY.
[HTTPS://CHEMISTNOTES.COM/PHYSICAL/HETEROGENEOUS-CATALYSIS-ADSORPTION-THEORY/](https://chemistnotes.com/physical/heterogeneous-catalysis-adsorption-theory/)

2. HETEROGENEOUS CATALYSIS: THEORY, MODELS AND APPLICATIONS.
[HTTPS://WWW.RESEARCHGATE.NET/PUBLICATION/250928088_HETEROGENEOUS_CATALYSIS_THEORY_MODELS_AND_APPLICATIONS](https://www.researchgate.net/publication/250928088_HETEROGENEOUS_CATALYSIS_THEORY_MODELS_AND_APPLICATIONS)

3. Астрелін І.М. Теорія процесів виробництва неорганічних речовин. [Текст]: Навч. посібник /І.М. Астрелін, А.К. Запольський, В.І. Супрунчук, Г.М. Прокоф'єва. – К.: Вища шк., 1992. 399 с. .

4. Демиденко И.М. Катализаторы и процессы с их применением в азотной промышленности. [Текст] / И.М. Демиденко, Н.А. Янковский, В.А. Степанов и др. – Горловка: ОАО «Концерн стирол», 1998. 184 с.

5. Реверс-процес

<https://lib.nsu.ru/xmlui/bitstream/handle/nsu/621/%D0%9B%D0%B5%D>

0%BA%D1%86%D0%B8%D1%8F%2006%20%D0%9F%D1%80%D0%BE%
D0%B8%D0%B7%D0%B2%D0%BE%D0%B4%D1%81%D1%82%D0%B2%
D0%BE%20%D1%81%D0%B5%D1%80%D1%8B%20%D0%B8%20%D1%8
1%D0%B5%D1%80%D0%BD%D0%BE%D0%B9%20%D0%BA%D0%B8%
D1%81%D0%BB%D0%BE%D1%82%D1%8B.pdf?sequence=6&isAllowed=y

6. Catalyse hétérogène: adsorption, cinétique, mécanismes.
<https://cours.espci.fr/site.php?id=196&fileid=697>

7. Каталіз і каталітичні процеси
[http://chemistry.univer.kharkov.ua/files/%207%20\(Каталіз\).pdf](http://chemistry.univer.kharkov.ua/files/%207%20(Каталіз).pdf)

Контрольні питання для самоперевірки знань

1 Явище каталізу. Класифікація каталітичних процесів. Основні поняття гетерогенного каталізу: активність, вибірковість, дезактивація (блокування, отруєння і старіння), регенерація каталізаторів. Механічна і термічна міцність каталізаторів. Температура запалювання каталізатора.

2 Дезактивація оборотна і необоротна. Можливі методи регенерації каталізаторів.

3 Стадії і області перебігу гетерогенного каталітичного процесу. Роль адсорбції в каталізі. Адсорбент, адсорбат і адсорбтив.

4 Адсорбція фізична і хімічна (хемосорбція), їх ізотерми і ізобари. Рівняння Ленгмюра, БЕТ, їх аналіз і області використання. Капілярна конденсація, рівняння Кельвіна та область використання. Статика, кінетика і динаміка адсорбції.

5 Активована адсорбція. Теплота адсорбції: інтегральна, диференціальна і ізостерна. Методи визначення і інтерпретація значень теплоти адсорбції. Зміна ізостерної теплоти адсорбції і енергії активації

хемосорбції у міру відпрацювання поверхні адсорбенту.

6 Теорії каталізу і їх використання для підбору каталізатора і при розробці технології приготування і активації каталізаторів.

7 Закон діючих поверхонь. Кінетика Ленгмюра-Хіншельвуда: адсорбція вихідних реагентів, адсорбція вихідних реагентів і продуктів реакції, ударний механізм Ріділа, дисоціативна адсорбція вихідних реагентів.

8 Дійсна і уявна енергії активації в гетерогенному каталізі.

9 Рівняння швидкості складних каталітичних реакцій: оборотної, паралельної і послідовної.

10 Вплив середовища на швидкість каталітичних процесів: явище самоотруєння, блокування, отруєння, старіння і їх вплив на вигляд кінетичного рівняння.

11 Рівняння швидкості гетерогенно-каталітичного процесу в зовнішньо-дифузійній області. Розрахунок коефіцієнта масовіддачі. Шляхи підвищення швидкості процесу. Вплив особливостей цієї області протікання процесу на методи приготування каталізаторів.

12 Рівняння швидкості процесу у внутрішньо-дифузійній області згідно першого закону Фіка. Дифузія молекулярна і кнудсенівська. Квазігомогенна модель дифузії. Ефективний коефіцієнт дифузії.

13 Розрахунок градієнта концентрації в гранулі каталізатора з другого закону Фіка. Аналіз кінетичного рівняння у внутрішньо-дифузійній області (енергія активації і порядок реакції). Шляхи підвищення швидкості процесу. Вплив особливостей цієї області протікання процесу на методи приготування каталізаторів.

14 Ступінь використання внутрішньої поверхні каталізатора. Параметр Тіле. Вплив температури на ступінь використання поверхні.

15 Оптимальний розмір гранули каталізатора.

16 Визначення області перебігу гетерогенно-каталітичного процесу за залежністю його швидкості (константи швидкості) від температури, лінійної швидкості, розміру гранули каталізатора.

17 Нестационарний каталіз. Реалізація на прикладі окиснення оксида сульфуру (IV).

18 Кінетика (рівняння швидкості) гетерогенно-каталітичного процесу в стаціонарних умовах

19 Кінетика (рівняння швидкості) гомогенного каталітичного процесу.

20 Оптимальні і раціональні умови в гетерогенному каталітичному процесі для оборотних і необоротних реакцій: температура, тиск, концентрація в гетерогенному каталітичному процесі для оборотних і необоротних реакцій.

КОМП'ЮТЕРНИЙ ПРАКТИКУМ

Зміст

1	Визначення питомої поверхні адсорбенту і розподілу об'єму пор за їх радіусом.....	101
2	Аналіз статистики і динаміки адсорбції в середовищі Excel	104
3	Аналіз статистики і динаміки адсорбції у пакеті MathCAD.....	123
4	Розрахунок кінетичних параметрів адсорбції.....	132
5	Розрахунок кінетичних параметрів хімічних реакцій	137
6	Розрахунок кінетичних параметрів топохімічних реакцій.....	142
7	Кінетика гетерогенно-каталітичних процесів. Визначення кінетичних параметрів за заданим механізмом.....	146
8	Розрахунок трубчастого реактору конверсії природного газу.....	158
9	Кінетичний розрахунок шахтного конвертору.....	162
10	Розрахунок окиснення оксиду сульфуру (IV).....	169
11	Розрахунок рівноваги паро-вуглекислотної конверсії природного газу.....	178
12	Розрахунок рівноваги пароповітряної конверсії метану.....	182
13	Кінетичний розрахунок поличних колон синтезу аміаку.....	187
14	Розрахунок теплообміну у триполичній колоні синтезу аміаку.....	192
15	Розрахунок теплообміну у чотири поличній колоні синтезу аміаку.....	203
16	Розрахунок фізичних властивостей газової суміші	212
17	Зовнішньо-дифузійна область: розрахунок окиснення аміаку....	220
18	Внутрішньо-дифузійна область: розрахунок колони синтезу метанолу.....	228

1 ВИЗНАЧЕННЯ ПИТОМОЇ ПОВЕРХНІ АДсорБЕНТУ І РОЗПОДІЛУ ОБ'ЄМУ ПОР ЗА ЇХ РАДІУСОМ

Використати криву рисунку 1.1 від значень відносного тиску $P/P_0 = 0,1$ до $0,4$ з кроком $0,1$.

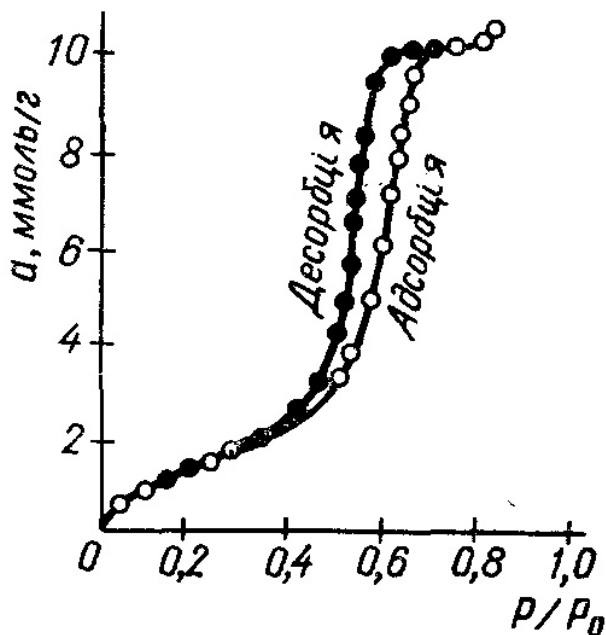


Рисунок 1.1 – Ізотерми адсорбції і десорбції пари бензолу на крупно пористому силікагелі при 293 К.

Рекомендовано збільшити рисунок 1 при визначенні відповідних даних.

1) Розрахунки за рівнянням Ленгмюра:

$$\theta_A = \frac{k_1 p_A}{k_2 + k_1 p_A} = \frac{b_a p_A}{1 + b_a p_A},$$

де θ_A – частка поверхні, що містить адсорбовані молекули А: $\theta_A = \frac{a}{a_\infty}$,

a – величина адсорбції, a_∞ – максимальна адсорбція (ммоль/г адсорбенту),

P_A – парціальний тиск компоненту А, $b_a = k_1/k_2$.

Перепишемо рівняння Ленгмюра:

$$\frac{a}{a_{\infty}} = \frac{b_a p_A}{1 + b_a p_A}$$

Після перетворень отримаємо лінеаризовану форму:

$$1/a = 1/a_{\infty} + 1/(b_a \cdot a_{\infty}) \cdot 1/P_A$$

Перерахунок значень P/P_0 (частка згідно рис. 1) в P_A :

$$P_A = P_s \cdot P/P_0,$$

де P_s – тиск насиченої пари бензолу розраховують за температури 20°C (P_0 і P_s – це одне і теж позначення), мм. рт. ст.:

$$\lg P_s = A - \left[\frac{B}{(C+t)} \right]$$

Готують відповідну таблицю – окремі колонки (або строки) $1/a$ та $1/P_A$. Побудувати графік в Excel $1/a = f(1/P_A)$ (точкова діаграма!). Додати лінію тренду $y=b_1 \cdot x+b$. Показати рівняння на діаграмі. Відрізок, рівний вільному члену рівняння лінійної апроксимації b , що відсікається прямою на вісі ординат $b = 1/a_{\infty}$, дозволяє обчислити a_{∞} . Питома поверхня адсорбенту, м²/г:

$$S_{\text{пит}} = a_{\infty} \cdot 10^{-3} \cdot N \cdot 39 \cdot 10^{-20},$$

де 10^{-3} – перерахунок в моль/г; $N=6 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро; $39 \cdot 10^{-20}$ – поверхня, яку займає одна молекула бензолу, м².

2) Розрахунки за рівнянням БЕТ

Рівняння БЕТ в лінеаризованій формі:

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{P}{P_s}$$

Розділім чисельник і знаменник лівої частини на P_s , отримаємо:

$$\frac{p/p_s}{V \cdot (1 - p/p_s)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot ($$

де C - константа і V_m - кількість адсорбату (бензолу), що відповідає мономолекулярному покриттю адсорбенту (в пункті 1 це a_∞).

V — величина адсорбції (в пункті 1 це a), ммоль/г.

Готують відповідну таблицю і будують графік в Excel $y=f(x)$ в координатах:

$$\frac{p/p_s}{V \cdot (1 - p/p_s)} = f\left(\frac{p}{p_s}\right)$$

Додають лінію тренду $y=b_1 \cdot x + b$ і виводять рівняння на діаграму. Тангенс нахилу прямої $\operatorname{tg} \alpha = (C-1)/(C \cdot V_m)$ дорівнює коефіцієнту b_1 . Відрізок (вільний член рівняння), що відсікається прямою на вісі ординат – коефіцієнт b , рівний $b = 1/(C \cdot V_m)$.

Розв'язують систему рівнянь:

$$\begin{cases} \operatorname{tg} \alpha = \frac{C-1}{C \cdot V_m} \\ b = \frac{1}{C \cdot V_m} \end{cases} \Rightarrow V_m = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha + b}, C =$$

відносно V_m і розраховують питому поверхню:

$$S_{\text{пит}} = V_m \cdot 10^{-3} \cdot N \cdot 39 \cdot 10^{-20}$$

Порівняти значення питомої поверхні за двома розрахунками. Зробити висновки.

3) Розрахунки за рівнянням Кельвіна

Використати **десорбційну** криву рисунку 1 для розрахунків за рівнянням Кельвіна:

$$\ln \frac{P_s}{P} = \frac{2 \cdot V_m \cdot \sigma}{r_k \cdot R \cdot T}, \quad (1.1)$$

де V_m – молярний об'єм рідини (конденсату); молярний об'єм

бензолу $V_m=0,089 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ або $0,089 \text{ см}^3/\text{ммоль}$ – доведіть (обґрунтуйте) цю цифру (густина бензолу 876 кг/м^3);

r_K – середній радіус Кельвіна, м (радіус циліндра, що відповідає даному значенню P_s/P);

σ – поверхневий натяг (довідкові дані для бензолу $28,2 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$);

$R=8,31 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}=8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}=8310 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}$

Увага!

– При правильному використанні розмірностей права частина рівняння (1.1) має бути безрозмірною.

– P/P_s і P_s/P – це різні вирази!

Розрахунок

1. Для P/P_s = від 0,4 до 0,8 крок 0,1 розрахувати в Excel r_K (м і нм) за рівнянням Кельвіна.
2. За рис. 1 визначити значення a (ммоль/г), яке перерахувати на питому кількість адсорбованої речовини a' ($\text{см}^3/\text{г}$): $a' = a \cdot 0,089$.
3. Побудувати інтегральну діаграму $a' = f(r_K)$. Звісно, a' зростає зі зростанням r_K .
4. З метою визначення переважаючого радіусу пори побудувати диференційну криву $\Delta a' / \Delta r_K = f(r_K)$, при цьому $\Delta a'_i = a'_i - a'_{i-1}$; $\Delta r_{Ki} = r_{Ki} - r_{Ki-1}$. Всього 5 точок.

Контрольні запитання

Адсорбція фізична і хімічна (хемосорбція), їх ізотерми і ізобари. Рівняння Ленгмюра, БЕТ, їх аналіз і області використання. Капілярна конденсація, рівняння Кельвіна та область використання.

Література

Розділ 4 навчального посібника.

2 АНАЛІЗ СТАТИКИ І ДИНАМІКИ АДСОРБЦІЇ У СЕРЕДОВИЩІ EXCEL

Мета роботи: побудова і аналіз ізотерм адсорбції, розрахунок динамічних характеристик процесу.

Загальні положення

Одним з типових процесів у технології очищення газів та одним із перспективних сорбційних методів є адсорбція, яка здійснюється із застосуванням адсорбентів. Адсорбцію компонента A на вільному центрі $()$ описує рівняння: $A + () \leftrightarrow (A)$.

Адсорбенти загалом – це тверді, зернисті, порошкоподібні формовані (гранульовані або таблетовані) або волокнисті матеріали, їм притаманна механічна міцність, хімічна стійкість.

Розрізняють фізичну, або адсорбцію Ван-дер-Ваальса, і хімічну адсорбцію, або хемосорбцію. Фізична адсорбція є завжди зворотною самочинною. При хемосорбції адсорбційні сили мають хімічну природу, при фізичній – міжмолекулярні. При хімічній адсорбції молекули адсорбтива (адсорбованого газу), зв'язані з адсорбентом міцними хімічними силами, не можуть пересуватись по поверхні адсорбенту. При фізичній адсорбції можуть мати місце як нелокалізована адсорбція так і локалізована (при підвищенні температури локалізована фізична адсорбція може переходити в нелокалізовану за рахунок зростання кінетичної енергії молекул).

Однією з характеристик адсорбції є залежність кількості адсорбованої речовини q від температури при постійних рівноважних тиску p (або концентрації c) – ізобара адсорбції. Залежність

кількості адсорбованої речовини q від рівноважного тиску (концентрації) при постійній температурі – ізотерма адсорбції.

Ізотерми адсорбції зображуються кривими $q = f(c)$ або $q = f(p)$, форма яких визначається природою адсорбату (не адсорбованого газу) і адсорбента та його пористою структурою. З усього різноманіття форм ізотерм для аналізу процесів адсорбції необхідно відзначити опуклу як таку, що відповідає найбільш ефективному процесу адсорбції.

Швидкість фізичної адсорбції на непористих адсорбентах зазвичай досить велика, тому досить часто виміряти її дуже важко. В багатьох випадках адсорбційна рівновага досягається за 10–20 с, причому 90–95 % адсорбтива зв'язується адсорбентом вже за 1–2 с. Практично приймається, що швидкість адсорбції визначається швидкістю, з якою адсорбтив досягає поверхні адсорбенту, тобто швидкістю дифузії.

Рівняння швидкості адсорбції зазвичай має вигляд:

$$\frac{dq}{d\tau} = k \cdot (q_p - q), \quad (2.1)$$

де q_p – кількість адсорбованої речовини, що відповідає адсорбційній рівновазі при даних умовах;

q – кількість речовини адсорбованої до часу τ ,

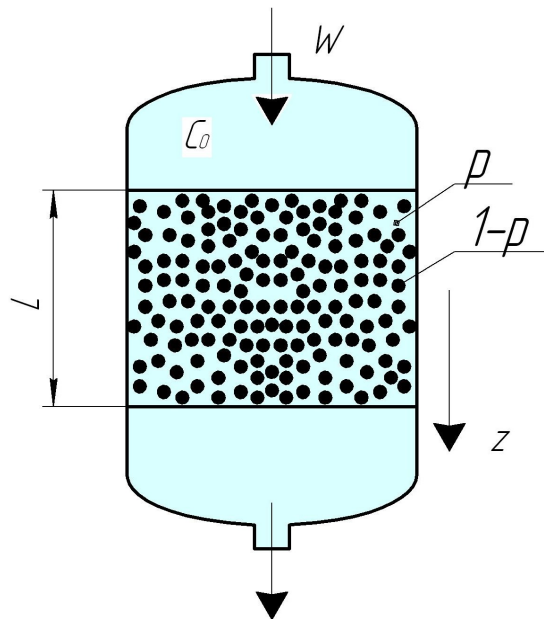
k – константа швидкості.

Фізична суть цього рівняння досить зрозуміла: чим ближче система до рівноваги або чим більша насиченість поверхні, що характеризується множителем $(q_p - q)$, тим повільніше йде адсорбція. Константа k залежить від розміру адсорбуючої поверхні та від коефіцієнту дифузії адсорбтива.

Математичні моделі адсорбційних процесів

Розрахункові рівняння роботи адсорберу

Будова адсорберу схематично зображена на рисунку 2.1.



z – напрямлення вісі колони; L – висота завантаження адсорбенту; p – об’ємна частка газу (порозність адсорбенту); $(1-p)$ – об’ємна частка адсорбенту; c_0 – вихідна концентрація домішок у газі, що надходить в адсорбер; w – лінійна швидкість руху газу у вільному перетині адсорберу.

Рисунок 2.1 – Схема адсорберу.

Крізь колону постійного перетину, рівномірно заповнену адсорбентом, з постійною лінійною швидкістю w пропускають газ, що містить речовину, яка вилучається.

У нерівноважних умовах математичною моделлю роботи адсорберу є система рівнянь, що складається з рівняння матеріального балансу за компонентом, що адсорбується, статички (термодинаміки)

адсорбції та зовнішньої дифузійної кінетики [2-4]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial q}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial(w \cdot c)}{\partial z} &= D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \\ q &= f(c) \\ \frac{\partial q}{\partial \tau} &= \varphi(q, c) \end{aligned} \right\} \quad (2.2)$$

де $q = f(c)$ – рівняння ізотерми адсорбції в загальному вигляді;

D – коефіцієнт поздовжньої дифузії;

τ – час;

$\frac{\partial q}{\partial \tau} = \varphi(q, c)$ – рівняння кінетики в загальному вигляді.

Якщо розглядати рух газу тільки вздовж осі адсорберу та знехтувати повздовжньою дифузією компонента, що поглинається, ($D=0$), а також врахувати порозність (частка вільного об'єму) адсорбенту p , то рівняння матеріального балансу матиме вигляд:

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} + p \cdot \frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial(w \cdot c)}{\partial z} = 0, \quad (2.3)$$

де q – концентрації компонента, що поглинається, в адсорбенті;

c – концентрації компонента, що адсорбується, в газі;

інші змінні – див. підпис до рисунку 1.

Рівняння зовнішньої дифузійної кінетики отримують, виходячи з балансу, згідно з яким зміна концентрації компонента, що адсорбується, в адсорбенті за одиницю часу ($\Delta q / \Delta \tau$) пропорційна зміні концентрації цього компонента у газі ($\Delta c = c - c'$). Кінцеве рівняння записується для нескінченно малої зміни концентрації компонента в адсорбенті за нескінченно малий проміжок часу:

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = \beta \cdot (c - c'). \quad (2.4)$$

де c' – рівноважна концентрація компонента у газі, що межує з поверхнею адсорбенту;

β – коефіцієнт перенесення маси.

У рівняння швидкості адсорбції (2.4) залучено концентрації компонента в газі на відміну від рівняння (2.1), де враховано концентрації адсорбованого компонента, тобто у твердій фазі. Відмітимо, що адсорбція при лінійній швидкості газу, що дорівнює 0,2 м/с і більше, не лімітується зовнішньою дифузією [5].

Рівняння статичної адсорбції називають ізотермою адсорбції і в загальному вигляді представлено як:

$$q = f(c). \quad (2.5)$$

Динаміка адсорбції може бути описана за допомогою моделі динаміки **рівноважної ізотермічної адсорбції** [2-4]. При побудові математичної моделі адсорберу, що працює у рівноважних умовах, вважають, що при проходженні крізь шар адсорбенту газу з компонентом, що поглинається на будь-якому як завгодно малому шарі, рівновага адсорбції досягається миттєво. Це дозволяє не враховувати швидкості переносу в газі компонента (рівняння (2.4)), що поглинається, оскільки концентрації у газі та на поверхні адсорбенту рівні.

У відповідності до зроблених припущень процес динаміки адсорбції описується лише системою двох рівнянь і математична модель роботи адсорберу містить диференціальне рівняння (2.3) та рівняння ізотерми адсорбції (2.5). Граничними умовами системи будуть: концентрація компонента А в газі до контакту з шаром $c(0, \tau) = c_0$; концентрація компонента (А) в адсорбенті до початку адсорбції $q(z, 0) = 0$.

Перша рівність вказує на те, що над шаром адсорбенту $z = 0$ у будь-який момент часу τ знаходиться газ з постійною концентрацією

c_0 . Друга – на те, що у початковий момент часу ($\tau = 0$) на будь-якій висоті шару адсорбенту z компонент А, що поглинається, відсутній.

Хвильове рівняння для концентрації

Функція q є складною функцією двох змінних: τ та c , тому її часткову похідну можна представити у вигляді:

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = \frac{\partial q}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial \tau},$$

та перетворити рівняння (2.3) матеріального балансу на:

$$\frac{\partial q}{\partial c} \cdot \frac{\partial c(z, \tau)}{\partial \tau} + p \cdot \frac{\partial c(z, \tau)}{\partial \tau} = - \frac{\partial (c(z, \tau) \cdot w)}{\partial z}, \quad (2.6)$$

де $c(z, \tau)$ – концентрація компоненту А у газі на момент часу τ на відстані z від входу в абсорбер.

Перетворимо дане рівняння у більш зручний вигляд. Для цього спочатку винесемо спільний множник за дужки:

$$\frac{\partial c(z, \tau)}{\partial \tau} \cdot \left(\frac{\partial q}{\partial c} + p \right) = - \frac{\partial (c(z, \tau) \cdot w)}{\partial z}.$$

Перенесемо вираз $\left(\frac{\partial q}{\partial c} + p \right)$ у праву частину рівняння:

$$\frac{\partial c(z, \tau)}{\partial \tau} = - \frac{\partial c(z, \tau)}{\partial z} \cdot \frac{w}{\left(\frac{\partial q}{\partial c} + p \right)}.$$

Враховуючи те, що швидкість w – постійна величина, приходимо до хвильової форми запису рівняння збереження (матеріального балансу):

$$\frac{\partial c(z, \tau)}{\partial \tau} + \frac{w}{\frac{\partial q(c)}{\partial c} + p} \frac{\partial c(z, \tau)}{\partial z} = 0. \quad (2.7)$$

Позначимо множник перед $\frac{\partial c(z, \tau)}{\partial z}$ як:

$$V_w = \frac{w}{\frac{\partial q(c)}{\partial c} + p}. \quad (2.8)$$

Параметр V_w являє собою хвильову швидкість, тобто є швидкістю пересування шаром адсорбенту газу з заданою концентрацією компонента та називається швидкістю пересування концентраційних точок фронту. З врахуванням виразу (2.8) рівняння (2.7) перетворюється на:

$$\frac{\partial c(z, \tau)}{\partial \tau} + V_w \frac{\partial c(z, \tau)}{\partial z} = 0. \quad (2.9)$$

Рівняння збереження в безрозмірній формі [1]

Незалежна змінна – координата – в безрозмірній і відносній формі вводяться наступним чином: $Z = \frac{z}{L}$; а незалежна змінна – час – в безрозмірній формі $t = \frac{\tau \cdot w}{L}$.

Відносна концентрація домішок в газі, залежна змінна: $C = \frac{c(z, \tau)}{c_0}$, де c_0 – початковий вміст компоненту A в газі. Відносна концентрація адсорбованого компонента в адсорбенті: $Q = \frac{q(c)}{q_0}$, де q_0 – статична (рівноважна) адсорбційна ємність адсорбенту.

При цьому Z , Q і C змінюються від 0 до 1.

Безрозмірна хвильова швидкість V_{wave} визначається як:

$$V_{wave} = \frac{V_w}{w} = \frac{w}{p + \frac{\partial q(c)}{\partial c}} \cdot \frac{1}{w} = \frac{1}{p + \frac{\partial q(c)}{\partial c}}.$$

Помножимо чисельник та знаменник на $\frac{c_0}{q_0}$:

$$V_{wave} = \frac{\frac{c_0}{q_0}}{p \cdot \frac{c_0}{q_0} + \frac{c_0}{q_0} \cdot \frac{\partial q(c)}{\partial c}}.$$

Враховуючи вираз $\frac{c_0}{q_0} \cdot \frac{\partial q(c)}{\partial c} = \frac{\partial Q(C)}{\partial C}$, остаточно отримуємо:

$$V_{wave} = \frac{V_w}{w} = \frac{Rat}{\frac{\partial Q(C)}{\partial C} + p \cdot Rat}, \quad (2.10)$$

де $Rat = \frac{c_0}{q_0}$ – розподільче співвідношення.

Тоді рівняння матеріального балансу (2.9) в безрозмірній формі запишеться наступним чином:

$$\frac{\partial C(Z,t)}{\partial t} + V_{wave}(C) \frac{\partial C(Z,t)}{\partial Z} = 0. \quad (2.11)$$

Рівняння ізотерми адсорбції

Фундаментальним вкладом у вчення про адсорбцію є теорія Ленгмюра. Ця теорія дозволяє врахувати, що адсорбція локалізована, адсорбційні центри енергетично еквівалентні, адсорбовані молекули не взаємодіють одна з іншою.

Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра можна отримати шляхом аналізу рівняння $A + () \leftrightarrow (A)$. В стані рівноваги швидкість адсорбції дорівнює швидкості десорбції:

$$k_1 \cdot P_A \cdot (1 - \theta_A) = k_2 \cdot \theta_A$$

Звідки

$$\theta_A = \frac{k_1 p_A}{k_2 + k_1 p_A} = \frac{k p_A}{1 + k p_A}, \quad (2.12)$$

де θ_A – частка поверхні, що містить адсорбовані молекули А,

$$\theta_A = q/q_o,$$

де q – величина адсорбції,

q_o – максимальна адсорбція (наприклад, ммоль/г або г/100г адсорбенту) або статична адсорбційна ємність,

P_A – парціальний тиск А, константа $k = k_1/k_2$.

Рівняння Ленгмюра можна використовувати тільки за відсутності адсорбції речовини зверху *мономолекулярного* шару. Ця умова виконується достатньо строго при хемосорбції, фізичній адсорбції газів при невеликих тисках та температурах вище критичної, а часто і при адсорбції із розчинів.

У *безрозмірній* формі (див. підрозділ 2.3) рівняння статичної адсорбції має вигляд:

$$Q = \frac{k \cdot C}{1 + k \cdot C}. \quad (2.13)$$

Відмітимо, що рівняння (2.12) і (2.13), тобто рівняння Ленгмюра, описують тільки *опуклу* ізотерму. Чим більше значення k , тим більш ізотерма адсорбції буде опуклою в координатах $Q - C$, отже адсорбент ефективно поглинає компонент з газу.

Більш гнучким і універсальним є рівняння обмінної адсорбції. У *безрозмірній* формі це рівняння має вигляд [1,2]:

$$Q = \frac{k \cdot C}{1 + (k - 1) \cdot C}, \quad (2.13a)$$

де k – константа рівноваги – залежить від температури і визначає форму ізотерми іонного обміну (адсорбції).

За значень $k \gg 1$ ізотерма адсорбції буде опуклою в координатах $Q-C$, отже рівняння (2.13а) перетворюється на рівняння Ленгмюра (2.13).

При $k \ll 1$ – увігнута крива ізотерми адсорбції. У цьому випадку k характеризує процес десорбції (витиснення) компоненту з адсорбенту при певних умовах, або не ефективний процес адсорбції.

Рівність $k = 1$ призводить до лінійної ізотерми $Q=C$. Це свідчить про те, що гіпотетичний адсорбент не має жодної вибіркової при обміні компоненту A з газу на вже адсорбований компонент B .

Рішення хвильового рівняння методом характеристик [1]

Рівняння (2.6), до якого зводиться математична модель адсорберу, являє собою квазілінійне однорідне рівняння в частинних похідних гіперболічного типу. При рішенні його за допомогою метода характеристик задача інтегрування цього рівняння відповідає задачі інтегрування наступного характеристичного рівняння:

$$d\tau = \frac{dz}{V_w} \quad (2.14)$$

Деякі пояснення: рівняння (2.6) запишемо як $\frac{\partial c(z, \tau)}{\partial \tau} \cdot (p + \frac{\partial q}{\partial c}) = -\frac{\partial(c(z, \tau) \cdot w)}{\partial z}$. З урахуванням рівняння (2.8) отримаємо $\frac{\partial c(z, \tau)}{\partial \tau} \cdot \frac{w}{V_w} = -\frac{\partial(c(z, \tau) \cdot w)}{\partial z}$. Після ділення обох частин рівняння на постійну w отримаємо $\frac{\partial c(z, \tau)}{\partial \tau} \cdot \frac{1}{V_w} = -\frac{\partial c(z, \tau)}{\partial z}$. Останнє рівняння запишемо як вищенаведене характеристичне рівняння (2.14).

Інтеграл рівняння (2.14):

$$U = z - V_w \cdot \tau \quad (2.15)$$

є рішенням рівняння (2.6).

При $\tau=0$ характеристичний інтеграл стає рівним: $u=z$. За умовою задачі c є функція z і τ при $\tau=0$ $c=f(z)$, відповідно, при $\tau=0$ $c=f(u)$.

Рішенням задачі, де функціональна залежність z від концентрації представлена в явному вигляді, є рівняння:

$$\bar{z} = V_w \cdot \tau + \bar{f}(c) \quad (2.16)$$

При $\tau=0$ функція $\bar{f}(c)$ дає початковий розподіл компонента A вздовж шару адсорбенту. З фізичної точки зору останнє рівняння є рівнянням руху концентраційних точок фронту. Воно дозволяє розрахувати розподіл компонента, що поглинається, вздовж шару адсорбенту z для різних моментів часу.

Підстановкою рівняння (2.13) або (2.13а) в формулу (2.10) отримаємо формулу розрахунку безрозмірної хвильової швидкості як функцію концентрації компонента A в газі і значення константи k :

$$V_{wave}(C, k) = \frac{Rat}{\frac{dQ(C, k)}{dC} + p \cdot Rat} \quad (2.17)$$

Безрозмірна хвильова швидкість V_{wave} є не тільки функцією концентрації згідно рівняння (2.17), але змінюється також у часі τ та за висотою адсорбера z тому, що концентрація c , в свою чергу, залежить від τ і z згідно рівняння (2.9).

Похідна dQ/dC за рівняннями (2.13) і (2.13а) підставляється в рівняння (2.17) і отримані рівняння (2.18) – на основі ізотерми Ленгмюра і (2.18а) – на основі ізотерми обмінної адсорбції використовуються при створенні програми розрахунків для вирішення хвильового рівняння методом характеристик, реалізація якого надана в підрозділі 2.3:

$$V_{wave}(Z, k) = \frac{Rat}{\frac{k}{[1 + C(Z) \cdot k]^2} + p \cdot Rat}; \quad (2.18)$$

$$V_{wave}(Z, k) = \frac{Rat}{\frac{k}{[1 + C(Z) \cdot (k - 1)]^2} + p \cdot Rat}, \quad (2.18a)$$

де безрозмірна висота шару фільтра Z змінюється від 0 до 1.

