

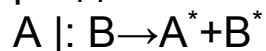
2. Теоретические основы технологии неорганических веществ

Химико-технологический процесс, как правило, складывается из следующих взаимосвязанных элементарных процессов (стадий):

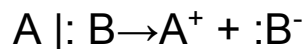
- 1) подвода реагирующих компонентов в зону реакции;
- 2) собственно химических реакций;
- 3) Отвода из зоны реакции полученных продуктов.

При описании отдельных классов химико-технологических процессов реакции подразделяют по типу взаимодействия реагентов на окислительно-восстановительное (гомолитическое) и кислотнo-основное (гетеролитическое).

ГОМОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ (от греч. homos =равный, одинаковый, общий и lysis-разложение, распад), протекают с гемолизом химической связи, т.е. с таким ее разрывом, при котором электронная пара, осуществляющая связь, разделяется между образующимися фрагментами (своб. радикалами):



ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКОМУ РЕАКЦИИ (от греч. heteros-иной, другой и lysis-разложение, распад), протекают с гетеролизом химической связи, т. е. с таким ее разрывом, при котором электронная пара, осуществляющая связь, остается у одного из атомов и, как правило, образуются ионы:



Важным видом классификации является классификация по механизму осуществления реакции. Различают простые (одностадийные) и сложные (многостадийные) реакции, в частности параллельные, последовательные и последовательно-параллельные. Простыми называют реакции, для осуществления которых требуется преодоление лишь одного энергетического барьера (одна стадия). Сложные реакции включают в себя несколько параллельных или последовательных стадий (простых реакций). Реальные одностадийные реакции встречаются чрезвычайно редко. Однако некоторые сложные реакции, проходящие через ряд промежуточных стадий, удобно считать формально простыми. Это возможно в тех случаях, когда промежуточные продукты реакции в условиях рассматриваемой задачи не обнаруживаются.

Классификация реакций по молекулярности учитывает, сколько молекул участвует в элементарном акте реакции; различают моно-, би- и тримолекулярные реакции. Вид кинетического уравнения (зависимости скорости реакции от концентраций реагентов) позволяет проводить классификацию по порядку реакции. Порядком реакции называется сумма показателей степеней у концентраций реагентов в кинетическом уравнении. Существуют реакции первого, второго, третьего, дробного порядков.

Химические реакции различают также по тепловому эффекту. При протекании экзотермических реакций, сопровождающихся выделением теплоты ($Q > 0$), происходит уменьшение энтальпии реакционной системы ($\Delta H < 0$); при протекании эндотермических реакций, сопровождающихся поглощением теплоты ($Q < 0$), происходит увеличение энтальпии реакционной системы ($\Delta H > 0$).

Для выбора конструкции химического реактора и способов управления проведением процесса существенное значение имеет фазовый состав реакционной системы. В зависимости от того, одну или несколько фаз образуют исходные реагенты и продукты реакции, химические реакции делят на гомофазные и гетерофазные.

Гомофазными называют реакции, в которых исходные реагенты, стабильные промежуточные вещества и продукты реакции находятся в пределах одной фазы. Гетерофазными называют реакции, в которых исходные реагенты, стабильные промежуточные вещества и продукты реакции образуют более чем одну фазу.

В зависимости от зоны протекания реакции делятся на гомогенные и гетерогенные.

Понятия «гомогенная» и «гетерогенная» реакции не совпадают с понятиями «гомофазный» и «гетерофазный» процессы. Гомогенность и гетерогенность реакции отражает в определенной степени ее механизм: протекает ли реакция в объеме какой-то одной фазы или на поверхности раздела фаз. Гомофазность и гетерофазность процесса позволяют лишь судить о фазовом составе участников реакции.

В случае гомогенных реакций реагенты и продукты находятся в одной фазе (жидкой или газообразной) и реакция протекает в объеме этой фазы.

Например, окисление оксида азота кислородом воздуха в производстве азотной кислоты — газофазная реакция, а реакции этерификации (получение эфиров из органических кислот и спиртов) — жидкофазные.

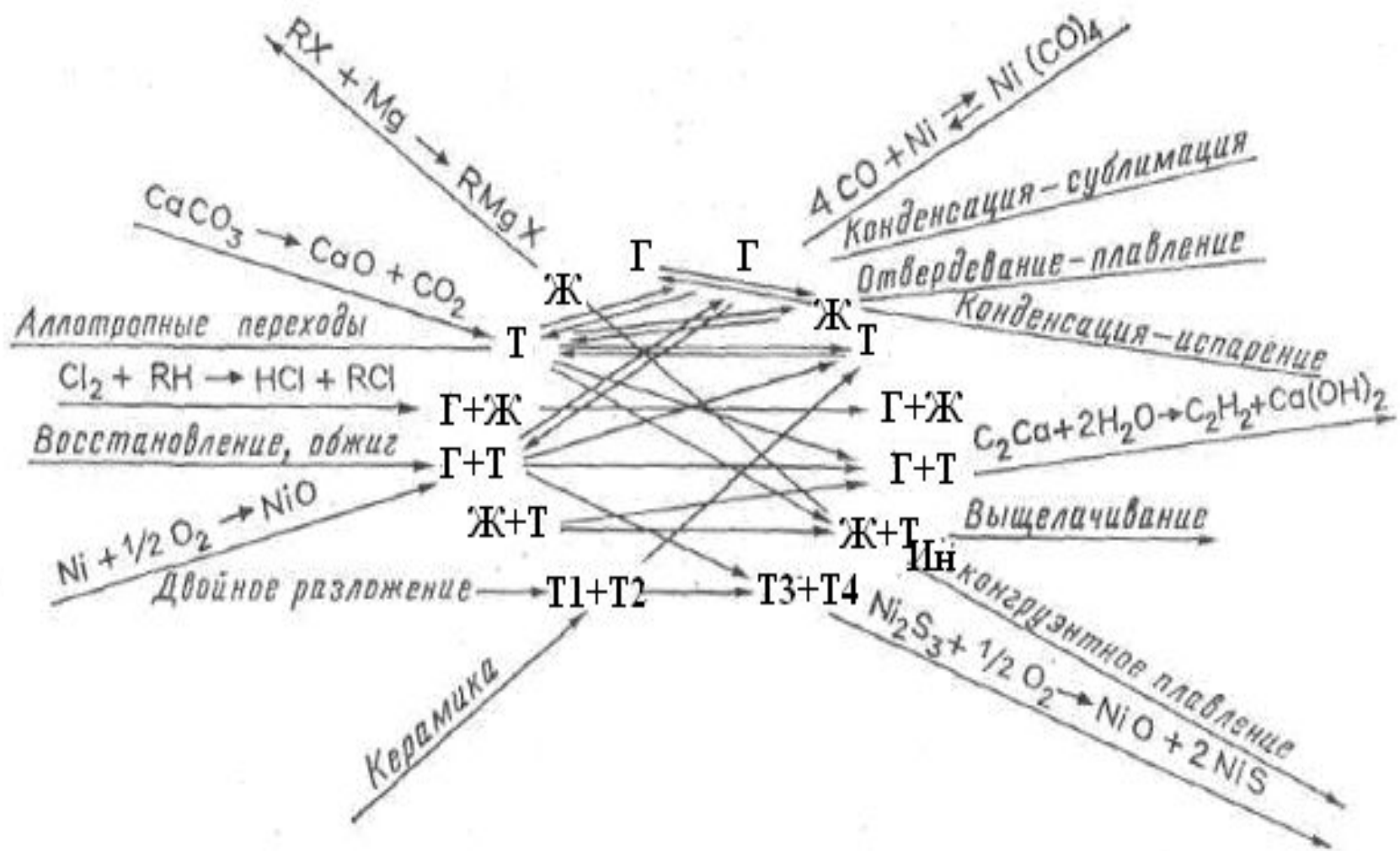


Схема типичных гетерогенных процессов

Гетерогенные реакции, несмотря на их многообразие, обладают некоторыми общими фундаментальными закономерностями. Химическое превращение в гетерогенных системах не может происходить в любой точке пространства, как, например, в случае реакций, протекающих в гомогенной системе, в которых химический акт может происходить в результате случайных столкновений между реагирующими частицами. Молекулярные превращения должны осуществляться на контакте между фазами. Если одна из фаз представляет собой твердое вещество, то речь может идти о более или менее протяженной области непосредственно вблизи твердого тела, в которой атомы и молекулы твердого соединения доступны другим реакционным частицам. Даже если твердое вещество — всего лишь продукт реакции, как, например, при осаждении или в реакциях разложения газообразных веществ, то и в этих случаях довольно часто реакция развивается на поверхности твердого тела. Это следует из образования в реакциях ограниченного числа крупных частиц, в то время как можно было бы ожидать, вследствие легкости протекания реакции в жидкой фазе при случайных соударениях, появления бесчисленного множества мелких частиц, каждая из которых содержит по нескольку атомов или молекул. Следовательно, во всех гетерогенных превращениях существует реакционная зона, как правило, малой толщины, разделяющая две области пространства, занятые веществами различного состава и с различными свойствами. В общем, под зоной можно понимать фронт реакции в соответствии с только что данным определением.

