

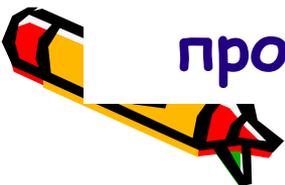
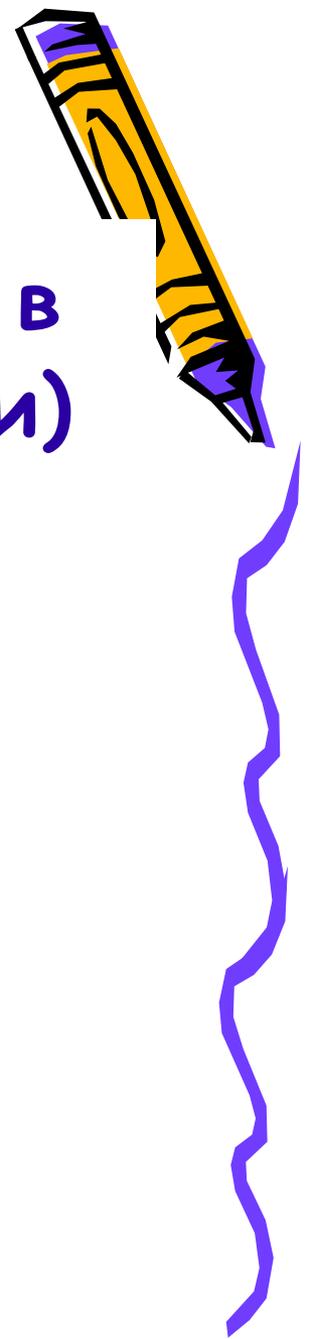
Раздел 5

Химический процесс на уровне элементарного объема

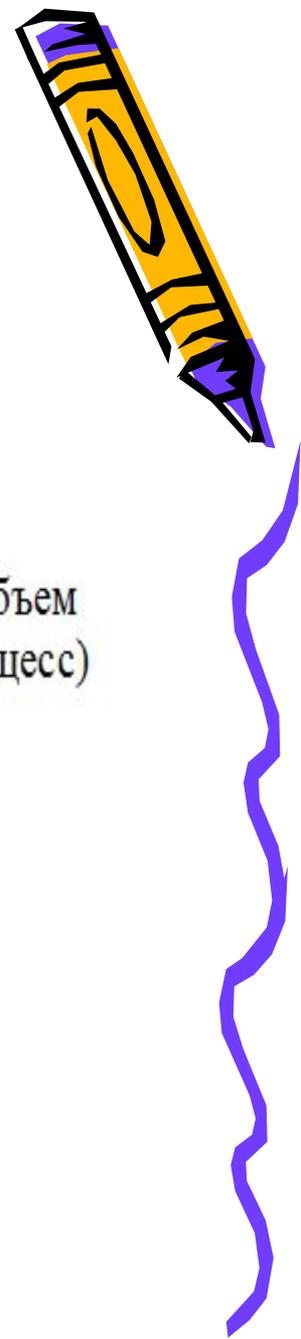
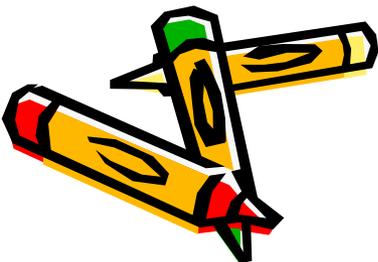
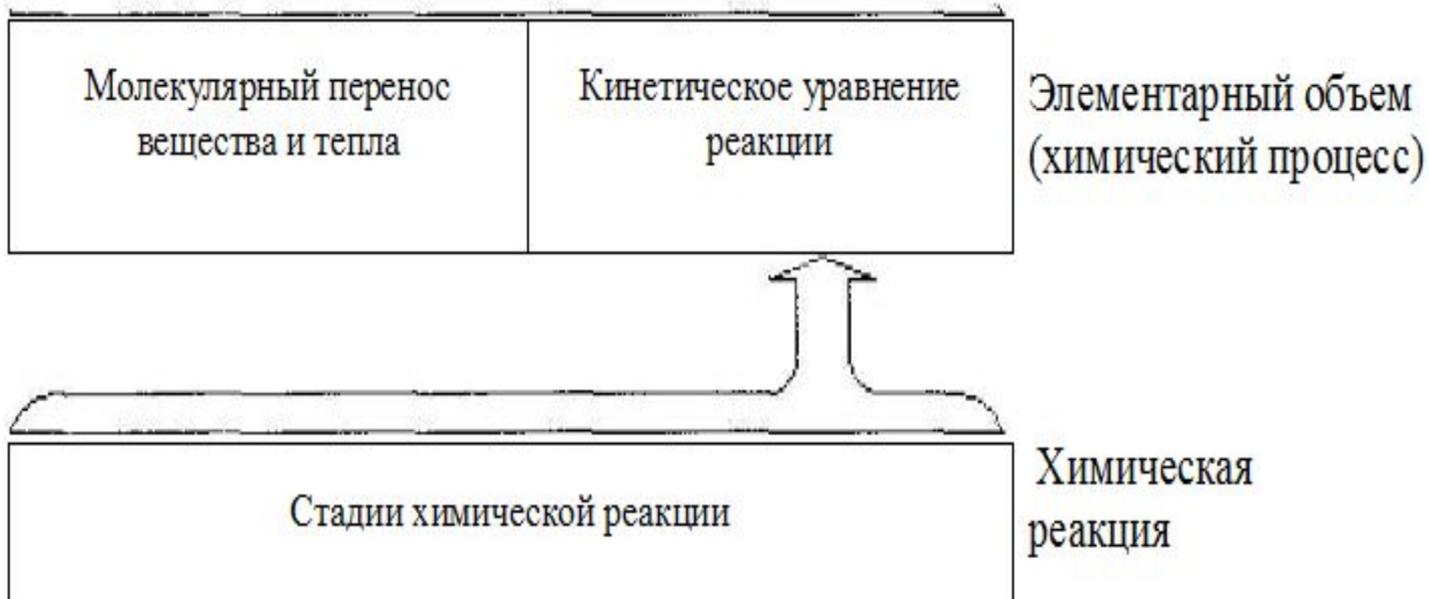


Темы 5.1 - 5.2

- Массоперенос между фазами и в пределах фазы, режимы (области) протекания гетерогенных химических процессов
- Особенности протекания гетерогенных химических процессов:
 - Наблюдаемая скорость и диффузное торможение
 - Режимы (области) протекания химического процесса

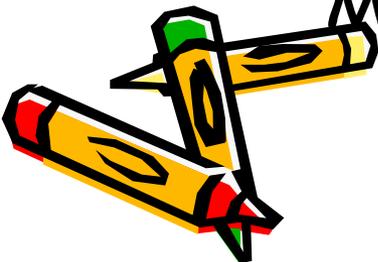


Иерархическая структура математической модели химического процесса



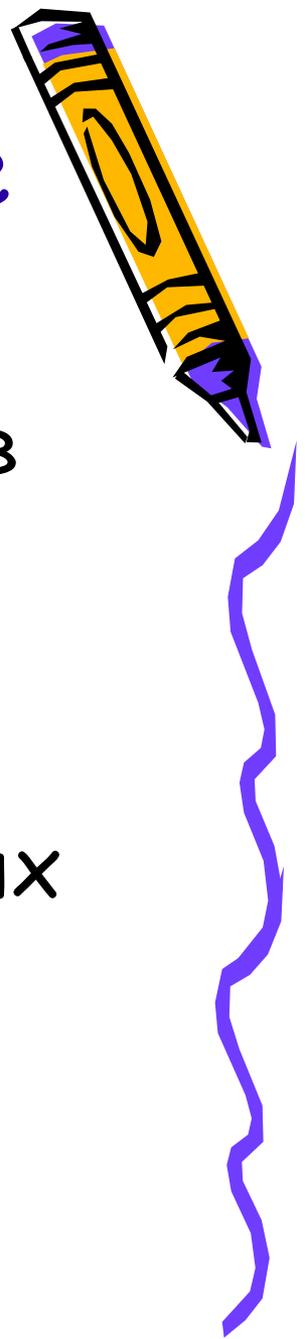
Гомогенные химические процессы

- все реагирующие вещества находятся в одной фазе (газообразной или жидкой)
- параметры системы выровнены во всем реакционном объёме и изменяются только во времени по мере протекания реакции