Відмітимо, що розрахунок V_{wave} за рівняннями (2.17) (в середовищі MathCad) і (2.18) або (2.18a) (в середовищі MathCad або Excel) дає однаковий результат для однакових k за умови рівності заданої концентрації C в рівнянні (2.17) і концентрації $C(Z)$, що відповідає певній координаті Z в рівнянні (2.18) або (2.18a) для відповідного рівняння ізотерми – Ленгмюра або обмінної адсорбції. Враховуючи те, що надалі використовуються безрозмірні відносні концентрації C , координата Z і безрозмірний час t , в розрахунках буде використано безрозмірна V_{wave} замість V_w . При цьому рівнянням характеристики є:

$$Z(t, Z) = Z + t \cdot V_{wave}(Z, k). \quad (2.19)$$

Зміна концентрації газового потоку вздовж шару нерухомого адсорбенту [5]

Загальноприйнятою моделлю динаміки адсорбції в нерухомому шарі є модель фронтального відпрацювання шару адсорбенту. Під час проходження «лобового» шару в початковий період часу концентрація компоненту в потоці різко знижується внаслідок адсорбції. Завдяки безперервному підведенню речовини з потоком концентрація адсорбату в лобовому шарі досягає рівноважної величини і далі не змінюється протягом усього процесу. Час роботи шару до насичення лобової ділянки називають *періодом формування фронту адсорбції*. Потім

починається другий період, для якого характерна незмінна форма вихідної кривої. Концентраційний фронт переміщується зі сталою лінійною швидкістю вздовж шару, що свідчить про стаціонарний режим процесу. При цьому існує зона, яку називають «робочим шаром» або зоною перенесення маси, в якій концентрація в потоці знижується від початкової до практично нульової.

Розглянемо випадок, коли фронт сорбції знаходиться у контакті з шаром адсорбенту, але компонент не встиг ще адсорбуватися, тобто початковому розподілу відносних концентрацій вздовж адсорбера відповідає наступне: при $Z=0$ $C=C_0=1$ і $Q=0$, при $Z=1$ $C \approx 0$. Якщо розглядати зміну концентрації фронту сорбції як функцію тільки часу, то рівняння (2.3) прийме вигляд: $\frac{\partial q}{\partial \tau} + p \cdot \frac{\partial c}{\partial \tau} = 0$, звідки $\frac{\partial q}{\partial \tau} = -p \cdot \frac{\partial c}{\partial \tau}$.

Враховуючи рівняння (2.4), отримаємо: $\frac{\partial q}{\partial \tau} = -p \cdot \frac{\partial c}{\partial \tau} = \beta \cdot (c - c')$.

Адсорбція ще не почалася, тому рівноважна концентрація $c'=0$.

Остаточно отримуємо рівняння $-p \cdot \frac{\partial c}{\partial \tau} = \beta \cdot c$.

При інтегруванні в лімітах від c_0 до c та від 0 до τ отримаємо:

$$c = c_0 \cdot e^{\left(-\frac{\beta \cdot \tau}{p}\right)}.$$

З урахуванням часу контакту з шаром адсорбенту $\tau = z/w$ ($\tau = L/w$ – час перебування газу в адсорбері), останнє рівняння приймає вид:

$$c = c_0 \cdot e^{\left(-\frac{\beta \cdot z}{p \cdot w}\right)} \quad (2.20)$$

Початковий (до початку адсорбції) розподіл відносних концентрацій вздовж адсорбера дорівнює:

$$c = c_0 \cdot e^{(-K \cdot Z)}, \quad (2.20a)$$

де $c_0=1$ і

$$K = \frac{\beta}{p \cdot w}. \quad (2.21)$$

Розрахункова частина

Вихідні дані для статичних умов

Очищення газу від сірководню відбувається на адсорбенті оксид цинку при тиску 3,5 МПа і температурі 380 °С. Змодельовані в статичних умовах наступні дані.

Таблиця 2.1 – Залежності адсорбованого сірководню q (г/100 г адсорбенту) від його концентрації в газі c (мг/м³):

c , мг/м ³	0	8	16	24	32	40	48	56	64	72	80
q , г/100г	0	6,48	10,29	12,8	14,58	15,91	16,94	17,75	18,42	18,98	19,44

Максимальна концентрація H₂S у газі, мг/м³, $c_{\text{макс}}=80$.

Адсорбційна ємність ZnO, г/100 г адсорбенту, $q_{\text{макс}}=19,44$.

Вихідні дані для динамічних умов процесу

Лінійна швидкість газу при робочих умовах: $w=360$ м/год.

Висота шару адсорбенту $L=4,8$ м.

Час роботи адсорберу у міжрегенераційний період $tr=7200$ год.

Концентрація сірководню у вихідному газі, мг/м³, $c_{\text{вих}}=50$.

Порозність адсорбенту $p=0,5$.

Насипна щільність адсорбенту, т/м³ $\rho_n=1,3$.

Алгоритм розрахунку

- 1) Ввести вихідні дані з таблиці 2.1 в 2 **стовпчика**.
- 2) Побудувати діаграму 1 (**точкова тут і далі**) за наведеними даними: $q=f(c)$.
- 3) Перерахувати в наступні 2 стовпчики вихідні дані у

безрозмірні відносні значення: $C=c/c_0=c/c_{\max}$; $Q=q/q_0=q/q_{\max}$. Всі обчислення виконуються в стовпчиках з використанням авто заповнення («протягування»).

4) Побудувати діаграму 2 за розрахованими даними: $Q=f(C)$ (ряд 1).

5) Рівняння Ленгмюра (2.13) може бути представлено у вигляді (довести це): $\frac{1}{Q}-1=\frac{1}{k}\cdot\frac{1}{C}$. Підготувати відповідну таблицю (без першої точки таблиці п.3) і побудувати діаграму 3: $\frac{1}{Q}-1=f(\frac{1}{C})$. Додати лінію тренда, показати лінійне рівняння на діаграмі ($y=ax+b$).

Відмітимо, що коефіцієнт b не дорівнює 0. Це пояснюється математичною неможливістю використати точку таблиці з координатами 0,0 для визначення k . Отже $k=1/a$. Розрахувати за рівнянням Ленгмюра (2.13) $Q_{\text{розр}}=f(C)$ і нанести криву на діаграму 2 (ряд 2).

6) Рівняння обмінної адсорбції (2.13а) може бути представлено у вигляді (довести це): $\frac{1}{Q}-1=\frac{1}{k}\cdot(\frac{1}{C}-1)$. Підготувати відповідну таблицю і побудувати діаграму 3: $\frac{1}{Q}-1=f(\frac{1}{C}-1)$. Додати лінію тренда, показати лінійне рівняння на діаграмі ($y=ax+b$). Звернути увагу на значення коефіцієнта b . Розрахувати $k=1/a$ та $Q_{\text{розр}}=f(C)$ за рівнянням (2.13а) і нанести криву на діаграму 2 (ряд 3). Оцінити якість апроксимації в порівнянні з іншими рядами.

7) Розрахувати розподільче співвідношення Rat .

Розподільче співвідношення: $Rat = \frac{c_0}{q_0}$ є безрозмірним, тому необхідно привести $c_{\text{вих}}$ і $q_{\text{макс}}$ до формально однакової розмірності кг/м^3 : $c_0 = c_{\text{вих}} \cdot 10^{-6}$; $q_0 = q_{\text{макс}} \cdot 10 \cdot \rho_n$, після чого розрахувати Rat .

8) Розрахувати (автозаповнення) значення

хвильової швидкості $V_{wave}(C)$ за рівнянням (2.18a) (константа рівноваги дорівнює значенню k , розрахованому в пункті 6):

$$V_{wave}(C) = \frac{Rat}{\frac{k}{[1 + C \cdot (k - 1)]^2} + p \cdot Rat}$$

з використанням значень C за пунктом 3. Рекомендується розрахунок провести в кілька стовпчиків з розбивкою рівняння на кілька складових. Побудувати діаграму 3 залежності $V_{wave}(C) = f(C)$.

9) Створити стовпчик відносної висоти шару адсорбенту Z від 0 до 1 з кроком 0,1.

10) Розрахувати $C = f(Z)$ (авто заповнення) – початковий розподіл відносних концентрацій вздовж адсорбера за рівнянням (2.21): $C = \frac{1}{e^{K \cdot Z}}$ де K задається від 5 до 10 – значення K погодити з викладачем.

11) Розрахувати (автозаповнення) значення хвильової швидкості $V_{wave}(Z)$ за рівнянням (2.18a) (константа рівноваги дорівнює значенню k , розрахованому в пункті 6):

$$V_{wave}(Z, k) = \frac{Rat}{\frac{k}{[1 + C(Z) \cdot (k - 1)]^2} + p \cdot Rat},$$

з використанням значень C за пунктом 11. Рекомендується розрахунок провести в кілька стовпчиків з розбивкою рівняння (2.18a) на кілька складових. Побудувати діаграму 4

$$V_{wave}(Z) = f(Z).$$

12) Розв'язати хвильове рівняння методом характеристик (створити опис просторово-часового розподілу концентрації в адсорбері).

Незалежна змінна – час роботи адсорберу в безрозмірній формі

$$t = \tau p w / L.$$

Згідно цієї формули і вихідних даних $t_{min} = 0$; $t_{max} = 7200 \cdot 360 / 4,8 = 540000$

Для моментів часу $t_0 = 0$; $t_1 = 270000$; $t_2 = 540000$ у три стовпчика розрахувати (автозаповнення) рівняння характеристики (2.19):

$$Z_t = Z + t \cdot V_{\text{wave}}(Z, k),$$

при цьому значення Z використати за пунктом 10.

13) Побудувати діаграму залежності концентрацій вздовж осі адсорберу $C=f(Z)$ від Z_{t_0} , Z_{t_1} , Z_{t_2} (три ряди). Цифри 0, 1, 2 відповідають моментам безрозмірного часу t_0 , t_1 , t_2 . Значення C для трьох рядів діаграми використати за пунктом 11.

Індивідуальна самотійна робота (для студентів, що були відсутні на занятті)

1) Згідно вище наведеного алгоритму виконати наступне завдання.

Очищення газу від сірководню відбувається на адсорбенті оксид цинку при тиску 3 МПа і температурі 350°C. Змодельовані в статичних умовах наступні дані.

Таблиця 2.2 – Залежності адсорбованого сірководню q (г/100 г адсорбенту) від його концентрації в газі c (мг/м³):

c , мг/м ³	0	8	16	24	32	40	48	56	64	72	80
q , г/100 г	0	4,17	7,14	9,38	11,11	12,5	13,64	14,58	15,38	16,07	16,67

Максимальна концентрація сірководню у газі, мг/м³, $c_{\text{макс}}=80$.

Адсорбційна ємність оксиду цинку, г/100 г адсорбенту, $q_{\text{макс}}=16,67$.

Концентрація сірководню у вихідному газі, мг/м³, $c_{\text{вих}}=40$.

Всі інші згідно основного завдання.

Порівняти отримані результати з основним розрахунком і зробити висновки.

2) Згідно вище наведеного алгоритму, починаючи з п.4, виконати наступне завдання.

Очищення газу від сірководню відбувається на

адсорбенті оксид цинку при тиску 3 МПа і температурі 250°C. Змодельовані в статичних умовах наступні даня.

Таблиця 2.3 – Залежності адсорбованого сірководню Q (відносна концентрація, частки) від його відносної концентрації в газі C (частки):

C	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Q	0,111	0,176	0,25	0,333	0,429	0,538	0,667	0,818	1

Концентрація сірководню у газі, мг/м^3 , $c_{\text{вих}}=30$.

Адсорбційна ємність оксиду цинку, $\text{г/100 г адсорбенту}$, $q_{\text{макс}}=15$.

Всі інші параметри вихідних даних згідно основного завдання. Порівняти отримані результати з основним розрахунком і зробити висновки.

Контрольні запитання

Методи очищення газів, область застосування, переваги і недоліки. Адсорбція фізична і хімічна. Статика, кінетика, динаміка адсорбції. Особливості статистики і динаміки адсорбції для опуклої та увігнутої ізотерм. Шляхи інтенсифікації адсорбційних процесів. Конструкції адсорберів, область застосування, переваги і недоліки. Регенерація адсорбентів.

Література

1. Очков В.Ф. Анализ изотерм ионного обмена в среде Mathcad. / В.Ф.Очков, А.П. Пильщиков, А.П. Солодов, Ю.В. Чудова // Теплоэнергетика, №7, 2003, с. 13 - 18.
2. Запольский А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: [Текст]: Підручник. / А.К. Запольский, Н.А. Мішкова-Кліменко, І.М. Астрелін. – К.: Лібра, 2000. 552 с.
3. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. [Текст] / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. 592 с.

4. Громогласов А.А. Водоподготовка: процессы и аппараты. [Текст]: учебное пособие для вузов / А.А. Громогласов, А.С. Копылов, А.П. Пильщиков – М., Энергоатомиздат, 1990. 272 с.

5. Серпионова Е.Н. Промышленная адсорбция газов и паров. [Текст] /Е.Н. Серпионова.– М., Высшая школа, 1969. 416 с.

3 АНАЛІЗ СТАТИКИ І ДИНАМІКИ АДСОРБЦІЇ У ПАКЕТІ MATHCAD

Мета роботи: розрахунок ізотерми адсорбції, хвильової швидкості та розв'язок хвильового рівняння.

Всі теоретичні відомості і розрахункові рівняння надано у роботі 2.

Вихідні дані:

Концентрація сірководню у газі, мг/м^3 , $c_{\text{вих}}=50$.

Адсорбційна ємність оксиду цинку, $\text{г/100 г адсорбенту}$, $q_{\text{макс}}=19,44$

Порозність адсорбенту: $p=0,5$.

Насипна щільність адсорбенту, т/м^3 $\rho_n=1,3$.

Константа рівноваги: для опуклої ізотерми k_1 дорівнює значенню k , розрахованому у роботі 2 – 1.3.1, пункт 6; для увігнутої ізотерми $k_2:=0,2$.

Концентрація домішки у газі – в інтервалі від 0 до 1 з кроком 0,01: використати після коми діапазон дискретних величин – панель Matrix, кнопка «m..n»: $c_{\text{ww}}:=0,0.01..1$

Зауваження: замість символу безрозмірної концентрації C (в MathCad це константа) тут і далі використано c .

Розрахунок

1) Розподільче співвідношення: $Rat = \frac{c_0}{q_0}$ є безрозмірним, тому необхідно привести $c_{вих}$ і $q_{макс}$ до формально однакової розмірності кг/ м³: $c_0 = c_{вих} \cdot 10^{-6}$; $q_0 = q_{макс} \cdot 10 \cdot \rho_n$, після чого розрахувати Rat .

2) Для зручності багатоваріантних розрахунків у середовищі MathCAD є доцільним використання запису формули розрахунку (2.13а) у вигляді функції змінних:

$$Q(C, k) := \frac{k \cdot C}{1 + (k - 1) \cdot C}. \quad (3.1)$$

У дужках вказуються змінні, замість яких можна підставити будь-яку визначену до того величину (величина може задаватися або у вигляді конкретного значення, або у вигляді матриці – у такому випадку значення функції також буде матрицею). Отже у випадку виклику функції у вигляді $Q(c, k1)$ замість деякої змінної k у розрахунках значення функції Q буде підставлятися раніше задане значення $k1$.

У випадку не видачі результатів (випадок великих матриць): меню *Format, Result, Display Options, встановити Matrix*.

Варто також зауважити, що, оскільки концентрація домішок задана як деякий ряд числових значень, то він не є матрицею і тому не має конкретного значення. У цьому випадку для будь-яких розрахунків, які включають застосування концентрації необхідно проводити запис у вигляді функції від концентрації. Отримані значення функції також будуть числовим рядом, а не матрицею.

3) Розрахувати значення хвильової швидкості за рівнянням (2.17). Для запису похідної використати панель Calculus, кнопка « d/dx »

4) Побудувати двовимірні графічні залежності $Q(c, k1)=f(c)$, $Q(c, k2)=f(c)$ та $Vwave(c, k1)=f(c)$, $Vwave(c, k2)=f(c)$. Мають бути отримані рисунки аналогічні нижченаведеним.

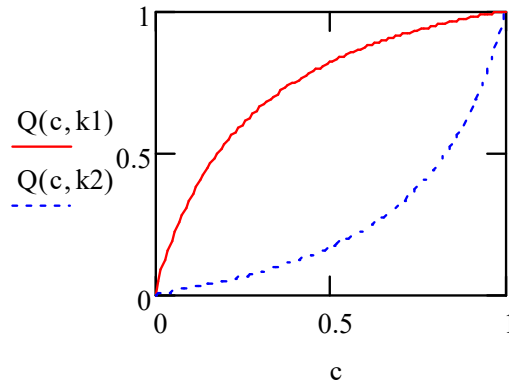


Рисунок 3.1 – Опукла та увігнута ізоТЕРМИ адсорбції.

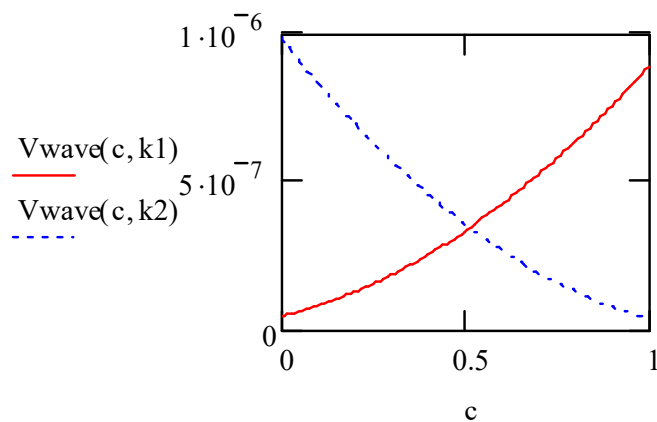


Рисунок 3.2 – Безрозмірна хвильова швидкість в залежності від концентрації компонента, що видаляється з газу.

5) Розв'язати хвильове рівняння методом характеристик, використовуючи рівняння (2.19) $Z(t, Z) = Z + t \cdot V_{wave}(Z, k)$, з наступними вихідними даними:

Лінійна швидкість газу при робочих умовах: $w=360$ м/год. Висота шару адсорбенту $L=4,8$ м.

Час роботи адсорберу у міжрегенераційний період $\tau_p=7200$ год.

Граничні значення точок Z : $Z_{min}=0$ $Z_{max}=1$,

число кроків інтегрування $N_i=100$, індекс $i := 0.. N_i$

Розрахунок:

Незалежна змінна – **реальний** час роботи адсорберу (не плутати з часом перебування газу в адсорбері) в **безрозмірній** формі

$t := \tau_p \cdot w/L$. Згідно цієї формули і вихідних даних $t_{\min} := 0$; $t_{\max} = 7200 \cdot 360 / 4.8 = 540000$, отже $t_{\max} := 540000$, число кроків інтегрування $N_j := 100$, індекс $j := 0..N_j$.

Використати нижченаведений фрагмент програми шляхом ретельного набору формул у MathCAD.

Аналіз фрагменту програми:

В розрахунковому блоці 1 спочатку задається початкове розподілення концентрації вздовж фільтра $C(Z)$ згідно рівняння (2.20а), при цьому початкова концентрація у безрозмірній формі дорівнює 1. В точках Z починаються характеристики, на яких зберігаються значення C у часі. Друге співвідношення задає хвильову швидкість як функцію концентрації $C(Z)$. При цьому треба врахувати, що похідна від рівняння (2.13а) має вид:

$$V_{\text{wave}}(Z, k) := \frac{\text{Rat}}{\frac{k}{[1 + C(Z) \cdot (k - 1)]^2} + p \cdot \text{Rat}}. \quad (3.2)$$

Третє співвідношення є рівнянням характеристики. Подальші обчислення ґрунтуються на тому, що характеристики являються лініями функції $C(Z, t)$.

В блоці 2 створені набори значень вихідних точок Z , в яких починаються характеристики, і моментів часу t , для яких будуть проводитися розрахунки.

В блоці 3 створена сітка на площині (Z, T) з вузлами, проіндексованими як (i, j) і в цих вузлах розрахована концентрація. При цьому $T = t/t_{\max}$ – **відносний** час, що змінюється від 0 до 1.

6) Побудувати тривимірні графіки $f(Z1, T, C)$ та $f(Z2, T, C)$.

Для цього на панелі інструментів Graph вибрати 3D Scatter Plot. Для побудови тривимірного графіку у полі, яке з'являється у нижньому лівому кутку області побудови графіка, у **дужках** зазначаються змінні для

побудови графіку – $(Z1, T, C)$ та $(Z2, T, C)$, відповідно.

1
$C_{init}(Z0) := e^{-(10 \cdot Z0)}$ $V_{wave}(Z0, k) := \frac{\frac{Rat}{k}}{[1 + C_{init}(Z0) \cdot (k - 1)]^2} + p \cdot Rat$ $Z1(\tau, Z0) := Z0 + \tau \cdot V_{wave}(Z0, k1) \quad Z2(\tau, Z0) := Z0 + \tau \cdot V_{wave}(Z0, k2)$
2
$Z0_min := 0$ $Z0_max := 1$ $Ni := 100$ $Nj := 100$ $\tau_{min} := 0$ $\tau_{max} := 540000$ $i := 0..Ni$ $j := 0..Nj$ $Z0_i := Z0_min + (Z0_max - Z0_min) \cdot \frac{i}{Ni}$ $\tau_j := \tau_{min} + (\tau_{max} - \tau_{min}) \cdot \frac{j}{Nj}$
3
$Z1_{i,j} := Z1(\tau_j, Z0_i)$ $T_{i,j} := \frac{\tau_j}{\tau_{max}}$ $C_{i,j} := C_{init}(Z0_i)$ $Z2_{i,j} := Z2(\tau_j, Z0_i)$

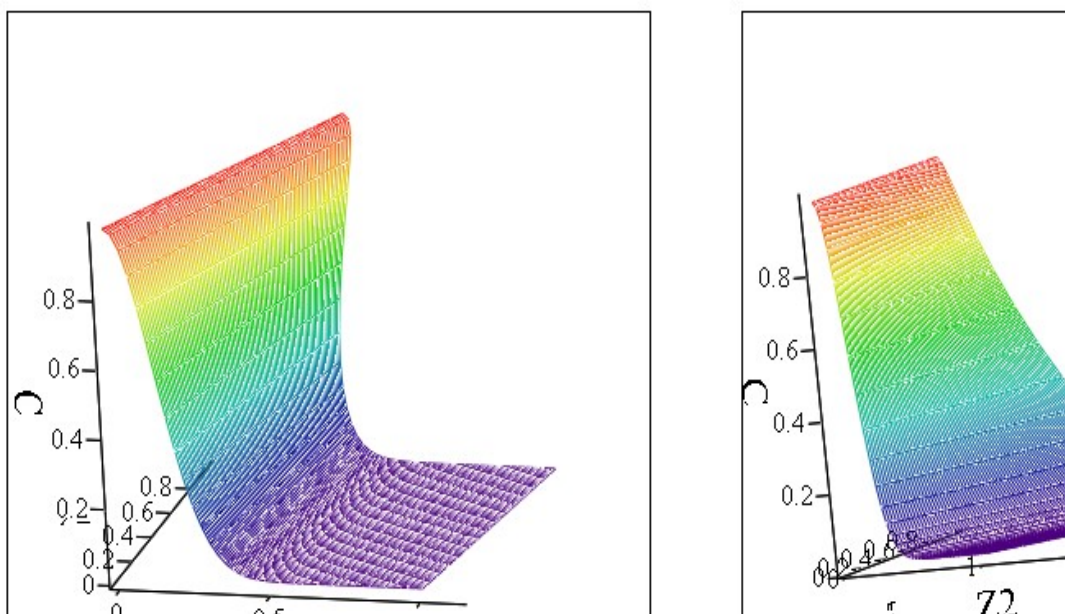
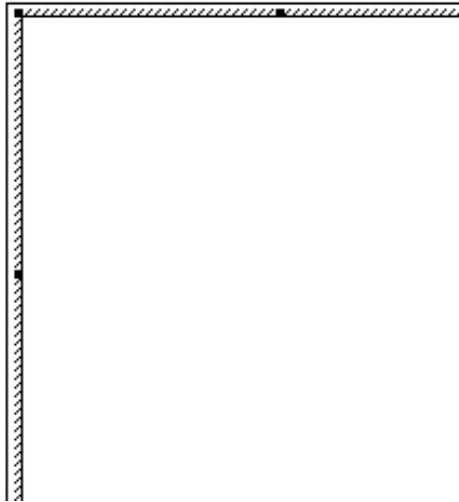


Рисунок 3.4 – Розподіл концентрації компонента, що адсорбується, у часі T та за висотою адсорбера Z (приклад!).

Для представлення графіка у більш наглядному ракурсі необхідно увійти у вікно побудови графіка та, одночасно затискуючи ліву клавішу миші, повертати графік (рухами миші), доки не буде досягнуто найбільшої наочності побудованої поверхні.

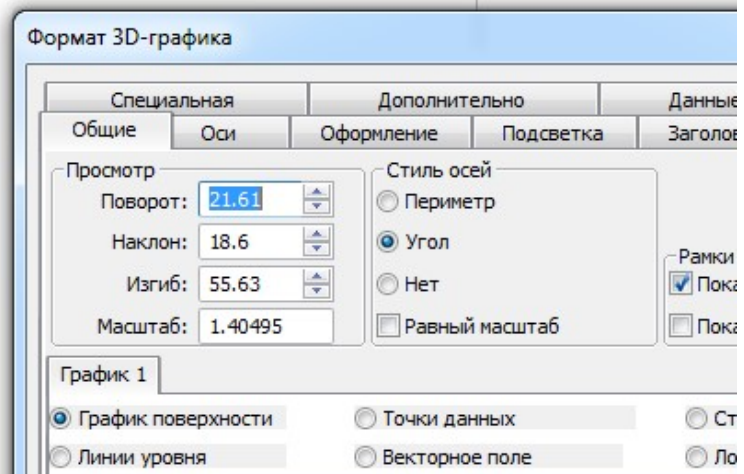
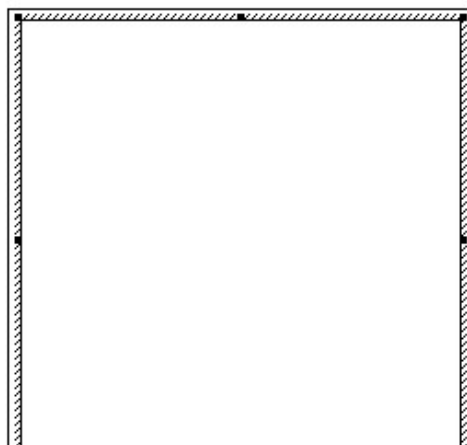
У вікні “3D Plot Format” (яке відкривається при подвійному кліку лівою клавішею миші на області графіку) у вкладці “General” поставити відмітку “Surface Plot”, у вкладці “Appearance” у полі “Line Options” поставити відмітку в пункті “Colormap” для відображення залежностей у вигляді «веселкової» палітри.

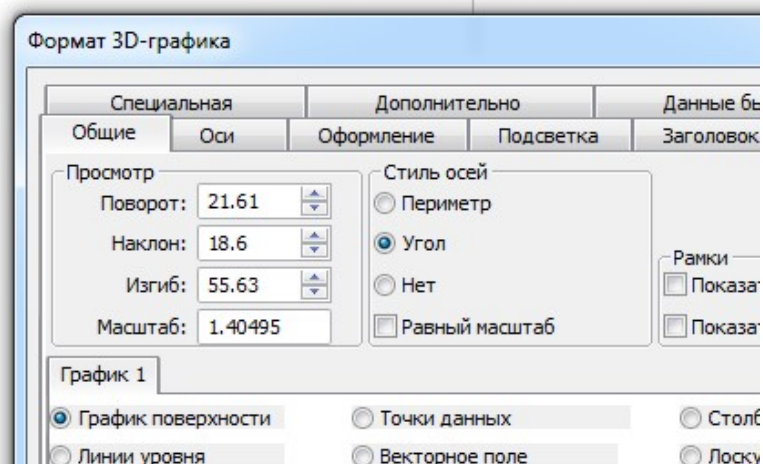
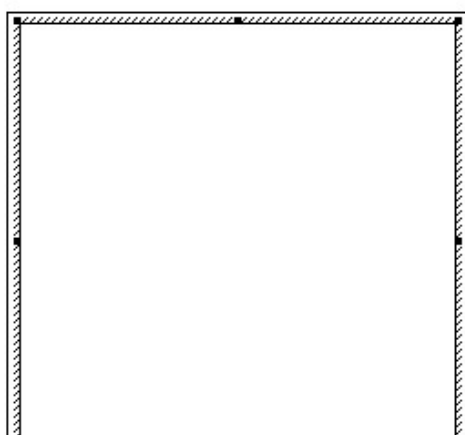
При роботі з Mathcad 15 можна стикнутися з проблемою, що 3D графіки не відображаються.



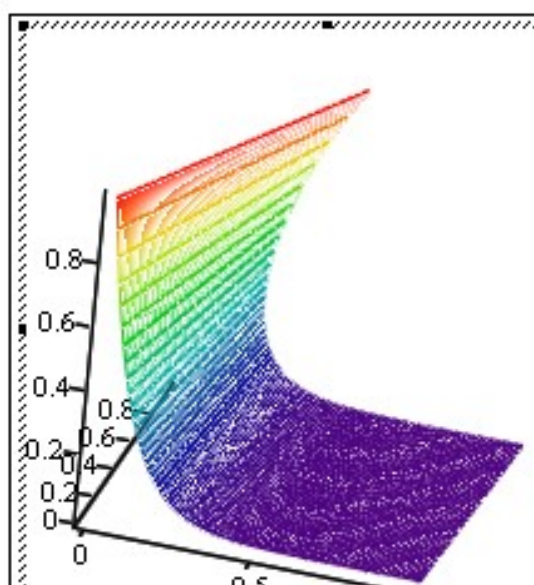
Проблему можна вирішити наступним чином:

1. Подвійним кліком лівою кнопкою миші по графіку відкриваємо меню графіка.
2. Знімаємо галочку напроти «Show Border» («Показать границу») у вкладці General (Общие) і нажимаємо ОК.





3. З'являється графік.



7) Побудувати залежності концентрацій вздовж осі адсорберу $C_{i,0}$, $C_{i,50}$, $C_{i,100}$ від $Z1_{i,0}$, $Z1_{i,50}$, $Z1_{i,100}$ (при $k1$) та $C_{i,0}$, $C_{i,50}$, $C_{i,100}$, від $Z2_{i,0}$, $Z2_{i,50}$, $Z2_{i,100}$ (при $k2$). Цифри 0, 50, 100 відповідають індексу j , що відповідають моментам безрозмірного часу t , що дорівнює 0; 270000; 540000.

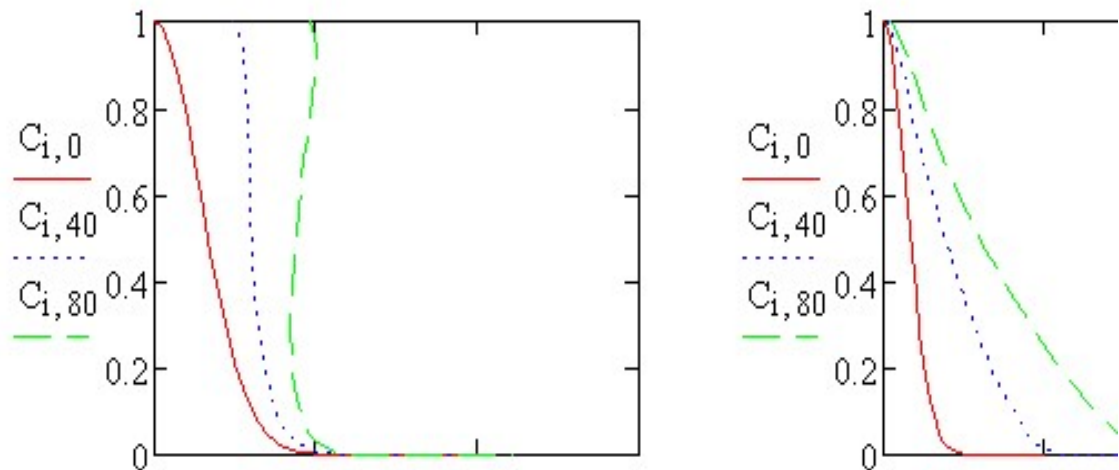


Рисунок 3.5 – Залежності концентрацій компоненту, що адсорбується, вздовж осі адсорберу для різних моментів часу (приклад!).

8) Проаналізувати графічні залежності розв'язків хвильового рівняння методом характеристик для опуклої та увігнутої ізотерм адсорбції. Визначити ефективність адсорбції для обох видів ізотерм: порівняти час t , при якому концентрація на виході близька до 0 при значенні координати $Z=1$.

9) Взяти в аналітичному виді похідну dQ/dC за рівнянням (2.13) та (2.13a).

Контрольні запитання

Методи очищення газів, область застосування, переваги і недоліки. Адсорбція фізична і хімічна. Статика, кінетика, динаміка адсорбції. Особливості статичної і динамічної адсорбції для опуклої та увігнутої ізотерм. Шляхи інтенсифікації адсорбційних процесів. Конструкції адсорберів, область застосування, переваги і недоліки. Регенерація адсорбентів.

Література

6. Очков В.Ф. Анализ изотерм ионного обмена в среде Mathcad. / В.Ф.Очков, А.П. Пильщиков, А.П. Солодов, Ю.В. Чудова // Теплоэнергетика, №7, 2003, с. 13 - 18.
7. Запольский А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: [Текст]: Підручник. / А.К. Запольский, Н.А. Мішкова-Кліменко, І.М. Астрелін. – К.: Лібра, 2000. 552 с.
8. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. [Текст] / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. 592 с.
9. Громогласов А.А. Водоподготовка: процессы и аппараты. [Текст]: учебное пособие для вузов / А.А. Громогласов, А.С. Копылов, А.П. Пильщиков – М., Энергоатомиздат, 1990. 272 с.
10. Серпионова Е.Н. Промышленная адсорбция газов и паров. [Текст] /Е.Н. Серпионова.– М., Высшая школа, 1969. 416 с.