Технологические показатели промышленных процессов

В качестве таких показателей принято, прежде всего, использовать степень превращения исходного реагента, выход продукта, селективность.

Степень превращения. Степень превращения реагента показывает, насколько полно в химико-технологическом процессе используется исходное сырье. Чаще всего в химической реакции участвует не один, а два реагента (или даже больше). Степень превращения может быть рассчитана по первому, второму или третьему реагенту, причем в общем случае не обязательно получаются равные результаты. Степень превращения вычисляют в виде отношения количества превратившегося в продукт вещества к количеству исходного контролируемого вещества $G_{\text{кон}}/G_{\text{нач}}$ в пересчете на принятые эквивалентные структурные формы. Например, в производстве азотных удобрений счет ведут на одноатомный азот N; фосфорных удобрений и солей — на P_2O_5 ; глинозема — на Al_2O_3 и Na_2O и т. д. При расчете $G_{\text{кон}}$ учитывают количество эквивалентных форм в целевом и побочных продуктах, а также в отходах. Величину $G_{\text{нач}},\%$ оценивают по количеству исходного сырья и содержанию в нем эквивалентной формы в расчете на единицу массы продукта. В многокомпонентных системах расчет ведут на самое дорогое или опасное вещество. Например, в случае переработки фосфоритов или апатитов, содержащих 20—39 % P_2O_5 , в аммофос или двойной суперфосфат, которые, в свою очередь, содержат 52—43 % P_2O_5 . расчет проводят на 1 т P_2O_5 в продукте — наиболее дорогую часть сырья и продукта.

Итак, степень превращения X вычисляют по соотношениям:

$X = G_{\text{кон}} / G_{\text{нач}}$;

в долях, %, кг/кг, м³/м³

$$X = (C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}) / C_{\text{нач}}$$

Большинство химических реакций обратимы. Для обратимых реакций при заданных условиях их осуществления предельным является состояние химического равновесия. Этому состоянию соответствует и предельно достижимая при данных условиях равновесная степень превращения.

$$x_{A,e} = \frac{n_{A,0} - n_{A,e}}{n_{A,0}} = \frac{|\Delta n_{A,e}|}{n_{A,0}},$$

Где $n_{A,e}$ количество реагента А в условиях равновесия (индекс е); $|\Delta n_{A,e}|$ — изменение количества реагента А к моменту наступления равновесия (максимально возможное при данных условиях осуществления химической реакции).

Выход продукта. Степень превращения характеризует эффективность проведения процесса с точки зрения использования исходного сырья, но этой величины не всегда достаточно для характеристики процесса с точки зрения получения продукта реакции. Поэтому вводят еще один критерий эффективности — выход продукта.

Выход продукта — отношение реально полученного количества продукта к максимально возможному его количеству, которое могло бы быть получено при данных условиях осуществления химической реакции. Обозначим выход продукта R через Φ_R . Тогда

$$\Phi_R = n_R / n_{R,max}$$

Величина $n_{R, \max}$ в уравнении зависит от типа осуществляемой химической реакции:

(I) Необратимая химическая реакция

Максимально возможное количество продукта R в такой реакции будет получено, если весь реагент вступит в реакцию (при этом в качестве реагента A должен быть выбран такой, который удовлетворяет условию

$$n_{R, \max} = n_{A,0} (r/a). \quad \text{Тогда:} \quad \Phi_R = \frac{n_R}{n_{A,0} (r/a)} \quad n_R = n_{A,0} x_A (r/a),$$

$$\Phi_R = \frac{n_{A,0} x_A (r/a)}{n_{A,0} (r/a)} = x_A,$$

т. е. для простых необратимых реакций выход продукта и степень превращения реагента совпадают. Однако для других типов химических реакций эти два критерия эффективности различаются.

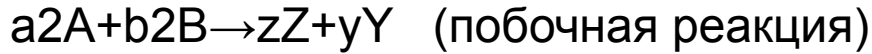
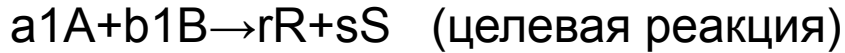
(II) Обратимая химическая реакция

Для такой реакции максимально возможное количество продукта R определяется как равновесное количество продукта R при данных условиях осуществления реакции (температура, давление, соотношение начальных концентраций реагентов):

$$\Phi_R = \frac{n_R}{n_{R,e}} = \frac{n_{A,0} x_A (r/a)}{n_{A,0} x_{A,e} (r/a)} = \frac{x_A}{x_{A,e}},$$

(III) Параллельные и последовательные реакции

Рассмотрим две параллельно протекающие реакции, в которых наряду с целевым продуктом R получаются продукты побочной реакции:



Максимально возможное количество продукта R будет получено в том случае, если весь исходный реагент A будет реагировать только по целевой реакции. Тогда

$$\Phi_R = \frac{n_R}{n_{A,0} (r/a_1)}$$

Так же будет выглядеть и выражение для выхода целевого продукта R для последовательных реакций, например реакций типа:



При протекании обратимых параллельных и последовательных реакции максимально возможным количеством целевого продукта будет то количество R, которое было бы получено, если бы реагент A расходовался только на целевую реакцию и в момент равновесия продуктов побочных реакций не было бы. Таким образом, для обратимых сложных реакций:

$$\Phi_R = \frac{n_R}{(n_{A,0} - n_{A,e}) (r/a)} = \frac{n_R}{n_{A,0} x_{A,e} (r/a)}$$

Селективность

Полная, или интегральная, селективность φ — это отношение количества исходного реагента, расходуемого на целевую реакцию, к общему количеству исходного реагента, пошедшего на все реакции (и целевую, и побочные):

$$\varphi = \frac{\Delta n_{A,\text{цел}}}{\Delta n_{A,\Sigma}}$$

Мгновенной, или дифференциальной, селективностью φ' называют отношение скорости превращения исходных реагентов в целевой продукт к суммарной скорости расходования исходных реагентов:

$$\varphi' = \frac{w_{r(A \rightarrow R)}}{w_{rA}},$$

где $w_{r(A \rightarrow R)}$ — скорость расходования реагента А по целевой реакции
 w_{rA} — суммарная скорость расходования реагента А.

Константа равновесия

Известно, что стандартная энергия Гиббса образования вещества связывают с константой равновесия:

$$G_i^\circ = -RT \ln K_a.$$

Для гетерогенные реакций Г—Ж, Г—Т, Ж—Т, Ж—Т—Г. константа равновесия зависит от равновесных парциальных давлений в газовой фазе и активностей в конденсированной фазе (жидкость и твердое). В общем виде:

$$K_{f,a} = \prod (f_i^{v_i}) \prod (a_i^{v_i}).$$

При невысоких давлениях в системах твердое—газ:

$$K_p = \prod (P_i^{v_i}).$$

При невысоких давлениях в системах газ—раствор:

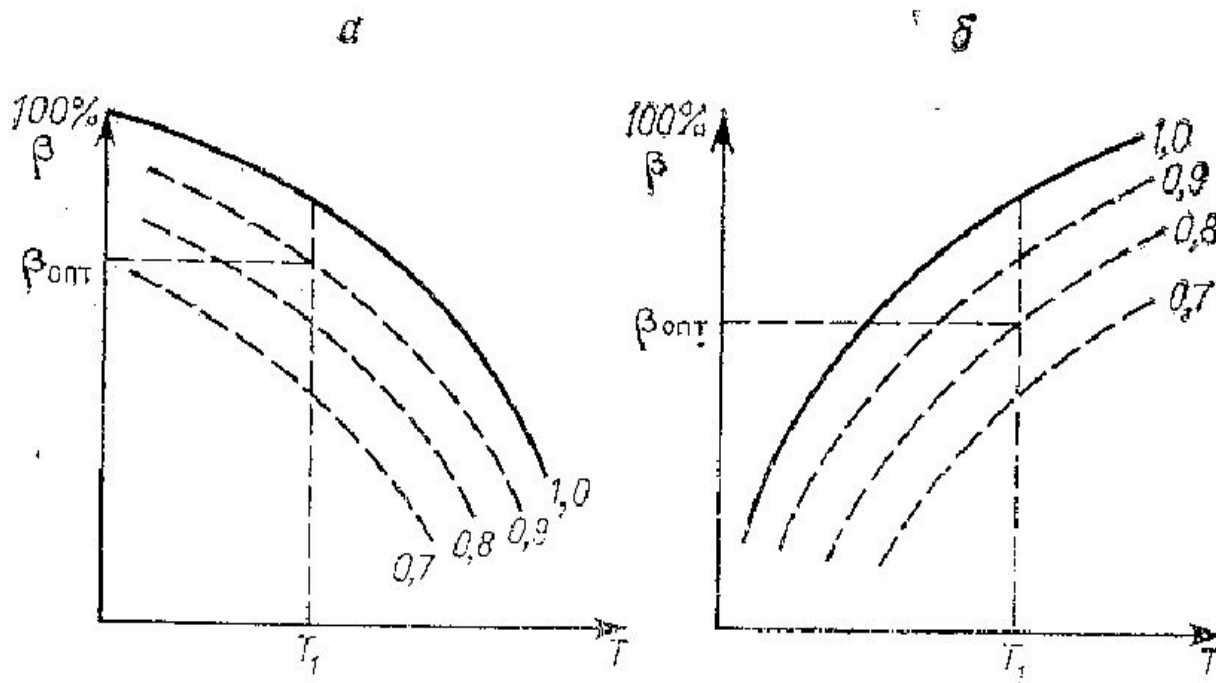
$$K_{p,a} = \prod (P_i^{v_i}) \prod (a_i^{v_i}).$$

Для соотношения значений констант равновесия в диапазоне температур T_2 - T_1 , в котором принимают $\Delta H_T^\circ = \text{const}$, рекомендуется уравнение изобары Вант-Гоффа:

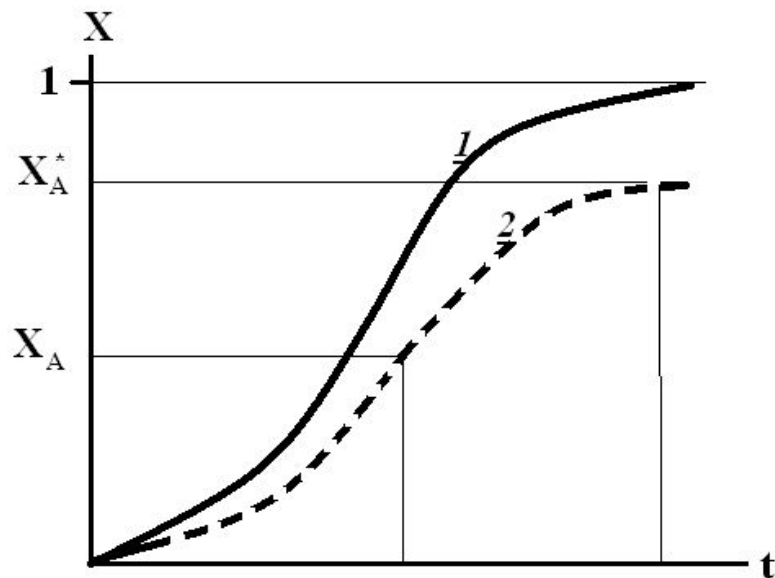
$$\lg (K_{T_2}/K_{T_1}) = \Delta H_T^\circ (T_2 - T_1) / (2,303RT_1T_2).$$

Степень превращения X исходных веществ в конечные для любой фазы находят путем отношения массы (числа молей) прореагировавших веществ к массе (числу молей) исходных веществ.

С целью выигрыша в скорости проведения процесса его осуществляют при некотором оптимальном уровне ($X_{\text{опт}}$) достижения равновесия, составляющем некоторую часть равновесной степени превращения. На рисунке видны разные уровни достижения равновесия для экзотермических и эндотермических процессов.



Общий вид зависимости степени превращения от температуры для экзотермических (а) и эндотермических (б) реакций. Цифры у кривых — степень достижения равновесия.



Общий вид зависимости степени превращения от типа реакции: 1- необратимая реакция, 2- обратимая реакция. X_A -текущая степень превращения, X_A^* - равновесная степень превращения при данных термодинамических условиях.

Константу равновесия химической реакции можно представить через скорости протекания процесса в прямом и обратном направлении. Поскольку в условиях равновесия скорости прямой и обратной реакции равны, то в общем виде константу равновесия можно выразить через отношение констант скоростей прямой (K_1) и обратной (K_2) реакций:

$$K_p = K_1 / K_2$$

В зависимости от условий химической обработки твёрдых веществ индивидуальные свойства исходных, промежуточных и образующихся веществ могут быть представлены механической смесью индивидуальных компонентов или образованиями с различной формой связи компонентов в виде твердых и жидких растворов, а также фаз переменного состава.

Твердофазные ($T_1 + T_2$) или гетерогенные ($T_1 + G_1$, $T_1 + Ж_1$) взаимодействия с изменением химического состава конденсированной части системы приводят к образованию новых веществ в твердой, газообразной или расплавной формах. В общем виде константу равновесия твердофазных и смешанных гетерогенных взаимодействий находят по равенству:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_f \quad \text{или} \quad \Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p \quad (\text{при } K_{gp} = 1).$$

Вклад в константу равновесия индивидуальных твердых веществ, веществ в связанной форме в растворе и в газовой фазе учитывается соответствующими значениями K_T , K_a и K_G :

$$K_p = K_T K_a K_G.$$

При образовании твердых или жидких растворов фаз переменного состава произведение $\prod(a_i^{v_i})$ для исходных и образующихся веществ может быть как больше, так и меньше 1, т. е. такие образования приводят к повышению или понижению парциальных давлений реагентов, входящих в величину $\prod(P_i^{v_i})$.

Лимитирующая стадия гетерогенного процесса

Скорость химической реакции r это число актов взаимодействия в единицу времени в единице объёма. В общем случае для реакции $aA + bB = C$, то

$$r = K[A]^a [B]^b,$$

где K - коэффициент пропорциональности, который называется константой скорости данной реакции. Порядок реакции – это сумма показателей степеней при концентрациях компонент в уравнении скорости химической реакции ($n=a+b$).

$$K=r \text{ при } [A]=[B]= 1.$$

Для гетерогенных систем скорость взаимодействия определяется концентрацией вещества в жидком или газообразном состоянии. Сам процесс взаимодействия состоит из транспорта вещества из потока к поверхности (фронту реакции), собственно химической реакции на поверхности и транспорту образовавшегося продукта. В гетерогенных процессах молекулы реагентов должны продиффундировать из ядра потока (газа или жидкости) к наружной поверхности зерна, на котором собственно и происходит акт химической реакции. Это **внешнедиффузионная область взаимодействия**.