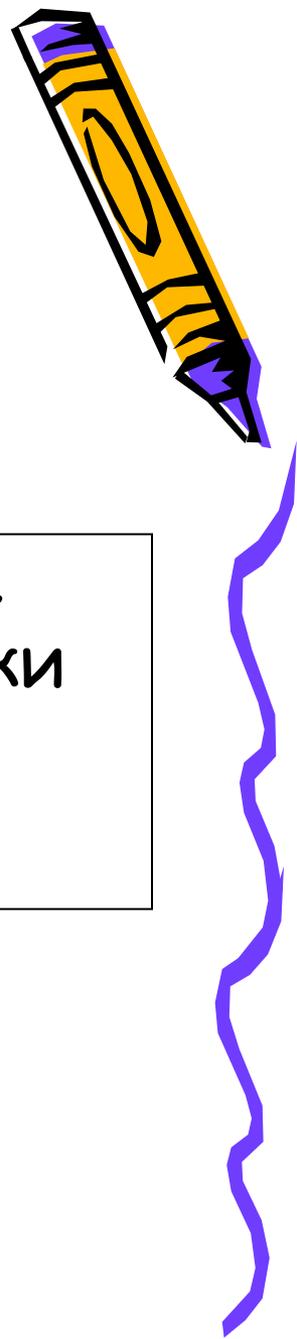


Гетерогенные химические процессы

- исходные вещества находятся в разных фазах, разделенных поверхностью раздела фаз
- необходим постоянный перенос молекул из объема фаз к месту их превращения



Кинетика гетерогенных химических процессов



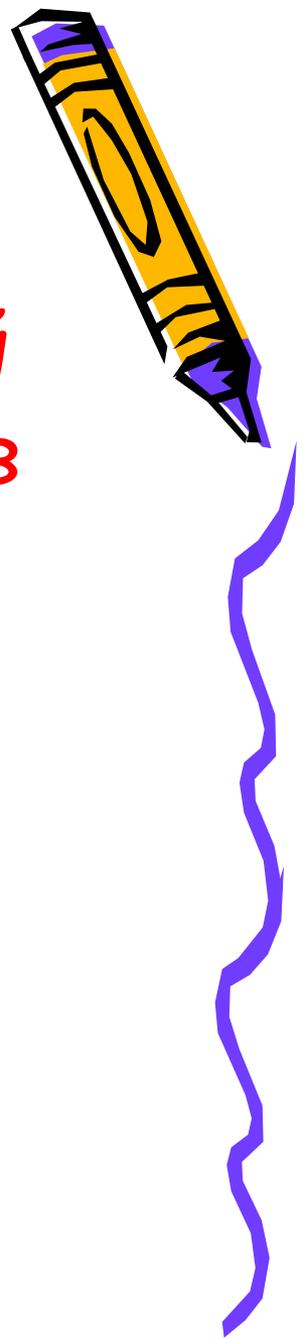
- кинетика химических превращений

- транспортные характеристики молекул компонентов

- кинетика массообменных процессов

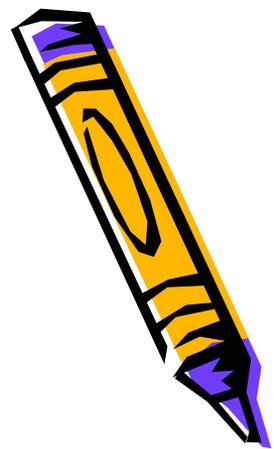


Элементарный объем - это объем, мысленно выделенный внутри реакционного объема, в пределах которого можно пренебречь неравномерностью распределения концентраций и температуры.



Элементарные объемы

- газовый пузырь,
- капля жидкости,
- частица твердой фазы
(например, зерно катализатора)
в небольшом окружении второй
фазы

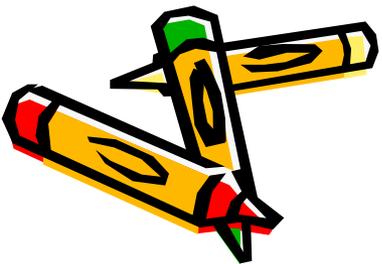
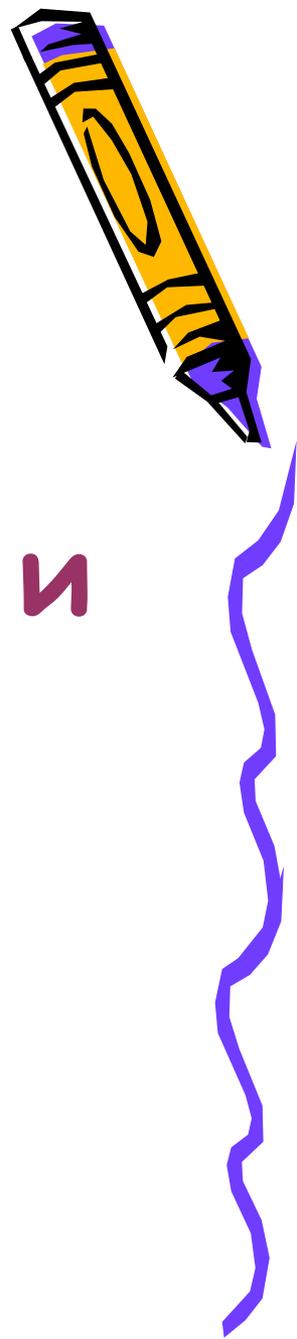


Цель исследования на уровне
элементарного объема:

получение кинетической модели
химического процесса,
учитывающей все
молекулярные процессы
(химическое превращение,
диффузию молекул,
теплопроводность), в которую
полученная на предыдущем
уровне кинетическая модель
реакции входит как составная
часть.