4 РОЗРАХУНОК КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ АДСОРБЦІЇ

Адсорбція, як і будь-який реальний процес, відбувається в часі. Елементарний акт фізичної адсорбції (а також хемосорбції у багатьох випадках) здійснюється практично миттєво і при цьому досягається рівновага процесу. Саме тому розрахунок динаміки тісно пов'язаний із статикою (термодинамікою) адсорбції. Часто залежності адсорбції від часу визначаються в основному механізмом дифузії, тобто підведенням адсорбтиву до місця адсорбції. У випадку ж пористих адсорбентів, крім зовнішньої дифузії, важливу роль відіграє внутрішня дифузія, тобто перенос адсорбтиву в порах адсорбенту за наявності в них градієнта концентрації. Механізм такого переносу може залежати від

концентрації адсорбтиву й розмірів пор. При достатньо невеликих розмірах гранул адсорбенту можливий перебіг адсорбції у кінетичній області. Зауважимо, що рівняння швидкості процесу у зовнішньо дифузійній (за рівнянням масовіддачі) і внутрішньо дифузійній області (за першим законом Фіка) описується рівнянням першого порядку. Перший порядок кінетичного рівняння також можливий (окремий випадок) для опису адсорбції у кінетичній області. В цих випадках рівняння швидкості адсорбції має вигляд:

$$\frac{da}{d\tau} = k(a_{\text{рівн}} - a_{\tau}), \quad (4.1)$$

де $a_{\text{рівн}}$ – кількість адсорбованої речовини, що відповідає адсорбційній рівновазі при даних умовах;

a_{τ} – кількість речовини адсорбованої до часу τ (поточна); k – константа рівняння.

Фізична суть цього рівняння наступна – чим ближче система до рівноваги або чим більша насиченість поверхні, що характеризується множником $(a_{\text{рівн}} - a_{\tau})$, тим повільніше йде адсорбція. Константа k залежить від розміру адсорбуючої поверхні, температури та від коефіцієнту дифузії адсорбтиву.

На наступному рисунку надано кінетичні криві адсорбції барвника тирсою за температури 298 К і різних початкових концентраціях барвника, яка впливає на значення рівноважної адсорбційної ємності q_r . Адсорбційна рівноважна здатність q_r зростає зі збільшенням

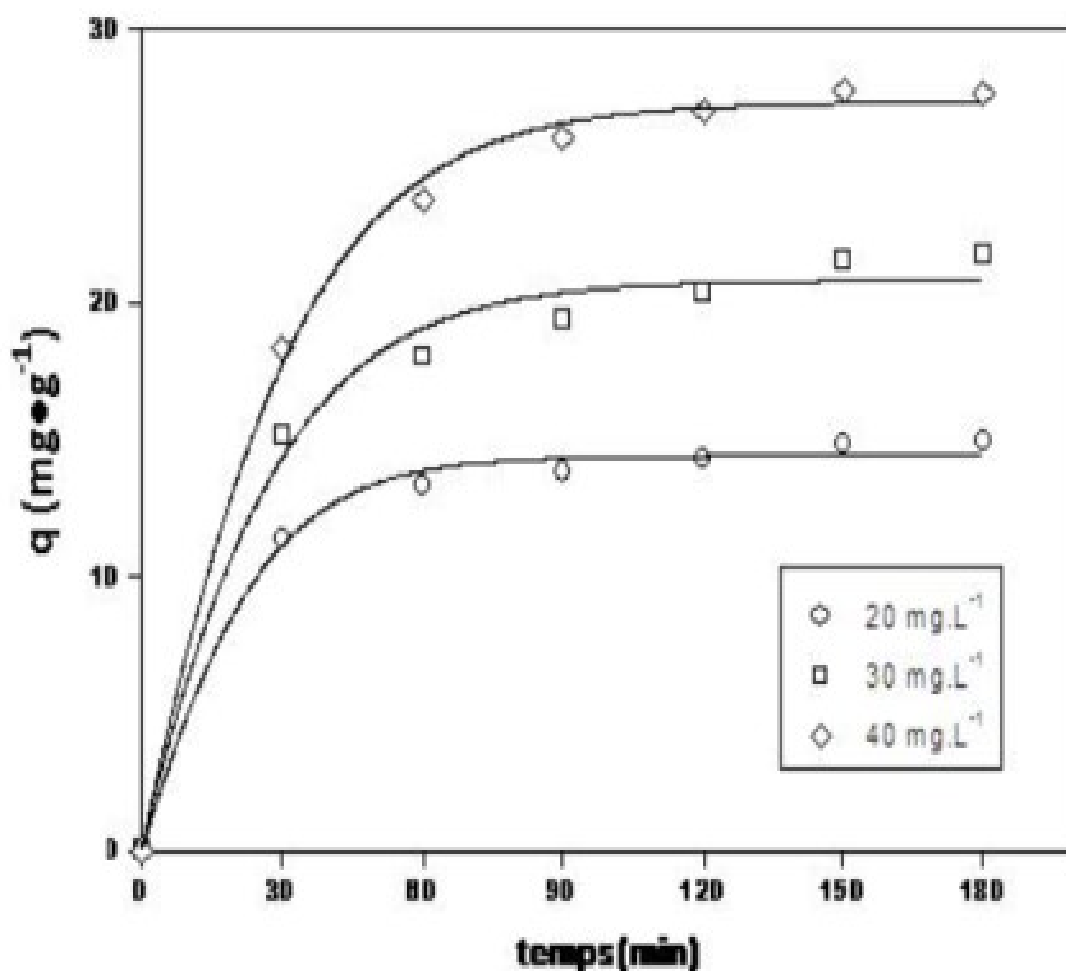


Рисунок 4.1 – Залежність кількості адсорбтиву q від часу t за різних початкових концентраціях барвника

концентрації розчину, досягаючи значень приблизно 15, 22 і 28 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ для відповідних концентрацій 20, 30 і 40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Обробка цього експерименту має визначити вид рівняння кінетики і константу швидкості.

Інтегрування рівняння (4.1) з позначенням його складових за

рисунком 4.1 починається з розділення змінних:

$$dq/(qr-q)=kdt$$

$$\text{Інтеграл: } -\ln(qr-q)=kt$$

Інтеграл у межах по q від q = 0 до q = q і по t від t=0 і до t=t:

$$-\ln(qr-q)+\ln qr=kt$$

$$-\ln(qr-q)= -\ln qr+kt \quad (4.2)$$

$$\ln(qr/(qr-q))=kt \quad (4.3)$$

Для рівняння другого порядку рівняння швидкості:

$$dq/dt = k_2(qr-q)^2 \quad (4.4)$$

$$\text{Інтегрування: } dq/(qr-q)^2=k_2dt:$$

k_2dt в межах від $t=0$ до $t=t$ дорівнює k_2t .

$$(qr-q)^{-2} dq = -(qr-q)^{-1} /(-1)= 1/(qr-q); \text{ в межах від } q=0 \text{ до } q=q: 1/(qr-q)-1/qr= \\ =qr-qr+q/(qr(qr-q)).$$

Отже, отримаємо рівняння:

$$q/(qr(qr-q))=k_2t \quad (4.5)$$

Порядок розрахунку.

1. За кривими рисунку 4.1 в середовищі Excel створити (стовпчики) три таблиці (різні концентрації) значень часу t (15, 30, 45, 60, 75, 90 хв.) і адсорбції q .
2. Додати (за рівнянням (4.2) стовпчик $-\ln(qr-q)$. Значення qr дорівнюють 15, 22 і 28 мг/г для відповідних концентрацій 20, 30 і 40 мг/л.
3. Побудувати діаграму (точкову) залежності $-\ln(qr-q)$ від часу t для трьох концентрацій. Ряди підписати. Додати лінії тренду і показати коефіцієнти лінійного рівняння для кожної прямої. Також навести статистичну характеристику (коефіцієнт детермінації) R^2 .
4. Визначити і порівняти константи швидкості. Визначити за вільним

членом значення qr і порівняти з експериментальним.

5. У створену таблицю додати стовпчик $\ln(qr/(qr-q))$ – за рівнянням (4.3).
6. Побудувати діаграму (точкову) залежності $\ln(qr/(qr-q))$ від часу t . Ряди підписати. Додати лінії тренду і показати коефіцієнти лінійного рівняння для кожної прямої. Також навести статистичну характеристику (коефіцієнт детермінації) R^2 .
7. Порівняти константи швидкості.
8. У створену таблицю додати стовпчик $q/(qr(qr-q))$ – за рівнянням (4.5).
9. Побудувати діаграму (точкову) залежності $q/(qr(qr-q))$ від часу t для трьох концентрацій. Ряди підписати. Додати лінії тренду і показати коефіцієнти лінійного рівняння для кожної прямої. Також навести статистичну характеристику (коефіцієнт детермінації) R^2 .
10. Визначити і порівняти константи швидкості.
11. Зробити загальний висновок стосовно рівняння, яке найкраще описує експериментальні дані.

Контрольні запитання

Рівняння швидкості адсорбції першого і другого порядків. Інтегрування кінетичних рівнянь. Вплив температури на термодинаміку і кінетику адсорбції.

Література

1. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. Érudit Revues. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science Volume 24, numéro 2, 2011, p. 87-191
<https://www.erudit.org/fr/revues/rseau/2011-v24-n2-rseau5003765/1006107ar/>

5 РОЗРАХУНОК КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Для необоротної реакції $\alpha A + \beta B \Rightarrow$ продукти кінетичне рівняння згідно з законом діючих мас (формальна кінетика – не враховує механізм перебігу реакції) матиме вид :

$$V = - \frac{dC_A}{d\tau} = K C_A^{n_A} C_B^{n_B} \quad (5.1)$$

де V – швидкість реакції; τ – час перебування в зоні реакції; k - константа швидкості; C_A та C_B – молярні концентрації речовин А і В, відповідно, (в подальших розрахунках молярні частки); n_A , n_B – порядки реакції за компонентами А і В. Сумарний порядок кінетичного рівняння $n = n_A + n_B$.

Якщо знехтувати зміною об'єму в процесі реакції, концентрація речовини А в рівнянні (5.1) може бути виражена у вигляді:

$$c_A = c_{A_0} \cdot (1-x); \quad dC_A = -C_{A_0} \cdot dx, \quad \text{тому що } x = (C_{A_0} - C_A) / C_{A_0},$$

де C_{A_0} і x – початкова концентрація і ступінь перетворення речовини А. Концентрація речовини В дорівнює:

$$C_B = C_{B_0} - C_{A_0} \cdot x \cdot \frac{\beta}{\alpha} = C_{A_0} \cdot \frac{\beta}{\alpha} \cdot \left[\frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} \cdot \frac{\alpha}{\beta} - x \right] = C_{A_0} \cdot \frac{\beta}{\alpha} \cdot (b-x)$$

де $b = \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} \cdot \frac{\alpha}{\beta}$ - концентраційний параметр. Тоді швидкість реакції:

$$V = \frac{C_{A_0} \cdot dx}{d\tau} = k \cdot C_{A_0}^{n_A} \cdot (1-x)^{n_A} \cdot C_{A_0}^{n_B} \cdot (b-x)^{n_B}, \quad \text{де } k = K \cdot (\beta/\alpha)^{n_B}.$$

Для подальших розрахунків застосовуємо рівняння:

$$V = \frac{C_{A_0} \cdot dx}{d\tau} = k \cdot [C_{A_0} \cdot (1-x)]^{n_A} \cdot [C_{A_0} \cdot (b-x)]^{n_B}. \quad (5.2)$$

Значення порядків реакції n_A , n_B і константи швидкості k^* знаходять після логарифмування з метою лінеаризації рівняння (5.2):

$$\ln(V_x \cdot C_{A_0}) = n_B \cdot \ln(C_{A_0} \cdot (b-x)) + n_A \cdot \ln(C_{A_0} \cdot (1-x)) + \ln k, \quad (5.3)$$

де $V_x = dx/d\tau$ – ще один вираз для швидкості реакції.

З урахуванням впливу температури за законом Ареніуса на швидкість реакції рівняння (2) змінюється на наступне:

$$V = \frac{C_{A_0} \cdot dx}{d\tau} = k_o \cdot \exp(-E/RT) \cdot [C_{A_0} \cdot (1-x)]^{n_A} \cdot [C_{A_0} \cdot (b-x)]^{n_B}, \quad (5.4)$$

що після логарифмування має лінійний вид:

$$\ln(V_x \cdot C_{A_0}) = n_B \cdot \ln(C_{A_0} \cdot (b-x)) + n_A \cdot \ln(C_{A_0} \cdot (1-x)) + E/R \cdot (1/T) + \ln k_o. \quad (5.5)$$

Значення n_B , n_A , $(-E/R)$, $\ln k_o$ розраховуються за рівнянням (5.5).

Мета роботи: розрахунок в середовищі Excel порядків реакції і енергії активації рівняння швидкості хімічної реакції в потоці.

Вихідні дані

Таблиця 5.1 - Залежність ступеня перетворення x (частки) від часу перебування в зоні реакції τ , (с) для трьох кінетичних кривих при температурі $T = 298 + 5 \cdot N$, К (N – номер варіанту дорівнює останній цифрі залікової книжки студента)

№ точки	x	τ 1	τ 2	τ 3
1	0,2	1,6/N	0,4/N	0,93/N
2	0,3	2,68/N	0,67/N	1,53/N
3	0,4	4,01/N	1,0/N	2,2/N
4	0,5	5,7/N	1,43/N	3,13/N
5	0,6	8,0/N	2,0/N	4,4/N
6	0,7	10,5/N	2,63/N	5,83/N
Початкова концентрація	C_{A0}	0,1	0,4	0,1
Концентрац. параметр	b	1,5	1,5	2,5

Алгоритм розрахунку

1 Розрахунок швидкості реакції при постійній температурі

1.1 Побудувати для 3 кривих діаграму залежності ступеня перетворення x (функція) від часу τ (аргумент) (*Увага! Не навпаки!*) і апроксимувати кожну криву рівнянням третього порядку: $x = z_1 \cdot t^3 + z_2 \cdot t^2 + z_3 \cdot t + z_4$,

де z_1, z_2, z_3, z_4 – коефіцієнти рівняння апроксимації.

1.2 Розрахувати швидкість реакції для 6 точок кожної кривої при відповідному часі перебування: $V_x = \frac{dx}{dt} = 3 \cdot z_1 \cdot t^2 + 2 \cdot z_2 \cdot t + z_3$

Часто швидкість в останній точці $x=0,7$ збільшується в порівнянні з попередньою або стає від'ємною, тому для підвищення точності розрахунку останню точку необхідно відкинути і подальші розрахунки проводити для перших 5 точок.

2 Розрахунок кінетичних параметрів за рівнянням (5.3):

- розрахувати значення $\ln(C_{A_0} \cdot (1-x))$, $\ln(C_{A_0} \cdot (b-x))$, $\ln(V_x \cdot C_{A_0})$ для кожної кривої, групувати колонки значень в єдину таблицю без розривів та заголовків між строками і колонками, при цьому отримують матрицю з **3-х колонок** $\ln(C_{A_0} \cdot (1-x))$, $\ln(C_{A_0} \cdot (b-x))$, $\ln(V_x \cdot C_{A_0})$ і **15 строк** (з урахуванням відкидання шостої точки кожної кривої);
- розрахувати значення p_B , p_A , $\ln k^*$ з використанням функції
- ЛИНЕЙН, яка базується на методі найменших квадратів.

Увага! Перед використанням функції ЛИНЕЙН необхідно зберегти (записати) файл програми тому, що при некоректному використанні цієї функції можливо «зависання» комп'ютера. Функція ЛИНЕЙН може бути знайдена за допомогою меню: Вставка/Функции/Категория: Статистические. З можливостями функції ЛИНЕЙН необхідно ознайомитися за допомогою довідки.

У вікні, що з'являється після вибору функції ЛИНЕЙН, необхідно ввести:

- **відомі значення y** - колонка $\ln(V_x \cdot C_{A0})$, що містить значення для всіх 3 кривих;
- **відомі значення x** - масив $\ln(C_{A0} \cdot (1 - x))$, $\ln(C_{A0} \cdot (b - x))$ для всіх 3 кривих;
- **конст** - логічне значення, необхідно ввести 1;
- **статистика** - необхідно ввести 0. Натиснути ОК.

У комірці, що активована, з'являється одне значення. Формулу необхідно вивести як формулу масиву. Для цього виділити *вправо* (в рядок) діапазон, що містить 3 комірки. Натиснути клавішу F2, а потім одночасно клавіші CTRL+SHIFT+ENTER. Розраховані значення повертаються в порядку n_B , n_A , $\ln k$.

Розрахувати в окремих комірках значення n , k .

Зміна значень масиву, його копіювання або зміщення приводить до необхідності очистки усіх комірок, що містять формулу ЛИНЕЙН.

3 Оцінка адекватності рівняння швидкості реакції

Розрахувати за отриманим кінетичним рівнянням

$$V_p = \frac{dx}{d\tau} = k \cdot C_{A0}^{n-1} \cdot (1-x)^{n_A} \cdot (b-x)^{n_B}$$

значення швидкості для 5 точок кожної кривої. Розрахувати відносне відхилення, % експериментальних V_x і розрахункових V_p значень швидкості. Визначити максимальне відхилення, зробити висновок щодо адекватності опису експериментальних даних отриманим кінетичним рівнянням (в кінетиці допускається максимальне відхилення до 15%)

4 Розрахунок кінетичних параметрів за рівнянням (5.4)

Матрицю (таблицю), що отримано при виконання п.2, необхідно розширити за рахунок колонки $1/T$, при цьому отримують

матрицю з **4-х колонок** $1/T$, $\ln(C_{A_0} \cdot (1-x))$, $\ln(C_{A_0} \cdot (b-x))$, $\ln(V_x \cdot C_{A_0})$ і **30 строк**. Строки з 16 по 30 отримати за даними іншого варіанту (при іншій температурі). Для цього значення таблиці іншого студента при іншій температурі копіювати у буфер обміну і вставити з використанням правої кнопки миші: *Спеціальная вставка /Вставить/Значения* вниз існуючої таблиці.

Послідовність операцій при використанні функції *ЛИНЕЙН* визначено в п.2 – виділити діапазон з 4 комірок *в рядок* для виводу значень n_B , n_A , E/R , $\ln k_0$. Розрахувати в окремих комірках значення n , E , k_0 . Розрахувати за рівнянням Арреніуса k для обох температур.

Контрольні запитання

Визначення швидкості хімічної реакції. Закон діючих мас. Молекулярність реакції і порядок кінетичного рівняння. Рівняння Арреніуса. Фізико-хімічний сенс енергії активації і передекспоненційного множника. Інтегрування кінетичних рівнянь нульового, першого і другого порядків.

Література

1. Астрелін І.М., Концевой А.Л., Шахновський А.М., Концевой С.А. Наукова робота за темою магістерської дисертації. Навчальний посібник. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського. Навчальний посібник, 21 авт. арк. Гриф надано Методичною радою КПІ протокол № 7 від 24.09.22

6 РОЗРАХУНОК КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТОПОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Процеси термічного розкладання (технології одержання каталізаторів, адсорбентів, мінеральних добрив, абразивів, пігментів, напівпровідників, будівельних матеріалів тощо) об'єднані своєю топохімічною природою – локалізацією початку реакції на деяких елементах поверхні кристалів та часток твердої речовини і подальшим розвитком реакції на границі розділення двох твердих фаз (початкової та кінцевої). Закономірності та особливості топохімічних реакцій (локалізованих у просторі – *топос* з древньогрецької перекладається як місце) викладено у [1]. Хід таких реакцій (залежність ступеня перетворення x від часу τ) описується рівнянням Колмогорова-Єрофєєва, яке в інтегральній формі має вигляд (k – константа швидкості):

$$x = 1 - \exp(-k \cdot \tau^n), \quad (6.1)$$

в якому показник степені n виражається сумою $n = a + \sigma$,

де σ - число елементарних стадій (максимум 3) при перетвореннях зародку в ядро, що активно росте, a залежить від числа напрямків, в яких ростуть ядра. Так, $a = 1$, якщо ядра ростуть в одному напрямку (голчаста форма), $a = 2$ для двох напрямків росту ядер (форма циліндру або луски) і $a = 3$ для трьох напрямків (сфера або куб).

В залежності від того, чи росте ядро від точкового центру, лінійної висі чи від площини, вздовж яких реакція поширюється значно ширше, показник степеню n зменшується до 2 (максимальне $n = 6$). Він може бути рівним 1, якщо активні центри є в достатній кількості на самому початку реакції, а швидкість їх росту в одному напрямку значно нижча за швидкість росту в двох інших напрямках. В такому випадку топокінетичне рівняння стає ідентичним рівнянню першого порядку.

Експериментально визначений показник степені значною мірою залежить від величини питомої поверхні, або дисперсності вихідної твердої фази.

Після подвійного логарифмування рівняння (6.1):

$$\ln(-\ln(1-x)) = \ln k + n \cdot \ln \tau ; \quad (6.2)$$

$$Y_1 = \ln k + n \cdot X_1 , \quad (6.3)$$

де $Y_1 = \ln(-\ln(1-x))$, $X_1 = \ln \tau$.

Мета роботи: розрахунок в середовищі Excel кінетичних параметрів рівняння Колмогорова - Єрофєєва.

Вихідні дані.

Таблиця 6.1 – Залежність ступеня розкладання перманганату калію x (частки, координатна вісь Y) від часу τ (хв., координатна вісь X)

№ точки	1	2	3	4	5
x	0,0014	0,0028	0,0069	0,0125	0,0166
τ	10N	20N	30N	40N	50N

№ точки	6	7	8	9	10
x	0,022	0,0305	0,0415	0,0526	0,0706
τ	60N	70N	80N	90N	100N

№ точки	11	12	13	14	15
x	0,0941	0,1357	0,1993	0,3073	0,4527
τ	110N	120N	130N	140N	150N

№ точки	16	17	18	19	20
x	0,6008	0,7489	0,8569	0,9427	0,9787
τ	160N	170N	180N	190N	200N

Алгоритм розрахунку

- побудувати діаграму $x = f(\tau)$ за вихідними даними (варіант N дорівнює останній цифрі залікової книжки студента). Нагадаємо, що тут і далі тип діаграми «точковий»;

- побудувати діаграму $Y_I = f(X_1)$ за рівнянням (6.3). Кількість прямих відрізків означає кількість ділянок перебігу реакції з різними механізмами (різними k та n);

- розбити на 2 прямих ділянки криву $Y_I = f(X_1)$: курсор підвести до кривої, натиснути праву клавішу миші, вибрати пункт «Исходные данные», вкладка «Ряд», розбити криву на 2 ряди з відповідними границями;

- апроксимувати кожен ділянку: курсор підвести до відрізка, натиснути праву клавішу миші, вибрати пункт «Добавить линию тренда», вкладка «Тип» – вибрати «линейная», вкладка «Параметры» – відмітити «показать уравнение на диаграмме», «поместить на диаграмму величину достоверности аппроксимации (R^2)». В статистиці R^2 – коефіцієнт детермінації, корінь квадратний з якого R дорівнює коефіцієнту кореляції. Чим ближче обидва показники до 1, тим краще описує рівняння експериментальні дані;

- порядок n для кожної ділянки графіку $Y_I = f(X_1)$ дорівнює коефіцієнту перед змінною (тангенс кута нахилу прямої);

- розрахувати значення константи k , що дорівнює

exp(вільний коефіцієнт рівняння апроксимації);

- диференціювати рівняння (6.1) і одержати рівняння швидкості реакції в диференційній формі $V = dx / d\tau = k \cdot f(x, \tau)$

$$V = dx / d\tau = k \cdot e^{-k\tau^n} \cdot n \cdot \tau^{n-1} = k \cdot n \cdot (1-x) \cdot \tau^{n-1} ;$$

- розрахувати за отриманим рівнянням швидкість процесу, побудувати діаграму залежності $V = f(\tau)$. Визначити координати (x та τ) точки з максимальною швидкістю реакції (використати функцію «макс»);

- розрахувати для кожної точки ступінь розкладання x за рівнянням (6.1) при отриманих значеннях n і k . Розрахувати відносне відхилення (%) експериментальних і розрахункових значень x . Доповнити діаграму $x = f(\tau)$ розрахунковою залежністю (рядом) ступеня перетворення від часу. Позначити (легенда) отримані 2 ряди: «дослід» і «розрахунок»;

- виконати машинний експеримент з різною кількістю дослідних точок (тобто з різними границями) для кожної ділянки графіка $Y_I = f(X_I)$ з метою максимізації коефіцієнта детермінації R^2 (нагадаємо, що R – це більш звичний коефіцієнт кореляції). Зокрема, якість апроксимації підвищується при нехтуванні першої точки як найбільш недостовірної.

Контрольні запитання

Рівняння Колмогорова-Єрофєєва в інтегральній та диференційній формах. Інтерпретація розрахункових значень порядків n .

Література

1. Астрелін І.М., Концевой А.Л., Шахновський А.М., Концевой С.А. Наукова робота за темою магістерської дисертації. Навчальний посібник. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського. Навчальний посібник, 21 авт. арк. Гриф надано Методичною радою КПІ протокол № 7 від 24.09.22.

7 ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ ЗА ЗАДАНИМ МЕХАНІЗМОМ

Мета роботи: обробка на ПК експериментальних даних із визначенням можливого механізму перебігу реакції шляхом розробки програми, що призначена для розрахунку константи швидкості реакції, коефіцієнтів адсорбції компонентів реакції, перед-експоненційного множника, енергії активації та теплоти адсорбції для каталітичних гетерогенних процесів, що перебігають в кінетичній області.

Загальні положення кінетики Ленгмюра-Хіншельвуда

Нагадаємо, що будь-яке дослідження кінетики в гетерогенному каталізі починається з визначення зв'язку між концентраціями адсорбованих реагентів та їх концентраціями в газовій (рідкій) фазі, які на відміну від поверхневої концентрації можна безпосередньо виміряти. Цей зв'язок з деяким наближенням можна встановити використовуючи теорію адсорбційної рівноваги Ленгмюра [1].

У випадку мономолекулярного заміщення всіх адсорбційних центрів поверхні каталізатора одним газовим реагентом частка θ зайнятої поверхні складе:

$$\theta = \frac{k_1 P}{(k_2 + k_1 P)} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (7.1)$$

де k_1 і k_2 – відповідно константи адсорбції й десорбції;

$b = k_1/k_2$ – адсорбційний коефіцієнт (якщо адсорбція оборотна, то b – константа рівноваги між реагентом на поверхні каталізатора і у газовій фазі);

P – парціальний тиск газового реагенту.

При адсорбції суміші n компонентів частка поверхні зайнята i -тим компонентом, визначається за рівнянням:

$$\theta_i = \frac{b_i P_i}{1 + \sum b_i P_i} \quad (7.2)$$

Якщо при адсорбції речовини A відбувається дисоціація її молекул на z часток (найчастіше $z=2$: N_2 , H_2 , O_2), кожна з яких займає один адсорбційний центр, одержимо:

$$\theta_A = \frac{(b_A P_A)^{1/z}}{1 + (b_A P_A)^{1/z}} \quad (7.3)$$

Відмітимо, що рівняння Ленгмюра для фізичної адсорбції використовується формально для опису хемосорбції, враховуючи той факт, що хемосорбція завжди є мономолекулярною (моношаровою). Згідно з підходом Ленгмюра-Хіншельвуда, швидкість гетерогенно-каталітичних реакцій визначається законом діючих поверхонь, який аналогічний закону діючих мас для гомогенних реакцій. В першому наближенні, цей закон стверджує, що швидкість реакції пропорційна добутку часток поверхні, зайнятих реагентами (тобто поверхневих концентрацій), у ступенях, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам:

$$W = k_1 \cdot \theta_A^a \cdot \theta_B^b \quad (7.4)$$

Стехіометричні коефіцієнти в цьому випадку показують, в яких співвідношеннях взаємодіють речовини на поверхні каталізатора (в адсорбованому стані), і можуть не збігатися із стехіометричними коефіцієнтами цих речовин, якщо вони взаємодіють у відсутності каталізатора. Це робить необхідним експериментальне визначення величин $a=n_1$ і $b=n_2$, які називаються порядками каталітичної реакції за компонентами A і B .

Адсорбційний коефіцієнт b залежить від температури:

$$b = b_0 e^{-\Delta H_{ads}/RT} = b_0 e^{Q_{ads}/RT} \quad (7.5)$$

де b_0 – коефіцієнт, пов'язаний з ентропією адсорбції;

ΔH_{ads} , Q_{ads} – відповідно ентальпія й теплота процесу адсорбції.

З огляду на вираз (7.5), з рівняння (7.1) (за умови $1 \gg b_A P_A$ і, враховуючи рівняння Ареніуса) отримаємо для компонента А вираз:

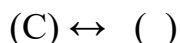
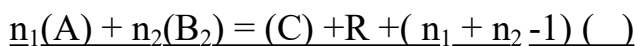
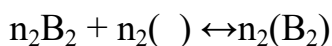
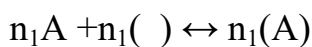
$$W_A = K_0 \cdot b_0 \cdot e^{-(E - Q_{ads})/RT} \cdot P_A = K'_0 \cdot e^{-(E_{kaj})/RT} \cdot P_A \quad (7.6)$$

де $E_{post} = E - Q_{ads}$ – уявна (спостережна) енергія активації каталітичної реакції, яка менша за істинну енергію активації E на величину теплоти адсорбції.

7.1 Математична обробка експериментальних даних

7.1.1 Механізм 1: взаємодія адсорбованих компонентів А та В₂ з урахуванням адсорбції продукту реакції С

Схематичне зображення механізму протікання гетерогенної каталітичної реакції, яка описується рівнянням $aA + bB_2 \rightarrow cC + rR$, механізм якої можна представити в загальному виді як:



де $()$ – незайняте місце на адсорбційній поверхні.

Підкреслена реакція протікає з найменшою швидкістю, тобто є лімітуючою стадією процесу. Відповідно до закону діючих поверхонь, вираз швидкості для реакції має наступний вигляд:

$$W' = \frac{k \cdot (b_A \cdot P_A)^{n_1} (b_B \cdot P_B)^{n_2}}{(1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B + b_C \cdot P_C)^S} \quad (7.7)$$

де k – константа швидкості;

b_A, b_B, b_C – адсорбційні коефіцієнти компонентів A, B, C , відповідно;

P_A, P_B, P_C – парціальні тиски компонентів A, B, C , відповідно;

n_1, n_2 – порядки реакції за компонентами A, B , відповідно;

$S = n_1 + n_2$ – величина, що характеризує вплив адсорбції на швидкість хімічної реакції. Відмітимо, що без знаменника рівняння (7.7) фактично перетворюється на вираз закону діючих мас.

Змінні в ході реакції концентрації компонентів необхідно представити через ступінь перетворення за компонентом A і початкові концентрації компонентів із урахування зміни об'єму в результаті реакції – $\Delta n = (c+r) - (a+b)$:

$$[A] = \frac{[A]_0 - [A]_0 \cdot X}{1 + \Delta n \cdot [A]_0 \cdot X} = \frac{[A]_0}{1 + \Delta n \cdot [A]_0 \cdot X} \cdot (1 - X) = A \cdot (1 - X); \quad (7.8)$$

$$[B] = \frac{[B]_0 - \frac{b}{a} \cdot [A]_0 \cdot X}{1 + \Delta n \cdot [A]_0 \cdot X} = \frac{\frac{b}{a} \cdot [A]_0}{1 + \Delta n \cdot [A]_0 \cdot X} \cdot \left(\frac{[B]_0}{\frac{b}{a} \cdot [A]_0} - X \right) = \frac{b}{a} \cdot A \cdot (d - X); \quad (7.9)$$

$$[C] = \frac{[C]_0 + \frac{c}{a} \cdot [A]_0 \cdot X}{1 + \Delta n \cdot [A]_0 \cdot X} = \frac{\frac{c}{a} \cdot [A]_0}{1 + \Delta n \cdot [A]_0 \cdot X} \cdot \left(\frac{[C]_0}{\frac{c}{a} \cdot [A]_0} + X \right) = \frac{c}{a} \cdot A \cdot (f + X) \quad (7.10)$$

$$A = \frac{[A]_0}{1 + \Delta n \cdot [A]_0 \cdot X}; \quad d = \frac{[B]_0}{\frac{b}{a} \cdot [A]_0}; \quad f = \frac{[C]_0}{\frac{c}{a} \cdot [A]_0}. \quad (7.11)$$

Величини A, d та C введено для полегшення обробки рівняння на ПК.

Вирази (7.8-7.10) значно спрощуються при $\Delta n = 0$ –

нехтування зміни об'єму при перебігу реакції.

Експериментальні дані представлено серіями залежності швидкості реакції від ступеня перетворення базового компонента, тому швидкість, представлену як зміну парціального тиску компонента в часі, необхідно представити як зміну ступеня перетворення в часі:

$$W' = -\frac{dP_A}{d\tau} = \frac{P \cdot [A_0] \cdot dX}{1+n \cdot [A_0] \cdot X \cdot d\tau} = \frac{A \cdot dX}{d\tau}; \Rightarrow W = \frac{dX}{d\tau} = \frac{W'}{A}, \quad (7.12)$$

де P – загальний тиск у системі, атм.

Згідно із законом Дальтона представимо парціальний тиск компонента, як добуток тиску в системі (атмосферного) та молярної частки компонента, таким чином рівняння швидкості реакції набуває вигляду:

$$W = \frac{k \cdot b_A^{n_1} \cdot P^{n_1} \cdot [A]^{n_1} b_B^{n_2} \cdot P^{n_2} \cdot [B]^{n_2} M_x}{\{A(1 + b_A \cdot P \cdot [A] + b_B \cdot P \cdot [B] + b_C \cdot P \cdot [C])\}^S}; \quad (7.13)$$

де M_x – множник, що враховує оборотність реакції: $M_x = 1 - Kp/K^*$.