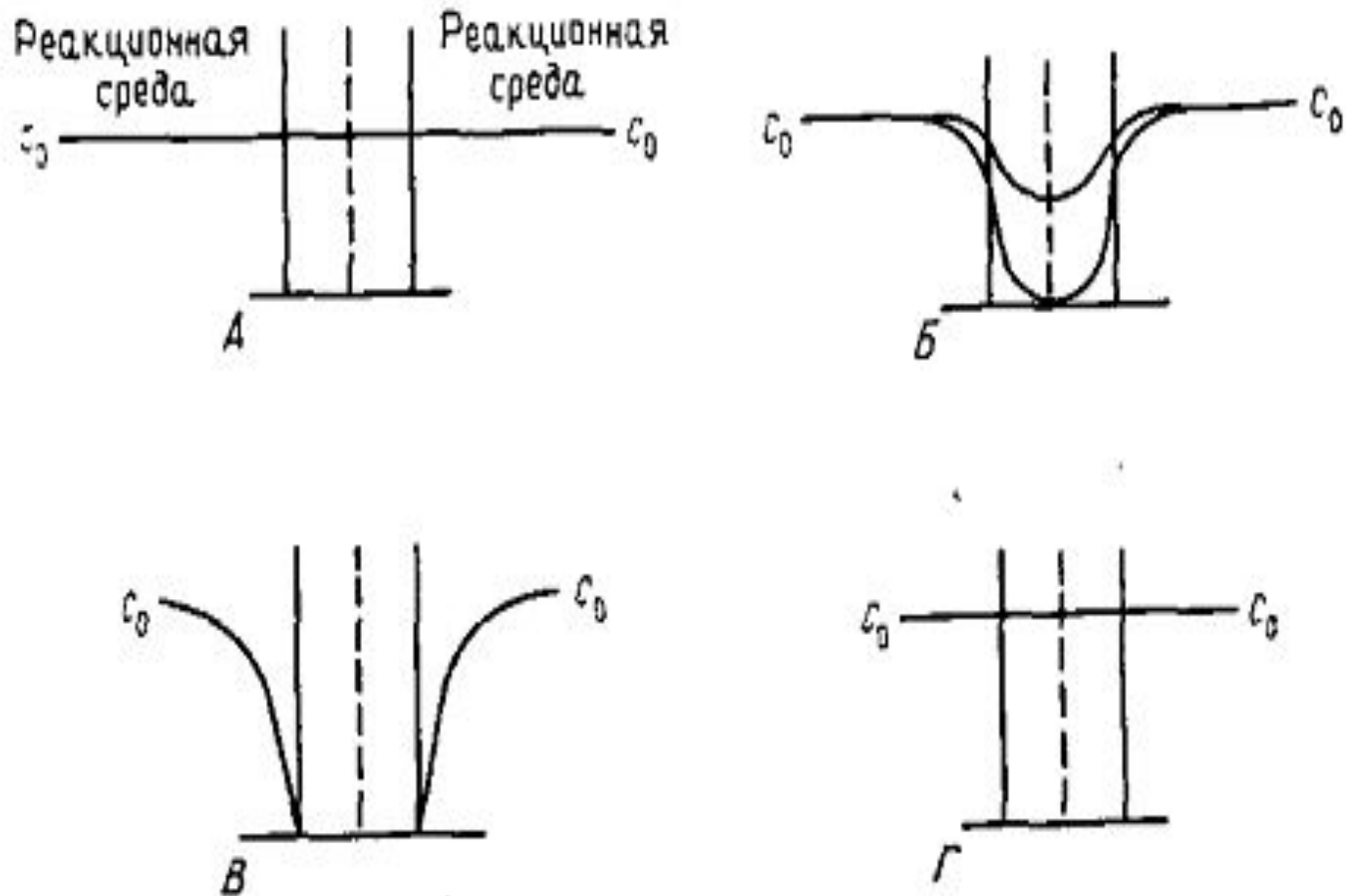
Скорость химической реакции образования нового продукта С на поверхности контролирует так называемую **кинетическую стадию процесса**.

Если процесс идёт в порах внутри зерна, то в этом случае он контролируется скоростью диффузии в этих порах и это будет **внутреннедиффузионная область протекания процесса**.

Суммарная скорость процесса контролируется наиболее медленной стадией



Возможные кинетические режимы реакции, катализируемой твердым пористым телом.



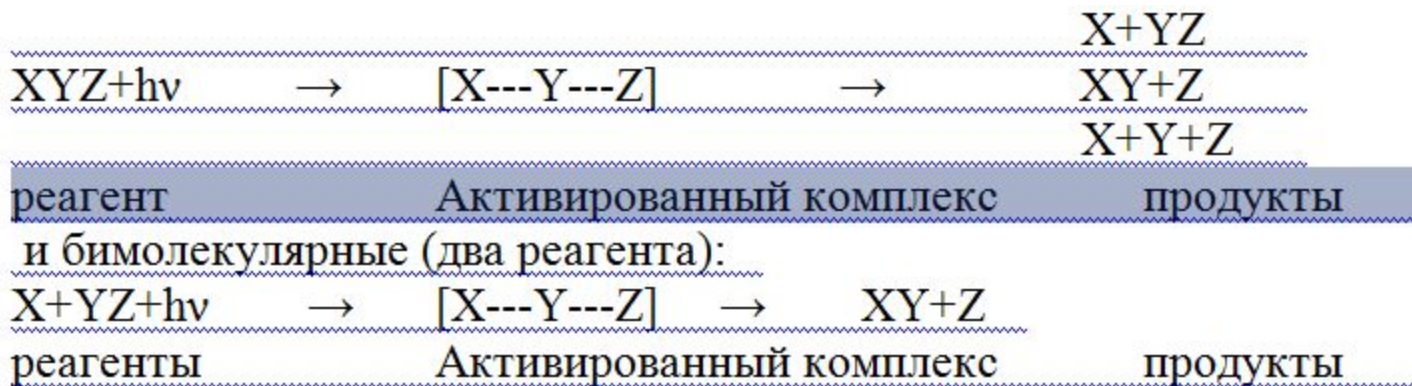
Концентрационные профили в грануле пористого катализатора при различных кинетических режимах протекания реакции. А — низкая температура: очень медленная реакция, Б — активный катализатор: концентрация в порах меньше, чем C_0 , В — очень активный катализатор; реакция проходит вблизи внешней поверхности или на ней; скорость реакции ограничивается скоростью переноса вещества к поверхности, Г — гомогенная реакция; в порах катализатора реакция почти не идет.

Теория активированного (переходного) комплекса (переходного состояния)

Скорость простой бимолекулярной газофазной реакции (т. е. реакции, происходящей в момент столкновения двух молекул, свободных радикалов или каких-либо других частиц) между частицами А и В задается следующим выражением:

$$\text{Скорость} \left[\frac{\text{Число прореагировавших молекул}}{\text{Время} \cdot \text{Объем}} \right] = k C_A C_B = A e^{-E/RT} C_A C_B$$

Уравнение (2.4.1), в котором предэкспоненциальный множитель А принимается не зависящим от температуры, носит название уравнения Аррениуса. Из теории столкновений следует, что А меняется пропорционально квадратному корню из температуры. Элементарные реакции бывают двух типов:



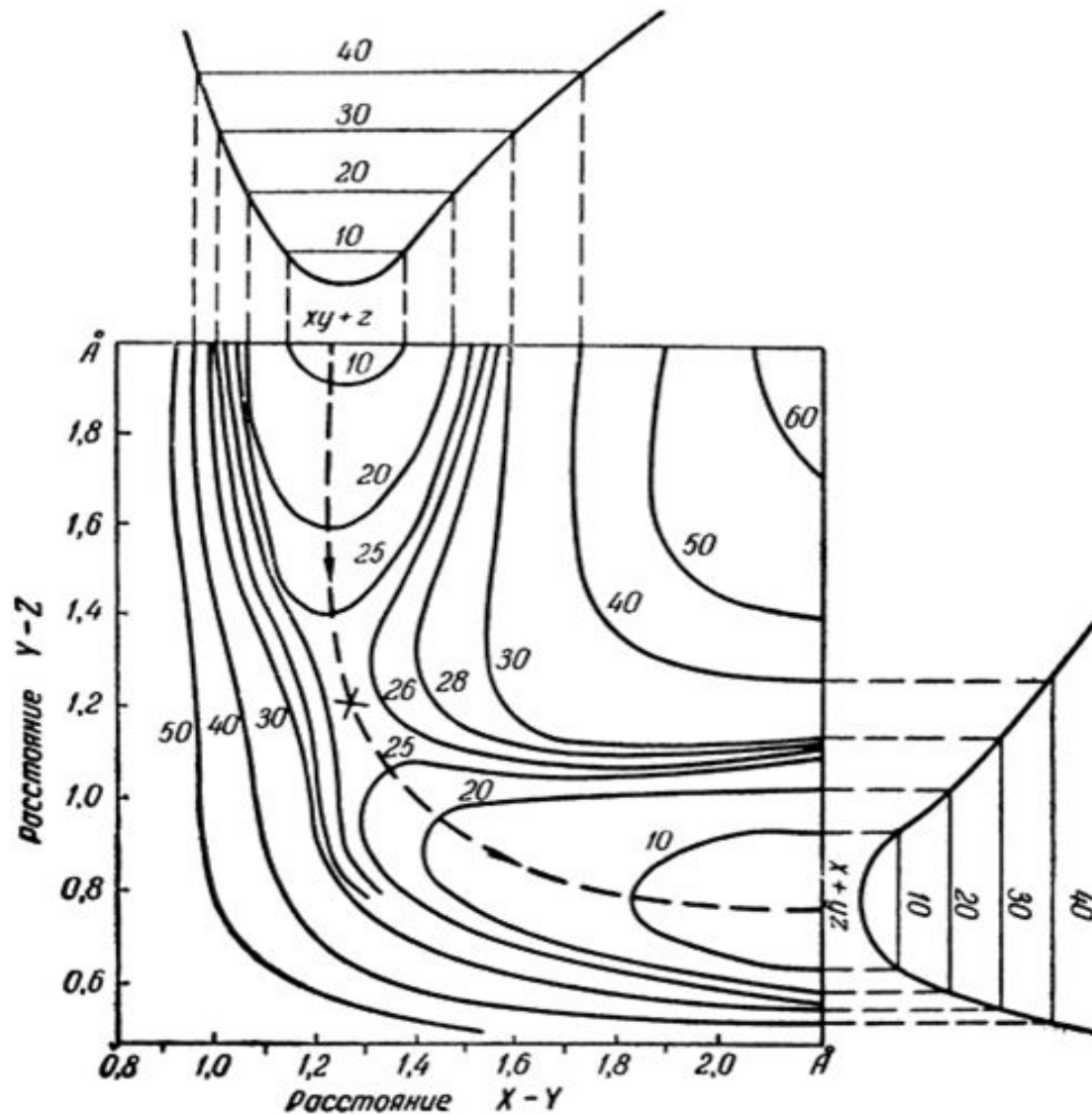


Схема энергетических состояний с образованием активированного комплекса

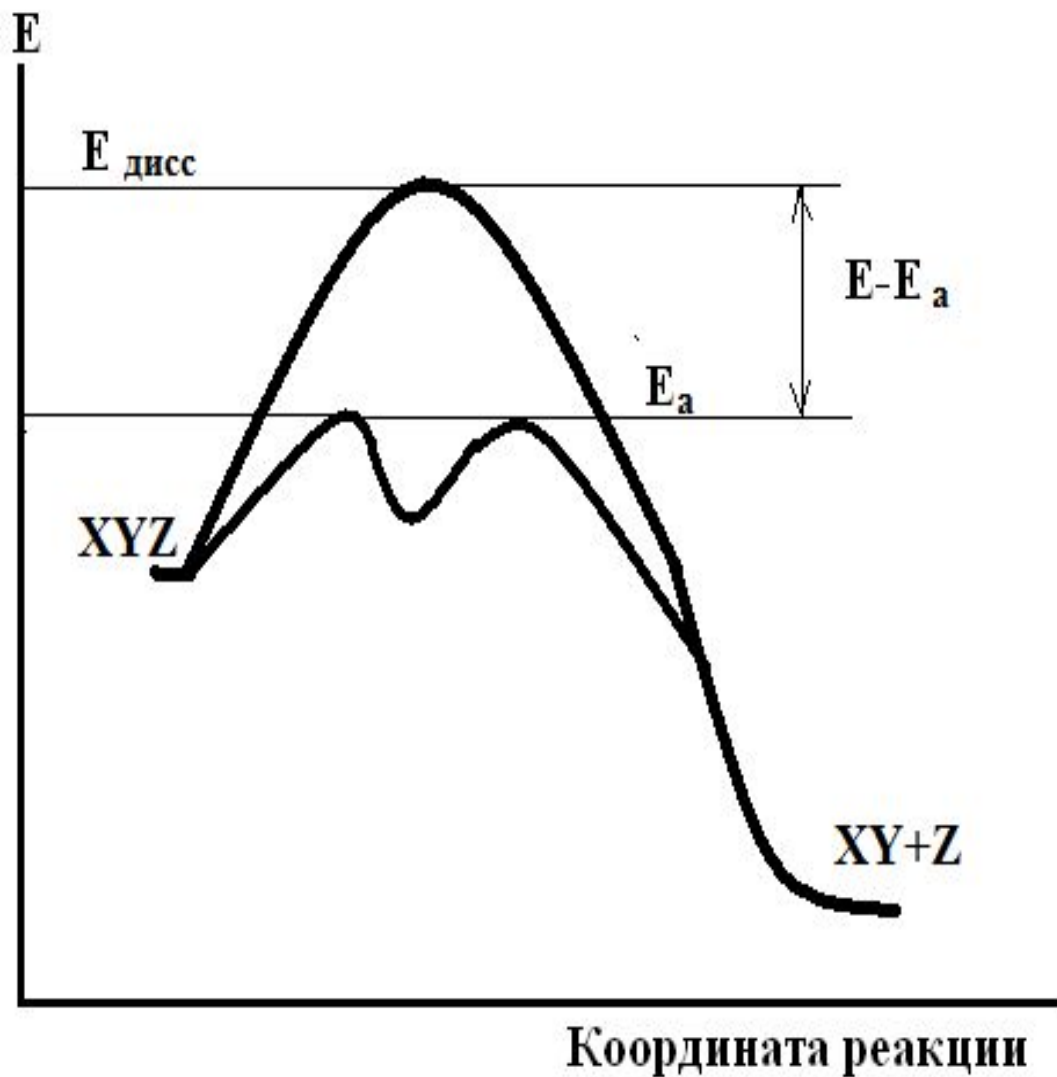


Схема энергетических уровней при двух маршрутах реакции: без катализатора и с катализатором

Для скорости гетерогенной каталитической реакции между А и В:

$$\text{Скорость} \left[\frac{\text{Число прореагировавших молекул}}{\text{Время} \cdot \text{Площадь поверхности}} \right] = k_0 e^{-E/RT} f(C_A C_B)$$

Для описания данных по скоростям каталитических реакций обычно используют простейшие виды функции концентраций, например простую степенную функцию $C_A^a C_B^b$, где а и в — эмпирически подобранные константы. Следовательно

$$-r = k_0 e^{-E/RT} C_A^a C_B^b$$

Внешнедиффузионная область протекания гетерогенного процесса

Внешнедиффузионной областью называют режим протекания реакции, при котором скорость диффузии исходных веществ из ядра потока к внешней поверхности катализатора или какой-либо другой реагирующей поверхности или скорость диффузии продуктов реакции от внешней поверхности оказывается значительно меньше, чем скорость других стадий процесса.

Факторы, показывающие, что процесс идёт во внешнедиффузионной области:

- линейная скорость переноса вещества u зависит от линейной скорости движения газа,
- первый порядок реакции по основному компоненту,
- скорость переноса вещества u зависит от диаметра гранул,
- значительный градиент температуры в реакторе.

Во внешнедиффузионной области стационарные концентрации у внешней поверхности и в объеме потока резко различаются, т.е.:

$$C_{П} \ll C_0$$

В гетерогенном химическом процессе исходные вещества и (в общем случае) продукты находятся в разных фазах. По виду участвующих в процессе фаз различают следующие гетерогенные процессы:

- а) система "газ - твердое" (к этому типу процессов относятся адсорбция и десорбция газов, возгонка, обжиг руд, окисление металлов, восстановление твердых оксидов, горение твердых топлив);
- б) "жидкость - твердое" (адсорбция, десорбция из жидкости, растворение, выщелачивание, кристаллизация);
- в) "газ - жидкость" (абсорбция, десорбция из жидкости, концентрирование растворов испарением растворителя, конденсация, перегонка жидких смесей - дистилляция, ректификация);
- г) несмешивающаяся система "жидкость - жидкость" (экстракция, эмульгирование);
- д) "твердое - твердое" (спекание, процессы получения цемента и керамики, высокотемпературный синтез неорганических материалов);
- е) многофазные системы - "газ-жидкость-твердое", "несмешивающиеся жидкости - газ или твердое".

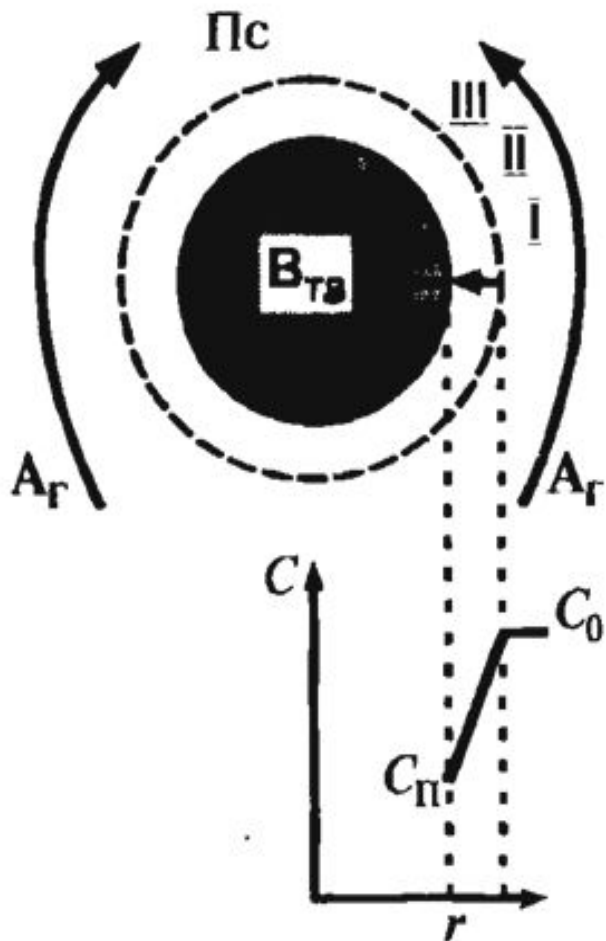


Схема гетерогенного процесса с реакцией $A_{г} + B_{Tg} = R_{г}$

В газовой фазе:

- 1) перенос реагента A из потока к поверхности (этап I на рис. 2.4.4); для этого концентрация A у поверхности $C_{п}$ должна быть меньше, чем в потоке; распределение концентраций показано в нижней части рисунка;
- 2) реакция A с твердым B (этап II) на наружной поверхности частицы;
- 3) перенос продукта реакции R от поверхности в поток; полагаем, что скорость реакции не зависит от концентрации R и его отвод от поверхности не влияет на процесс.