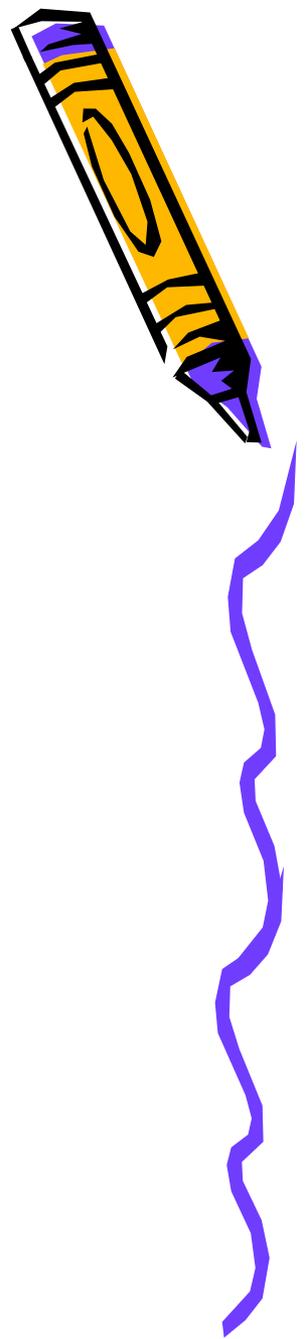


5.1. Массоперенос в пределах одной фазы и между фазами

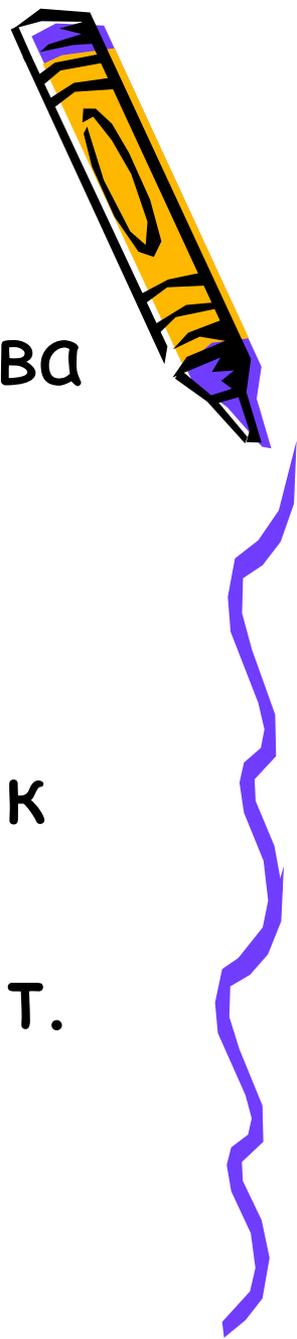


Стадии гетерогенного химического процесса

- переход исходных веществ из объёма фаз к месту реакции,
- химическое превращение молекул,
- переход молекул продуктов реакции в объём фаз



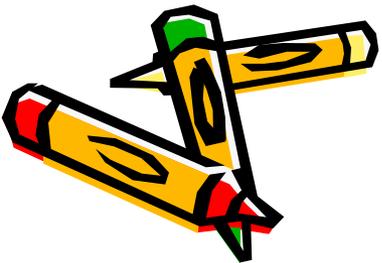
Массоперенос



- *Массопередача* - перенос вещества из одной фазы в другую через границу раздела фаз.
- *Массоотдача* - перенос вещества к границе раздела фаз или в противоположном направлении, т. е. в объёме фазы.



❖ Диффузия - это процесс проникновения микрочастиц вещества в неподвижную среду в результате их теплового движения



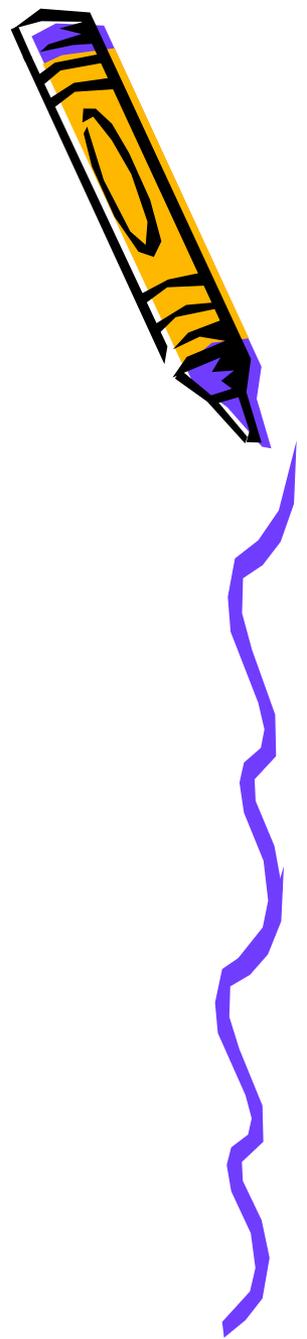
- ❖ Движущей силой массопереноса является разность концентраций компонентов в общем объёме реакционной среды и непосредственно в месте реакции.
- ❖ Движущая сила процесса определяет скорость массопереноса.



Коэффициент молекулярной диффузии

- (коэффициент диффузии)

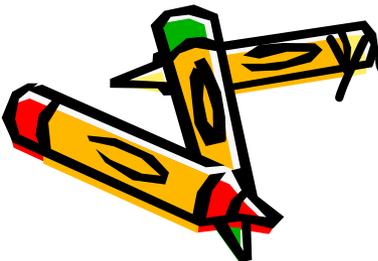
численно равен массе вещества, диффундирующего через единицу площади в единицу времени при градиенте концентраций, равном единице.



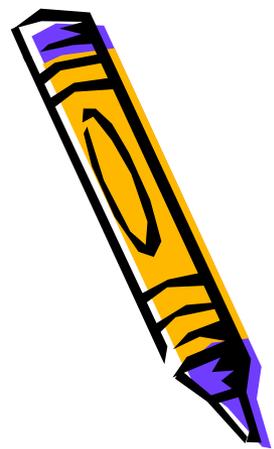


Коэффициент молекулярной диффузии

- физическая константа, характеризующая способность данного вещества проникать путем диффузии в неподвижную среду.
- $D = f(\text{свойства распределяемого вещества, свойства среды, температура, давление})$
- не зависит от гидродинамических условий процесса



Коэффициент молекулярной диффузии



- Для газов $D = \frac{1}{3} \lambda \cdot u$
- Для диффузии газа А в газ В или наоборот

$$D = \frac{0,00435 \cdot 10^{-4} T^{3/2}}{P \left(v_A^{1/3} + v_B^{1/3} \right)} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$

- Для диффузии газов или капельных жидкостей (А) в жидкостях (В)

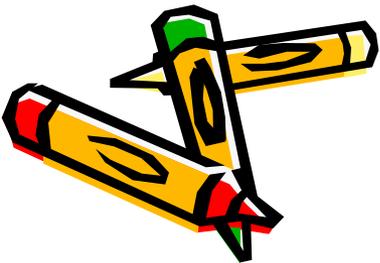
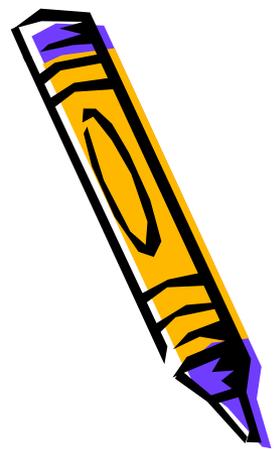
$$D = \frac{8,2 \cdot 10^{-12} T}{\mu_B v_A^{1/3}} \left[1 + \left(\frac{3v_B}{v_A} \right)^{2/3} \right]$$



Молекулярная диффузия

Первый закон Фика

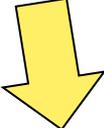
$$dM = -D \cdot dF \cdot d\tau \cdot \frac{dC}{dn}$$

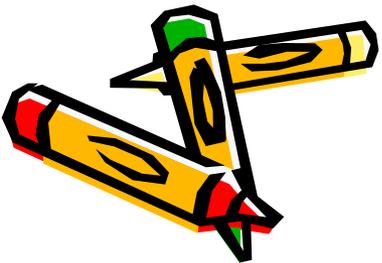
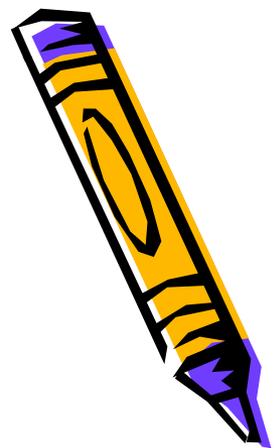


Массоперенос в движущихся средах

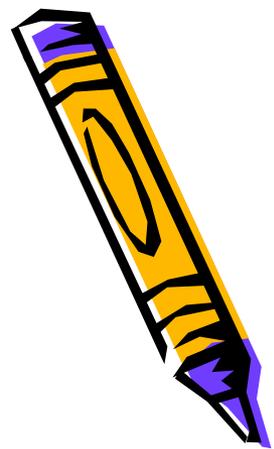
осуществляется:

Молекулярной диффузией и конвективной диффузией (конвекцией)

- 
- Конвективным массообменом

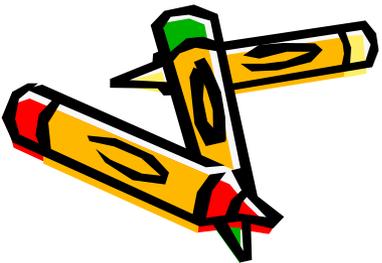


Массоперенос в турбулентном потоке



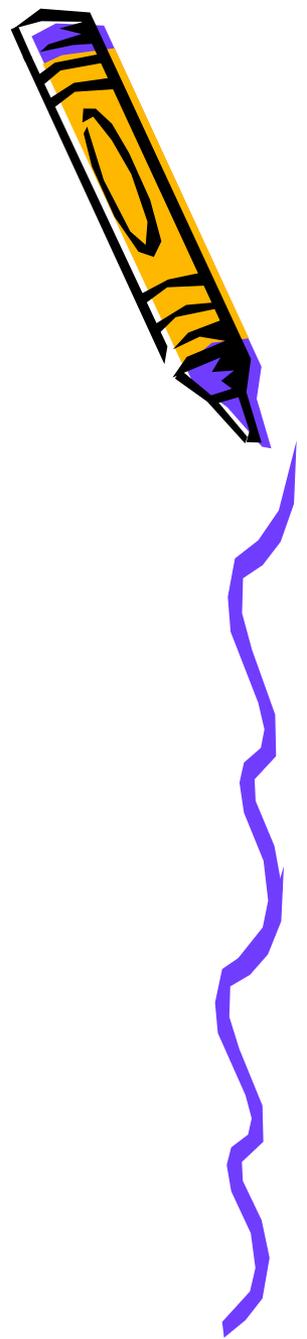
- ❖ Конвективный перенос вещества, осуществляемый под действием турбулентных пульсаций, часто называют турбулентной диффузией.
- ❖ Турбулентная диффузия оценивается, так же как и молекулярная диффузия, коэффициентом турбулентной диффузии

$$dM = -D_T \cdot dF \cdot d\tau \cdot \frac{dC}{dn}$$

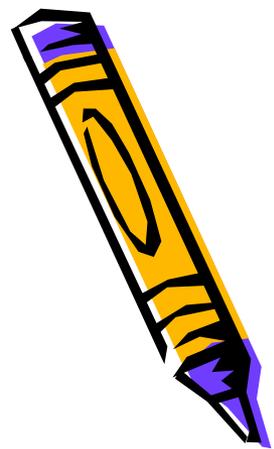


Коэффициент турбулентной диффузии

- не является физической константой
- зависит от гидродинамических условий процесса



Массопередача в гетерогенном химическом процессе

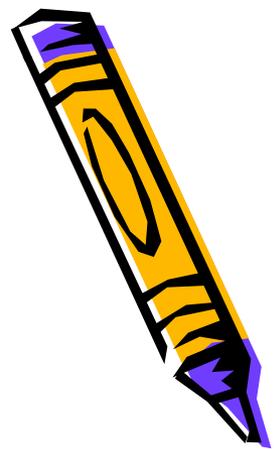


- 1) перенос молекул транспортируемого компонента из объёма «отдающей» среды к границе раздела фаз - **массоотдача**;
- 2) переход этих молекул через границу раздела между фазами;
- 3) перенос тех же молекул от границы раздела в объём фазы, где протекает реакционное превращение - **массоотдача**.



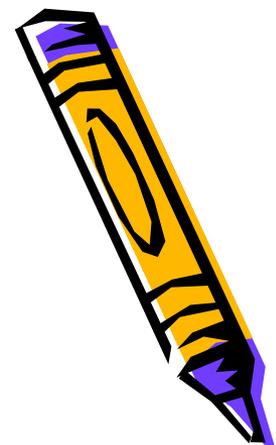
Массоотдача

- $M = -\beta F (C_{гр} - C_0)$
- β - коэффициент массоотдачи
- Показывает какое количество вещества переходит из ядра потока к поверхности раздела фаз в единицу времени при движущей силе, равной единице



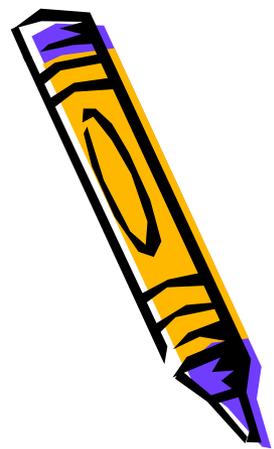
Коэффициент массоотдачи

- является кинетической характеристикой, зависящей от физических свойств фазы (плотности, вязкости и др.) и гидродинамических условий в ней, связанных с геометрическими факторами, определяемыми конструкцией и размерами реактора.

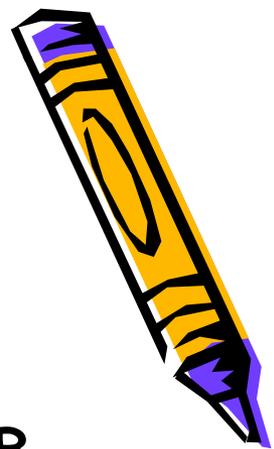


Коэффициент массоотдачи

- является функцией многих переменных, значительная часть которых не поддается количественному определению



Коэффициент массоотдачи



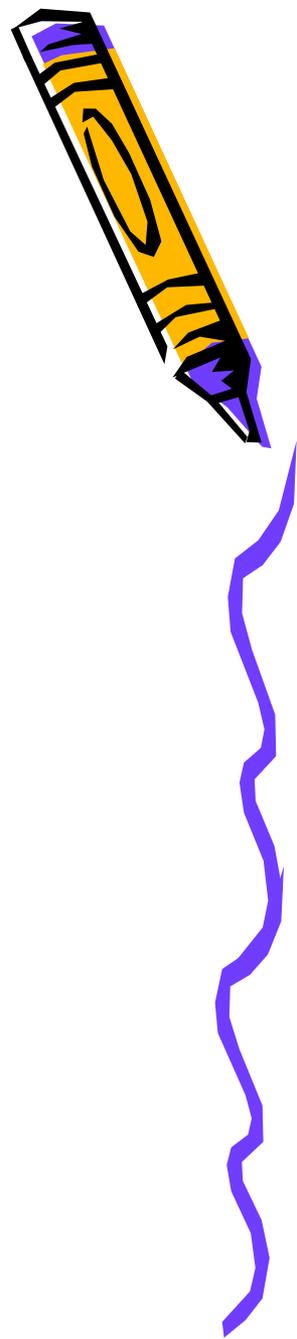
- все сопротивление массоотдаче в пленочных моделях сосредоточено в диффузионном подслое и градиент концентрации возникает лишь внутри этого подслоя

- $\beta = D/\delta$

$$M = -\frac{D}{\delta} F(C_0 - C_{gp})$$



Структура турбулентного потока



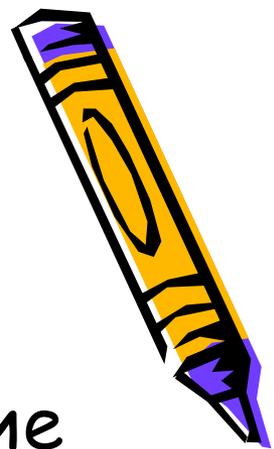


- Для приближенной оценки влияния турбулентности потока на толщину диффузионного слоя предложено использовать уравнения движения жидкой фазы в трубе

$$\delta = 64,2 \frac{d}{\text{Re}^{7/8}} = 64,2 \frac{d}{\left(\frac{wd\rho}{\mu} \right)^{7/8}}$$