Константа $K^* = P_A^a \cdot P_{B_2}^b / (P_C^c \cdot P_R^r)$ – вираз, наприклад, для реакції $aA + bB_2 \rightarrow cC + rR$, що має той же вид, що і константа рівноваги Kp , але в нього входять *поточні* парціальні тиски компонентів, а не рівноважні. Константа рівноваги Kp розраховується для конкретної рівноваги за її залежністю від температури.

Для подальших перетворень вважаючи реакцію необоротною: $M_x = 1$, загальний тиск у системі P приймається рівним 1 атм, а концентрації компонентів представлено через початкові концентрації та ступінь перетворення за компонентом A :

$$W = \frac{k \cdot b_A^{n_1} \cdot A^{n_1} \cdot (1-X)^{n_1} \cdot b_B^{n_2} \cdot \left(\frac{b}{a} A\right)^{n_2} \cdot (d-X)^{n_2}}{\left\{ A \left(1 + b_A \cdot A \cdot (1-X) + b_B \cdot \left(\frac{b}{a} A\right) \cdot (d-X) + b_C \cdot \left(\frac{c}{a} A\right) \cdot (f+X) \right) \right\}^S} \quad (7.14)$$

Вираз швидкості реакції набуває наступного вигляду:

$$W = \frac{K_1 \cdot A^{n_1+n_2-1} \cdot (1-X)^{n_1} \cdot (d-X)^{n_2}}{\left\{ 1 + A \cdot (b'_A \cdot (1-X) + b'_B \cdot (d-X) + b'_C \cdot (f+X)) \right\}^S}, \quad (7.15)$$

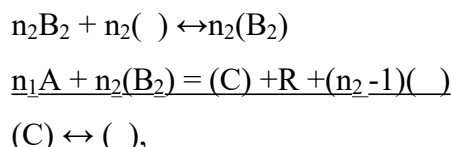
де

$$b'_A = b_A; \quad b'_B = \frac{b}{a} b_B; \quad b'_C = \frac{c}{a} b_C; \quad K_1 = k \cdot b_A^{n_1} \cdot \left(\frac{b}{a} \cdot b_B\right)^{n_2} = k \cdot b_A^{n_1} \cdot b_B^{n_2}. \quad (7.15a)$$

Для розрахунку коефіцієнтів K_1 , b'_A , b'_B , b'_C рівняння (7.15) використовується надбудова «Пошук рішення»: мінімізується сума квадратів відхилення КВ експериментальних W_e і розрахункових W значень швидкості процесу $\sum(W_e - W)^2 \rightarrow \min$. Після чого розраховуються константи k , b_A , b_B , b_C за формулами (15a).

7.1.2 Механізм 2: взаємодія адсорбованого компонента B_2 із компонентом А із газової фази (ударний механізм Ріділа)

З урахуванням адсорбції продукту реакції С схематичне зображення механізму протікання гетерогенної каталітичної реакції, яка описується рівнянням:



де $()$ – незайняте місце на адсорбційній поверхні.

Підкреслена реакція протікає з найменшою швидкістю, тобто є лімітуючою стадією процесу. Відповідно до закону діючих

поверхонь, вираз швидкості для реакції має наступний вигляд:

$$W' = \frac{k \cdot P_A^{n_1} (b_B \cdot P_B)^{n_2}}{(1 + b_B \cdot P_B + b_C \cdot P_C)^S} \quad (7.16)$$

Перетворення даного рівняння приводить до наступного рівняння:

$$W = \frac{K_1 \cdot A^{n_1+n_2-1} \cdot (1-X)^{n_1} \cdot (d-X)^{n_2}}{\{1 + A \cdot (b'_B \cdot (d-X) + b'_C \cdot (f+X))\}^S} \quad (7.17)$$

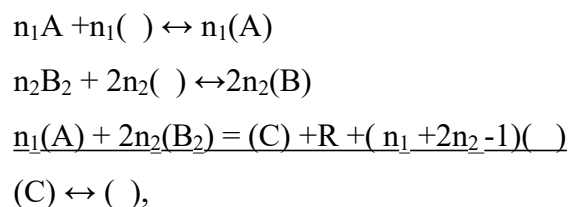
де

$$b'_B = b_B; \quad b'_C = b_C; \quad K_1 = k \cdot (b_B)^{n_2} = k \cdot b'_B{}^{n_2}. \quad (7.17a)$$

Для розрахунку коефіцієнтів K_1 , b'_B , b'_C рівняння (7.17) використовується надбудова «Пошук рішення»: мінімізується сума квадратів відхилення КВ експериментальних W_e і розрахункових W значень швидкості процесу $\sum (W_e - W)^2 \rightarrow \min$. Після чого розраховуються константи k , b_B , b_C за формулами (7.17a), при цьому враховано відсутність коефіцієнту b'_A .

7.1.3 Механізм 3: взаємодія адсорбованого компоненту А та адсорбованого за дисоціативним механізмом компоненту В з урахуванням адсорбції продукту реакції С

Схематичне зображення механізму протікання гетерогенної каталітичної реакції, яка описується рівнянням:



де () – незайняте місце на адсорбційній поверхні.

Підкреслена реакція протікає з найменшою швидкістю тобто є лімітуючою стадією процесу. Відповідно до закону діючих поверхонь, вираз швидкості для реакції має наступний вигляд:

$$W' = \frac{k \cdot (b_A \cdot P_A)^{n_1} (b_B \cdot P_B)^{n_2/2}}{\left(1 + b_A \cdot P_A + \sqrt{b_B \cdot P_B} + b_C \cdot P_C\right)^S} \quad (7.18)$$

Перетворення рівняння (7.18) приводить до наступного рівняння:

$$W = \frac{K_1 \cdot A^{n_1+n_2/2-1} \cdot (1-X)^{n_1} \cdot (d-X)^{n_2/2}}{\left\{1 + A \cdot \left(b'_A \cdot (1-X) + \sqrt{b'_B \cdot (d-X)} + b'_C \cdot (f+X)\right)\right\}^S}, \quad (7.19)$$

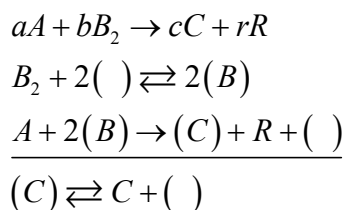
де

$$b'_A = b_A; \quad b'_B = \frac{b}{a} b_B; \quad b'_C = \frac{c}{a} b_C; \quad K_1 = k \cdot b_A^{n_1} \cdot \left(\frac{b}{a} b_B\right)^{n_2/2} = k \cdot b_A^{n_1} \cdot b_B^{n_2/2}. \quad (7.19a)$$

Для розрахунку коефіцієнтів K_1 , b'_A , b'_B , b'_C рівняння (7.19) використовується надбудова «Пошук рішення»: мінімізується сума квадратів відхилення КВ експериментальних W_e і розрахункових W значень швидкості процесу $\sum(W_e - W)^2 \rightarrow \min$. Після чого розраховуються константи k , b_A , b_B , b_C за формулами (7.19a).

7.1.4 Механізм 4: взаємодія адсорбованого за дисоціативним механізмом компоненту В та компоненту А із газової фази

З урахуванням адсорбції продукту реакції С схематичне зображення механізму протікання гетерогенної каталітичної реакції, яка описується рівнянням:



де () – незайняте місце на адсорбційній поверхні.

Підкреслена реакція протікає з найменшою швидкістю, тобто є

лімітуючою стадією процесу. Відповідно до закону діючих поверхонь, вираз швидкості для реакції має наступний вигляд:

$$W' = \frac{k \cdot P_A^{n_1} (b_B \cdot P_B)^{n_2/2}}{\left(1 + \sqrt{b_B \cdot P_B} + b_C \cdot P_C\right)^S}. \quad (7.20)$$

Перетворення рівняння (20) приводить до наступного рівняння:

$$W = \frac{K_1 \cdot A^{n_1+n_2/2-1} \cdot (1-X)^{n_1} \cdot (d-X)^{n_2/2}}{\left\{1 + A \cdot \left(\sqrt{b'_B \cdot (d-X)} + b'_C \cdot (f+X)\right)\right\}^S}, \quad (7.21)$$

де

$$b'_B = b_B; \quad b'_C = b_C; \quad K_1 = k \cdot (b_B)^{n_2/2}. \quad (7.21a)$$

Для розрахунку коефіцієнтів K_1 , b'_B , b'_C рівняння (7.21) використовується надбудова «Пошук рішення»: мінімізується сума квадратів відхилення експериментальних W_e і розрахункових W значень швидкості процесу $\sum(W_e - W)^2 \rightarrow \min$. Після чого розраховуються константи k , b_B , b_C за формулами (7.21a), при цьому враховано відсутність коефіцієнту b'_A .

Порядок виконання роботи

1 Вихідні дані надано у вигляді файлу в середовищі Excel «Вихідні дані_механізми каталіт_реакції.xlsx».

Значення стехіометричних коефіцієнтів a , b , c (1, 4, 2) визначаються реакцією очищення природного газу від двооксиду карбону: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$. Враховуючи великий вміст метану у складі природного газу, зміну його концентрації у кінетичному рівнянні не враховують (так званий псевдонульовий порядок за компонентом). Прийнято, що в температурному інтервалі 553–573 К реакція є необоротною.

2 Розрахунок. Для виконання розрахунків за 4 вищевказаними

механізмами необхідно скопіювати вихідні дані для температури 453 К на 4 окремих листах однієї книги: на кожному листі для всіх кінетичних кривих використати одне і теж рівняння, що відповідає певному механізму.

Розрахувати у відповідних комірках за вихідними даними d , f за рівнянням (7.11). Задати значення n_1 , n_2 , s в залежності від обраного механізму – для всіх механізмів прийняти $n_1=1$, $n_2=2$, $s=3$. Можливе варіювання в ході розрахунків, зокрема, значенням $s=2$. Нехтувати зміною об'єму: $\Delta n = 0$, при цьому у вище наведених формулах $A = A_0$.

В стовпчики «чисельник» і «знаменник» записати чисельники і знаменники відповідних кінетичних рівнянь (7.15), (7.17), (7.19), (7.21) з абсолютним посиланням на комірки K1, b'A, b'B, b'C, при цьому необхідно задати початкові наближення цих шуканих констант, наприклад 0 (пусті комірки). Розрахувати W_p . Здійснити контрольний розрахунок W_p : задати значення шуканих величин K1, b'A, b'B, b'C рівними, наприклад, 10. Порівняти значення W_p з контрольним розрахунком викладача та/або з даними інших студентів. У випадку збігу результатів продовжити розрахунки, в іншому випадку перевірити записи розрахунку W_p для всіх серій експериментальних даних. Якість розрахунку дуже залежить від початкових наближень K1, b'A, b'B, b'C. Отже, необхідно варіювати початковими значеннями шуканих констант, для цього треба знати хоча б приблизно інтервал, в якому треба їх шукати. *В будь-якому випадку після першого пошуку рішення необхідно продовжити пошук за вже знайденими константами до співпадання попереднього і наступного розрахунків.*

В стовпчику KB розрахувати квадрат відхилення (KB) розрахункових і експериментальних значень швидкості реакції. В комірці **Сума квадратів відхилення** надати автосуму $KB_i \sum 1, \sum 2, \sum 3, \sum 4$. В комірці **Загальна сума квадратів відхилення** надати суму KB_i серій експерименту:

$$\sum 1 + \sum 2 + \dots\dots$$

Звернутися до надбудови «Поиск решения», кнопка «Параметри», встановити «предельное число итераций» 1000, «относительная погрешность» 0,00000001, «сходимость» 0,0001. За допомогою надбудови «Поиск решения» знайти K_1 , $b'A$, $b'V$, $b'C$ за умови мінімуму **Загальної суми квадратів відхилення**.

Увага! При використанні вікна «Поиск решения» зняти позначку «Сделать переменную без ограничений не отрицательной»

Зауваження. Налаштування надбудови «Поиск решения» в Excel 2007.

Лівою кнопкою миші клацнути по кнопці *Office* (лівий верхній кут). У вікні, що відкрилося, обираємо функцію *Параметры Excel*. У вікні обрати вкладку *Надстройки*. В даній вкладці знизу навпроти *Управление* обираємо *Надстройки Excel*. Після обрання клацнути на *Перейти*. У вікні відмітити *Поиск решения*, ОК. *Поиск решения* з'являється у вкладці *Данные*.

Для англomовного середовища: Comments. Setting of superstructure "Solver" in Excel 2007. How to install "Solver copy this link to the browser window: <http://www.solver.com/excel-solver-how-load-or-start-solver>

Мінімальна **Загальна сума квадратів відхилення** в порівнянні для різних механізмів відповідає шуканому механізму. Від'ємні значення шуканих констант або рівних 0 свідчать про невідповідність даного механізму фізико-хімічним уявленням про каталітичну реакцію, але цілком можливе $b'C=0$.

Для обраного механізму обробити дані для температури 463 К за вище наведеним алгоритмом. Розрахувати за відповідними рівняннями (7.15a–7.21a) константу швидкості k і адсорбційні коефіцієнти b_A , b_V , b_C для обох значень температури.

3 За відомими значеннями константи швидкості реакції і

коефіцієнтів адсорбції компонентів при різних температурах розрахувати:

– енергію активації за формулою, Дж/моль: $E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)} \cdot \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}};$

– передекспоненційний множник, 1/с: $k_0 = \frac{K_{T_1}}{e^{-E/RT_1}} = \frac{K_{T_2}}{e^{-E/RT_2}}$

– теплоту адсорбції i -го компоненту, Дж/моль:
 $Q_i = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)} \cdot \ln \frac{b_{iT_1}}{b_{iT_2}}.$

Контрольні запитання

Закон діючих поверхонь. Рівняння кінетики Ленгмюра-Хіншельвуда для одночасної адсорбції вихідних речовин і продуктів. Ударний механізм Ріділа. Механізм каталітичної взаємодії з дісоціативною адсорбцією двоатомних газів.

Література

1. Концевой А.Л. Исследование процесса гидрирования примеси диоксида углерода в природном газе /А.Л. Концевой, Б.А. Жидков, О.Г. Черницкий // Кинетика и катализ. – К.: Наукова думка, 1982. – выпуск 20. – С.78-82.

8 РОЗРАХУНОК ТРУБЧАСТОГО РЕАКТОРА КОНВЕРСІЇ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

Парова каталітична конверсія природного газу (ПГ), основною складовою частиною якого є метан, перебігає у трубчастому реакторі на нікелевому каталізаторі у зовнішньо дифузійній області, що обумовлює невелике значення ступіня використання поверхні каталізатора.

Основні реакції:



Швидкість парової каталітичної конверсії метану під тиском до 4 МПа в реакторі ідеального витіснення описується рівнянням:

$$-\frac{dP_{\text{CH}_4}}{d\tau} = K \cdot \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}} \left(1 - \frac{1}{K_1} \cdot \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \right), \quad (8.3)$$

де P_i - парціальний тиск компонент;

τ - час контакту;

K - константа швидкості реакції (8.1);

K_1 - константа рівноваги реакції (8.1).

Необхідна температура в реакційних трубах підтримується за рахунок спалювання природного газу в міжтрубному просторі. Для спрощення розрахунок неадіабатичного реактора, яким є трубчаста піч, зводиться до розрахунку ізотермічного реактора при середній температурі:

$$T_c = 68,5 \cdot H^{0,46} + 823, \quad (8.4)$$

де H – довжина труби в зоні обігріву, м.

Константа швидкості розраховується при середній температурі:

$$\lg K = 6,3 - 4720/T_c.$$

Константа рівноваги K_1 розраховується при температурі на виході T :

$$\lg K_1 = -\frac{9840}{T} + 8.3431 \lg T - 2.059 \cdot 10^{-3} T + 0.178 \cdot 10^{-6} T^2 - 11.96$$

При кількості вихідного газу (метану) 1 моль (або 1 м³), об'ємному (молярному) співвідношенні пара/газ= N на вході в реактор і з урахуванням стехіометрії реакцій (8.1) і (8.2) число моль (або м³) n_i і парціальні тиски P_i компонентів конвертованого газу розраховують згідно рівнянь таблиці 8.1.

У цих рівняннях не враховано присутність у вихідному газі водню, що поступає з азотоводною сумішшю (10 % об'єму природного газу) на гідрування сполук сірки. В складі ПГ відсутні також всі гомологи метану – вуглеводні представлені тільки метаном. Ці фактори не мають значного впливу на розрахунок об'єму каталізатора з врахуванням досить великого коефіцієнта запасу каталізатора.

Таблиця 8.1 – Розрахунок складу сухого (с.г) і вологого (в.г.) газу.

Кількість моль, с.г.	Кількість моль, в. г.	Парціальний тиск, в.г.
$n_{CH_4} = 1 - x$;	$n_{CH_4} = 1 - x$;	$P_{CH_4} = \frac{P \cdot (1 - x)}{1 + N + 2x}$;
$n_{CO_2} = x \cdot y$;	$n_{CO_2} = x \cdot y$;	$P_{CO_2} = \frac{P \cdot x \cdot y}{1 + N + 2x}$;
$n_{CO} = x - x \cdot y$;	$n_{CO} = x - x \cdot y$;	$P_{CO} = \frac{P \cdot (x - x \cdot y)}{1 + N + 2x}$;
$n_{H_2} = 3x + x \cdot y$;	$n_{H_2} = 3x + x \cdot y$;	$P_{H_2} = \frac{P \cdot (3x + x \cdot y)}{1 + N + 2x}$;
$n_{H_2O} = 0$;	$n_{H_2O} = N - x - x \cdot y$;	$P_{H_2O} = \frac{P \cdot (N - x - x \cdot y)}{1 + N + 2x}$;
$\sum n = 1 + 3x + x \cdot y$.	$\sum n = 1 + N + 2x$.	Загальний тиск P

Ступінь перетворення метану за реакцією (8.1) дорівнює:

$$X = \frac{P_{CH_4}^0 - P_{CH_4}}{P_{CH_4}^0}$$

Звідки $dP_{CH_4} = -P_{CH_4}^0 \cdot dx$, де $P_{CH_4}^0$ – парціальний тиск метана у вихідній парогазовій суміші $P_{CH_4}^0 = \frac{P}{1+N}$. З урахуванням вище наведених формул рівняння швидкості (8.3) стає:

$$\frac{dx}{d\tau} = K \cdot \frac{(1-x) \cdot (1+N)}{P \cdot (3x+x \cdot y)} \cdot \left[1 - \frac{1}{K_1} \cdot \frac{(x-x \cdot y) \cdot (3x+x \cdot y)^3 \cdot P^2}{(1-x) \cdot (N-x-x \cdot y) \cdot (1+N+2x)^2} \right]. \quad (8.5)$$

Позначимо як S функцію, що містить змінні рівняння (8.5):

$$S = \frac{(3x+x \cdot y) \cdot dx}{(1-x) \cdot \left[1 - \frac{(x-x \cdot y) \cdot (3x+x \cdot y)^3 \cdot P^2}{K_1 \cdot (1-x) \cdot (N-x-x \cdot y) \cdot (1+N+2x)^2} \right]}, \quad (8.6)$$

яку визначають числовим інтегруванням від нуля до x по x при фіксованому y (значення y визначається положенням рівноваги реакції (8.2), що встановлюється практично миттєво).

Тоді час контакту, с $\tau = \frac{P \cdot S}{K \cdot (1+N)},$

а об'єм каталізатора, що завантажується у труби:

$$V_{cat} = \frac{V_0 \cdot \tau \cdot T \cdot K_{zap} \cdot (1+N)}{3600 \cdot P \cdot 273 \cdot A \cdot C},$$

де V_0 - витрата сухої газової суміші, $\text{м}^3/\text{год.}$ $V_0 = \frac{(R+0.1R)}{24} Q$; значення

інших параметрів – дивись вихідні дані.

Кількість реакційних труб: $n = \frac{4 \cdot V_{cat}}{3,14 \cdot H \cdot (D-2B)^2},$

де D - зовнішній діаметр труби, м; B - товщина стінки труби, м.

За результатами розрахунку *n* вибирається стандартна трубчата піч з кількістю реакційних труб 200 або 500 для забезпечення продуктивності за аміаком 600 або 1360 т/добу, відповідно.

Мета роботи: визначення об'єму каталізатора і кількості реакційних труб інтегруванням кінетичного рівняння в пакеті MathCad.

Вихідні дані

Продуктивність за аміаком, $Q = 600 + 2N$ т/добу.

Витрата технологічного природного газу на 1 т аміака $R = 667$ м³.

Співвідношення пара/газ, $N = 3.7$. Тиск процесу, $P = 32 - 0.1N$ атм.

Температура на виході, $T = 1098 + 0.5N$ К.

Ступінь перетворення CH_4 , $x = 0.688$. Ступінь перетворення CO , $y = 0.344$.

Розмір труб: зовнішній діаметр, $D = 0.134$ м; товщина стінки, $B = 0.016$ м; довжина труби в зоні обігріву, $H = 12$ м.

Ступінь використання поверхні каталізатора, $A = 0.2$.

Порозність насадки, $C = 0.5$. Коефіцієнт запасу, $K_{zap} = 2$.

Алгоритм розрахунку

1. Ввести вихідні дані.
2. Розрахувати середню температуру у реакторі за рівнянням (8.4).
3. Розрахувати константу швидкості реакції K при середній температурі T_c і константу рівноваги K_1 при температурі на виході T .
Увага! Необхідно константу K_1 записати в MathCad як $K1$.
4. Інтегрувати вираз (8.6) за допомогою операторів математичного аналізу (визначений інтеграл) у середовищі MathCad.
5. Розрахувати час контакту.
6. Розрахувати об'єм каталізатора і кількість труб у реакторі.

Контрольні запитання

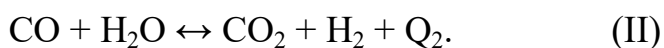
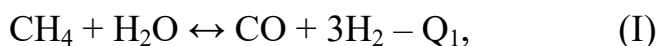
Можливі конструкції ректорів конверсії природного газу. Організація теплообміну в реакторах. Графік залежності фактичного і рівноважного ступеня перетворення від температури і тиску.

Література

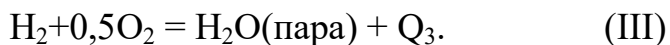
Комп'ютерні технології у процесах неорганічних виробництв (друге видання, доповнене і перероблене). [Електронний ресурс] : підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», освітня програма «Хімічні технології неорганічних, електродних матеріалів та водоочищення» / А. Л. Концевой, С. А. Концевой ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові данні (1 файл: 4,8 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 238 с.

9 КІНЕТИЧНИЙ РОЗРАХУНОК ШАХТНОГО КОНВЕРТОРА

Паро-повітряна каталітична конверсія метану – друга ступінь конверсії природного газу (ПГ), що перебігає в шахтному реакторі на нікелевому каталізаторі згідно оборотних реакцій:



В умовах виробництва вплив екзотермічної реакції парової конверсії СО є незначним і компенсацію ендоефекту парової конверсії метану проводять за рахунок горіння, наприклад, частини водню з киснем повітря:



При цьому з повітрям дозується необхідна кількість азоту для синтезу аміаку – відповідне співвідношення $(\text{CO} + \text{H}_2)/\text{N}_2$ на виході з конвертора має дорівнювати 3,14. Нагадаємо, що оксид карбону (II) конвертується до водню на наступній стадії парової конверсії СО, а

теоретичне співвідношення водню до азоту в синтезі аміаку дорівнює 3.

Шахтний реактор пароповітряної конверсії (рисунок 8.1) призначено для проведення практично повної конверсії метану, що залишився в газі після трубчастої печі, і додавання в склад отриманого технологічного газу необхідної кількості атмосферного азоту. Апарат має вертикально розташовану металеву обичайку з маловуглецевої сталі. Верхня конусна частина апарату є основою для змішувача повітря й парогазової суміші. Нижня частина обичайки закінчується конічним днищем із двома боковими відводами конвертованого газу. У середині реактор футерований монолітним вогнетривким бетоном, товщиною біля 300 мм. Верхня частина апарату виконана з корунду високої чистоти.

Шахтний реактор зовні захищається водяною оболонкою. У блоці парової конверсії природного газу він скомпонований із трубчастою піччю, котлами-утилізаторами й парозбірником.

Конвертований газ при температурі 1080-1100 К поступає із трубчастої печі футерованим колектором у змішувач шахтного реактора, туди ж компресором подається технологічне повітря. Газ у корпус змішувача подається тангенційно, повітря – зверху. Температура пароповітряної суміші на вході в реактор складає 755-773 К. При змішуванні потоків швидкість витікання повітря із сопел розподільчого пристрою сягає 60 м/с, швидкість руху газу в циліндричній частині змішувача – 20 м/с. Теплове навантаження у вільному об'ємі шахтного реактору складає біля $117 \cdot 10^6$ кДж/м³. Середня температура парогазової суміші над каталізатором після зв'язування кисню повітря горючими компонентами конвертованого газу, головним чином воднем, дорівнює 1573 К.

На вітчизняних заводах каталітичну конверсію метану проводять на нікелевих каталізаторах. Каталізатори готують шляхом просочення прожареного таблетованого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ розчинами нітратів алюмінію і

нікелю. При сушінні і помітному прожаренні нітрат алюмінію розкладається з утворенням на поверхні носія плівки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а нітрат нікелю – з утворенням NiO . При подальшій відновній обробці NiO відновлюється до елементарного нікелю. Стадія відновлення нікелевих каталізаторів здійснюється воднем за температури близько 670 К. Для відновлення можна також застосовувати суміш метану з водяною парою, проте при цьому, процес необхідно проводити при більш високих температурах (близько 870-1070 К). Якщо в процесі приготування каталізатора утворився алюмінат нікелю, то його відновлення протікає дуже повільно. У таких випадках відновлення проводять за більш високих температур. Готовий каталізатор містить 5% Ni (активний компонент), 94% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (носій), 1% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (промотор).

Загальний гідравлічний опір апарату при проектному навантаженні не повинен перевищувати 0,1 МПа. Температура газу на виході із реактора знаходиться у діапазоні 1273-1373 К.

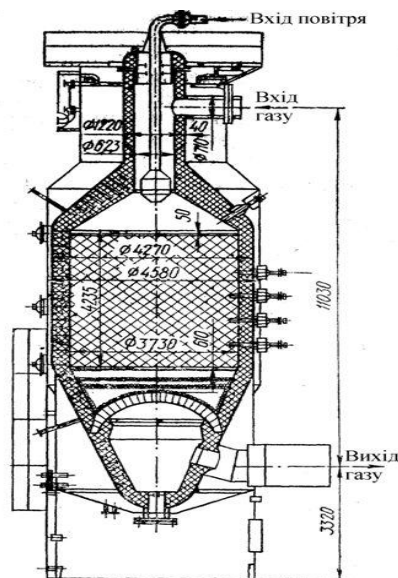


Рисунок 9.1 – Шахтний конвертор

Газ після шахтного конвертора поступає в котел-утилізатор на охолодження до 400 °С, при цьому виробляється водяна пара за тиску 4 МПа.

Мета роботи: розрахунок часу контакту і об'єму каталізатору методом числового інтегрування в середовищі Excel.

Швидкість парової каталітичної конверсії метану під тиском до 4 МПа в реакторі ідеального витіснення описується рівнянням:

$$-\frac{dP_{CH_4}}{d\tau} = K_2 \cdot \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}} \left(1 - \frac{1}{K_1} \cdot \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} \right),$$

де P_i - парціальний тиск відповідного компонента;

τ - час контакту, с;

K_2 - константа швидкості;

K_1 - константа рівноваги.

Позначимо ступінь перетворення метану через X , а ступінь перетворення CO через Y .

Нехтуючи меншим ніж 10 % збільшенням об'єму вологого газу в зоні конверсії, з урахуванням реакцій парової конверсії CH_4 і CO молярні (об'ємні) концентрація n_i (частка) і парціальні тиски компонентів конвертованого газу P_i дорівнюють:

$$n_{CH_4} = n_{CH_4}^0 \cdot (1-X), \quad P_{CH_4} = P \cdot n_{CH_4}^0 \cdot (1-X);$$

$$n_{CO_2} = n_{CO_2}^0 + (n_{CO}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X) \cdot Y, \quad P_{CO_2} = P \cdot (n_{CO_2}^0 + (n_{CO}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X) \cdot Y);$$

$$n_{CO} = (n_{CO}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X) \cdot (1-Y), \quad P_{CO} = P \cdot (n_{CO}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X) \cdot (1-Y);$$

$$n_{H_2} = n_{H_2}^0 + 3n_{CH_4}^0 X + n_{CH_4}^0 \cdot X \cdot Y, \quad P_{H_2} = P \cdot (n_{H_2}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X \cdot (3+Y));$$

$$n_{H_2O} = n_{H_2O}^0 - n_{CH_4}^0 X - n_{CH_4}^0 \cdot X \cdot Y, \quad P_{H_2O} = P \cdot (n_{H_2O}^0 - n_{CH_4}^0 X \cdot (1+Y));$$

$$\text{Ступінь перетворення: } X = \frac{P_{CH_4}^0 - P_{CH_4}}{P_{CH_4}^0},$$

звідки $dP_{CH_4} = -P_{CH_4}^0 \cdot dX$, де $P_{CH_4}^0 = P \cdot n_{CH_4}^0$ – парціальний тиск метану у вихідній вологій суміші на виході зони горіння, атм. З урахуванням останньої формули рівняння кінетики приймає проміжний вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = K_2 \cdot \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2} \cdot P_{CH_4}^0} \left(1 - \frac{1}{K_1} \cdot \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} \right).$$

З урахуванням виразів парціального тиску останнє рівняння приймає вид, що дозволяє організувати його числове інтегрування:

$$\frac{dX}{d\tau} = K_2 \cdot \frac{(1-X)}{P \cdot \left(n_{H_2}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X \cdot (3+Y) \right)} \cdot \left[1 - \frac{1}{K_1} \cdot \frac{\left(n_{CO}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X \right) \cdot (1-Y) \cdot \left(n_{H_2}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X \cdot (3+Y) \right)^3 \cdot P^2}{n_{CH_4}^0 \cdot (1-X) \cdot \left(n_{H_2O}^0 - n_{CH_4}^0 \cdot X \cdot (1+Y) \right)} \right] \cdot$$

Час контакту на кожному кроці інтегрування:

$$\tau_i = \frac{P \cdot \left(n_{H_2}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X_i \cdot (3+Y) \right) dX}{K_{2i} \cdot (1-X_i) \cdot \left[1 - \frac{1}{K_{1i}} \cdot \frac{\left(n_{CO}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X_i \right) \cdot (1-Y) \cdot \left(n_{H_2}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X_i \cdot (3+Y) \right)^3 \cdot P^2}{n_{CH_4}^0 \cdot (1-X_i) \cdot \left(n_{H_2O}^0 - n_{CH_4}^0 \cdot X_i \cdot (1+Y) \right)} \right]} \cdot$$

Вихідні дані

Таблиця 9.1 – Склад газу на вході у зону каталізу

Компонент	Вологий газ	
	м ³ /год	%
CH ₄	5513,02	4,59
CO	5716,13	4,76
CO ₂	5687,12	4,74
H ₂	30928,21	25,76
N ₂	18376,32	15,31
Ar	233,44	0,19
H ₂ O	53600,94	44,65
Разом	120055,18	100,00

Ступінь перетворення CH₄

X=0,955

Ступінь перетворення CO

Y=0,059.

Температура на вході у зону конверсії

T_{вх}=1584 К.

Температура на виході із зони конверсії	$T_{\text{вих}} = 1273 \text{ К.}$
Тиск процесу, атм	$P = 32.$
Температура суміші на вході в зону конверсії, К	$T_{\text{вх}} = 1611.$
Ступінь використання поверхні каталізатора, частка	$C = 0,35.$
Порозність насадки	$AN = 0,5.$
Коефіцієнт запасу	$K_{\text{зап}} = 4.$
Кількість кроків інтегрування	$n = 50.$

В подальших розрахунках треба перевести % концентрації у частки n^0 .

Алгоритм розрахунку

1. В подальших розрахунках Y залишається постійною величиною при інтегруванні, враховуючи миттєве досягнення рівноваги реакції парової конверсії СО за умовами конверсії.