В твердой фазе:

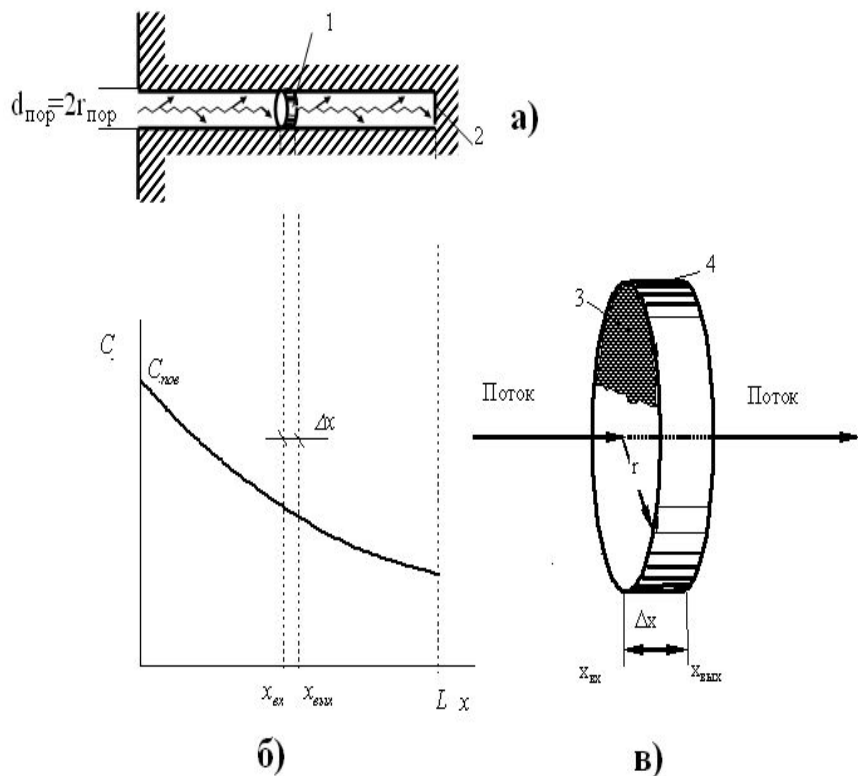
- 1) реакция B с газообразным компонентом A на внутренней поверхности (этап II);
- 2) изменение (уменьшение) размера частицы r (этап III); первоначально частица имела радиус R_0 .

Концентрации исходных веществ у поверхности могут быть близки к нулю.

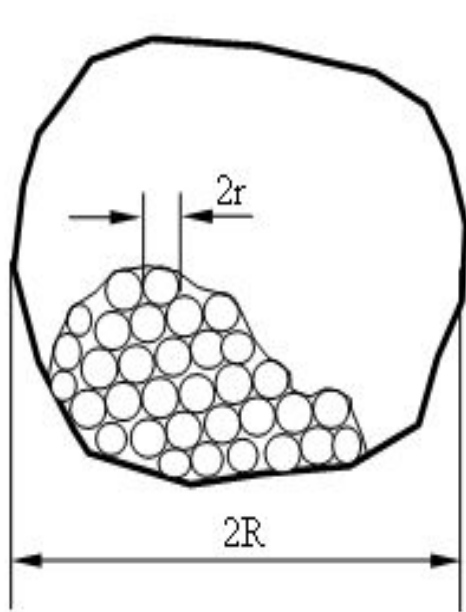
Внутреннедиффузионная область протекания гетерогенного процесса

Это реакции растворения, выщелачивания из минералов и перевод в раствор полезных компонентов, реакции на катализаторах. Во внутреннедиффузионной области концентрация в порах в общем виде связана с концентрацией в объёме соотношением:

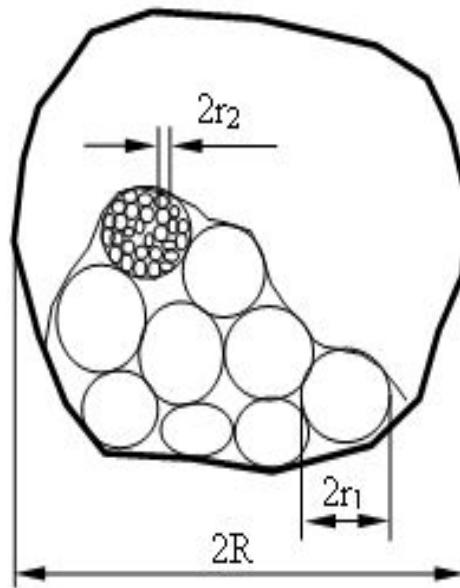
$$C_{\text{пор}} = \Psi C_0$$



Разрез модели поры (а), изменение концентрации вещества вдоль нее (б) и элемент объема поры (в): 1 - элемент объема; 2 - тупик поры, $C_{\text{пов}}$ - концентрация вещества в устье поры; L - длина поры. 3 - площадь поперечного сечения; 4 - величина активной поверхности.