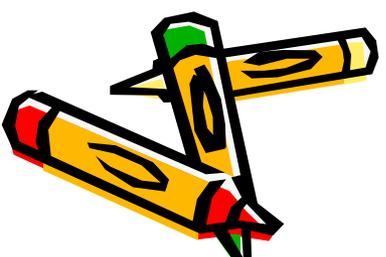
Коэффициент массоотдачи



- Обобщенное (критериальное) уравнение массоотдачи

$$f(Nu, Re, Sc, Pr, \Gamma_1, \dots, \Gamma_n) = 0$$

- Или относительно определяемого критерия Нуссельта


$$Nu = f(Pr, Re, Sc, \Gamma, \dots, \Gamma_n)$$

Коэффициент массоотдачи

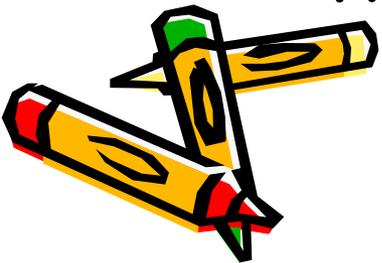
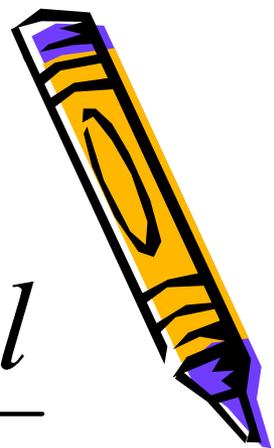
$$Nu = \frac{\beta \cdot l}{D}$$

- при обтекании одиночной частицы

$$Nu = 2 + 0,93 Re^{0,5} Se^{1/3}$$

- при обтекании частицы в неподвижном зернистом слое при $Re > 30$

$$Nu = 0,395 Re^{0,64} Se^{1/3}$$

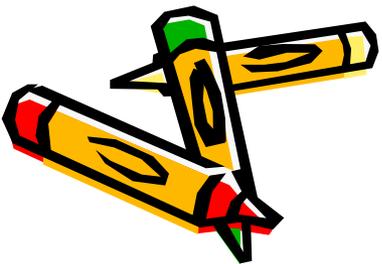
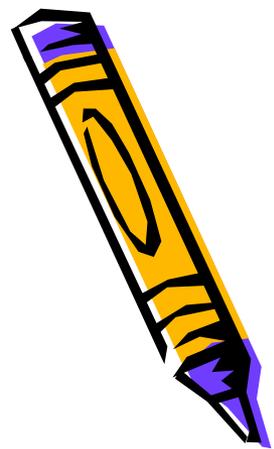


Закон массопередачи

$$M = \beta_{m\Delta} \Delta_{cp} F$$

или

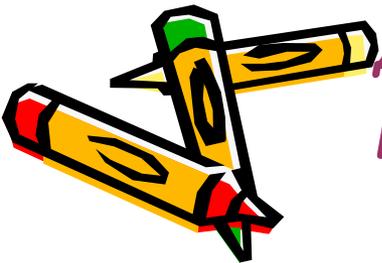
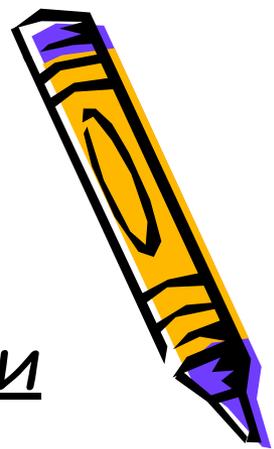
$$M = \beta_{my} F(y - y_p)_{cp} = \beta_{mx} F(x_p - x)_{cp}$$



Коэффициент массопередачи

К - коэффициент массопередачи

- ❖ Характеризует массу вещества, переданную из фазы в фазу через единицу поверхности в единицу времени при движущей силе, равной единице.
- ❖ Отражает уровень интенсификации процесса: чем больше величина K , тем меньших размеров требуется аппарат для передачи заданного количества вещества



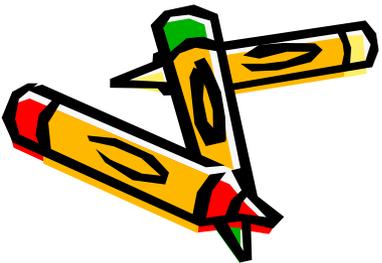
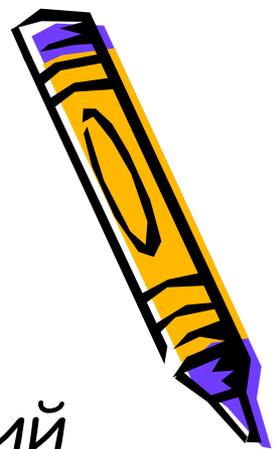
Взаимосвязь коэффициента
массопередачи от
коэффициентов массоотдачи

Закон аддитивности фазовых сопротивлений
массопереносу

$$\frac{1}{\beta_{m y}} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{K_a}{\beta_x}$$

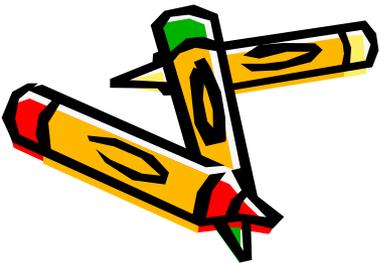
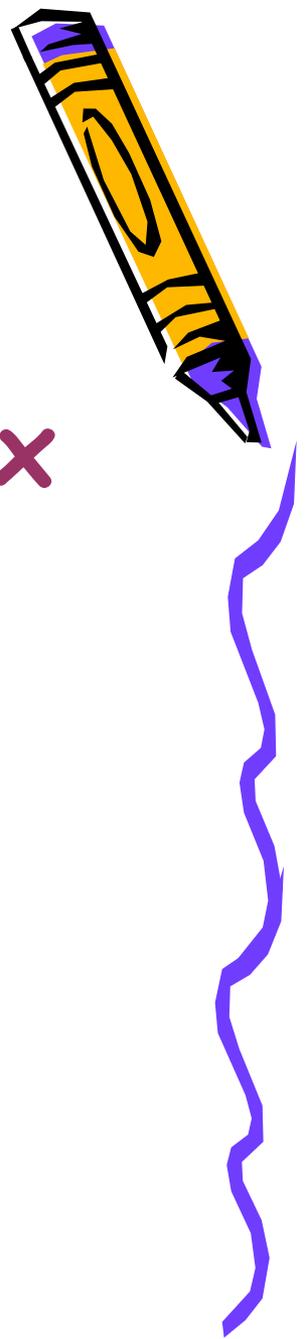
$$\frac{1}{\beta_{m x}} = \frac{1}{\beta_x} + \frac{1}{K_a \beta_y}$$

$$\beta_{m x} = K_a \beta_{m y}$$



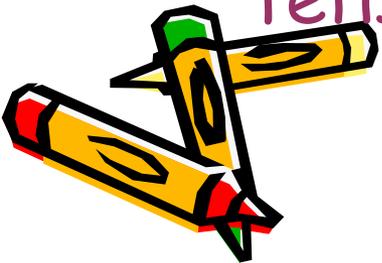
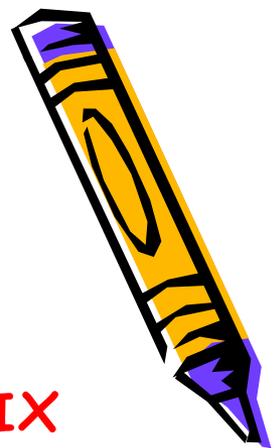
5.2. Особенности протекания гетерогенных химических процессов:

- Наблюдаемая скорость и диффузное торможение
- Режимы (области) протекания химического процесса



• Скорость гетерогенного химического процесса является совокупным результатом огромного числа местных превращений, протекающих в соответствии со складывающимися в этих местах условиях:

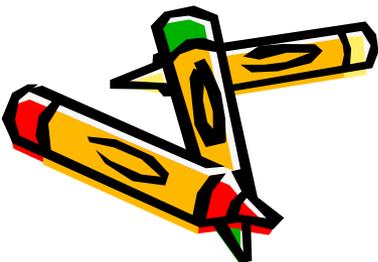
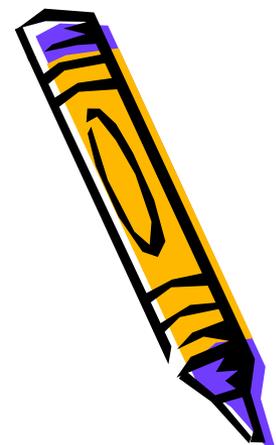
- ❖ соотношения концентрации компонентов;
- ❖ температуры, являющейся следствием скорости превращения и теплопроводности веществ.