2. Середня температура $T_{\text{сер}} = (T_{\text{вх}} + T_{\text{вих}})/2.$

3. Коефіцієнт a , що враховує зміну температури $a = \frac{T_{\text{вх}} - T_{\text{вих}}}{X}.$

4. Крок інтегрування $H = dX = X/n.$

5. Ступінь перетворення CH_4 на кожному кроці $X_i = X_{i-1} + H.$

6. Температура (адіабатичний режим) $T_i = T_{\text{вх}} - a \cdot X_i.$

7. Константа швидкості $K_{2i} = 10^{(6,3 - 4720/T_i)}.$

8. Константа рівноваги конверсії метану:

$$K_{1i} = 10^{(-9840/T_i + 8,343001 \cdot \text{LOG}_{10}(T_i) - 0,002059 \cdot T_i + 1,78 \cdot 10^{(-7)} \cdot T_i^2 - 11,96)}.$$

Нами ця залежність апроксимована більш простим рівнянням без втрати точності розрахунку:

$$K_{1i} = 10^{(-11850/T_i + 13,19)}.$$

В наступних рівняннях використати концентрації компонентів n_i^0 , об'ємні (молярні) **частки**, на вході в зону конверсії за даними таблиці 9.1. При вводі цих значень у відповідну формулу використати абсолютні посилання.

$$9. X_{2i} = n_{H_2}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X_i \cdot (3+Y).$$

$$10. X_{3i} = (n_{CO}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X_i) \cdot (1 - Y) \cdot (n_{H_2}^0 + n_{CH_4}^0 \cdot X_i \cdot (3+Y))^3 \cdot P^2.$$

$$11. X_{4i} = K_{1i} \cdot n_{CH_4}^0 \cdot (1 - X_i) \cdot (n_{H_2O}^0 - n_{CH_4}^0 \cdot X_i \cdot (1+Y)).$$

$$12. X_{5i} = X_{2i} / (1 - X_i) / (1 - X_{3i} / X_{4i}).$$

$$13. \tau_i = H \cdot P \cdot X_{5i} / K_{2i}.$$

Значення X_i , T_i , K_{1i} , X_{2i} , X_{3i} , X_{4i} , X_{5i} та τ_i розрахувати у таблиці і копіювати колонки протягуванням (авто заповненням).

$$14. \text{Час контакту, с } \tau = \sum \tau_i.$$

$$15. \text{Об'єм каталізатора, м}^3: V_{kat} = \frac{\tau \cdot V_{вол} \cdot K_{зан} \cdot T_{сер}}{3600 \cdot P \cdot 273 \cdot C \cdot AN}.$$

Далі надано фрагмент контрольного розрахунку (орієнтировний)

Таблиця 9.2 – Контрольний розрахунок

X_i	T_i	K_{2i}	K_{1i}	X_{2i}	X_{3i}	X_{4i}	X_{5i}	τ_i
0,019	1578,1913	2038,14	479855,07	0,260	0,82	9630,12	0,2654	7,9576E-05
0,038	1571,96291	1983,28	448136,12	0,263	0,86	8800,07	0,2735	8,4262E-05
0,057	1565,73452	1929,48	418282,97	0,266	0,91	8033,92	0,2818	8,9269E-05
0,076	1559,50612	1876,73	390200,67	0,268	0,95	7327,35	0,2906	9,4624E-05

В рамках виконання модульної контрольної роботи виконати розрахунок у пакеті MathCAD. Використати напрацювання з розрахунку 8, але з урахуванням залежності констант швидкості і рівноваги від температури – використати рівняння п.7 і п.8. Порівняти результати розрахунків у різних середовищах.

Контрольні запитання

Методи отримання водню, область застосування, переваги і недоліки. Одно- і двоступеневі схеми конверсії природного газу, переваги і недоліки. Каталізатори парової конверсії метану і методт їх приготування. Особливості конструкції шахтного реактору. Профіль температури по висоті реактора.

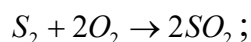
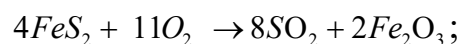
Література

Комп'ютерні технології у процесах неорганічних виробництв (друге видання, доповнене і перероблене). [Електронний ресурс] : підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», освітня програма «Хімічні технології неорганічних, електродних матеріалів та водоочищення» / А. Л. Концевой, С. А. Концевой ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові данні (1 файл: 4,8 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 238 с.

10 РОЗРАХУНОК ОКИСНЕННЯ ОКСИДУ СУЛЬФУРУ (IV)

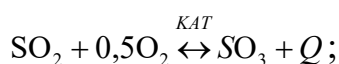
Виробництво сульфатної (сірчаної) кислоти контактним способом із сірчаного колчедану або елементарної сірки складається з таких стадій:

- отримання оксиду сульфуру (IV):

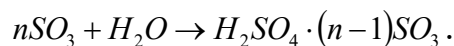


- очищення оксиду сульфуру (IV) від пилу, контактних отруювачів;

- каталітичне (контактне) окиснення оксиду сульфуру (IV):



- абсорбція оксиду сульфуру (VI) 98,5% кислотою з отриманням олеуму (моногідрат, в якому розчинено SO_3):



У промислових умовах на контактування (після очищення і сушки) надходить газова суміш, як правило, такого складу, %об.:

SO_2 : 7,5-12,0; O_2 : 12,0-6,75; SO_3 : до 0,5; решта азот.

Рівноважний ступінь перетворення X_p за реакцією окиснення оксиду

сульфуру (IV) за атмосферного тиску (101325 Па) згідно принципу Ле Шательє зростає з пониженням температури. За температур близьких до 673 К (400 °С) окиснення оксиду сульфуру (IV) може відбуватися практично повністю. За температур більш від 873 К (600 °С) ступінь перетворення SO_2 стає недопустимо низьким для виробництва. Тому, з погляду повноти перетворення оксиду сульфуру (IV) на оксид сульфуру (VI), треба було б вибирати якомога більш низьку температуру. Однак, для остаточного вибору температури процесу необхідно також враховувати і швидкість реакції. За температури 673 К (400 °С) окиснення оксиду сульфуру (IV) відбувається з достатньою для виробництва швидкістю лише на платиновому каталізаторі, який має найвищу активність порівняно з іншими каталізаторами. Але цей каталізатор є найдорожчим і дуже чутливим до контактної отрути.

Нині у промисловості використовують ванадієві каталізатори (марок СВД; ІК–1–4; ІК–1–6; СВС; МВС; КД; УК–38; RNV–59 та ін.), температура запалювання яких становить 643-683 К (370-410 °С), а верхня температурна межа складає 873-973 К (600-700 °С) (при більш високій температурі каталізатори спікаються і термічно дезактивуються). Активною складовою цих каталізаторів є оксид ванадію V_2O_5 .

Швидкість процесу окиснення SO_2 у SO_3 на ванадієвому каталізаторі у нерухомому шарі описується рівнянням:

$$W = \frac{K \cdot P}{A} \cdot \frac{B - \frac{A \cdot X}{2}}{1 - \frac{A \cdot X}{2}} \cdot \frac{1 - X}{1 - 0,2 \cdot X} \cdot \left[1 - \left(\frac{X}{Kp \cdot (1 - X)} \right)^2 \cdot \frac{1 - \frac{A \cdot X}{2}}{B - \frac{A \cdot X}{2}} \right], \quad (10.1)$$

де X – ступінь перетворення, частки; τ – час контакту, с;

K – константа швидкості реакції, $\text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$;

A – початкова концентрація SO_2 , частки об.;

B – початкова концентрація O_2 , частки об.;

P – загальний тиск, атм; Kp – константа рівноваги,

атм^{-0,5}.

Після перетворень рівняння (10.1) приймає вид:

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{K \cdot P}{A} \cdot \frac{1-X}{1-0,2 \cdot X} \cdot \left(\frac{B-A \cdot X \cdot 0,5}{1-A \cdot X \cdot 0,5} - \left[\frac{X}{K_p \cdot (1-X)} \right]^2 \right). \quad (10.2)$$

З рівняння (10.2) інтегруванням знаходять час контакту:

$$\tau = \int_{X_H}^{X_k} \frac{A \cdot (1-0,2 \cdot X)}{K \cdot P \cdot (1-X) \cdot \left\{ \frac{B-A \cdot X \cdot 0,5}{1-A \cdot X \cdot 0,5} - \left[\frac{X}{K_p \cdot (1-X)} \right]^2 \right\}} \cdot dX. \quad (10.3)$$

Рівняння (10.2) свідчить про те, що швидкість процесу залежить від константи швидкості реакції K , яка сильно зростає з підвищенням температури. Однак при цьому зменшується константа рівноваги K_p . Таким чином, швидкість процесу окиснення залежить від двох величин, одна з яких з підвищенням температури збільшується, а інша зменшується. Тому крива залежності процесу від температури повинна мати екстремум. Для процесу окиснення сірчаного ангідриду в цілому не може бути постійної оптимальної температури і зі збільшенням ступеня перетворення температуру процесу слід понижувати.

Мета роботи: складання в пакеті Mathcad програми розрахунку об'єму каталізатора та матеріального балансу контактного апарату.

Вихідні дані

Концентрації, частки об.: SO_2 - $A = 0,07$; O_2 - $B = 0,10$; SO_3 - $C=0$; решта – азот. Витрата газу, м³/год., $R = 30800$. Загальний тиск, атм, $P = 1$.

Таблиця 10.1 – Вихідні дані для кожного шару реактору

Параметр	1 шар	2 шар	3 шар	4 шар
Температура на вході T , К	713	726	708	702
Ступінь перетворення, X_k	0,72	0,92	0,97	0,98
Коефіцієнт запасу, K_{zap}	4	2	1,3	1,35

Вихідні дані з таблиці необхідно представити у вигляді матриць значень. Для цього на панелі інструментів Mathcad вибрати пункт меню “Вставити”, далі “Матриці” або використати символ безпосередньо на панелі інструментів. Далі необхідно задати кількість рядків (5 для X_k - врахувати те, що в матриці значень ступеня перетворення першим буде $X_k := 0$; 4 для T і K_{zap}) та стовпчиків (1 для кожного параметру таблиці).

$$T := \begin{pmatrix} 713 \\ 726 \\ 708 \\ 702 \end{pmatrix} \quad X_k := \begin{pmatrix} 0 \\ 0.72 \\ 0.92 \\ 0.97 \\ 0.98 \end{pmatrix} \quad K_{zap} := \begin{pmatrix} 4 \\ 2 \\ 1.3 \\ 1.35 \end{pmatrix}$$

Алгоритм розрахунку [2]

1. Для розрахунків з індексованими змінними, що суттєво зменшує текст програми, необхідно набрати $i :=$ та скористатися меню View “matrix”, далі “Задати діапазон дискретної величини” та ввести значення **0..3** (ці значення відповідають номеру рядка в *матрицях вихідних даних* X_k , T і K_{zap} для 4 шарів).

Температура на виході з кожного шару каталізатора в процесі окиснення SO_2 у SO_3 розраховується за рівнянням (нижні індекси ввести з допомогою меню “Матриці”, далі “Нижний индекс”):
 $Tk_i := T_i + Q(Xk_{i+1} - Xk_i),$

де Q – коефіцієнт адіабатичного підвищення температури газу при

ступені перетворення рівній 1. $Q := 2329 \cdot A^{0,91} - 7,92$.

Розраховувати Q треба для кожної полиці.

Далі Tk_i =(видача результату).

Зауваження. У версіях Mathcad 13 і вище видача результату: Tk =

За рівнянням (10.3) визначити час контактування τ_i на кожному шарі каталізатора (записати як $\tau_i :=$ права частина рівняння (10.3)), підставляючи замість значення K вираз (дужки враховують особливості запису в Mathcad):

$$22500 \cdot e^{\frac{-59870}{[T_i + Q(X - X_{k_i})] \cdot 8.31}}$$

та замість значення K_r вираз: $10^{\left[\frac{4905.5}{T_i + Q(X - X_{k_i})} \right] - 4.6455}$.

Межі інтегрування (визначений інтеграл) задати від X_{k_i} (X_H) до $X_{k_{i+1}}$ (X_k).

Видача результату аналогічно Tk – див. вище.

Зауваження 1. Якщо $\tau_i =$ не виводиться (червоне), зарадити цьому можна наступним чином: з підінтегрального виразу рівняння (10.3) необхідно скопіювати і знайти наступне значення:

$$rizn_i := \frac{B - A \cdot X_{k_{i+1}} \cdot 0.5}{1 - A \cdot X_{k_{i+1}} \cdot 0.5} - \left[\frac{X_{k_{i+1}}}{10^{\left[\frac{4905.5}{T_i + Q(X_{k_{i+1}} - X_{k_i})} \right] - 4.6455}} \cdot (1 - X_{k_{i+1}}) \right]^2.$$

Якщо ці значення ($rizn_i$) більше 0, то треба шукати іншу помилку, якщо ж воно менше 0, то необхідно знижувати температуру на вході в шар або (та) ступінь перетворення на шарі, до тих пір, поки $rizn_i$ не стане позитивним. В усякому разі значення $rizn_i$, що повинно бути

позитивним, дозволяє вибирати коректно вихідні дані (ступінь перетворення і температура для кожного шару) при багатоваріантному розрахунку.

Об'єм каталізатора на кожному шарі: $V_i := R \cdot \tau_i \cdot \frac{K_{zap_i}}{3600}$. Визначити сумарний об'єм каталізатору.

2. Скласти матеріальний баланс для всіх шарів каталізатора (прихід на перший шар Pointstart, витрати з кожного шару Point_i, де i=0,1, 2, 3).

Прихід на перший шар каталізатора (Pointstart):

$$VSO2 := R \cdot A; VO2 := R \cdot B; VSO3 := R \cdot C; VN2 := R \cdot (1 - A - B - C).$$

Вивести матрицю Pointstart (див. зразок нижче).

Витрати з кожного шару:

$$VSO2k_i := VSO2 \cdot (1 - Xk_{i+1}), \quad VO2k_i := VO2 - \frac{(VSO2 - VSO2k_i)}{2},$$

$$VSO3k_i := VSO3 + VSO2 \cdot Xk_{i+1}, \quad VN2k_i := VN2.$$

Увага! Розрахунок витрат на шарах каталізатору вести по відношенню до витрат на **перший** шар: ступінь перетворення на шарі визначена по відношенню до складу газу на вході в апарат.

Для прискореного вводу нижнього індексу «i» натиснути клавішу [– відповідає клавіші X (кирилиця).

Таблиці балансів представити за зразком: «Витрата з (i+1) шару»

$$\text{Point}_i := \begin{pmatrix} \text{"Komponent"} & \text{"m3/god"} & \text{"\%ob"} & \text{"kg/god"} & \text{"\%mas"} \\ \text{"SO2"} & VSO2k_i & \%SO2k_i & mSO2k_i & \%mSO2k_i \\ \text{"O2"} & VO2k_i & \%O2k_i & mO2k_i & \%mO2k_i \\ \text{"SO3"} & VSO3k_i & \%SO3k_i & mSO3k_i & \%mSO3k_i \\ \text{"N2"} & VN2k_i & \%N2k_i & mN2k_i & \%mN2k_i \\ \text{"Syma"} & Syma_i & Syma\%_i & Symam_i & Syma\%m_i \end{pmatrix}$$

Далі Point₀= Point₁= Point₂= Point₃= (видача

результату).

У випадку не видачі результатів: меню *Format, Result, Display Options*, встановити *Matrix*.

3. Побудувати графіки залежності фактичного і рівноважного ступеня перетворення від температури та ЛОТ.

Спочатку розрахувати константу рівноваги при T_{k_i} :

$$K_{p_i} := 10^{\frac{4905.5}{T_{k_i}} - 4.6455}.$$

Далі K_{p_i} = (видача матриці результатів).

Рівноважний ступінь перетворення X_{p_i} визначається з рівняння:

$$X_{p_i} = \frac{K_{p_i}}{K_{p_i} + \sqrt{\frac{1 - 0.5 \cdot A \cdot X_{p_i}}{(B - 0.5 \cdot A \cdot X_{p_i}) \cdot P}}}. \quad (10.4)$$

Задається початкове наближення $X_{p_i} = 0.5$ (або інше значення між 0 і 1).

Розв'язок рівняння проводиться за допомогою операторів *Given* та *Find*, між якими ввести рівняння (10.4). Знак рівності у рівняннях записують за допомогою оператора “=” (одночасно *Ctrl* та *=*). Змінна (корінь рівняння) має бути оголошеною $X_{p_i} := \text{Find}(X_{p_i})$; числові значення $X_{p_i} =$.

Зауваження 2. В останніх версіях MathCad (починаючи з 13) розв'язок рівняння (10.4) реалізується по іншому.

2.1 Не використовуються оператори Given та Find. У рівнянні (10.4) використовують знак := .

2.2 У рівнянні (10.4) записують K_p та X_p без індексу. Далі $X_p =$.

До речі, з індексами K_p та X_p у рівнянні (10.4) та при виводі X_p ітерація теж реалізується.

Для побудови графіку, що відображає перебіг процесу в кожному шарі каталізатору (адіабати) і проміжне охолодження газової суміші,

необхідно ввести матрицю даних:

$$X_{kr} := \begin{pmatrix} X_{k_0} \\ X_{k_1} \\ X_{k_1} \\ X_{k_2} \\ X_{k_2} \\ X_{k_3} \\ X_{k_3} \\ X_{k_4} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} T_0 \\ Tk_0 \\ T_1 \\ Tk_1 \\ T_2 \\ Tk_2 \\ T_3 \\ Tk_3 \end{pmatrix}$$

Для побудови графіка використати пункт меню “Графіки”, далі “Х – У графіки”. Для побудови 2-х залежностей на одному графіку залежності записують через кому: на осі ординат X_{r_i} , X_{kr} , а на осі абсцис T_{k_i} , T_r .

Доповнити алгоритм і програму побудовою лінії оптимальних температур (ЛОТ). Для побудови ЛОТ необхідно знайти оптимальні температури, що забезпечують найбільшу швидкість процесу при заданому ступені перетворення. Для їх знаходження використовують формулу:

$$T_{opt_i} := \frac{4905.5}{\log \left[\frac{X_{k_{i+1}}}{(1 - X_{k_{i+1}}) \cdot \sqrt{\frac{B - 0.5 \cdot A \cdot X_{k_{i+1}}}{1 - 0.5 \cdot A \cdot X_{k_{i+1}}}}} \right] + 4.937}.$$

Далі T_{opt_i} =(видача матриці результатів) або T_{opt} = у версіях *MathCad* 13 і вище. Для побудови 3-х кривих на одному графіку залежності записують через кому: на осі ординат $X_{k_{i+1}}$, X_{r_i} , X_{kr} , а на осі абсцис T_{opt_i} , T_{k_i} , T_r .

Індивідуальна самостійна робота

Вивчити вплив вихідної концентрації SO_2 в діапазоні $A = 0,07-0,09$, крок 0,01 і відповідної концентрації O_2 - $B = 0,10-0,08$, крок 0,01 (решта азот) на об’єм каталізатора на полиці, ступінь перетворення фактичну і рівноважну та температуру на виході кожної полиці.

Зауваження 3. Можливе варіювання на полицях вихідної температури і фактичного ступеня перетворення – див. зауваження 1.

Контрольні запитання

Фізико-хімічні основи каталітичного окиснення SO_2 у SO_3 : рівновага і фактори її зсуву, каталізатори, швидкість процесу. Можливі конструкції ректорів, їх переваги і недоліки. Необхідність теплообміну в реакторі окиснення SO_2 у SO_3 та прийоми організації теплообміну. Графік залежності фактичного і рівноважного ступеня перетворення від температури і тиску. Який параметр максимізує лінія оптимальних температур, принцип її побудови. Переваги використання індексованих змінних.

Література

Комп'ютерні технології у процесах неорганічних виробництв (друге видання, доповнене і перероблене). [Електронний ресурс] : підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», освітня програма «Хімічні технології неорганічних, електродних матеріалів та водоочищення» / А. Л. Концевой, С. А. Концевой ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові данні (1 файл: 4,8 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 238 с.

11 РОЗРАХУНОК РІВНОВАГИ ПАРО-ВУГЛЕКИСЛОТНОЇ КОНВЕРСІЇ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

Основним компонентом природного газу є метан. Тому основні процеси, що перебігають при конверсії, можна описати наступними реакціями:



Завдяки реакціям (11.1) і (11.3) підтримують необхідне для синтезу метанолу співвідношення CO і H_2 . З точки зору термодинаміки реакція (11.3) є залежною: (11.3) = (11.1) - (11.2). і рівновага процесу описується системою 2 рівнянь:

$$K_1 = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad K_2 = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (11.4)$$

Склад конвертованого газу для синтезу метанолу задається співвідношенням, що називається функціоналом f :

$$f = \frac{(C_{\text{H}_2} - C_{\text{CO}_2})}{(C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2})} \quad (11.5)$$

Початковий і кінцевий склад газової суміші, а також парціальний тиск її компонентів при встановленні рівноваги описуються рівняннями, що наведені в таблиці 11.1.

Умовні позначення:

$R_{\text{CH}_4}, R_{\text{CO}_2}$ – об'єм відповідно CH_4 , CO_2 у вихідному газі, м^3 .

N - співвідношення пара/метан на вході; P - тиск процесу, атм;

x - ступінь перетворення CH_4 за реакцією (11.1), частка;

y - ступінь перетворення CO за реакцією (11.2), частка.

Таблиця 11.1 – Розрахункові рівняння складу газової суміші

Компонент	Об'єм, м ³		Рівноважний тиск компонентів
	вихідний	рівноважний	
CH ₄	R_{CH_4}	$R_{CH_4} \cdot (1-x)$	$\frac{R_{CH_4} \cdot (1-x)}{R_{CH_4} + N \cdot R_{CH_4} + 2 \cdot R_{CH_4} \cdot x + R_{CO_2}} \cdot P$
H ₂ O	$N \cdot R_{CH_4}$	$N \cdot R_{CH_4} - R_{CH_4} x - R_{CH_4} x \cdot y$	$\frac{N \cdot R_{CH_4} - R_{CH_4} x - R_{CH_4} x \cdot y}{R_{CH_4} + N \cdot R_{CH_4} + 2 \cdot R_{CH_4} \cdot x + R_{CO_2}} \cdot P$
CO	-	$R_{CH_4} x - R_{CH_4} x \cdot y$	$\frac{R_{CH_4} \cdot x - R_{CH_4} x \cdot y}{R_{CH_4} + N \cdot R_{CH_4} + 2 \cdot R_{CH_4} \cdot x + R_{CO_2}} \cdot P$
CO ₂	R_{CO_2}	$R_{CO_2} + R_{CH_4} x \cdot y$	$\frac{R_{CO_2} + R_{CH_4} x \cdot y}{R_{CH_4} + N \cdot R_{CH_4} + 2 \cdot R_{CH_4} \cdot x + R_{CO_2}} \cdot P$
H ₂	-	$3 \cdot R_{CH_4} \cdot x + R_{CH_4} x \cdot y$	$\frac{3R_{CH_4} \cdot x + R_{CH_4} x \cdot y}{R_{CH_4} + N \cdot R_{CH_4} + 2 \cdot R_{CH_4} \cdot x + R_{CO_2}} \cdot P$
Всього	Σ	$R_{CH_4} + N \cdot R_{CH_4} + 2 \cdot R_{CH_4} \cdot x + R_{CO_2}$	P

З урахуванням виразів парціального тиску з таблиці рівняння (11.4) і (11.5) набувають вигляду:

$$K_1 = \frac{(R_{CH_4} x - R_{CH_4} x \cdot y)(3R_{CH_4} x + R_{CH_4} x \cdot y)^3 P^2}{R_{CH_4} (1-x)(R_{CH_4} \cdot N - R_{CH_4} x - R_{CH_4} x \cdot y)(R_{CH_4} + N \cdot R_{CH_4} + 2 \cdot R_{CH_4} \cdot x + R_{CO_2})^2} \quad (11.6)$$

$$K_2 = \frac{(R_{CO_2} + R_{CH_4} x \cdot y)(3R_{CH_4} \cdot x + R_{CH_4} x \cdot y)}{(R_{CH_4} x - R_{CH_4} x \cdot y)(N \cdot R_{CH_4} - R_{CH_4} x - R_{CH_4} x \cdot y)} \quad (11.7)$$

$$f = \frac{(3R_{CH_4} \cdot x + R_{CH_4} x \cdot y) - (R_{CO_2} + R_{CH_4} x \cdot y)}{(R_{CH_4} x - R_{CH_4} x \cdot y) + (R_{CO_2} + R_{CH_4} x \cdot y)} \quad (11.8)$$

Значення констант рівноваги K_1 і K_2 визначаються за формулами:

$$\lg K_1 = -\frac{9840}{T_1} + 8,343 \cdot \lg T_1 - 2,059 \cdot 10^{-3} \cdot T_1 + 0,178 \cdot 10^{-6} \cdot T_1^2 - 11,96; \quad (11.9)$$

$$\lg K_2 = \frac{2217,5}{T_2} + 0,297 \cdot \lg T_2 + 0,3525 \cdot 10^{-3} \cdot T_2 - 0,0508 \cdot 10^{-6} \cdot T_2^2 - 3,26. \quad (11.10)$$

Мета роботи: реалізація в пакеті MathCad розрахунку витрати вуглекислого газу, рівноважних ступенів перетворення і складу газової суміші.

Вихідні дані

Об'єм сухого метану, м³: $R_{CH_4} = 1000$. Тиск процесу, атм: $P = 1 + N$.

Співвідношення пара/метан на вході в конвертор: $N = 1.3$.

Температура конверсії, К: $T = 1100 + N$. Значення функціоналу: $f = 1.35$.

Алгоритм розрахунку

1. Розрахувати константи K_1 і K_2 за формулами (11.9) і (11.10) за значеннями температури $T_1 = T_2 = T$.

2. Задати початкові наближення $x = 0.8$, $y = 0.1$, $R_{CO_2} = 0,1 \cdot R_{CH_4}$.

1. Вирішити систему рівнянь (11.6)-(11.8) відносно x , y і R_{CO_2} за допомогою операторів Given і Find, між якими вводяться ці рівняння

Присвоїти вектору рішення функцію Find: $Z := \text{Find}(x, y, R_{CO_2})$.

Привласнити $x := Z_0$ $y := Z_1$ $R_{CO_2} := Z_2$.

Зауваження: для деяких значень початкових наближень система рішення не має.

2. Розрахувати рівноважний склад вологого і сухого конвертованого газу (м³, %) за формулами таблиці і представити у матричному вигляді.

3. Зробити розрахунок для $f=2$ і значень технологічних параметрів.

Індивідуальна самостійна робота

1. Розрахувати практичний склад вологого і сухого конвертованого газу (м³, %) для значень температури $T_2 = T$,

T1=T-15: знайдені рівноважні значення відповідають практичним.

2. Розробити алгоритм і програму розрахунку автотермічної паровуглекислотно-кисневої конверсії метану при співвідношенні реагентів $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{CO}_2 = 1:0,7:0,6:0,3$. Тиск процесу, атм: $P = 1$ і 10 . Температура конверсії, К: $T=1100$. В таблиці і в системі двох рівнянь (функціонал f не задається) врахувати необоротну реакцію $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$. Розрахувати функціонал f .

Контрольні запитання

Необхідність і фізико-хімічні основи (фактори зсуву рівноваги, каталізатори) паровуглекислотної конверсії природного газу. Аналіз отриманого значення y – ступеня перетворення СО за реакцією (11.2). Конструкція реактору. Організація теплообміну в реакторі.

Порядок розв'язання системи нелінійних рівнянь.

Література

1. Технологія зв'язаного азоту: технологія та алгоритми розрахунків виробництва аміаку і метанолу. [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / А.Л. Концевой ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові данні (1 файл: 5,55 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 213 с.

2. Концевой А.Л. Універсальний алгоритм і програма розрахунку процесів конверсії вуглеводнів / А.Л. Концевой, Н.А. Кулініч, С.А. Концевой // Вестник НТУ «ХПИ», №22, 2009, с. 65 – 72.

12 РОЗРАХУНОК РІВНОВАГИ ПАРОВОПОВІТРЯНОЇ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ

Рівновага в шахтному реакторі конверсії метану (друга ступінь конверсії природного газу) описується рівняннями:

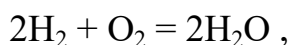


Константа рівноваги:
$$K_1 = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}},$$



Константа рівноваги:
$$K_2 = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Повітря подається в кількості, яка забезпечує необхідну концентрацію N_2 в конвертованому газі, який йде на синтез аміаку. При цьому приймають, що весь кисень, який подається з повітрям, витрачається на реакцію в зоні горіння



що сприяє підвищенню температури на вході в шар каталізатора до необхідного значення (1200–1300) °С.

Початковий та кінцевий склад газової суміші, а також парціальні тиски її компонентів в стані рівноваги в загальному вигляді виражаються рівняннями, наведеними в таблиці 12.1, в якій прийняті наступні умовні позначення: V_0 – об'єм сухого газу, який поступає на конверсію метану, м^3 ; $R_{\text{CH}_4}, R_{\text{CO}}, R_{\text{CO}_2}, R_{\text{H}_2}, R_{\text{N}_2}, R_{\text{Ar}}$ – об'єми відповідно $\text{CH}_4, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{N}_2, \text{Ar}$ в газі після парової конверсії в трубчатій печі, м^3 . N – співвідношення пара/газ на вході в конвертор; x – ступінь перетворення метану за реакцією (12.1); y – ступінь перетворення CO за реакцією (12.2); P – загальний тиск процесу, атм; W – об'єм поданого повітря, м^3 .

W визначається із потрібного об'ємного співвідношення компонентів

M у конвертованому газі (кінцевий об'єм): $M = \frac{V_{H_2} + V_{CO}}{V_{N_2}}$.

$$M = \frac{R_{H_2} + 3 \cdot R_{CH_4} \cdot x + (R_{CO} + R_{CH_4} \cdot x) \cdot y - 2 \cdot 0,21 \cdot W + (R_{CO} + R_{CH_4} \cdot x) \cdot (1 - y)}{R_{N_2} + 0,78 \cdot W}$$

Звідки:

$$W = \frac{R_{H_2} + R_{CO} + 4 \cdot R_{CH_4} \cdot x - M \cdot R_{N_2}}{0,78 \cdot M + 0,42} \quad (12.3)$$

Таблиця 12.1 – Розрахунок складу газової суміші

Компо- нент	Об'єм газової суміші, м ³		Парціальний тиск компонентів
	початковий	кінцевий	
CH ₄	R_{CH_4}	$R_{CH_4} \cdot (1 - x)$	$\frac{R_{CH_4} \cdot (1 - x)}{V_0 + N \cdot V_0 + 0,79 \cdot W + 2 \cdot R_{CH_4} \cdot x} \cdot P$
H ₂ O	$N \cdot V_0$	$N \cdot V_0 - R_{CH_4} x - (R_{CO} + R_{CH_4} \cdot x) \cdot y + 0,42W$	$\frac{N \cdot V_0 - R_{CH_4} x - (R_{CO} + R_{CH_4} \cdot x) \cdot y + 0,42W}{V_0 + N \cdot V_0 + 0,79 \cdot W + 2 \cdot R_{CH_4} \cdot x} \cdot P$
O ₂	$0,21 \cdot W$	—	—
CO	R_{CO}	$R_{CO} + R_{CH_4} x - (R_{CO} + R_{CH_4} x) y$	$\frac{R_{CO} + R_{CH_4} x - (R_{CO} + R_{CH_4} x) y}{V_0 + N \cdot V_0 + 0,79 \cdot W + 2 \cdot R_{CH_4} \cdot x} \cdot P$
CO ₂	R_{CO_2}	$R_{CO_2} + (R_{CO} + R_{CH_4} \cdot x) \cdot y$	$\frac{R_{CO_2} + (R_{CO} + R_{CH_4} \cdot x) \cdot y}{V_0 + N \cdot V_0 + 0,79 \cdot W + 2 \cdot R_{CH_4} \cdot x} \cdot P$
H ₂	R_{H_2}	$R_{H_2} + 3 \cdot R_{CH_4} \cdot x + (R_{CO} + R_{CH_4} \cdot x) \cdot y - 2 \cdot 0,21 \cdot W$	$\frac{R_{H_2} + 3 \cdot R_{CH_4} \cdot x + (R_{CO} + R_{CH_4} \cdot x) \cdot y - 2 \cdot 0,21 \cdot W}{V_0 + N \cdot V_0 + 0,79 \cdot W + 2 \cdot R_{CH_4} \cdot x} \cdot P$
N ₂	$R_{N_2} + 0,78 \cdot W$	$R_{N_2} + 0,78 \cdot W$	$\frac{R_{N_2} + 0,78 \cdot W}{V_0 + N \cdot V_0 + 0,79 \cdot W + 2 \cdot R_{CH_4} \cdot x} \cdot P$
Ar	$R_{Ar} + 0,01 \cdot W$	$R_{Ar} + 0,01 \cdot W$	$\frac{R_{Ar} + 0,01 \cdot W}{V_0 + N \cdot V_0 + 0,79 \cdot W + 2 \cdot R_{CH_4} \cdot x} \cdot P$
Всього	$V_0 + N \cdot V_0 + W$	$V_0 + N \cdot V_0 + 0,79 \cdot W + 2 \cdot R_{CH_4} \cdot x$	P

З використанням виразів

парціальних тисків компонентів

із таблиці в рівняннях (12.1) і (12.2) та після деяких перетворень отримаємо:

$$K_1 = \frac{(R_{CO} + R_{CH_4} \cdot x) \cdot (1 - y) \cdot (R_{H_2} + 3 \cdot R_{CH_4} \cdot x + (R_{CO} + R_{CH_4} \cdot x) \cdot y - 2 \cdot 0,21 \cdot W)^3 \cdot P^2}{R_{CH_4} \cdot (1 - x) \cdot (N \cdot V_0 - R_{CH_4} \cdot x - (R_{CO} + R_{CH_4} \cdot x) \cdot y + 0,42W) \cdot (V_0 + N \cdot V_0 + 0,79 \cdot W + 2 \cdot R_{CH_4} \cdot x)^2}; \quad (12.4)$$

$$K_2 = \frac{(R_{CO_2} + (R_{CO} + R_{CH_4} \cdot x) \cdot y) \cdot (R_{H_2} + 3 \cdot R_{CH_4} \cdot x + (R_{CO} + R_{CH_4} \cdot x) \cdot y - 2 \cdot 0,21 \cdot W)}{(R_{CO} + R_{CH_4} \cdot x) \cdot (1 - y) \cdot (N \cdot V_0 - R_{CH_4} \cdot x - (R_{CO} + R_{CH_4} \cdot x) \cdot y + 0,42W)}. \quad (12.5)$$

Значення констант рівноваги K_1 і K_2 визначаються за формулами:

$$\lg K_1 = -\frac{9840}{T_1} + 8,343 \cdot \lg T_1 - 2,059 \cdot 10^{-3} \cdot T_1 + 0,178 \cdot 10^{-6} \cdot T_1^2 - 11,96; \quad (12.6)$$

$$\lg K_2 = \frac{2217,5}{T_2} + 0,297 \cdot \lg T_2 + 0,3525 \cdot 10^{-3} \cdot T_2 - 0,0508 \cdot 10^{-6} \cdot T_2^2 - 3,26. \quad (12.7)$$

Мета роботи: визначення рівноважного і практичного складу конвертованого газу та витрати повітря в пакеті MathCad.