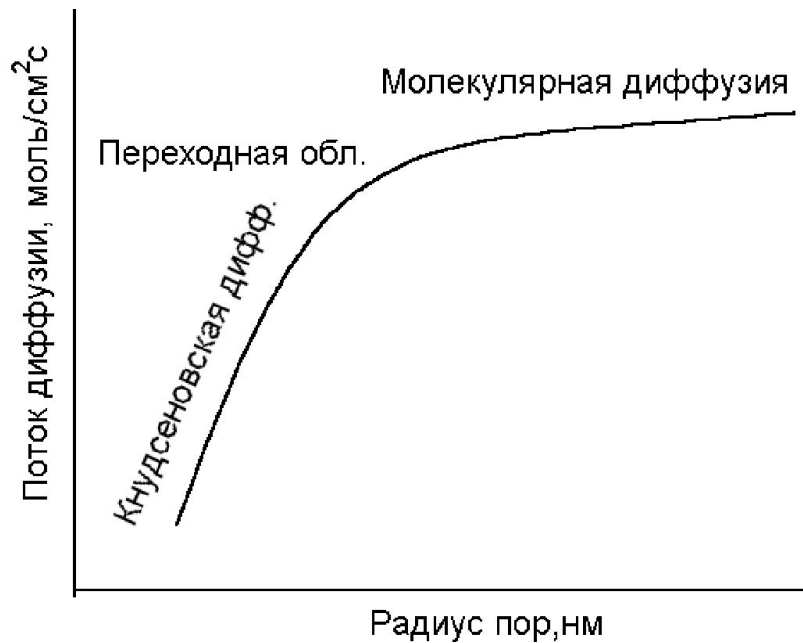


Монодисперсная структура

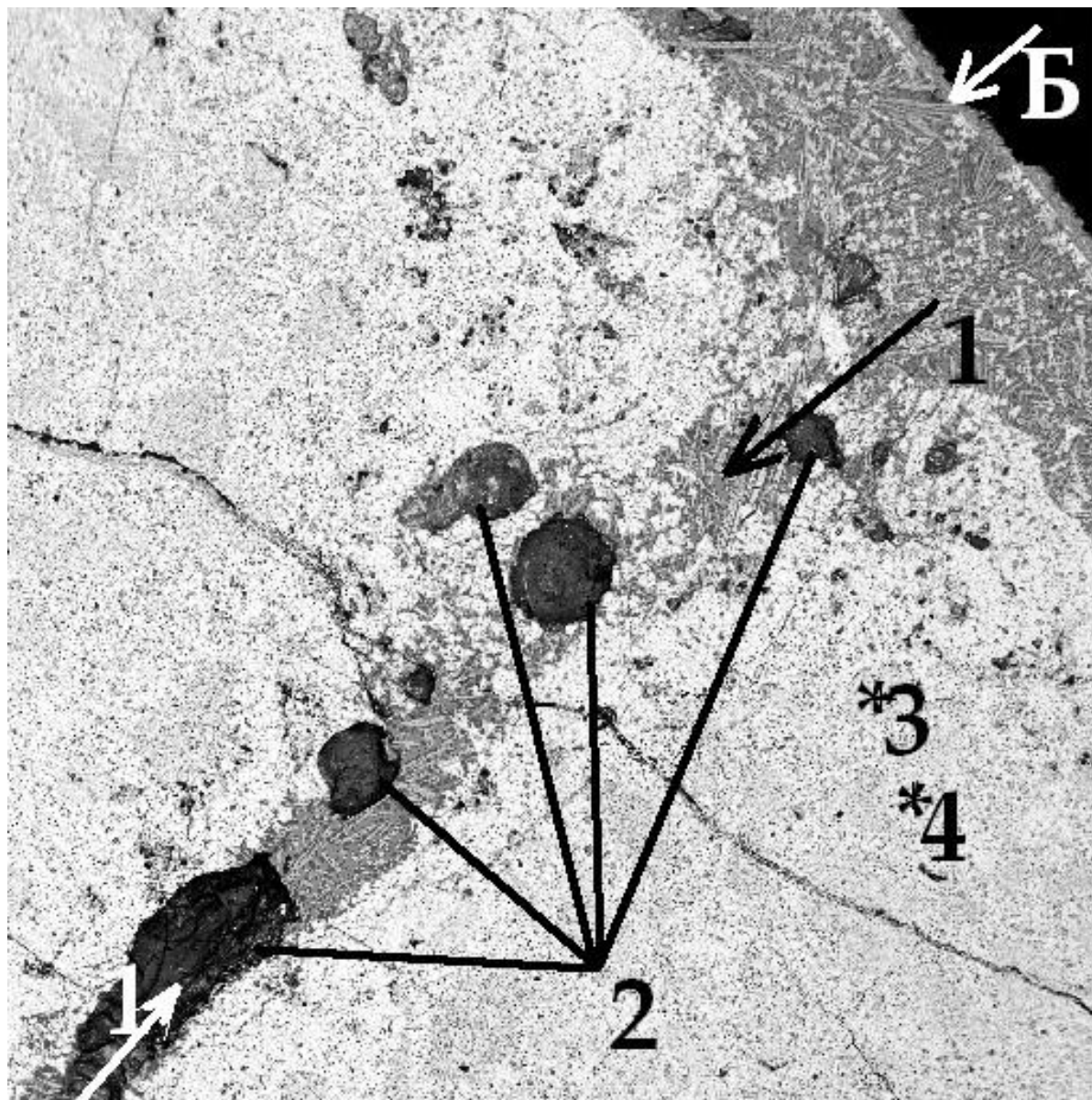


Бидисперсная структура

Модель пористого тела (катализатора).



Зависимость величины диффузионного потока от радиуса пор



SEM MAG: 35 x
HV: 20.0 kV

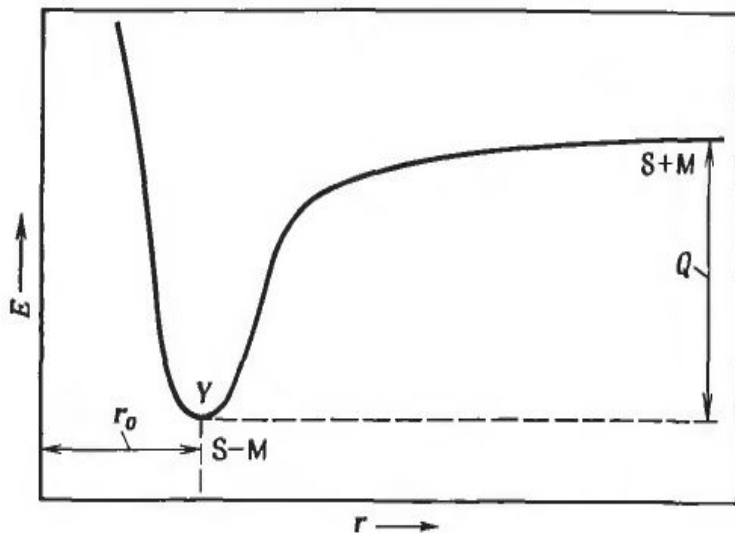
DET: BSE Detector
DATE: 09/29/03

1 mm

Vega ©Tescan
CamScan MV2300D SEM

Кинетическая область протекания гетерогенного процесса

Если гетерогенный процесс контролируется химической реакцией на поверхности, то это означает, что один или несколько исходных компонент химической реакции (газообразных или жидких) должен в течение значительного промежутка времени быть связанным с поверхностью твёрдого компонента. Элементарные процессы на этой стадии гетерогенной реакции лучше всего изучены применительно к каталитическим процессам, то есть к таким, в которых размеры гранулы твёрдой фазы практически не меняются.



Схематическое изображение процесса хемосорбции реакционноспособного атома M на поверхности твердого тела S . Величина Q представляет собой теплоту или энергию адсорбции, а r_0 — равновесное расстояние

Во многих случаях общая скорость реакции лимитируется не адсорбцией или десорбцией, а скоростью химической реакции:

- механизм Ленгмюра—Хиншелвуда, когда реагируют между собой хемосорбированные частицы;
- механизм Ленгмюра—Ридила, когда хемосорбированная частица реагирует с молекулой из газовой фазы;
- механизм Ридила-Эли когда хемосорбированная частица реагирует с физически адсорбированной молекулой.

Разложение без адсорбции продуктов по реакции:

$A \rightarrow \text{продукты}$

Скорость реакции пропорциональна количеству адсорбированных молекул А:

$$-r \left[\frac{\text{Число молей}}{\text{Время} \cdot \text{Площадь поверхности}} \right] = k\theta_A$$

Величина θ_A задается изотермой адсорбции Ленгмюра:

$$\theta_A = \frac{K P_A}{1 + K P_A}$$

Объединяя эти два уравнения, получаем

$$-r = \frac{k K P_A}{1 + K P_A}$$

Разложение с адсорбцией продуктов:



Предполагается, что:

- 1) все вещества (А, В и С) адсорбируются в заметных количествах;
- 2) скорость реакции пропорциональна количеству адсорбированных молекул А;
- 3) молекулы А адсорбируются без диссоциации;
- 4) обратной реакцией можно пренебречь.

Используя уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра, можно записать выражения для долей поверхности, занятых молекулами А, В и С:

$$k_A (1 - \sum \theta) P_A = k'_A \theta_A$$

где $\sum \theta = \theta_A + \theta_B + \theta_C$ — доля центров, занятых молекулами А, В и С.

$$\theta_A = K_A P_A (1 - \sum \theta)$$

$$\theta_B = K_B P_B (1 - \sum \theta)$$

$$\theta_C = K_C P_C (1 - \sum \theta)$$

$$-r = \frac{k K_A P_A}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C)^2}$$

Методы и технология определения лимитирующей стадии процесса

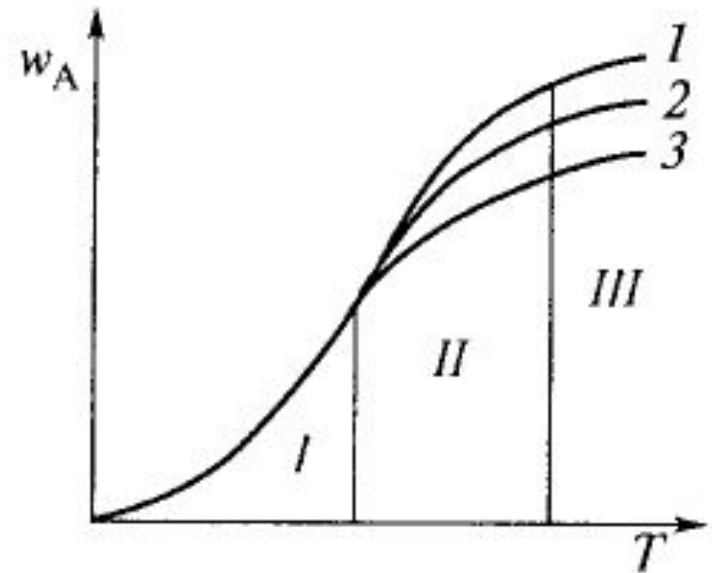
Методы, основанные на изучении влияния параметров гетерогенного процесса на его скорость.