*Наблюдаемая скорость
превращения W_H :*

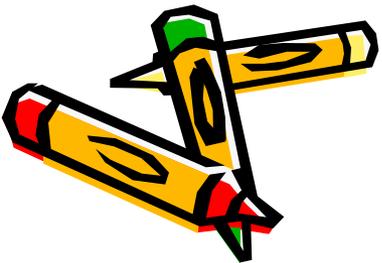
реально измеряемый совокупный
результат скоростей множества
химических превращений
компонентов в соответствующих
условиях реакции, выраженный как
функция условий процесса

- $W_H = f(C, T)$





- Потенциально возможная скорость реакции определяется температурой и равна константе скорости.
- Реально действующая скорость реакции зависит от концентрации исходных веществ, определяющих движущую силу реакции по соответствующим веществам.
- Скорость реакции на месте ее протекания определяется, прежде всего, концентрацией исходных веществ, складывающихся в этих местах в результате транспорта компонентов.

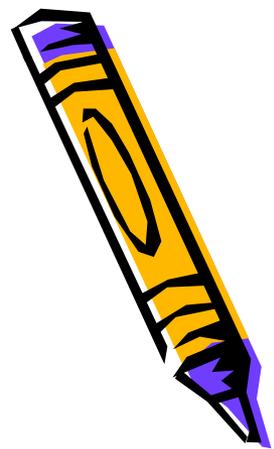




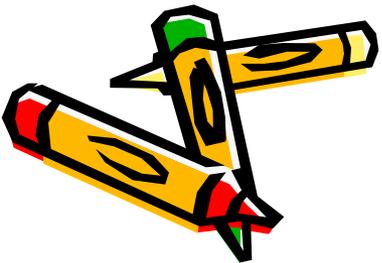
- Как следствие, наблюдаемая скорость химического процесса может быть равной ожидаемой скорости, рассчитанной из условий процесса по закономерностям химической кинетики, и отклоняться в меньшую сторону.
- *Диффузионное торможение* - разность между максимально возможной при данных условиях скоростью химического процесса и реально наблюдаемой скоростью.



Интенсивность многостадийного процесса



- ЗАВИСИТ ОТ СООТНОШЕНИЯ
ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ
СТАДИЙ И ОГРАНИЧИВАЕТСЯ НАИМЕНЕЕ
ИНТЕНСИВНОЙ СТАДИЕЙ, КОТОРУЮ
НАЗЫВАЮТ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ ИЛИ
ОГРАНИЧИВАЮЩЕЙ.

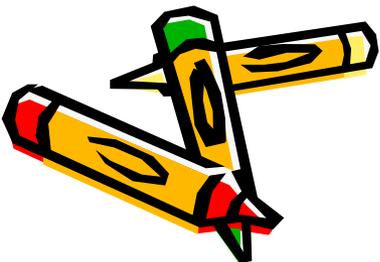
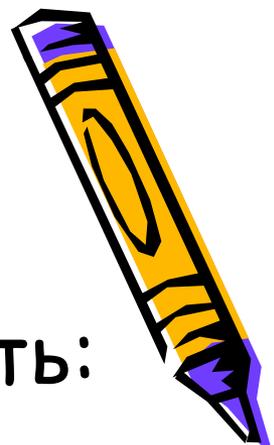


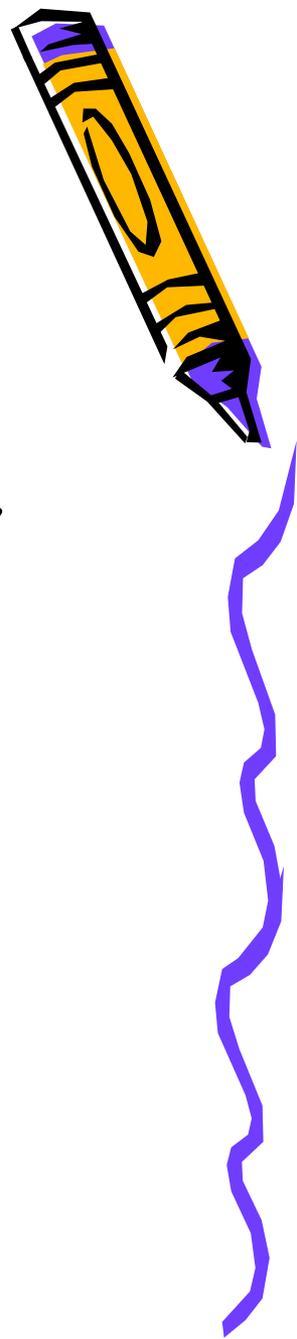
Химический процесс

лимитирующей стадией может быть:

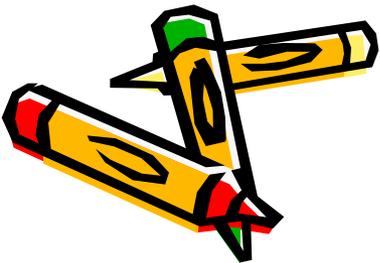
- химическое превращение;
- межфазовый массоперенос,

в зависимости от того, какая из них окажется наименее интенсивной в условиях процесса

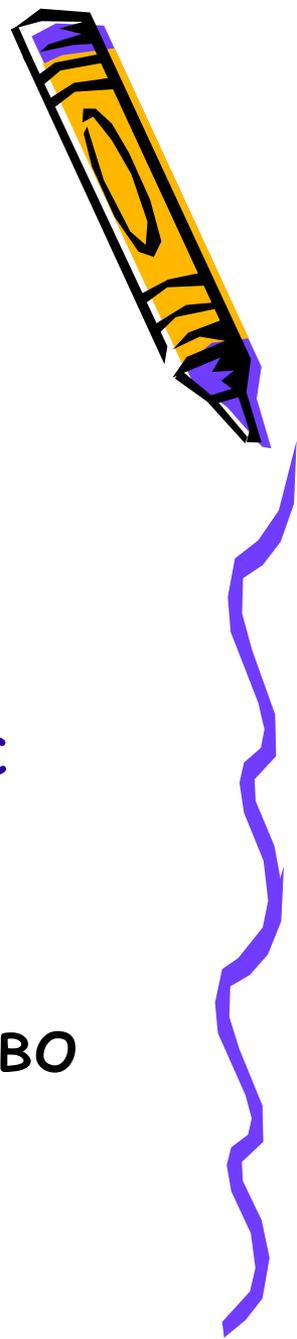




- **Скорость** любого процесса определяется как произведение **константы**, характеризующей скорость процесса в стандартных условиях, и **движущей силы** процесса, характеризующей удаленность системы от равновесного, устойчивого состояния.