Вихідні дані

Об'єм сухого газу, м³: $V_0 = 100$.

Склад газу, який поступає на конверсію метану C_i , % об.:

$CH_4 = 9$; $H_2 = 69,93$; $CO_2 = 9,89$; $CO = 10,1$; $Ar = 0,01$; $N_2 = 1,07$.

Тиск процесу, атм: $P = 32-0,4N$.

Співвідношення пара/газ на вході в конвертор: $N = 0,7591$.

Співвідношення компонентів: $M = 3,14$.

Температура конверсії рівноважна, К: $T_1 = 1273$.

Температура на виході із конвертора, К: $T_2 = 1273$.

Алгоритм розрахунку

1. Ввести вихідні дані.

2. Розрахувати об'єми компонентів вихідного газу $R_i := V_0 \cdot C_i / 100$.
3. Розрахувати константи рівноваги реакцій (12.1) і (12.2) за формулами (12.6) і (12.7).
4. Ввести початкові наближення $x := 0.8, y := 0.1, W := 0.3V_0$.
5. Розв'язати систему трьох рівнянь (12.3)-(12.5) за допомогою операторів Given та Find, між якими ввести рівняння. Рівність у рівняннях записують за допомогою оператора "=" (одночасно Ctrl та =). Для обчислення значень ступенів перетворення x, y та об'єму поданого повітря W присвоїти вектору рішень функцію Find: $Z := \text{Find}(x, y, W)$. Присвоїти $x := Z_0 \quad y := Z_1 \quad W := Z_2$ (0, 1, 2 ввести як **індекси!**) для того, щоб уникнути подальшого розрахунку з початковими наближеннями цих значень. Вивести значення $x = y = W =$. При деяких комбінаціях початкових наближень система рішення не має.
6. Визначити рівноважний склад **сухого** конвертованого газу (м^3 і %) за рівняннями таблиці (кінцевий об'єм газу). Результати надати у матричному вигляді (див. зразок у раніше виконаних роботах).
7. Розрахувати об'єм пари, співвідношення пара/газ і пара/CO на виході із конвертора. Зробити висновок про достатність кількості пари для парової конверсії CO на наступних стадіях отримання технологічного газу.
8. Розрахувати фактичний склад конвертованого сухого газу. Для цього розрахунку приймається, що практичний ступінь перетворення x рівний рівноважному, але при рівноважній температурі T_1 на 20 градусів меншій, ніж температура на виході T_2 : $T_1 = T_2 - 20$. Рівновага парової конверсії CO досягається миттєво і відповідає температурі на виході T_2 . Порівняти рівноважний і фактичний склади газу. Розрахувати ступінь досягнення рівноваги

як співвідношення ступенів перетворення фактичного до рівноважного: $\eta = x_{(T_1=T_2-20)} / x_{(T_1=T_2)}$.

Індивідуальна самостійна робота

1. Визначити вплив тиску в діапазоні 20-40 атм з кроком 4 на рівноважний вміст метану в сухому конвертованому газі. Побудувати відповідну діаграму.

Контрольні запитання

Визначення фактичного і рівноважного ступеня перетворення. Закон діючих мас. Константа рівноваги. Принцип Ле Шательє і його використання для аналізу процесів в шахтному реакторі. Обґрунтування конструкції шахтного конвертору метана. Профіль температури по висоті шару каталізатора. Принцип розрахунку витрати повітря в реактор.

Література

1. Концевой А.Л. Алгоритмизация расчётов в производстве аммиака: Учеб. пособие / А.Л. Концевой, Н.П. Гамалей. – Киев: УМК ВО, 1991. – 104 с.
2. Концевой А.Л. Універсальний алгоритм і програма розрахунку процесів конверсії вуглеводнів. / А.Л. Концевой, Н.А. Кулініч, С.А. Концевой // Вестник НТУ «ХПИ», №22, 2009, с. 65 – 72.

13 КІНЕТИЧНИЙ РОЗРАХУНОК ПОЛИЧНИХ КОЛОН СИНТЕЗУ АМІАКУ

Загальні відомості

Для розрахунку часу контактування τ_i (години) азото-водневої суміші з каталізатором на i -й полиці використовують одну з модифікацій рівняння Тьомкіна-Пижова [1]:

$$dX_i / d\tau_i = \frac{Ks \cdot (1 - b \cdot X_i)^{2,5} \cdot (1 + X_i)^3}{P^{0,5} \cdot (1 - I_{inert})^{1,5} \cdot X_i} \cdot \left[\frac{x_{ri}^2}{(1 - b \cdot x_{ri})^4} - \frac{X_i^2}{(1 - b \cdot X_i)^4} \right],$$

Звідки

$$\tau_i = \int_{X_{i0}}^{X_i} \frac{1}{\frac{Ks \cdot (1 - b \cdot X_i)^{2,5} \cdot (1 + X_i)^3}{P^{0,5} \cdot (1 - I_{inert})^{1,5} \cdot X_i} \cdot \left[\frac{x_{ri}^2}{(1 - b \cdot x_{ri})^4} - \frac{X_i^2}{(1 - b \cdot X_i)^4} \right]} dX_i, \quad (13.1)$$

де X_{i0} , X_i – реальна концентрація аміаку на вході і виході з полиці, об'ємна частка; x_{ri} – рівноважна концентрація аміаку, об'ємна частка; b – коефіцієнт; Ks – константа швидкості; P – тиск, атм; I_{inert} – концентрація інертних газів, об'ємна частка;

$$b = \frac{1 + I_{inert}}{1 - I_{inert}}, \quad Ks = 9400 \cdot \frac{723,16}{T_{ceri}} \cdot e^{\frac{-170000}{8,31} \left(\frac{1}{T_{ceri}} - \frac{1}{723,16} \right)}.$$

Для визначення рівноважної концентрації аміаку x_{ri} знаходять спочатку рівноважний ступінь перетворення за азотом x_{pi} з рівняння константи рівноваги, яке в загальному випадку має вид:

$$K_{pi} = \left(\frac{P}{1 + N_{2^{i\,vhid}} \cdot x_{pi} \cdot \frac{d}{L_1}} \right)^d \cdot \frac{\left(NH_{3^{i\,vhid}} + N_{2^{i\,vhid}} \cdot x_{pi} \cdot \frac{L_3}{L_1} \right)^{L_3}}{\left(N_{2^{i\,vhid}} - N_{2^{i\,vhid}} \cdot x_{pi} \right)^{L_1} \cdot \left(H_{2^{i\,vhid}} - N_{2^{i\,vhid}} \cdot x_{pi} \cdot \frac{L_2}{L_1} \right)^{L_2}}, \quad (13.2)$$

де $L_1 = 0,5$; $L_2 = 1,5$; $L_3 = 1$; $d = -1$ для реакції синтезу аміаку. Вхідні ($vhid$) концентрації компонентів надано в об'ємних частках.

Значення константи рівноваги на i -й полиці розраховують з рівняння:

$$\log Kp_i = \left(\frac{2074,8}{T_{ceri}} \right) - 2,4943 \cdot \log(T_{ceri}) - 1,256 \cdot 10^{-4} \cdot T_{ceri} + 1,8567 \cdot 10^{-7} \cdot T_{ceri}^2 + 2,1986$$

$$Kp_i = 10^{\log Kp_i}$$

Рівноважна концентрація аміаку дорівнює:

$$x_{ri} = \frac{NH_{3^{i_vhid}} + N_{2^{i_vhid}} \cdot x_{pi} \cdot \frac{L_3}{L_1}}{1 + N_{2^{i_vhid}} \cdot x_{pi} \cdot \frac{d}{L_1}} = \frac{NH_{3^{i_vhid}} + N_{2^{i_vhid}} \cdot x_{pi} \cdot 2}{1 - N_{2^{i_vhid}} \cdot x_{pi} \cdot 2} \quad (13.3)$$

Вихідні дані

Тиск в колоні синтезу, атм Р=320.

Таблиця 13.1 – Склад газу на вході в першу каталізаторну полицю

Компонент	м ³ /Год	%об.
H ₂	2,886·10	64,745
N ₂	9,621·10	21,582
CH ₄	3,288·10	7,375
Ar	1,421·10	3,188
NH ₃	1,386·10	3,11
Всього R	4,458·10	100

Таблиця 13.2 – Склад газу на виході з першої каталізаторної полиці

Компонент	м ³ /Год	%об.
H ₂	2,529·10	59,937
N ₂	8,431·10	19,979
CH ₄	3,288·10	7,791
Ar	1,421·10	3,368
NH ₃	3,766·10	8,925
Всього	4,22·10 ⁵	100

Таблиця 13.3 – Склад газу на вході в другу каталізаторну полицю

Компонент	м ³ /год	%об.
H ₂	3,272·10	60,964
N ₂	1,091·10	20,321
CH ₄	4,133·10	7,702
Ar	1,787·10	3,33
NH ₃	4,123·10	7,683
Всього R	5.367·10	100

Таблиця 13.4 – Склад газу на виході з другої каталізаторної полиці

Компонент	м ³ /год	%об.
H ₂	2,985·10	57,674
N ₂	9,949·10	19,225
CH ₄	4,133·10	7,987
Ar	1,787·10	3,453
NH ₃	6,035·10	11,662
Всього	5,175·10	100

Таблиця 13.5 – Склад газу на вході в третю каталізаторну полицю

Компонент	м ³ /год	%об.
H ₂	3,693·10	58,907
N ₂	1,231·10	19,636
CH ₄	4,94·10 ⁴	7,88
Ar	3,407·10	3,407
NH ₃	6,375·10	10,171
Всього R	6,268·10	100

Таблиця 13.6 – Склад газу на виході з третьої каталізаторної полиці

Компонент	м ³ /год	%об.
H ₂	3,38·10 ⁵	55,777
N ₂	1,127·10	18,592
CH ₄	4,94·10 ⁴	8,151
Ar	2,135·10	3,524
NH ₃	8,457·10	13,956
Всього	6,06·10 ⁵	100

Таблиця 13.7 – Склад газу на вході в четверту каталізаторну полицю

Компонент	м ³ /год	%об.
H ₂	3,612·10	56,277
N ₂	1,204·10	18,759
CH ₄	5,204·10	8,108
Ar	2,25·10 ⁴	3,505
NH ₃	8,569·10	13,351
Всього R	6,418·10	100

Таблиця 13.8 – Склад газу на виході з четвертої каталізаторної полиці

Компонент	м ³ /год	%об.
H ₂	3,446·10	54,637
N ₂	1,149·10	18,212
CH ₄	5,204·10	8,25
Ar	2,25·10 ⁴	3,566
NH ₃	9,673·10	15,335
Всього	6,308·10	100

Таблиця 13.9 – Середня температура на *i*-й полиці

Полиця №	1	2	3	4
Температура К	758	751	745	734

Алгоритм розрахунку

1. Ввести вихідні дані для першої полиці.
2. Розрахувати константу швидкості і константу рівноваги за середньої температури T_{seri} на 1-й полиці. Розрахувати коефіцієнт b .

Увага! У пунктах 3 і 4 концентрація у об'ємних частках!

3. За рівнянням (13.2) визначити рівноважний ступінь перетворення x_{pi} (з використанням операторів Given і Find.) і за рівнянням (13.3) рівноважну концентрацію аміаку x_{ri} на виході з полиці.

4. За рівнянням (13.1) визначити час контактування.

5. За витратою газу на полицю, м³/год і часом

контактування τ_n , год, розрахувати об'єм каталізатору $V_{cat}=R \cdot \tau_n$.

6. Повторити пункти 1–5 для інших полиць – максимально використати копіювання фрагментів програми.

7. Розрахувати сумарний об'єм каталізатору.

Контрольні запитання

Можливі конструкції колон синтезу. Вплив високого тиску і водневої корозії на конструкцію колон синтезу. Організація теплообміну в реакторах. Графік залежності фактичного і рівноважного ступеня перетворення від температури і тиску.

Література

1. Концевой А.Л. Математична модель поличных колон синтезу аміаку. / А.Л. Концевой, О.В. Мошкучело, С.А. Концевой. // I міжнародна НПК «Хімічна технологія: наука і виробництво». Тези доповідей. Шостка, 2012 р., с. 91.

2. Концевой А.Л., Концевой С.А. Алгоритм і програма розрахунку матеріального балансу синтезу аміаку. Зб. Наукових статей 7 МНПК «Комп'ютерне моделювання в хімії і хімічних технологіях та системах сталого розвитку». 6 – 8 травня 2019, Київ, КПІ ім. Ігоря Сікорського. – с. 139–145.

3. Концевой А.Л., Концевой С.А., Мамчич Ю.Р. Алгоритм і програма розрахунку триполичної колони синтезу аміаку. Комп'ютерне моделювання і керування в техніці та технологіях – КМКТТ-2021: Збірник наукових статей Дев'ятої МНПК 12-14 травня 2021 – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021 – с. 165-171.

14 РОЗРАХУНОК ТЕПЛООБМІНУ В ТРИПОЛИЧНІЙ КОЛОНІ СИНТЕЗУ АМІАКУ

Для каталітичних оборотних екзотермічних реакцій температурний профіль (раціональний чи близький до оптимального – критерій оптимальності: максимальна концентрація аміаку на виході колони синтезу) визначається конструкцією реактора і способом регулювання тепловим режимом. В багатополічних реакторах найбільш розповсюдженими способом організації теплообміну є використання проміжних теплообмінників або байпасування. Колонна синтезу аміаку є основним технологічним апаратом відділення синтезу аміаку. Тепловий баланс колони розраховується на основі даних загального матеріального балансу відділення синтезу. Принципове розташування колони синтезу аміаку у відділенні синтезу аміаку представлено на рисунку 14.1.

Представлення технологічного вузла колони синтезу на рисунку 14.1 є спрощеним, оскільки відображає лише вхідний та кінцевий потоки, не розкриваючи ходу газу у колоні. На цьому етапі важливо відзначити точки схеми, що визначатимуть режим матеріальних потоків у колоні синтезу: точки 8 і 9.

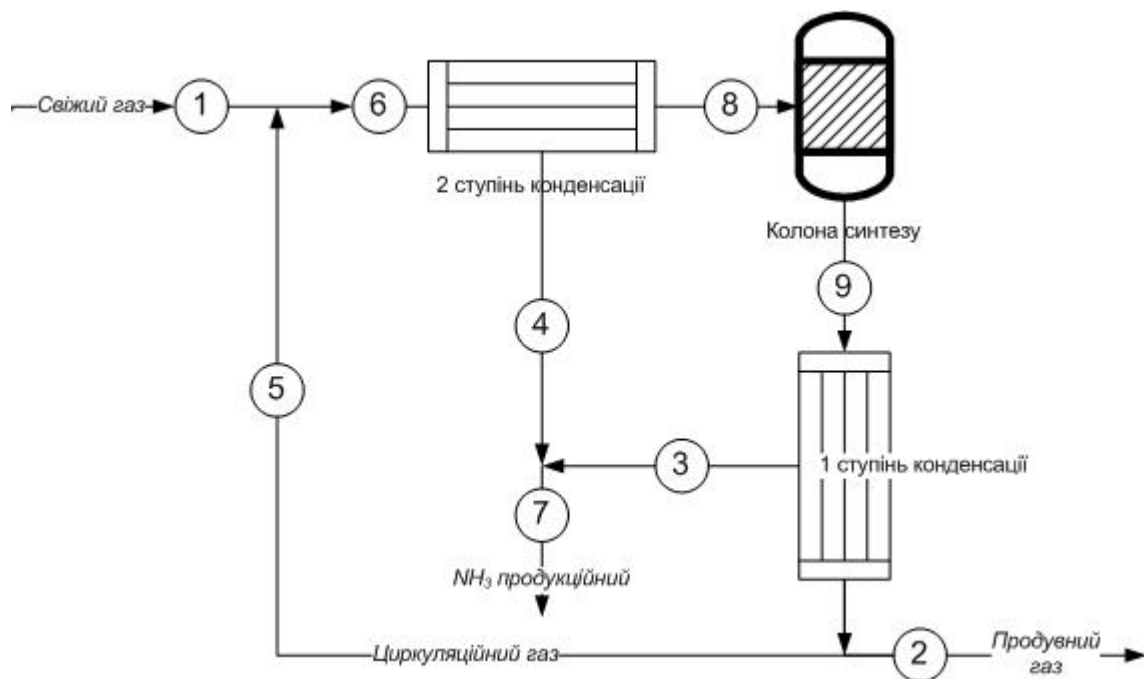


Рисунок 14.1 – Принципова схема відділення синтезу аміаку.

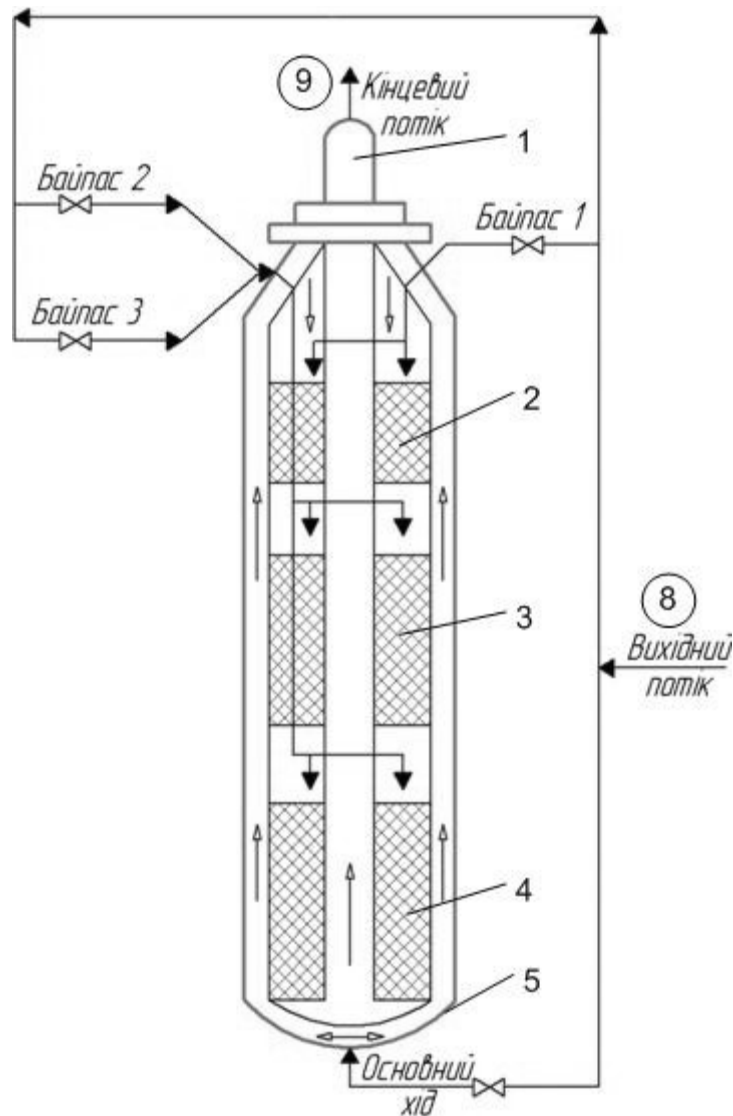
Більш конкретно вузол колони синтезу аміаку представлено на рисунку 14.2. Таким чином, вихідний потік (з параметрами точки 8 на рисунку 14.1) поступає до вузла колони синтезу і розгалужується на основний потік та байпаси. З колони синтезу аміаку виходить кінцевий потік (з параметрами точки 9 на рисунку 14.1).

За схемою колони синтезу, представленою на рисунку 14.2, а також якщо відомі параметри точок 8 і 9, можливо розрахувати загальний тепловий баланс. Такий розрахунок буде містити дані про загальний прихід та витрату теплоти, але не ілюструватиме тепловий профіль колони синтезу.

Важливим параметром при здійсненні синтезу аміаку є співвідношення витрат у колоні синтезу за основним ходом та байпасами. Роль байпасів у такому випадку полягає в регулюванні температурного режиму колони. Це є важливим для забезпечення максимального виходу продукту та запобігання спікання каталізатора. Разом з

цим температура на виході полиці має бути нижче, ніж рівноважна температура – це пропонується порівняти за допомогою відповідного рисунка. Відповідні розрахунки можна здійснити за схемою на рисунку 14.2, застосовуючи як вихідні дані параметри точок 8 і 9 матеріального балансу та результати загального теплового балансу.

Програмування вище описаних розрахунків є метою цієї роботи.



1 – теплообмінник, 2 – перший шар каталізатора, 3 – другий шар каталізатора, 4 – третій шар каталізатора, 5 – корпус високого тиску

Рисунок 14.2 – Схема матеріальних потоків у колоні синтезу.

Опис середовища розробки

Для програмування розрахунків за цією роботою рекомендується застосовувати такі можливості MathCAD:

– **робота з векторами:** MathCAD дозволяє створювати масиви даних у вигляді векторів. Такий прийом дуже схожий на математичну матрицю, до якої також можуть входити текстові змінні (їх необхідно записувати у лапках). Кожна така матриця позначається своєю змінною, а звернення до кожного елементу матриці здійснюється за ім'ям матриці з відповідними індексами. З числовими матрицями або окремими числовими елементами можна виконувати типові математичні дії.

– **вирішення системи алгебраїчних рівнянь:** функція реалізується за допомогою операторів Given та Find. Синтаксис функції наступний: given – службовий оператор, що оголошує початок декларування системи рівнянь; кожне з рівнянь системи записується у вигляді окремої рівності з використанням булієвого оператора “=” (одночасно Ctrl та =); кожна зі змінних, що входить до системи рівнянь, має бути попередньо оголошеною; find(x, y, z, ...) – оператор, що присвоює відповідній змінній корені системи рівнянь.

Мета роботи: розрахунок в середовищі MathCAD байпасних потоків за заданим температурним режимом і даними матеріального балансу.

Вихідні дані

1. **Вектори параметрів вихідного та кінцевого потоків** (точки 8 і 9 на рисунку 14.1). Дані (витрати/год.) отримані розрахунком матеріального балансу та представляються у векторі Point8, Point9 (для пришвидшення запису можна просто P8, P9):

$$\text{Point8} := \begin{pmatrix} \text{"komponent"} & \text{"m,kg"} & \text{"V,m3"} & \text{"\%ob"} \\ \text{"H2"} & 34382 & 385074 & 65.16 \\ \text{"N2"} & 160447 & 128358 & 21.72 \\ \text{"CH4"} & 29344 & 41082 & 6.95 \\ \text{"Ar"} & 32345 & 18113 & 3.06 \\ \text{"NH3"} & 13947 & 18378 & 3.11 \\ \text{"vsego"} & 270466 & 591004 & 100 \end{pmatrix}$$

$$\text{Point9} := \begin{pmatrix} \text{"komponent"} & \text{"m,kg"} & \text{"V,m3"} & \text{"\%ob"} \\ \text{"H2"} & 24393 & 273205 & 52.90 \\ \text{"N2"} & 113836 & 91068 & 17.63 \\ \text{"CH4"} & 29344 & 41082 & 7.96 \\ \text{"Ar"} & 32345 & 18113 & 3.51 \\ \text{"NH3"} & 70547 & 92957 & 18.00 \\ \text{"vsego"} & 270466 & 516426 & 100 \end{pmatrix}$$

2. Початкові температури газових потоків (за рисунком 14.1 та 14.2), °C:

- основного ходу, перед першою полицею: $tp1 := 440$;
- у точці 8: $tp8 := 170$;
- у точці 9: $tp9 := 415$.

Для розрахунку теплоємності:

$$Tp8 := tp8 + 273, K$$

$$Tp9 := tp9 + 273, K$$

3. Вектор температурного профілю колони синтезу (для спрощення задається за технологічними параметрами, а не розраховується), °C:

$$Tp := \begin{pmatrix} \text{"policia"} & \text{"T vходу"} & \text{"T виходу"} \\ \text{"1"} & 430 & 530 \\ \text{"2"} & 460 & 530 \\ \text{"3"} & 405 & 480 \end{pmatrix}$$

Зауважимо, що у колоні досягається висока концентрація аміаку (18%) завдяки низькій температурі на вході у третій шар (405 °C).

4. **Продуктивність за аміаком**, т/год: $R_0 := 56.6$

5. **Значення тиску**, атм: $P := 320$

Алгоритм розрахунку

Загальний тепловий розрахунок починають з визначення теплоємності вихідної суміші, що розраховується за правилом адитивності.

За температури у точці 8 (T_{p8} , K) значення теплоємності компонентів суміші будуть наступні:

$$C_{p8H_2} := 28.8 + 0.276 \cdot 10^{-3} \cdot T_{p8} + 1.170 \cdot 10^{-6} \cdot T_{p8}^2$$

$$C_{p8N_2} := 26.4 + 7.6 \cdot 10^{-3} \cdot T_{p8} - 1.445 \cdot 10^{-6} \cdot T_{p8}^2$$

$$C_{p8NH_3} := 33.6 + 2.9 \cdot 10^{-3} \cdot T_{p8} + 2.14 \cdot 10^{-6} \cdot T_{p8}^2$$

$$C_{p8CH_4} := 14.15 + 75 \cdot 10^{-3} \cdot T_{p8} - 17.54 \cdot 10^{-6} \cdot T_{p8}^2$$

$$C_{p8Ar} := 20,82.$$

За температури T_{p9} (K) у точці 9 виконати аналогічні розрахунки теплоємності компонентів:

$$C_{p9H_2}; C_{p9N_2}; C_{p9CH_4}; C_{p9NH_3}; C_{p9Ar} = 20,82$$

Внесок в теплоємність за кожним компонентом визначають як добуток теплоємності та об'ємної частки компонента у суміші (відповідне значення у векторі $Point_8$). Наприклад для аміаку:

$$C_{pNH_3} := C_{p8NH_3} \cdot \frac{Point_{8,3}}{100}$$

Аналогічно для всіх компонентів, а потім знаходять теплоємність суміші як суму внесків теплоємності окремих компонентів (правило адитивності):

$$CpIN := CpNH3 + CpH2 + CpN2 + CpAr + CpCH4;$$

$$CpIN \text{ кДж/(кмоль}\cdot\text{град)}=$$

Тоді теплота вихідної суміші визначатиметься за загальною об'ємною витратою:

$$Q_{IN} := \frac{Point8_{6,2} \cdot CpIN \cdot tp8}{22,4} \quad Q_{IN} =$$

Тепловий ефект реакції Q_{react} (кДж/кмоль аміаку) розраховується за емпіричною формулою в залежності від середньої температури на полицях колони $TemIN$, К, що розраховується за значеннями вектору температурного профілю колони синтезу Tr :

$$TemIN = 273 + (Tr_{1,1} + Tr_{1,2} + Tr_{2,1} + Tr_{2,2} + \dots) / 6$$

$$Q_{react} := [9157.1 + \left(0.545 + \frac{840.6}{TemIN} + \frac{459734000}{TemIN^3} \right) \cdot P + 5.34 \cdot TemIN + 2.525 \cdot 10^{-4} \cdot TemIN^2 - 1.692 \cdot 10^{-6} \cdot TemIN^3] \cdot 4.1868$$

Теплота, що виділяється в результаті перебігу реакції синтезу, кДж/год:

$$Q_{REACT} := \frac{R0 \cdot 1000 \cdot Q_{reakt}}{17.03};$$

$$Q_{РЕАКТ} =$$

Таким чином, загальний прихід теплоти дорівнює сумі теплоти, що вноситься вихідним потоком, та теплоти, що виділяється в результаті перебігу реакції синтезу:

$$Q_{INCOM} := Q_{РЕАКТ} + Q_{IN}; \quad Q_{INCOM} =$$

Для розрахунку температури кінцевого потоку необхідно знайти теплоємність кінцевої суміші та її витрату (кмоль/год.). Теплоємність кінцевого потоку визначають у повній аналогії з розрахунком теплоємності вихідного потоку, наприклад:

$$CpNH3_OUT := Cp9NH3 \cdot \frac{Point9_{5,3}}{100}$$

Аналогічно для всіх компонентів, а потім знаходять

теплоємність суміші як суму внесків теплоємності (правило адитивності):

$$CpOUT := CpNH3_OUT + CpH2_OUT + CpN2_OUT + CpAr_OUT + CpCH4_OUT;$$

$$N_OUT := \frac{Point9_{1,1}}{2} + \frac{Point9_{2,1}}{28} + \frac{Point9_{3,1}}{16} + \frac{Point9_{4,1}}{40} + \frac{Point9_{5,1}}{17.03}$$

Нарешті температуру кінцевого потоку (°C), враховуючи 2% втрати теплоти:

$$t_out := \frac{Q_INCOM \cdot 0.98}{CpOUT \cdot N_OUT}; \quad t_out =$$

Увага! Якщо значення температури t_out відрізняється від температури у точці 9 ($tp9$) хоча б на 1 градус, необхідно зробити перерахунок, підставивши отримане значення температури t_out у $tp9$ (вихідні дані). Таку підстановку необхідно провести стільки раз, щоб значення температури t_out відрізнялось від значення температури $tp9$ не більше, ніж на один градус.

Для визначання температурного режиму колони задають систему рівнянь. Початкові умови такої системи можуть задаватися наступним чином:

$$G0 := Point8_{6,2}; G1 := 0.7 \cdot G0; G1b := 0.1 \cdot G0; G2b := 0.1 \cdot G0; G3b := 0.1 \cdot G0$$

де $G0$ – загальна витрата газу, що надходить, м³/год (з матеріального балансу);

$G1$ – витрата газу, що подається до колони за основним ходом, м³/год;

$G1b, G2b, G3b$ – витрата газу, що подається на байпас, м³/год.

Систему чотирьох рівнянь з чотирма невідомими вирішують (знаходять корені системи) за допомогою вбудованих функцій Given-Find.

Першою рівністю задається загальний баланс

КОЛОНИ:

$$G0 = G1 + G1b + G2b + G3b$$

Три наступні рівності (отримані з теплового балансу змішування гарячого і холодного потоків при умові сталої теплоємності за вказаними температурами) виражають витрати байпасних потоків з відповідним температурним регулюванням.

Для прикладу наводимо тепловий баланс змішування перед 1 шаром (всі значення температури у градусах Цельсія):

$$G1 \cdot tp1 \cdot Cp + G1b \cdot tp8 \cdot Cp = (G1 + G1b) \cdot Tp_{1,1} \cdot Cp.$$

Звідки отримують перше рівняння з наступних трьох:

$$G1b = G1 \cdot \frac{tp1 - Tp_{1,1}}{Tp_{1,1} - tp8}; \quad G2b = (G1 + G1b) \cdot \frac{Tp_{1,2} - Tp_{2,1}}{Tp_{2,1} - tp8};$$

$$G3b = (G1 + G1b + G2b) \cdot \frac{Tp_{2,2} - Tp_{3,1}}{Tp_{3,1} - tp8}$$

Корені системи рекомендується задати вектором Rash, а потім представити вектор загальних результатів розрахунку, м³/год.: Rash := Find(G1,G1b,G2b,G3b)

	"Potik"	"m3"	"% ob"
	"osnovnii"	Rash ₀	$Rash_0 \cdot \frac{100}{\sum Rash}$
	"bypass 1"	Rash ₁	$Rash_1 \cdot \frac{100}{\sum Rash}$
Potik :=	"bypass 2"	Rash ₂	$Rash_2 \cdot \frac{100}{\sum Rash}$
	"bypass 3"	Rash ₃	$Rash_3 \cdot \frac{100}{\sum Rash}$
	"Vsogo"	$\sum Rash$	100

Приклад (результат не відповідає вихідним даним, наданим вище):

$$Potik = \begin{pmatrix} "potik" & "m3" & "%ob" \\ "osnovnii" & 2.842 \times 10^5 & 48.09 \\ "bypass1" & 4.817 \times 10^4 & 8.151 \\ "bypass2" & 7.159 \times 10^4 & 12.113 \\ "bypass3" & 1.87 \times 10^5 & 31.646 \\ "vsogo" & 5.91 \times 10^5 & 100 \end{pmatrix}$$

Зробити висновок щодо величин байпасних потоків. Багатоваріантним розрахунком самостійно визначити параметри (вихідні дані), що впливають на обсяги байпасних потоків.

Контрольні запитання

Конструкція колони синтезу аміаку. Необхідність теплообміну у колоні і методи регулювання температурного режиму. Склад і

характеристика каталізатору синтезу аміаку. Спосіб приготування.

Література

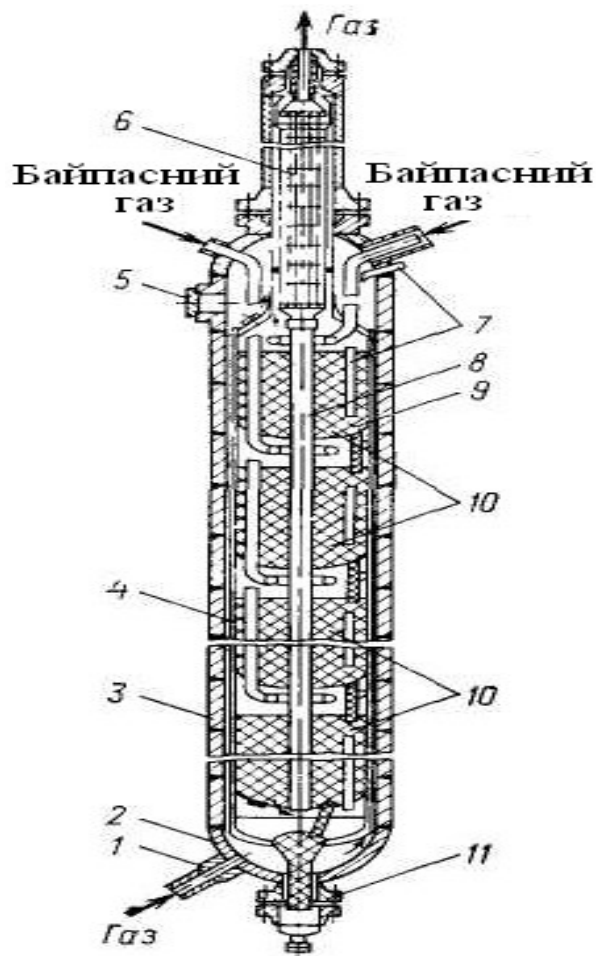
1. Хімічна технологія каталізаторів та каталітичних процесів: Курс лекцій з розділу «Кінетика і макрокінетика гетерогенно-каталітичних процесів». Практикум. Розрахункова робота [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / А.Л. Концевой ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові данні (1 файл: 10,16 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 183 с.

15 РОЗРАХУНОК ТЕПЛООБМІНУ В ЧОТИРИ ПОЛИЧНИЙ КОЛОНІ СИНТЕЗУ АМІАКУ

Робота базується на інформації практикуму 14.

Важливим параметром при здійсненні синтезу аміаку є співвідношення витрат у колоні синтезу за основним ходом та байпасами. Роль байпасів у такому випадку полягає в регулюванні температурного режиму колоні. Передбачено 4 байпасні потоки: верхній байпас для регулювання температури на вході першого шару каталізатору і 3 байпасні потоки після 1, 2 і 3 шарів. Газ після 4 шару віддає свою теплоту у верхньому вбудованому теплообміннику основному потоку газу. Це є важливим для забезпечення максимального виходу продукту та попередження спікання каталізатора.

На рисунку 15.1 представлена найстаріша (з часів СРСР) полицьова колона синтезу аміаку продуктивністю 1360 т/добу – вертикальний апарат, що складається із двох корпусів високого тиску й насадки. Насадка складається з каталізаторної коробки й теплообмінника. Каталізаторна коробка (кошик) розміщена в корпусі високого тиску внутрішнім діаметром $d_{\text{вн}} = 2400$ мм, висотою $H = 22$ м; товщина стінки корпусу $\delta = 250$ мм. Теплообмінник встановлений у верхній частині основного корпусу ($d_{\text{вн}} = 1000$ мм, $\delta = 110$ мм, $H = 6,5$ м). Між корпусом високого тиску й насадкою є зазор, по якому знизу доверху проходить газ, що подається в колону – для запобігання водневої корозії сталі корпусу, що починається за температури 250 °С і вище. Цей потік після підігріву у верхньому теплообміннику подається на першу полицю. П



1 - штуцер; 2 - днище; 3 - корпус високого тиску; 4 - корпус насадки;
 5 - люк для завантаження каталізатора; 6 - теплообмінник; 7 - кишень для термопар;
 8 - центральна труба; 9 - люк; 10 - полки з каталізатором;
 11 - люк для вивантаження каталізатора.

Рисунок 15.1 – Колона синтезу аміаку з чотирма полицями.

Опис середовища розробки

Для програмування розрахунків за цією роботою рекомендується застосовувати такі можливості MathCAD:

– **робота з векторами:** MathCAD дозволяє створювати масиви даних у вигляді векторів. Такий прийом дуже схожий на математичну матрицю, до якої також можуть входити текстові змінні (їх необхідно

записувати у лапках). Кожна така матриця позначається своєю змінною, а звернення до кожного елементу матриці здійснюється за ім'ям матриці з відповідними індексами. З числовими матрицями або окремими числовими елементами можна виконувати типові математичні дії.

– **вирішення системи алгебраїчних рівнянь:** функція реалізується за допомогою операторів Given та Find. Синтаксис функції наступний: given – службовий оператор, що оголошує початок декларування системи рівнянь; кожне з рівнянь системи записується у вигляді окремої рівності з використанням булієвого оператора “=” (одночасно Ctrl та =); кожна зі змінних, що входить до системи рівнянь, має бути попередньо оголошеною; find(x, y, z, ...) – оператор, що присвоює відповідній змінній корені системи рівнянь.

Мета роботи: розрахунок в середовищі MathCAD байпасних потоків за заданим температурним режимом і даними матеріального балансу.

Вихідні дані

Вектори параметрів вихідного та кінцевого потоків (точки 8 і 9 на рисунку 14.1). Дані отримані розрахунком матеріального балансу та представляються у векторі Point8, Point9 (для пришвидшення запису можна просто P8, P9) – див. практикум 14:

Point8 – Склад газу перед колоною синтезу аміаку

Компонент	кг/год	м ³ /год	%об.
H ₂	$4,079 \cdot 10^4$	$4,568 \cdot 10^5$	64,745
N ₂	$1,903 \cdot 10^5$	$1,523 \cdot 10^5$	21,582
CH ₄	$3,717 \cdot 10^4$	$5,204 \cdot 10^4$	7,375
Ar	$4,017 \cdot 10^4$	$2,25 \cdot 10^4$	3,188
NH ₃	$1,665 \cdot 10^4$	$2,194 \cdot 10^4$	3,11
Сума	$3,251 \cdot 10^5$	$7,056 \cdot 10^5$	100

Point9 – Склад газу після колони синтезу аміаку

Компонент	кг/год	м ³ /год	%об.
H ₂	$3,077 \cdot 10^4$	$3,446 \cdot 10^5$	54,637
N ₂	$1,436 \cdot 10^5$	$1,149 \cdot 10^5$	18,212
CH ₄	$3,717 \cdot 10^4$	$5,204 \cdot 10^4$	8,25
Ar	$4,017 \cdot 10^4$	$2,25 \cdot 10^4$	3,566
NH ₃	$7,341 \cdot 10^4$	$9,673 \cdot 10^4$	15,335
Сума	$3,251 \cdot 10^5$	$6,308 \cdot 10^5$	100

Початкові температури газових потоків (за рисунком 14.1), °C:

- основного ходу, перед першою полицею: $tp1 := 445$;
- у точці 8: $tp8 := 170$;
- у точці 9: $tp9 := 405$ *треба уточнювати*.

Для розрахунку теплоємності:

$$Tr8 := tp8 + 273, K$$

$$Tr9 := tp9 + 273, K$$

Вектор температурного профілю колони синтезу (для спрощення задається за технологічними параметрами, а не розраховується), °C:

Таблиця 15.1 – Температурний профіль колони синтезу по полицям
[Производство аммиака / под ред. В.П. Семенова М.: Химия, 1985 с. 157]

№ полиці	Вхід, °C	Вихід, °C
1	440	520
2	460	507
3	462	505
4	488	515

Зауважимо, що у колоні не досягається висока концентрація аміаку (15,335%) завдяки температурі на вході у четвертий шар (488 °C).

Продуктивність за аміаком, т/год: $R_0 := 56.6$

Значення тиску, атм: $P := 320$

Алгоритм розрахунку

Загальний тепловий розрахунок починають з визначення теплоємності вихідної суміші, що розраховується за правилом адитивності.

За температури у точці 8 (Tr_8 , K) значення теплоємності компонентів суміші будуть наступні:

$$Cp_{8H_2} := 28.8 + 0.276 \cdot 10^{-3} \cdot Tr_8 + 1.170 \cdot 10^{-6} \cdot Tr_8^2$$

$$Cp_{8N_2} := 26.4 + 7.6 \cdot 10^{-3} \cdot Tr_8 - 1.445 \cdot 10^{-6} \cdot Tr_8^2$$

$$Cp_{8NH_3} := 33.6 + 2.9 \cdot 10^{-3} \cdot Tr_8 + 2.14 \cdot 10^{-6} \cdot Tr_8^2$$

$$Cp_{8CH_4} := 14.15 + 75 \cdot 10^{-3} \cdot Tr_8 - 17.54 \cdot 10^{-6} \cdot Tr_8^2$$

$$Cp_{8Ar} := 20.82.$$

За температури Tr_9 (K) у точці 9 виконати аналогічні розрахунки теплоємності компонентів:

$$Cp_{9H_2}; Cp_{9N_2}; Cp_{9CH_4}; Cp_{9NH_3}; Cp_{9Ar} = 20.82$$

Внесок в теплоємність за кожним компонентом визначають як добуток теплоємності та об'ємної частки компонента у суміші (відповідне значення у векторі Point8). Наприклад для аміаку:

$$Cp_{NH_3} := Cp_{8NH_3} \cdot \frac{Point_{8,3}}{100}$$

Аналогічно для всіх компонентів, а потім знаходять теплоємність суміші як суму внесків теплоємності окремих компонентів (правило

адитивності):

$$CpIN := CpNH_3 + CpH_2 + CpN_2 + CpAr + CpCH_4;$$

$$CpIN \text{ кДж/(кмоль}\cdot\text{град)}=$$

Тоді теплота вихідної суміші визначатиметься за загальною об'ємною витратою:

$$Q_{IN} := \frac{Point_{8,2} \cdot CpIN \cdot tp_8}{22,4} \quad Q_{IN} =$$

Тепловий ефект реакції Q_{react} (кДж/кмоль аміаку) розраховується за емпіричною формулою в залежності від середньої температури на полицях колони $TemIN$, К, що розраховується за значеннями вектору температурного профілю колони синтезу Tr :

$$TemIN = 273 + (Tr_{1,1} + Tr_{1,2} + Tr_{2,1} + Tr_{2,2} + \dots) / 6$$

$$Q_{react} := [9157.1 + \left(0.545 + \frac{840.6}{TemIN} + \frac{459734000}{TemIN^3} \right) \cdot P + 5.34 \cdot TemIN + 2.525 \cdot 10^{-4} \cdot TemIN^2 - 1.692 \cdot 10^{-6} \cdot TemIN^3] \cdot 4.1868$$

Теплота, що виділяється в результаті перебігу реакції синтезу, кДж/год:

$$Q_{REACT} := \frac{R0 \cdot 1000 \cdot Q_{reakt}}{17.03};$$

$$Q_{REAKT} =$$

Таким чином, загальний прихід теплоти дорівнює сумі теплоти, що вноситься вихідним потоком, та теплоти, що виділяється в результаті перебігу реакції синтезу:

$$Q_{INCOM} := Q_{REAKT} + Q_{IN}; \quad Q_{INCOM} =$$

Для розрахунку температури кінцевого потоку необхідно знайти теплоємність кінцевої суміші та її витрату (кмоль/год.). Теплоємність кінцевого потоку визначають у повній аналогії з розрахунком теплоємності вихідного потоку, наприклад:

$$CpNH3_OUT := Cp9NH3 \cdot \frac{Point9_{5,3}}{100}$$

Аналогічно для всіх компонентів, а потім знаходять теплоємність суміші як суму внесків теплоємності (правило адитивності):

$$CpOUT := CpNH3_OUT + CpH2_OUT + CpN2_OUT + CpAr_OUT + CpCH4_OUT;$$

$$N_OUT := \frac{Point9_{1,1}}{2} + \frac{Point9_{2,1}}{28} + \frac{Point9_{3,1}}{16} + \frac{Point9_{4,1}}{40} + \frac{Point9_{5,1}}{17.03}$$

Нарешті визначають температуру кінцевого потоку (°C), враховуючи 2% втрати теплоти:

$$t_out := \frac{Q_INCOM \cdot 0.98}{CpOUT \cdot N_OUT}; \quad t_out =$$

Увага! Якщо значення температури t_out відрізняється від температури у точці 9 ($tr9$) хоча б на 1 градус, необхідно зробити перерахунок, підставивши отримане значення температури t_out у $tr9$ (вихідні дані). Таку підстановку необхідно провести стільки раз, щоб значення температури t_out відрізнялось від значення температури $tr9$ не більше, ніж на один градус.

Для визначання температурного режиму колони задають систему рівнянь. Початкові умови такої системи можуть задаватися наступним чином:

$$G0 := Point8_{6,2}; \quad G1 := 0.6 \cdot G0; \quad G1b := 0.1 \cdot G0; \quad G2b := 0.1 \cdot G0; \quad G3b := 0.1 \cdot G0; \\ G4b := 0.1 \cdot G0$$

де $G0$ – загальна витрата газу, що надходить, м³/год (з матеріального балансу);

$G1$ – витрата газу, що подається до колони за основним ходом, м³/год;

$G1b, \quad G2b, \quad G3b, \quad G4b$ – витрата газу, що подається на

байпас, м³/год.

Систему п'яти рівнянь з п'ятьма невідомими вирішують (знаходять корені системи) за допомогою вбудованих функцій Given-Find.

Першою рівністю задається загальний баланс колони:

$$G0 = G1 + G1b + G2b + G3b + G4b$$

Чотири наступні рівності (отримані з теплового балансу змішування гарячого і холодного потоків при умові сталої середньої теплоємності за вказаними температурами) виражають витрати байпасних потоків з відповідним температурним регулюванням.

Для прикладу наводимо тепловий баланс змішування перед 1 шаром (всі значення температури у градусах Цельсія):

$$G1 \cdot tp1 \cdot Cp + G1b \cdot tp8 \cdot Cp = (G1 + G1b) \cdot Tp_{1,1} \cdot Cp.$$

Звідки отримують перше рівняння з наступних чотирьох:

$$G1b = G1 \cdot \frac{tp1 - Tp_{1,1}}{Tp_{1,1} - tp8}; \quad G2b = (G1 + G1b) \cdot \frac{Tp_{1,2} - Tp_{2,1}}{Tp_{2,1} - tp8};$$

$$G3b = (G1 + G1b + G2b) \cdot \frac{Tp_{2,2} - Tp_{3,1}}{Tp_{3,1} - tp8}$$

$$G4b = (G1 + G1b + G2b + G3b) \cdot \frac{Tp_{3,2} - Tp_{4,1}}{Tp_{4,1} - tp8}$$

Корені системи рекомендується задати вектором Rash, а потім представити вектор загальних результатів розрахунку, м³/год.: Rash := Find(G1, G1b, G2b, G3b, G4b)

Додається 4-й байпас!

	"Potik"	"m3"	"% ob"
	"osnovnii"	Rash ₀	$Rash_0 \cdot \frac{100}{\sum Rash}$
	"bypass 1"	Rash ₁	$Rash_1 \cdot \frac{100}{\sum Rash}$
Potik :=	"bypass 2"	Rash ₂	$Rash_2 \cdot \frac{100}{\sum Rash}$
	"bypass 3"	Rash ₃	$Rash_3 \cdot \frac{100}{\sum Rash}$
	"Vsogo"	$\sum Rash$	100

Приклад (треба отримати власний для 4 байпасів і вставити сюди):

$$Potik = \begin{pmatrix} "potik" & "m3" & "%ob" \\ "osnovnii" & 2.842 \times 10^5 & 48.09 \\ "bypass1" & 4.817 \times 10^4 & 8.151 \\ "bypass2" & 7.159 \times 10^4 & 12.113 \\ "bypass3" & 1.87 \times 10^5 & 31.646 \\ "vsogo" & 5.91 \times 10^5 & 100 \end{pmatrix}$$

Зробити висновок щодо величин байпасних потоків. Багатоваріантним розрахунком самостійно визначити параметри (вихідні дані), що впливають на обсяги байпасних потоків.

Контрольні запитання

Конструкція колони синтезу аміаку. Необхідність теплообміну у колоні і методи регулювання температурного режиму. Склад і характеристика каталізатору синтезу аміаку. Спосіб приготування.

Література

1. Хімічна технологія каталізаторів та каталітичних процесів: Курс лекцій з розділу «Кінетика і макрокінетика гетерогенно-каталітичних процесів». Практикум. Розрахункова робота [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / А.Л. Концевой ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 10,16 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 183 с.

16 РОЗРАХУНОК ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СУМІШІ ГАЗІВ

Точність будь-якого розрахунку залежить від надійності даних з теплоємності, теплопровідності, в'язкості тощо. Звісно більшість параметрів можна знайти у довідковій літературі. Окрім, мабуть значень коефіцієнтів дифузії. Зручним є створення і використання власної програми для багатоваріантних розрахунків – вивчення впливу температури, тиску і складу газової суміші на тий чи інший показник властивості.

Мета роботи: розробка в середовищі Excel програми розрахунків основних показників властивостей індивідуальних газів та їх суміші.

Вихідні дані

Температура газової суміші, К: $T = 273$.

Тиск газової суміші, атм: $P = 1$.

Концентрації компонентів у газовій суміші, % об.:

$C(\text{Ar}) = 1$; $C(\text{H}_2) = 67$; $C(\text{N}_2) = 22$; $C(\text{NH}_3) = 6$; $C(\text{CH}_4) = 4$.

Довідкові дані [1] для компонентів: стала Сатерленда K_c , динамічна в'язкість μ_0 (табл.VII-4, с. 234), питома теплопровідність $\lambda_{лит}$ (табл.IX-5, с. 354), мольний об'єм за температури кипіння $V_{м.кип.}$ (табл. II-2, с.55), молярна маса M .

Таблиця 16.1 - Параметри індивідуальних газів

Компонент	K_c	$\mu_0 \cdot 10^6$, Па·с	$\lambda_{лит}$, Вт/(м·К)	$V_{м.кип.}$ см ³ /моль	M , г/моль
Ar	142	21,02	0,0166	20,0	40
H ₂	330	8,44	0,1691	14,3	2
N ₂	104	16,72	0,0239	31,2	28
NH ₃	503	19,16	0,0218	25,8	17
CH ₄	252	10,22	0,0304	29,6	16

Попередні розрахунки

Молярна частка компоненту: $N_i = C_i/100$.

Парціальний тиск компонентів, атм: $P_{i_i} = \frac{C_i \cdot P}{100} = N_i \cdot P$.

Нижче надано результати цих розрахунків.

Компонент	N_i , частка	P_n , атм
Ar	0,01	0,01
H ₂	0,67	0,67
N ₂	0,22	0,22
NH ₃	0,06	0,06
CH ₄	0,04	0,04

1. Густина газової суміші

За робочої температури T (К) і тиску P (атм) густина кожного компоненту, кг/м³:

$$\rho = \frac{M \cdot 273 \cdot P}{22,4 \cdot 1,013 \cdot T};$$

$$\rho_{Ar} = \frac{40 \cdot 273 \cdot 1}{22,4 \cdot 1,013 \cdot 273} = 1,7628;$$

$$\rho_{H_2} = 0,0881; \rho_{N_2} = 1,2340; \rho_{NH_3} = 0,7492; \rho_{CH_4} = 0,7051.$$

За правилом адитивності густина газової суміші, кг/м³:

$$\rho_{\text{noi}} = \sum \rho \cdot Ni = \rho_{Ar} \cdot N_{Ar} + \rho_{H_2} \cdot N_{H_2} + \rho_{N_2} \cdot N_{N_2} + \rho_{NH_3} \cdot N_{NH_3} + \rho_{CH_4} \cdot N_{CH_4},$$

$$\text{де } Ni = \frac{Ci}{100}.$$

$$\rho_{\text{noi}} = 1,7628 \cdot 0,01 + 0,00881 \cdot 0,67 + 1,2340 \cdot 0,22 + 0,7492 \cdot 0,06 + 0,7051 \cdot 0,04 = 0,4213$$

2. Теплоємність газової суміші

За робочої температури і тиску $P = 1$ атм теплоємність C_p розраховується за формулою, кДж/(кмоль·К), [2]:

$$C_p = a + b \cdot T + b_1 \cdot T^2 + b_2 \cdot T^3,$$

де a, b, b_1, b_2 – коефіцієнти, значення яких наведено нижче:

Компонент	a	$b \cdot 10^3$	$b_1 \cdot 10^6$	$b_2 \cdot 10^9$
H ₂	28,8	0,276	1,170	
N ₂	26,4	7,600	-1,445	
NH ₃	33,6	2,900	2,140	
CH ₄	17,45	60,46	1,117	-7,2

$$C_{p_{Ar}} = 20,82 \text{ (для одноатомного газу не залежить від температури);}$$

$$C_{p_{H_2}} = 28,8 + 0,276 \cdot 10^{-3} \cdot 273 + 1,170 \cdot 10^{-6} \cdot 273^2 = 28,9625;$$

$$C_{p_{N_2}} = 28,3671;$$

$$C_{p_{NH_3}} = 34,5512;$$

$$C_{p_{CH_4}} = 33,8923.$$

За правилом адитивності теплоємність газової суміші $C_{p_{\text{сум}}}$, кДж/(кмоль·К):

$$C_{p_{\text{noi}}} = \sum C_p \cdot Ni = C_{p_{Ar}} \cdot N_{Ar} + C_{p_{H_2}} \cdot N_{H_2} + C_{p_{N_2}} \cdot N_{N_2} + C_{p_{NH_3}} \cdot N_{NH_3} + C_{p_{CH_4}} \cdot N_{CH_4};$$

$$Cp_{\text{н\o i}} = 20,82 \cdot 0,01 + 28,9625 \cdot 0,67 + 28,3671 \cdot 0,22 + 34,5512 \cdot 0,06 + 33,8923 \cdot 0,04 = 29,2826$$

3. Динамічна в'язкість газової суміші

Динамічна в'язкість μ розраховується з використанням сталої Сатерленда Kc за формулою, Па·с:

$$\mu = \frac{\mu_0 \cdot (273 + Kc)}{(T + Kc)} \cdot \left(\frac{T}{273} \right)^{1,5};$$

$$\mu_{Ar} = \frac{21,02 \cdot 10^{-6} \cdot (273 + 142)}{(273 + 142)} \cdot \left(\frac{273}{273} \right)^{1,5} = 2,10 \cdot 10^{-5};$$

$$\mu_{H_2} = 8,4335 \cdot 10^{-6};$$

$$\mu_{N_2} = 1,6711 \cdot 10^{-5};$$

$$\mu_{NH_3} = 1,9144 \cdot 10^{-5};$$

$$\mu_{CH_4} = 1,0213 \cdot 10^{-5}.$$

Спрощено за правилом адитивності динамічна в'язкість газової суміші μ сум., Па·с:

$$\mu_{\text{н\o i}} = \sum \mu \cdot Ni = \mu_{Ar} \cdot N_{Ar} + \mu_{H_2} \cdot N_{H_2} + \mu_{N_2} \cdot N_{N_2} + \mu_{NH_3} \cdot N_{NH_3} + \mu_{CH_4} \cdot N_{CH_4};$$

$$\mu_{\text{н\o i}} = 2,10 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01 + 8,4335 \cdot 10^{-6} \cdot 0,67 + 1,6711 \cdot 10^{-5} \cdot 0,22 + 1,9144 \cdot 10^{-5} \cdot 0,06 + 1,0213 \cdot 10^{-5} \cdot 0,04 = 1,1094 \cdot 10^{-5}$$

4. Кінематична в'язкість газової суміші

Кінематична в'язкість окремих компонентів розраховується за формулами, м²/с:

$$\nu_i = \frac{\mu_i}{\rho_i};$$

$$\nu_{\text{сум}} = \frac{\mu_{\text{сум}}}{\rho_{\text{сум}}};$$

$$\nu_i = \frac{1,1094 \cdot 10^{-5}}{0,4213} = 2,63 \cdot 10^{-5}.$$

5. Теплопровідність газової суміші

Теплопровідність компонентів λ газової суміші за робочої температури та в області помірних тисків розраховується за формулою Сатерленда, Вт/(м·К):

$$\lambda_i = \frac{\lambda_{i\text{эд}} \cdot (273 + Kc)}{(T + Kc)} \cdot \left(\frac{T}{273} \right)^{1,5}$$

$$\lambda_{Ar} = \frac{0,0166 \cdot (273 + 142)}{(273 + 142)} \cdot \left(\frac{273}{273} \right)^{1,5} = 0,0166;$$

$$\lambda_{H_2} = 0,1690;$$

$$\lambda_{N_2} = 0,0239;$$

$$\lambda_{NH_3} = 0,0218;$$

$$\lambda_{CH_4} = 0,0304.$$

Спрощено за правилом адитивності $\lambda_{\text{сум.}}$, Вт/(м·К):

$$\lambda_{\text{сум}} = \sum \lambda_i \cdot N_i = \lambda_{Ar} \cdot N_{Ar} + \lambda_{H_2} \cdot N_{H_2} + \lambda_{N_2} \cdot N_{N_2} + \lambda_{NH_3} \cdot N_{NH_3} + \lambda_{CH_4} \cdot N_{CH_4};$$

$$\lambda_{\text{сум}} = 0,0166 \cdot 0,01 + 0,169 \cdot 0,67 + 0,0239 \cdot 0,22 + 0,0218 \cdot 0,06 + 0,0304 \cdot 0,04 = 0,1212$$

.

Теплопровідність газової суміші за **робочого** (високого) тиску обчислюється з урахуванням величини зворотної теплопровідності $\lambda_{\text{зв.}}$, (м·К)/Вт:

$$\lambda_{\text{зв.}} = \frac{1}{\sum \frac{N_i}{\lambda_i}};$$

$$\lambda_{\text{зв. сум}} = \frac{1}{\left(\frac{0,01}{0,0166} + \frac{0,67}{0,169} + \frac{0,22}{0,0239} + \frac{0,06}{0,0218} + \frac{0,04}{0,304} \right)} = 0,0304.$$

Наявність в газовій суміші водню або гелію, які мають теплопровідність, що різко відрізняється від теплопровідності інших газів (до речі це використовується в газовій хроматографії – детектор за теплопровідністю, гази носії гелій або водень; в атомній енергетиці гелій

застосовують як ефективний теплоносій), враховується наступним чином. За таблицею IX-17 (с. 393) [1] побудовано графік залежності коефіцієнта a від молярної (об'ємної) частки легкого компонента (H_2) – $a = f(x=N_{H_2})$, і за рівнянням лінії тренду обчислено a :

$$a = 0,427 \cdot x^3 - 0,238 \cdot x^2 + 0,287 \cdot x + 0,317;$$

$$a = 0,427 \cdot 0,67^3 - 0,238 \cdot 0,67^2 + 0,287 \cdot 0,67 + 0,317 = 0,5309.$$

При зміні складу суміші необхідно перерахувати коефіцієнт a .

За емпіричною формулою Брокау знайдемо теплопровідність газової суміші за робочих умов $\lambda_{робсум}$, Вт/(м·К):

$$\lambda_{робсум} = a \cdot \lambda_{1сум} + (1 - a) \cdot \lambda_{2сум}$$

$$\lambda_{робсум} = 0,5309 \cdot 0,1212 + (1 - 0,5309) \cdot 0,0560 = 0,090.$$

Останній розрахунок є точним і не співпадає з розрахунком за правилом адитивності. Ртже. Не рекомендується використовувати правило адитивності при розрахунку теплопровідності суміші.

6 Кінематичний коефіцієнт дифузії азоту у газовій суміші

За формулою Гіліленда бінарний коефіцієнт молекулярної дифузії $D_{1,2}$, м²/с:

$$D_{1,2} = \frac{0,0043 \cdot T^{1,5} \cdot 10^{-4}}{P \cdot \left(V_{1\text{дв}}^{1/3} + V_{2\text{дв}}^{1/3} \right)^2} \cdot \left(\frac{(M_1 + M_2)}{M_1 \cdot M_2} \right)^{0,5};$$

$$D_{N_2, Ar} = \frac{0,0043 \cdot 273^{1,5} \cdot 10^{-4}}{1 \cdot \left(31,2^{1/3} + 20,0^{1/3} \right)^2} \cdot \left(\frac{(28 + 40)}{28 \cdot 40} \right)^{0,5} = 1,39 \cdot 10^{-5};$$

$$D_{N_2, H_2} = \frac{0,0043 \cdot 273^{1,5} \cdot 10^{-4}}{1 \cdot \left(31,2^{1/3} + 14,3^{1/3} \right)^2} \cdot \left(\frac{(28 + 2)}{28 \cdot 2} \right)^{0,5} = 4,567 \cdot 10^{-5};$$

$$D_{N_2, NH_3} = 1,6011 \cdot 10^{-5};$$

$$D_{N_2, CH_4} = 1,5603 \cdot 10^{-5}.$$

Приймаємо, що суміш підкоряється закону для ідеальних газів, тоді

D_{N_2} в суміші газів, m^2/s :

$$D_{N_2} = \frac{1 - N_{N_2}}{\left(\frac{N_{Ar}}{D_{N_2, Ar}} + \frac{N_{H_2}}{D_{N_2, H_2}} + \frac{N_{NH_3}}{D_{N_2, NH_3}} + \frac{N_{CH_4}}{D_{N_2, CH_4}} \right)};$$
$$D_{N_2} = \frac{1 - 0,22}{\left(\frac{0,01}{1,39 \cdot 10^{-5}} + \frac{0,67}{4,567 \cdot 10^{-5}} + \frac{0,06}{1,6011 \cdot 10^{-5}} + \frac{0,04}{1,5603 \cdot 10^{-5}} \right)} = 3,59 \cdot 10^{-5}.$$

Нагадуємо, що N_i – молярна частка компоненту в суміші.

Розрахувати за створеною програмою всі вищенаведені показники:

а) за $T=773$ К і тиску $P=1$ атм,

б) за $T=773$ К і тиску $P=300$ атм.

в) розрахувати критерій Прандля $Pr = \nu_{\text{vii}} / D_{N_2}$.

Порівняти результати розрахунку і зробити висновок (скласти відповідну порівняльну таблицю) щодо ступеня впливу тиску на відповідні (вказати які) властивості суміші.

Індивідуальна самостійна робота для студентів, що були відсутні на занятті – за вказівкою викладача

Виконати аналогічні розрахунки за 6 пунктами для суміші складу, % об.:

Варіант 1. $C(SO_2) = 5\%$, $C(SO_3) = 4\%$, $C(O_2) = 7\%$, решта – азот. Температура газової суміші, К: $T = 673$; тиск, атм: $P = 1$. Коефіцієнт дифузії у газовій суміші розрахувати для SO_2 і SO_3 окремо.

Варіант 2. $C(NO) = 6\%$, $C(NO_2) = 3\%$, $C(O_2) = 8\%$, $C(H_2O) = 5\%$, решта – азот. Температура газової суміші, К: $T = 673$; тиск, атм: $P = 7$. Коефіцієнт дифузії у газовій суміші розрахувати для NO і NO_2 окремо.

Варіант 3. $C(NO) = 0,02\%$, $C(NO_2) = 0,04\%$, $C(O_2) = 2,4\%$, $C(H_2O) = 2,31\%$, $C(CH_4) = 0,33$, решта – азот. Температура газової суміші, К: $T = 673$; тиск, атм: $P = 7$. Коефіцієнт дифузії у газовій суміші розрахувати для

NO і NO₂ окремо.

Варіант 4. $C(\text{NO}) = 0,03\%$, $C(\text{NO}_2) = 0,02\%$, $C(\text{O}_2) = 2,39\%$, $C(\text{H}_2\text{O}) = 0,31\%$, $C(\text{NH}_3) = 0,051$, решта – азот. Температура газової суміші, К: $T = 573$; тиск, атм: $P = 10$.

Коефіцієнт дифузії у газовій суміші розрахувати для NO і NO₂ окремо.

Варіант 5. $C(\text{CH}_4) = 4,4$; $C(\text{O}_2) = 3,90$; $C(\text{H}_2) = 32,29$; $C(\text{N}_2) = 14,99$; $C(\text{CO}) = 4,56$; $C(\text{CO}_2) = 4,54$; $C(\text{Ar}) = 0,19$; $C(\text{H}_2\text{O}) = 35,14$.

Температура газової суміші, К: $T = 1273$; тиск, атм: $P = 35$. Коефіцієнт дифузії у газовій суміші розрахувати для CH₄.

Варіант 6. $C(\text{NH}_3) = 6,3$; $C(\text{O}_2) = 3,9$; $C(\text{NO}) = 4,3\%$; $C(\text{H}_2\text{O}) = 14,4$; $C(\text{N}_2)$ – решта. Температура газової суміші, К: $T = 1173$; тиск, атм: $P = 7,3$. Коефіцієнт дифузії у газовій суміші розрахувати для NH₃.

Контрольні запитання

Для розрахунку яких властивостей суміші газів можна використовувати правило адитивності? На які властивості і в якому напрямку впливають зміни температури і тиску?

Література

1. Хімічна технологія каталізаторів та каталітичних процесів: Курс лекцій з розділу «Кінетика і макрокінетика гетерогенно-каталітичних процесів». Практикум. Розрахункова робота [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / А.Л. Концевой ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові данні (1 файл: 10,16 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 183 с.

17 ЗОВНІШНЬО-ДИФУЗІЙНА ОБЛАСТЬ: РОЗРАХУНОК ОКИСНЕННЯ АМІАКУ

Загальні положення

Прикладом перебігу промислового гетерогенно-каталітичного процесу у зовнішньо-дифузійній області є окиснення аміаку на платиновому каталізаторі у виробництві нітратної (азотної) кислоти. Швидкість процесу у зовнішньо-дифузійній області W_o описується рівнянням:

$$W_o = \beta \cdot (C_{\text{пот}} - C_{\text{пов}}) \cdot S_{\text{зовн}} \quad (17.1)$$

Із урахуванням одиниць що зазвичай використовуються для величин, які входять до рівняння: коефіцієнт масовіддачі β – м/с; концентрації C_i – кмоль/м³; зовнішня поверхня $S_{\text{зовн}}$ – м²), W виражається у кмоль/с. Внаслідок великої швидкості хімічної реакції концентрації реагенту у потоці і біля зовнішньої поверхні каталізатора дуже сильно відрізняються: $C_{\text{пот}} \gg C_{\text{пов}}$, причому за граничних умов $C_{\text{пов}}$ може наближатися до нуля. В останньому випадку:

$$W_o = \beta \cdot C_{\text{пот}} \cdot S_{\text{зовн}} \quad (17.2)$$

З рівнянь (17.1) і (17.2) випливає, що швидкість гетерогенно-каталітичного процесу, що перебігає у зовнішньо-дифузійній області, завжди описується рівнянням першого порядку, якою б не була істинна кінетика перетворень вихідних речовин на продукти, оскільки швидкість W_o визначається закономірностями перенесення маси, а не хімічної кінетики. Внаслідок подібності процесів перенесення маси і теплоти між потоком і поверхнею каталізатора, крім градієнта концентрацій, існує перепад температур, що досягає в промислових умовах іноді кількох сотень градусів.