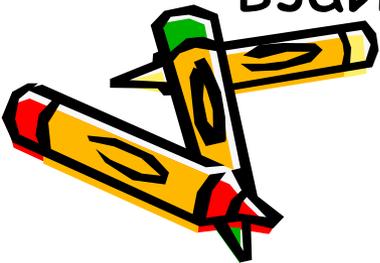
Параметры, определяющие скорость химического превращения



- константа скорости
- разность текущей и предельной концентраций компонентов

Параметры, определяющие процесс массопередачи

- константы массопереноса
- разность концентраций компонентов во взаимодействующих фазах



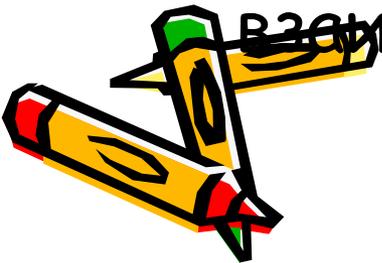


- Показатель предельного устойчивого состояния системы при химическом превращении -

равенство концентраций транспортируемого компонента нулю или равновесной концентрации (при обратимом превращении)

- Показатель предельного устойчивого состояния системы для массопереноса -

равенство концентраций транспортируемого компонента во взаимодействующих фазах



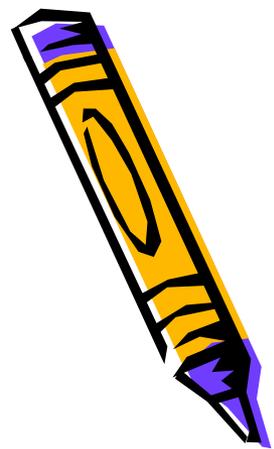
Наблюдаемая скорость гетерогенного химического процесса

$$W_H = -kC_{II} = -\frac{k}{1 + \frac{k}{\beta_M}} C_0$$

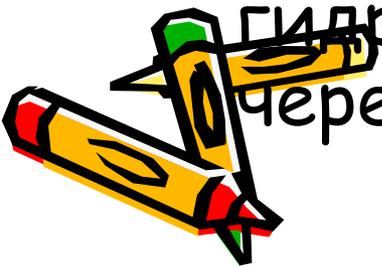
- C_0 - максимально возможная движущая сила гетерогенного химического процесса, когда в фазе протекания реакции концентрация компонента B равна концентрации его в соответствующей фазе



$$K_H = k \left(1 + \frac{k}{\beta_m} \right)$$



- наблюдаемая константа скорости химического процесса
- K_H не имеет физического смысла, не является в изотермических условиях постоянной величиной
- Она определяется не только константой скорости реакции k , зависящей лишь от температуры, но и коэффициентом массопередачи β_m , зависящим от гидродинамических условий процесса через коэффициенты массоотдачи β

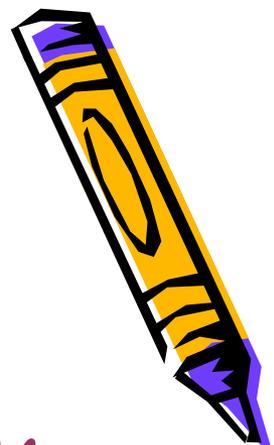


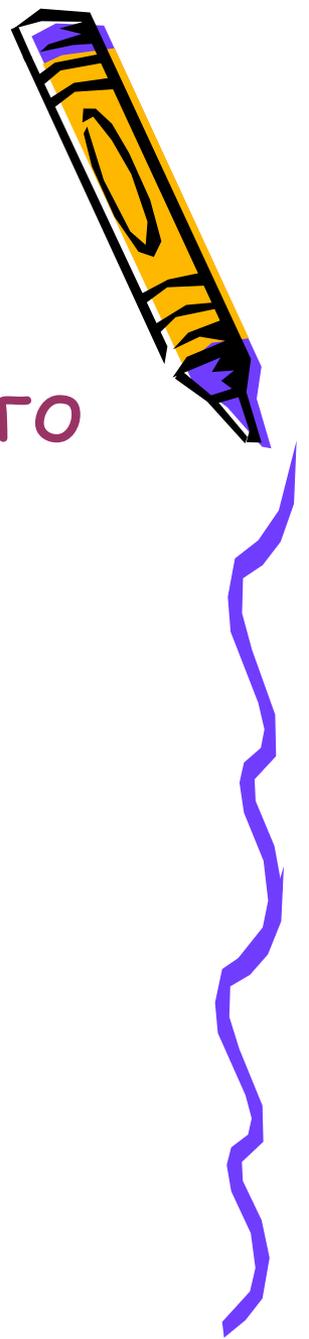
1. $\beta_m \gg k$

- отношение k/β_m мало, значимо и уравнение наблюдаемой скорости химического процесса приобретет вид:

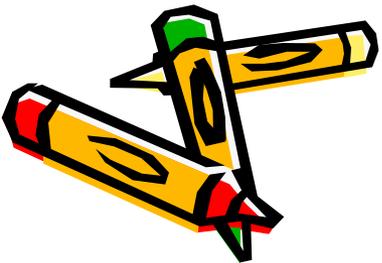
$$W_H = -k C_0$$

- лимитирующей стадией химического процесса является химическая реакция, и процесс протекает в кинетической области или кинетическом режиме





- Кинетический режим области протекания – условия химического процесса, когда лимитирующей стадией является стадия химического превращения и скорость процесса определяется скоростью химической реакции



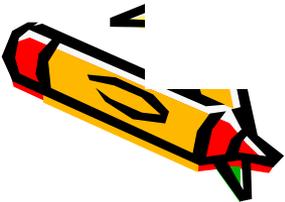
2. $k \gg \beta_m$

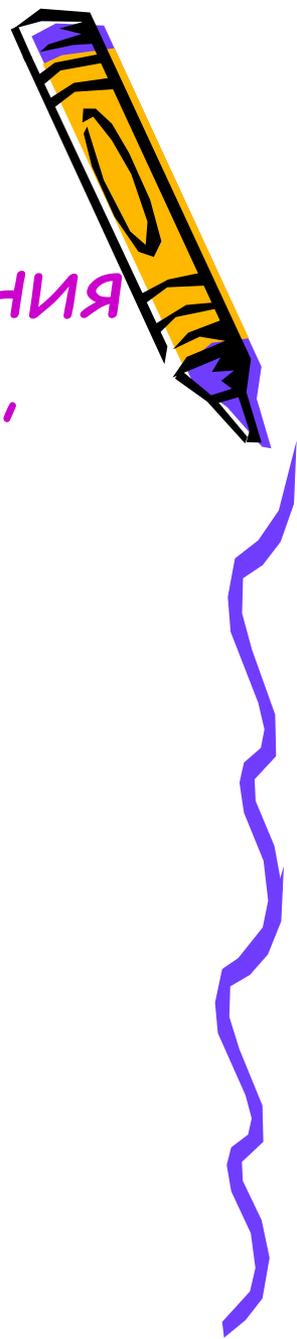
- интенсивность массообмена мала и значение $k/\beta_m \gg 1$ и уравнение приобретает вид

$$W_H = -\beta_m C_0$$

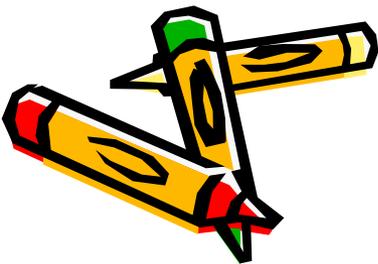
наблюдаемая скорость химического процесса определяется условиями массопередачи и не зависит от параметра реакции (константы скорости), т.е. процесс протекает в диффузионном режиме,