Визначення швидкості процесу в зовнішньо-дифузійній

області проводиться з використанням критеріальних рівнянь. Так, коефіцієнт масовіддачі β можна обчислити за рівнянням:

$$Nu = \frac{\beta \cdot d}{D}, \quad (17.3)$$

де Nu – дифузійний критерій Нуссельта;

d – визначальний розмір гранул каталізатора, м;

D – молекулярний коефіцієнт дифузії, м²/с.

У свою чергу:

$$Nu = A \cdot Re^n \cdot Pr^m,$$

де $Re = \frac{\omega \cdot d}{\nu}$ – критерій Рейнольдса;

ω – лінійна швидкість потоку, м/с;

ν – кінематична в'язкість середовища, м²/с;

$Pr = \frac{\nu}{D}$ – критерій Прандтля (для газів приблизно дорівнює 1, що

дозволяє, в принципі, спростити вище наведене рівняння і, відповідно, рівняння (17.4).

У стаціонарному шарі каталізатора при значеннях $Re = 30\text{--}5 \cdot 10^5$ критерій Нуссельта становитиме:

$$Nu = 0,395 \cdot Re^{2/3} \cdot Pr^{1/3}. \quad (17.4)$$

Тоді з рівнянь (17.3) і (17.4) дістанемо:

$$\beta = \frac{0,395 \omega^{2/3} D^{2/3}}{d^{1/3} \nu^{1/3}}. \quad (17.5)$$

Як випливає із залежності (17.5), інтенсифікувати процес масовіддачі можна збільшенням лінійної швидкості руху потоку і зменшенням розміру гранул каталізатора (останнє при однаковій масі каталізатора підвищує і зовнішню поверхню $S_{\text{зовн}}$).

Підвищення температури процесу незначною мірою впливає на збільшення β оскільки коефіцієнт дифузії слабо залежить від температури ($D \equiv a_1 \cdot T^{1,7}$), при цьому в'язкість газового середовища з підвищенням температури збільшується. Враховуючи вплив тиску (в газових середовищах) на коефіцієнт дифузії ($D = \frac{a_2}{P}$), можна було б рекомендувати зниження тиску для інтенсифікації перенесення маси, однак при цьому одночасно зменшуються парціальні тиски реагентів у потоці, а також $C_{пот}$.

Виходячи з того, що процеси перенесення маси і теплоти є подібними, градієнт концентрації реагенту у потоці і біля зовнішньої поверхні каталізатора: $\Delta C = C_{\pi\delta} - C_{\pi a}$ обумовлює градієнт температури

$$\Delta T = T_{\pi\delta} - T_{\pi a}.$$

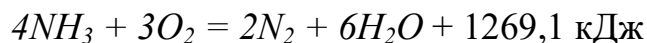
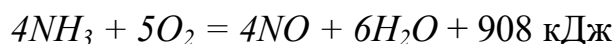
Так, для реакції окиснення аміаку градієнт концентрації, що дорівнює 10%, обумовлює градієнт температури рівний 700 К.

Для каталітичного процесу, що пербігає у зовнішньо-дифузійній області, недоцільно збільшувати активність каталізатора, оскільки, чим вона більша, тим вища швидкість хімічної взаємодії і тим більше процес занурюється у зовнішньо-дифузійну область. Враховуючи те, що реакція відбувається на зовнішній поверхні каталізатора або в тонкому поверхневому шарі, недоцільно також збільшувати пористість каталізатора. Як наслідок, спосіб приготування каталізаторів для роботи в цій області – метод просочування, або приготування каталізатору в вигляді металевих плівок чи сіток.

Мета роботи: розрахунок в середовищі Excel основних параметрів реактора конверсії аміаку у виробництві нітратної кислоти.

Алгоритм розрахунку

Основні реакції каталітичного окиснення аміаку:



Обидві реакції в умовах проведення очистки слід розглядати як незворотні, що дозволяє досягти практично повного окиснення аміаку.

Вихідні дані для відділення конверсії аміаку вітчизняного цеху виробництва нітратної (азотної) кислоти з проектною потужністю 20 т/год (схема під єдиним тиском 0,716 МПа).

Діаметр платиногового дроту $d = 0,009$ см, число плетінь на 1 см^2 сітки $n = 1024$.

Активна поверхня сітки $S_{akt} = 1,81 \text{ м}^2/\text{м}^2$.

Коефіцієнт запасу каталізатору $K_3 = 2$.

Діаметр стандартної сітки $Dr = 1,7$ м.

Вільний об'єм сітки $EPS = 0,548$.

Тиск P , атм 7,3.

Ступінь конверсії аміаку до NO , α_1 0,96.

Температура газу на вході в реактор, $^{\circ}\text{C}$ t_o 220.

Температура газу на виході з каталізатору, $^{\circ}\text{C}$ t_k 900.

Таблиця 17.1 – Склад газу на вході в конвертор.

Компонент	нм ³ /год	%об.	кг/год	%мас.
NH ₃		9,7		
O ₂		18,9		
N ₂		71,4		
NO		0		
H ₂ O		0		
Всього	V ₀ =76750	100		

1. Попередні розрахунки

Заповнити таблиці 17.1 і 17.2. Таблиця 17.2 заповнюється за результатами стехіометричних розрахунків згідно вищенаведених рівнянь.

Таблиця 17.2 – Склад газу на виході з конвертора

Компоне нт	нм ³ /год	%об.	кг/ год	% мас.
NH ₃				
O ₂				
N ₂				
NO				
H ₂ O				
Всього	$\Sigma=V_k$			

Розрахувати середньо логарифмічну температуру газової суміші $T_{сер}$ за значеннями температури входу і виходу.

За створеною в попередній роботі програмою «Властивість азото-водневої суміші» за $T_{сер}$ і заданому тиску P розрахувати: кінематичну в'язкість газової суміші ν , м²/с; бінарний коефіцієнти дифузії аміаку відносно азоту D_b , м²/с. При цьому розглядати вихідну суміш (табл. 17.1) як бінарну: аміак і азот (повітря розглядається як суміш азоту і кисню – обидва гази двохатомні з близькими властивостями). Концентрації всіх інших компонентів вихідних даних програми «Властивість азото-водневої суміші» дорівнюють 0.

2. Розрахунок кількості каталізатора

2.1 Надходження та витрати газів в перерахунку на робочі умови ($P_0 = 1$ атм), м³/год:

$$V_{0(P,Y)} = \frac{V_0 \cdot T_0}{273 \cdot P},$$

$$V_{k(P,Y)} = \frac{V_k \cdot T_k}{273 \cdot P}.$$

Розрахувати середньоарифметичну витрату газу за нормальних умов $V_{сер}$ (таблиця 17.1 і 17.2) та перерахувати її за робочих умов (температура середньологарифмічна $T_{сер}$ і тиск P) – $V_{сер(P.Y.)}$, м³/год.

Концентрація аміаку, кмоль/м³, враховуючи робочі умови:

$$C(NH_{30}) = \frac{Vam_0}{V_{0(P.O.)} \cdot 22,4}, \quad C(NH_{3K}) = \frac{Vam_K}{V_{K(P.O.)} \cdot 22,4},$$

де Vam_0 – витрата аміаку згідно табл. 1, м³/год, $Vam_e = Vam_0 \cdot (1 - \alpha_1)$ – врахування основної реакції окиснення.

$$\text{Рушійна сила процесу: } \Delta C = \frac{C(NH_{30}) - C(NH_{3K})}{\ln \left(\frac{C(NH_{30})}{C(NH_{3K})} \right)}.$$

2.3 Еквівалентний діаметр дроту, м, $d_{екв} \approx d \cdot 10^{-2} = 0,00009$.

2.4 Площа перетину реактору, м²: $S_r = \frac{\pi \cdot Dr^2}{4}$.

2.5 Лінійна швидкість W_l , м/с, за робочих умов: $W_l = \frac{V_{\dot{n}a\dot{o}(D.O.)}}{S_r \cdot EPS \cdot 3600}$

2.6 Коефіцієнт масовіддачі β , м/с: $\beta = \frac{0,395 \cdot W_l^{2/3} \cdot D_l^{2/3}}{d_{екв}^{1/3} \cdot \nu^{1/3}}$.

2.7 Швидкість процесу окиснення, кмоль/с: $\omega = \frac{Vam_0 - Vam_K}{22,4 \cdot 3600}$.

2.8 Зовнішня поверхня каталізатору, м², необхідні для реалізації процесу: $F = \frac{\omega}{\beta \cdot \Delta C}$.

2.9 Кількість сіток: $m_l = \frac{K_{\epsilon} \cdot F}{S_r \cdot Sakt}$.

3. Кінетичний розрахунок конвертора

Розрахунок базується на визначенні часу контактування газової суміші з каталізатором за рівнянням швидкості процесу і необхідної для цього поверхні [1].

3.1 Визначення граничного ступеня перетворення NH_3 у NO α_{nep} , частка:

$$\alpha_{i\dot{a}o} = 3,9 \cdot T_K^{0,46} \cdot P^{-0,02} / 100.$$

Визначення константи швидкості:

$$K = A \cdot e^{\left(\frac{-33494}{8,31 \cdot T_K}\right)},$$

$$\text{де } A = 9 \cdot 10^5 \cdot \exp(-0,013 \cdot P^2) - 3,5 \cdot 10^3 \cdot P + 7,8 \cdot 10^5$$

В цих рівняннях P виражений у атм.

3.3 Визначення часу контактування АВС з каталізатором, с:

$$\tau = \frac{1}{K} (\alpha_{nep} \ln \frac{\alpha_{nep}}{\alpha_{nep} - \alpha_1} - \alpha_1),$$

де α_1 – ступінь перетворення NH_3 у NO , частка.

3.4 Розрахунок числа сіток (використати функцію ОКРУГЛВВЕРХ):

$$m = 1,43 + 1,57 \cdot P.$$

Визначення витрати АПС, nm^3/c , нехтуючи 2,5% зміною об'єму в ході реакції і згідно табл. 1: $V_0 = V_0 / 3600$.

Визначення площі однієї контактної сітки, m^2 :

$$S = \frac{100 \cdot \tau \cdot V_0 \cdot T_k \cdot P_0}{1,1 \cdot m \cdot d_{екв} \cdot P \cdot 273 \cdot (1 - 1,57 \cdot d_{екв} \cdot (n)^{1/2})},$$

де $P_0=1$; розмірність величин згідно вихідних даних. *Увага!* Діаметр платиногового дроту у цій формулі: $d_{екв}=d=0,009$ см,

3.7 Визначення діаметра платиноїдної сітки (доступної для суміші), м:

$$D = \left(\frac{4S}{\pi} \right)^{1/2}.$$

Визначення загальної площі поверхні сіток, m^2 :

$$F_2 = S \cdot m \cdot Sakt.$$

Напруженість 1 м² активної поверхні сіток у добу, кг/(м²·добу):

$$N_s = \frac{m_{NH_3} \cdot 24}{F_2},$$

де витрата аміаку m_{NH_3} , кг/год, визначається з таблиці 17.1.

Загальна маса сіток, якщо маса 1 м² сіток складає 875 г:

$$G = 875 \cdot m \cdot S.$$

Напруженість 1 г платинових сіток на добу, кг NH₃/(г·добу):

$$N_g = \frac{(m_{NH_3} \cdot 24)}{G}.$$

Контрольні запитання

Шляхи збільшення швидкості процесу у зовнішньо дифузійній області. Принцип розрахунку коефіцієнту масовіддачі і рушійної сили процесу. Способи приготування каталізаторів, що працюють у зовнішньо дифузійній області.

Література

1. Хімічна технологія каталізаторів та каталітичних процесів: Курс лекцій з розділу «Кінетика і макрокінетика гетерогенно-каталітичних процесів». Практикум. Розрахункова робота [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / А.Л. Концевой ; КПП ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові данні (1 файл: 10,16 Мбайт). – Київ : КПП ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 183 с.
2. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв: Ч. 1. Зв'язаний азот [Текст] : підручник / О. Я. Лобойко, Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, І. О. Слабун; За ред. О. Я. Лобойко і Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКОГО. – 3-тє вид., доп. і перероб. – Х. : НТУ «ХПІ», 2001. – 511 с. – ISBN 966-593-236-5.

18 ВНУТРІШНЬО-ДИФУЗІЙНА ОБЛАСТЬ: РОЗРАХУНОК КОЛОНИ СИНТЕЗУ МЕТАНОЛУ

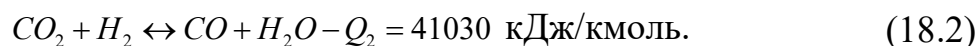
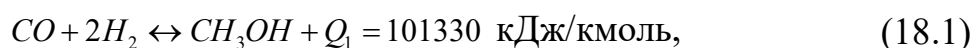
Вплив внутрішньої дифузії на каталітичний процес кількісно можна оцінити ступенем використання внутрішньої поверхні (або фактором ефективності) η :

$$\eta = \omega_{\text{сп}} / \omega,$$

де $\omega_{\text{сп}}$ – спостережувана швидкість реакції яка спостерігається в даний момент часу;

ω – швидкість реакції при повному використанні внутрішньої поверхні, тобто при перебігу каталітичного процесу в кінетичній області.

При синтезі метанолу перебігають наступні реакції, які враховуються при розробці математичної моделі процесу:

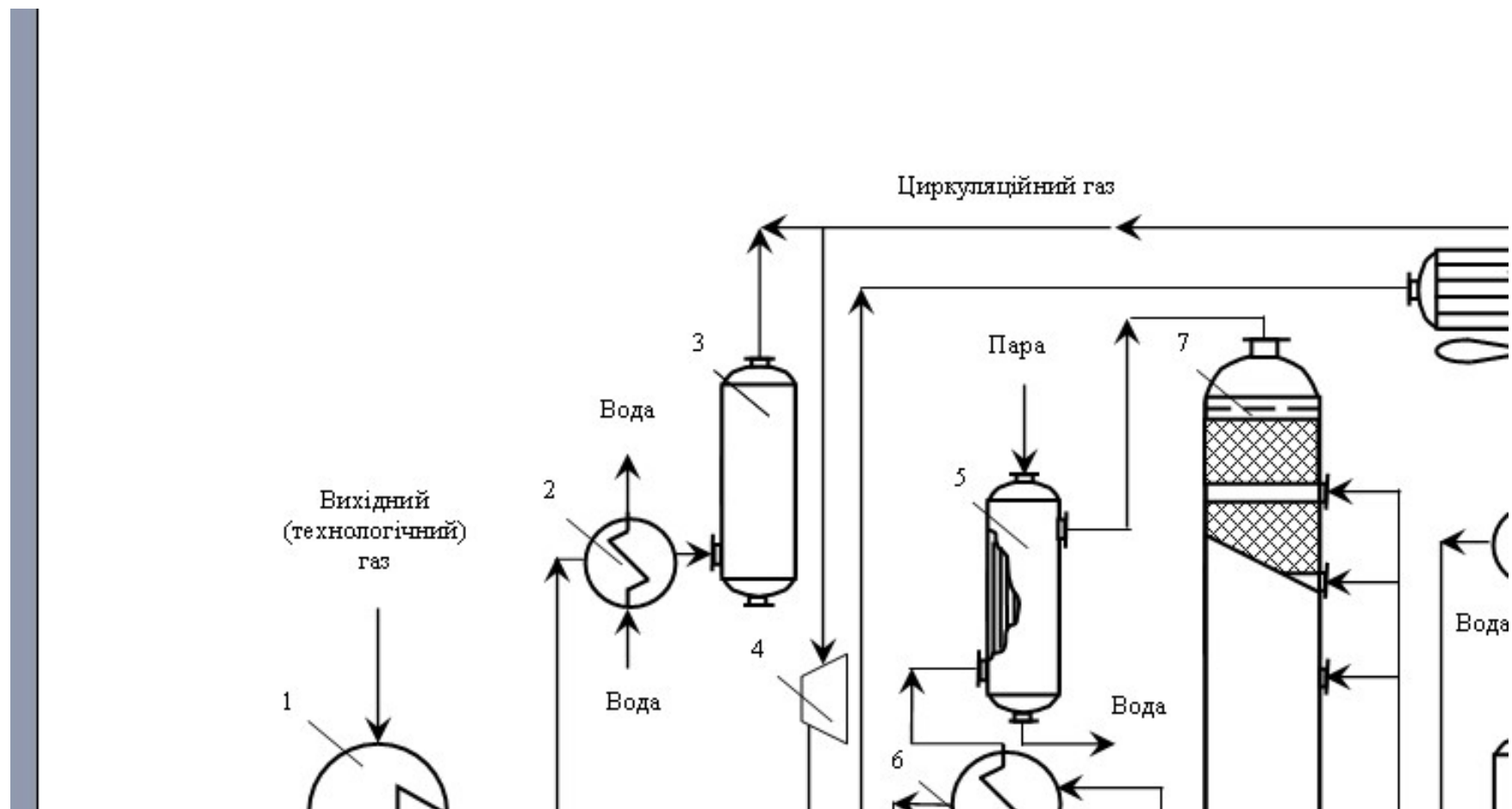


На рисунку 18.1 [1] наведена схема синтезу метанолу продуктивністю 300–400 тис. т метанолу на рік під тиском 5–9 МПа із газу, який отримують конверсією природного газу в трубчастих печах. Для приводу стискального й циркуляційного компресорів використовують перегріту пару, яку отримують безпосередньо в агрегаті.

Вихідний газ під тиском 1,2–2,2 МПа компресором (поз. 1) стискається до 5,0–9,0 МПа. Тиск до й після компресора обумовлений схемою підготовки газу й тиском у циклі синтезу метанолу. Відмінність у схемах синтезу метанолу під тиском 5 і 9 МПа полягає у використанні каталізатора: при більш високому тиску використовується менш активний, але більш термостійкий каталізатор.

Суміш вихідного й циркуляційного газів

підігрівують до температури початку реакції в рекуперативних теплообмінниках (поз. 6) і подають у паровий підігрівач (поз.5). Останній використовують при розігріві реактора, а також при порушеннях технологічного режиму. Нагрітий до 205–225 °С циркуляційний газ спрямовують у шахтний реактор синтезу (поз. 7), в якому на мідьвмісному каталізаторі перебігає процес синтезу метанолу. Температуру по висоті шару каталізатора регулюють подачею холодного (байпасного) газу. Максимальна його кількість складає до 60 % від циркуляційного газу, який подають у реактор. Оскільки синтез на низькотемпературних каталізаторах здійснюється за підвищеної концентрації двооксиду вуглецю, то вміст його в танкових газах (газах десорбції в ємності (поз. 12)) досягає 40–60 % (об.). Як правило, після видалення метанолу ці гази разом із продувними спрямовують у котельні установки на спалювання.



1, 4 – компресори; 2, 10 – холодильники; 3, 11 – сепаратори; 5 – підігрівач; 6 – теплообмінник; 7 – реактор;
8 – підігрівач конденсату; 9 – повітряний холодильник; 12 – збірник; 13 – сховище метанолу-сирцю

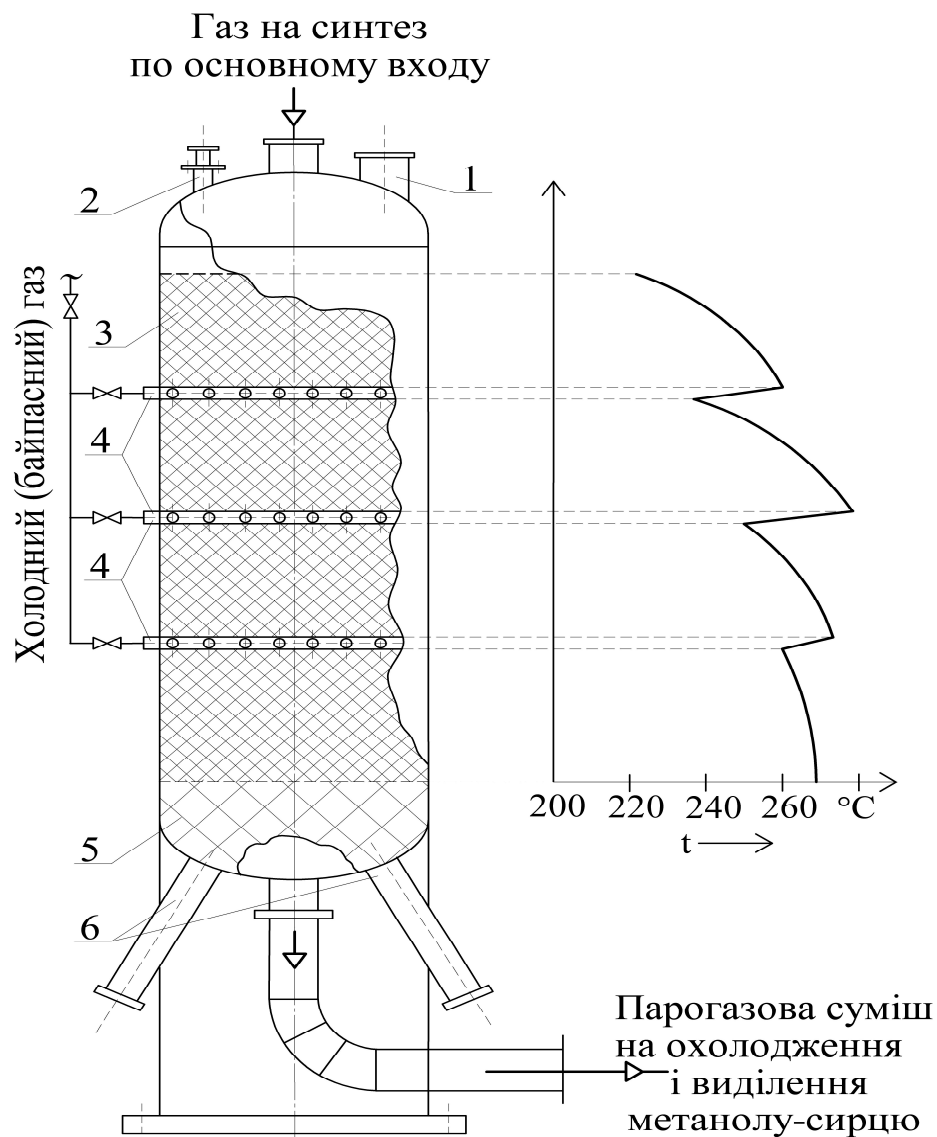
Рисунок 18.1 – Схема синтезу метанолу під тиском 5–9 МПа.

В агрегатах виробництва метанолу використовують колони (реактори) синтезу таких типів:

- аксіального (осьового) з декількома шарами каталізатора й проміжним введенням холодного (байпасного) циркуляційного газу;
- аксіального з трубами охолодження в шарі каталізатора;
- радіального, в якому газ подається перпендикулярно осі шару каталізатора. Перевага цих реакторів порівняно з аксіальними – менший гідравлічний опір руху газу. У цих реакторах можуть бути передбачені пристрої для відводу (підводу) тепла з шару каталізатора.

У технологічних схемах виробництва метанолу, що працюють під тиском 5–10 МПа, в основному використовують реактори синтезу шахтного типу (рисунок 18.2). Для регулювання температури в шарі каталізатора по висоті колони також передбачені вводи холодного газу. Змішування холодного газу з основним потоком здійснюється в спеціальних газорозподільниках.

Вибір типу колони синтезу метанолу залежить від багатьох факторів, в основному, від продуктивності агрегату. При великій продуктивності вигідно застосовувати не суміщені колони, оскільки суміщені складні за конструкцією й мають великі розміри. Сучасні агрегати синтезу метанолу мають високу продуктивність 110–2500 т CH_3OH /добу. Вони повинні працювати безперервно, зупиняючись тільки на планові ремонти. Особлива роль у них відводиться надійній високоефективній роботі каталізатора й системі автоматичного регулювання параметрів процесу.



1 – люк; 2 – кишень термопари; 3 – каталізатор; 4 – розподільник газу; 5 – кулі фарфорові; 6 – пристрій вивантаження каталізатора

Рисунок 18.2 – Реактор синтезу метанолу.

Кінетика процесу синтезу метанолу

Поширена кінетична модель синтезу метанолу на $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі, що враховує вплив зворотної реакції має вид [2]:

$$W = \frac{dP_{\text{CH}_3\text{OH}}}{d\tau} = k \cdot \left(\frac{P_{\text{CO}}^{0.5} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.66}} - \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.34}}{P_{\text{CO}}^{0.5} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot Kp} \right) \quad (18.3)$$

де W – швидкість процесу, ат/с;

k – константа швидкості прямої реакції, ат^{0.16}/с;

Kp – константа рівноваги.

Залежність константи швидкості від температури описується наступним рівнянням:

$$k = 7,7 \cdot 10^8 \cdot e^{\left(\frac{-95045}{R \cdot T}\right)} \quad (18.4)$$

Залежність константи рівноваги Kp від температури T , К:

$$\lg Kp = \frac{-2217.5}{T} - 0,297 \cdot \lg T - 0,0003525 \cdot T + 5,08 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 3,26. \quad (18.5)$$

$$Kp = 10^{\lg Kp}. \quad (18.6)$$

Парціальний тиск кожного з компонентів розраховується наступним чином:

$$P_i = P \cdot N_i,$$

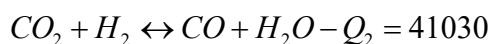
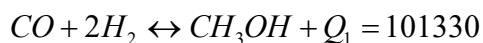
де P – загальний тиск процесу;

N_i – об'ємна частка i -го компоненту.

Далі за текстом N_i^0 – початкова об'ємна частка i -го компоненту.

Виводимо рівняння для розрахунку тиску кожного компоненту системи через ступені перетворення по CO (реакція (18.1) – позначимо через x) і CO_2 (реакція (18.2) – позначимо через y).

Після відповідних перетворень без врахування зміни об'єму газової суміші в ході реакцій



отримано наступні рівняння:

$$\begin{aligned}
 P_{CO_2} &= P \cdot N_{CO_2}^0 \cdot (1 - y); \\
 P_{CO} &= P \cdot ((N_{CO}^0 + N_{CO_2}^0 \cdot y) \cdot (1 - x)); \\
 P_{CH_3OH} &= P \cdot (N_{CH_3OH}^0 + (N_{CO}^0 + N_{CO_2}^0 \cdot y) \cdot x); \\
 P_{H_2} &= P \cdot (N_{H_2}^0 - 2 \cdot N_{CO}^0 \cdot x - N_{CO_2}^0 \cdot y - 2 \cdot N_{CO_2}^0 \cdot x \cdot y); \\
 P_{H_2O} &= P \cdot (N_{H_2O}^0 + N_{CO_2}^0 \cdot y); \\
 dP_{CH_3OH} &= P \cdot (N_{CO}^0 + N_{CO_2}^0 \cdot y) dx.
 \end{aligned} \tag{18.7}$$

В подальших розрахунках приймаємо ступінь перетворення у згідно реакції (18.2) по CO_2 як незмінну величину внаслідок швидкого досягнення рівноваги цієї реакції.

Для кожного шару температура T , К визначається як середньоарифметична між температурами входу в шар T_v і виходу з нього. Температура суміші на виході T_{vix} з полиці визначається як:

$$T_{vix} = T_v + \frac{N_{CO}^0 \cdot x \cdot Q_1}{35,2} - \frac{N_{CO_2}^0 \cdot y \cdot Q_2}{35,2} \tag{18.8}$$

де 35,2 – середня теплоємність газової суміші, кДж/(кмоль·К).

Інтегруючи кінетичне рівняння по x і використовуючи дані матеріального балансу (склад газу на вході і ступені перетворення компонентів системи на кожній з полиць колони) та теплового балансу (температури на вході кожної полиці), можна розрахувати час контактування на кожній з чотирьох полиць при умові протікання процесу в кінетичній області:

$$\tau_i = \int_0^{x_i} \frac{P \cdot (N_{CO}^0 + N_{CO_2}^0 \cdot y) dx}{k \cdot \left(\frac{P_{CO}^{0.5} \cdot P_{H_2}}{P_{CH_3OH}^{0.66}} - \frac{P_{CH_3OH}^{0.34}}{P_{CO}^{0.5} \cdot P_{H_2} \cdot Kp} \right)}. \tag{18.9}$$

В згорнутій формі за браком місця для запису всього виразу маємо:

$$\tau_i = \int_0^{x_i} \frac{a}{k \cdot (b - c)}, \quad (18.10)$$

де $a = P \cdot (N_{CO}^0 + N_{CO_2}^0 \cdot y) dx$;

$$b = \frac{P_{CO}^{0.5} \cdot PH_2}{P_{CH_3OH}^{0.66}} = \frac{(P \cdot ((N_{CO}^0 + N_{CO_2}^0 \cdot y) \cdot (1 - x)))^{0.5} \cdot P \cdot (N_{H_2}^0 - 2 \cdot N_{CO}^0 \cdot x - N_{CO_2}^0 \cdot y - 2 \cdot N_{CO_2}^0 \cdot x \cdot y)}{(P \cdot (N_{CH_3OH}^0 + (N_{CO}^0 + N_{CO_2}^0 \cdot y) \cdot x))^{0.66}}$$

;

$$c = \frac{P_{CH_3OH}^{0.34}}{P_{CO}^{0.5} \cdot PH_2 \cdot Kp} = \frac{(P \cdot (N_{CH_3OH}^0 + (N_{CO}^0 + N_{CO_2}^0 \cdot y) \cdot x))^{0.34}}{(P \cdot ((N_{CO}^0 + N_{CO_2}^0 \cdot y) \cdot (1 - x)))^{0.5} \cdot P \cdot (N_{H_2}^0 - 2 \cdot N_{CO}^0 \cdot x - N_{CO_2}^0 \cdot y - 2 \cdot N_{CO_2}^0 \cdot x \cdot y) \cdot Kp}$$

Увага! Необхідно вирази a , b , c підставити в рівняння (18.10) при його вирішенні в MathCad! Тобто мати для розрахунку одне рівняння.

Знаючи час контакту, можна розрахувати об'єм каталізатора на кожній з полиць з врахуванням ступеня використання поверхні η промислового каталізатору і коефіцієнту запасу KZ .

$$V_{kat}^i = \frac{\sum Rivx \cdot \tau_i \cdot KZ}{\eta \cdot 3600}, \quad (18.11)$$

де $Rivx$ – витрата газу на вході на полицю, м³/год.

Мета роботи: кінетичний розрахунок об'єму каталізатора полицного реактору синтезу метанолу в середовищі MathCad.

Вихідні дані (знехтувано домішками діметилефіру):

Тиск процесу, атм, $P = 50$

Ступінь використання поверхні η , частка – 0,35.

Коефіцієнту запасу $KZ = 2$.

Таблиця 18.1 – Параметри потоків

Параметр	1 полиця	2 полиця	3 полиця	4 полиця
Витрата газу на вході, м ³ /год	891000	924200	957300	990500
Температура на вході T _{vx} , К	513	518,5	523,5	528
Ступінь перетворення CO, x, частка	0,0307	0,02985	0,02905	0,02828
Ступінь перетворення за CO ₂ , y, частка	0,008854	0,0085	0,008182	0,00788
Вміст CO ₂ на вході, частка	0,22817	0,22904	0,22984	0,23052
Вміст CO на вході, частка	0,20269	0,20107	0,19552	0,19807
Вміст H ₂ на вході, частка	0,46296	0,45447	0,44658	0,43922
Вміст CH ₃ OH на вході, частка	0,004057	0,01017	0,01586	0,02116
Вміст H ₂ O на вході, частка	0,000902	0,00287	0,0047	0,0064
Вміст інертних газів, частка	решта	решта	решта	решта

Алгоритм розрахунку

Ввести вихідні дані для першої полиці.

Розрахувати температуру суміші на виході з полиці за рівнянням (18.8), а також середню температуру на полиці T.

Розрахувати константи швидкості і рівноваги за рівняннями (18.4 – 18.6).

Розрахувати час контакту за допомогою операторів математичного аналізу (*визначений інтеграл*) у середовищі MathCad. Для спрощення набору рівняння верхній індекс ⁰ можна не використовувати. Інтегрувати

вираз (18.10) з підстановкою в нього рівнянь для a , b , c (необхідно вирази a , b , c підставити в рівняння (18.10) при його вирішенні в MathCad! Тобто мати для розрахунку *одне* рівняння).

Розрахувати об'єм каталізатора за рівнянням (18.11).

Розрахувати склад (м^3 , %об.) газу по компонентам і загальний на виході з кожної полиці – творчо використати систему рівнянь (18.7).

Результати розрахунків надати в вигляді таблиці.

Скопіювати 3 рази отриманий фрагмент програми, змінити вихідні дані і виконати розрахунок для 2, 3, 4 полиць.

Розрахувати загальний об'єм каталізатору в колоні.

За отриманими результатами розрахувати для кожної полиці i , зрештою, загальну продуктивність колони за метанолом і метанолом-сирцем, т/год.

Контрольні запитання

Методи синтезу метанолу, переваги і недоліки. Хімічні реакції – основні і побічні. Каталізатори синтезу. Кінетика, термодінаміка процесу. Шляхи інтенсифікації процесу. Ступінь використання внутрішньої поверхні. Конструкції колон синтезу, переваги і недоліки.

Література

1. Технологія зв'язаного азоту [Текст] : підручник / Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ [та ін.]; ред. О. Я. Лобойко; Харківський політехнічний ін-т, нац. техн. ун-т. – Х.: НТУ ХПІ, 2007. – 536 с. – ISBN 978-966-384-070-3.

2. Концевой А.Л., Концевой С.А. Математическая модель колонны синтеза метанола. Проблемы современной науки и образования №11 (41), 2015, с. 13–17.