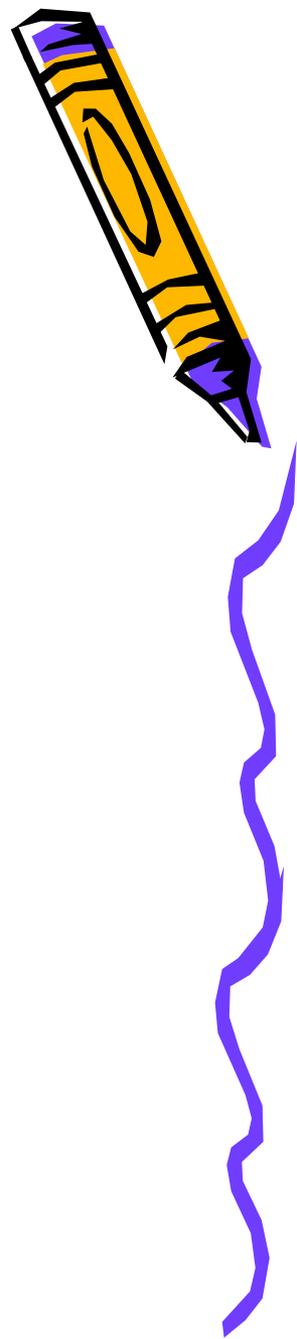
лимитирующей стадией является массопередача, осуществляемая при максимальной движущей силе $(C_0 - C_n) = C_0$



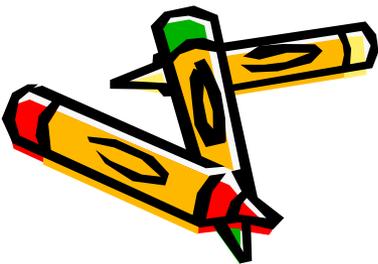


- Диффузионная область (диффузионный режим) протекания - условия химического процесса, когда лимитирующей стадией является транспорт молекул к месту реакции (или отвод продуктов реакции) и скорость химического процесса определяется скоростью массопередачи

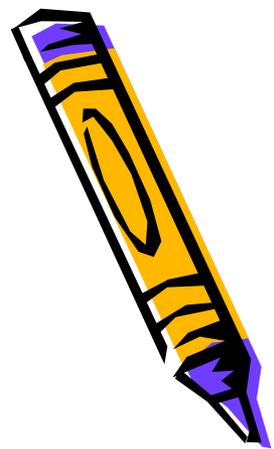




- Реально наблюдаемая скорость $W_H(T', C'')$ не может быть больше чем скорость, рассчитанная по условиям, созданным в реакционном объеме $W_p(T, C)$
- всегда справедливо условие
$$W_H(T', C'') \leq W_p(T, C)$$



Константа скорости гетерогенного химического процесса



- В общем случае

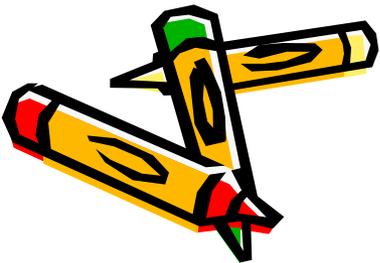
$$k = f(k_1, k_2, k_1', k_2', \dots, D_1, D_2, \dots, D_1', D_2' \dots)$$

- В кинетическом режиме

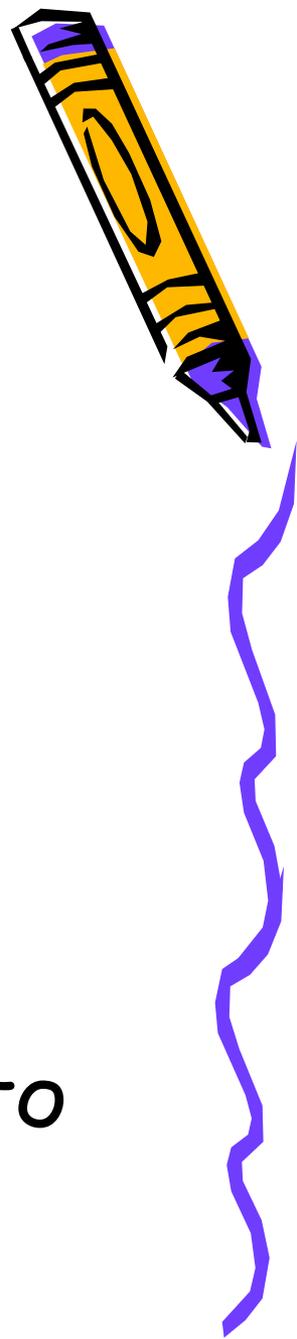
$$k = f(k_1, k_2, k_1', k_2', \dots)$$

- В диффузионном режиме

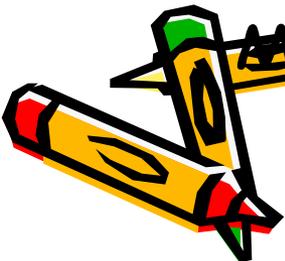
$$k = f(D_1, D_2, \dots, D_1', D_2' \dots)$$



Упрощения



- Учитывается константа скорости основной целевой реакции k_1 ,
- Учитывается коэффициент диффузии наиболее медленно диффундирующего исходного вещества D
- Вместо коэффициента массопередачи используется коэффициент массоотдачи самого медленного процесса

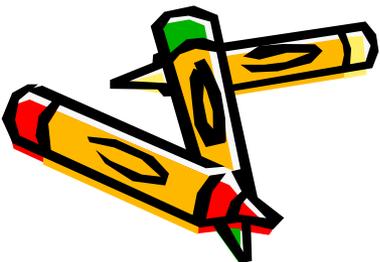
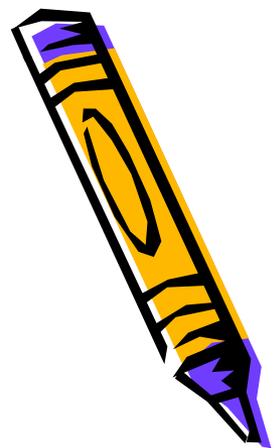


Константа скорости гетерогенного химического процесса

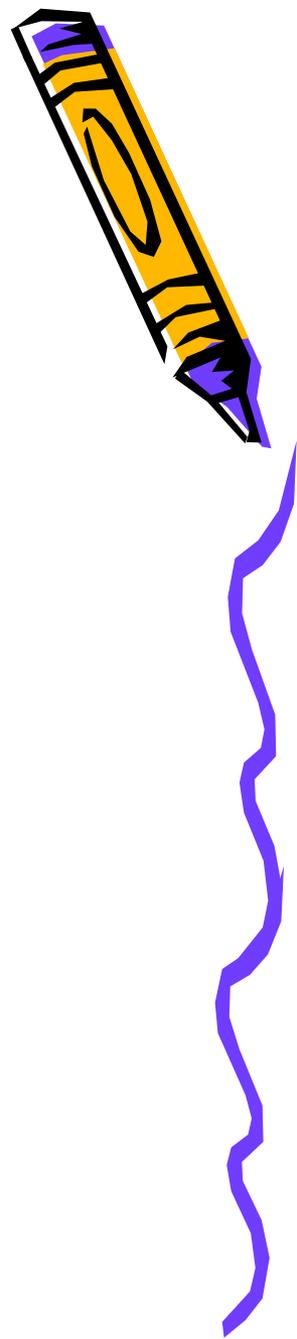
$$K_H = \frac{k_1 D_1}{k_1 \delta + D_1}$$

- толщина диффузионного слоя
приближено можно оценить

$$\delta = 64,2 \frac{l}{\text{Re}^{7/8}}$$



Для необратимых процессов



- протекающих в кинетической области

$$K_H = k_1$$

- при диффузионном режиме

$$K_H = \frac{D_1}{\delta}$$