Если рассмотреть зависимость от температуры скорости гетерогенного процесса в широком (несколько сотен градусов) интервале температур, можно выделить три характерных участка:

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

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

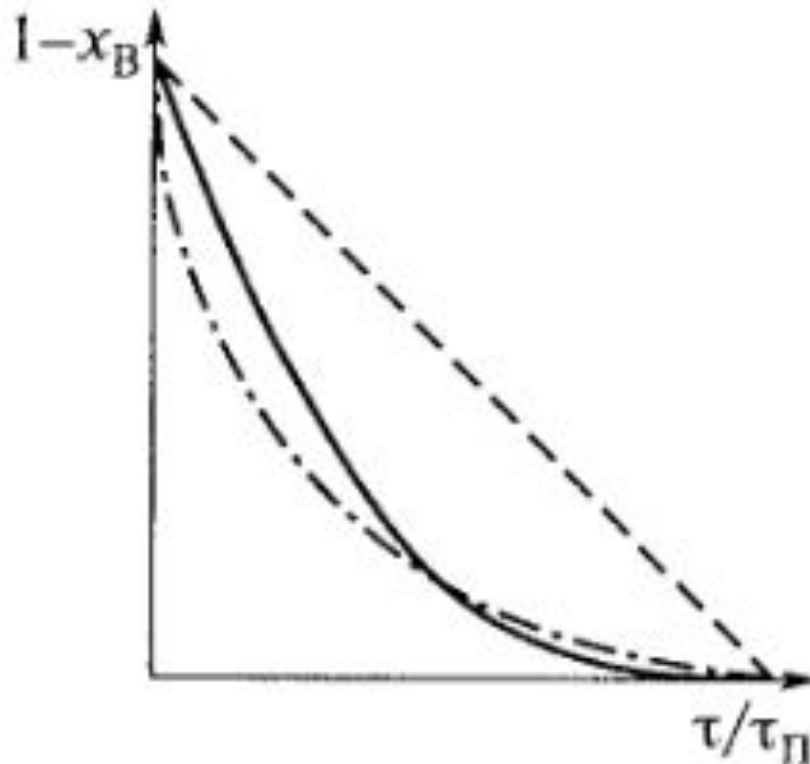
II- переходный участок между кинетической и диффузионной областями, характеризующийся соизмеримым сопротивлением со стороны всех стадий (переходная область).



Линейная скорость газа в потоке: $1 > 2 > 3$

Методы, основанные на сравнении экспериментальных и теоретических зависимостей $x_B(\Delta t)$.

Эта группа методов основана на сравнении экспериментально полученной кинетической зависимости степени превращения твердого реагента от времени пребывания в реакторе $x_B(\Delta t)$ и теоретических зависимостей $x_B(\Delta t)$ для разных областей протекания гетерогенного процесса (некаталитаторный процесс)



Зависимость доли превращенного твердого реагента от времени пребывания твердой частицы в реакторе при лимитировании процесса внешней диффузией (штриховая линия), поверхностной химической реакцией (сплошная); внутренней диффузией (штрихпунктирная)

Методы определения порядка реакции

Графический метод заключается в построении графика зависимости концентрации реагента от времени в различных координатах. Для различных частных порядков эти зависимости имеют следующий вид

Порядок реакции	Зависимость концентрации от времени
1	$\ln C = \ln C_0 - k\tau$
2	$\frac{1}{C} = k\tau + \frac{1}{C_0}$
3	$\frac{1}{C^2} = k\tau + \frac{1}{C_0^2}$

Метод определения времени полупревращения

заключается в определении $t_{1/2}$ для нескольких начальных концентраций. Как видно из приведённых в таблице уравнений, для реакции первого порядка время полупревращения не зависит от C_0 , для реакции второго порядка – обратно пропорционально C_0 , и для реакции третьего порядка – обратно пропорционально квадрату начальной концентрации

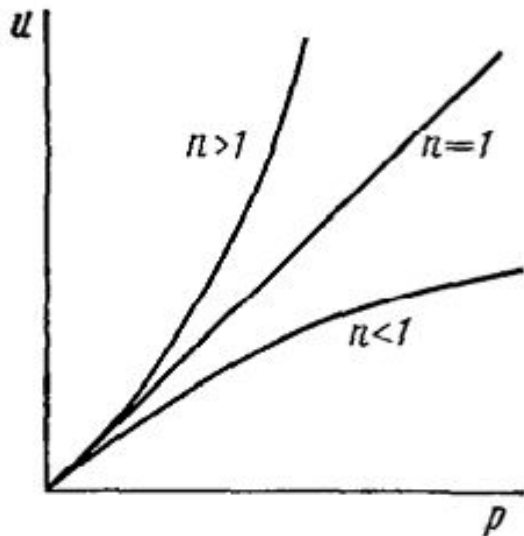
Порядок реакции	Выражение для периода <u>полупревращения</u>
1	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{C_0}$
3	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{3}{2C_0^2}$

Общие способы увеличения скорости гетерогенного процесса

Анализ направлений интенсификации химико-технологических процессов производится при помощи основных формул скорости процесса, согласно которым для повышения скорости процесса следует найти способы увеличения, определяющих величин: ΔC (движущая сила процесса), k (константы скорости) и $F(v)$ (поверхность соприкосновения фаз).

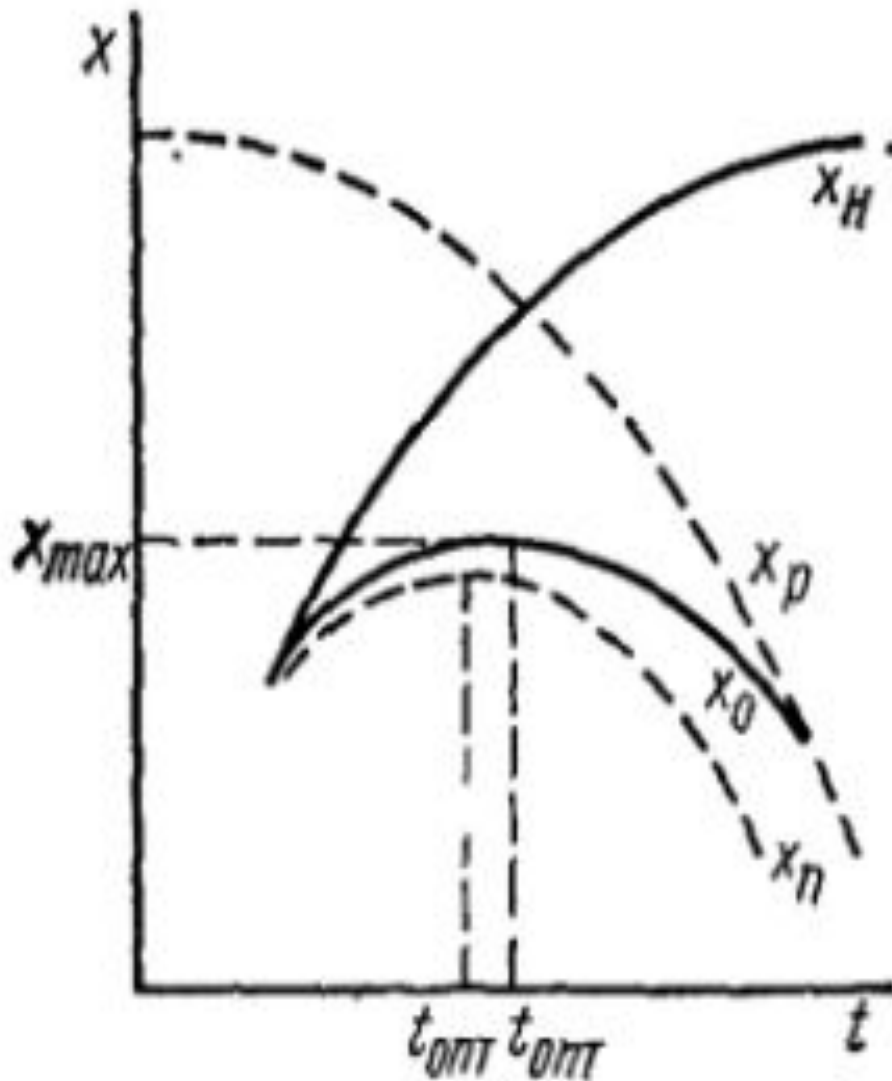
Увеличение движущей силы процесса ΔC может быть достигнуто возрастанием концентраций взаимодействующих компонентов в исходных материалах (сырье), повышением давления, регулированием температуры процесса, отводом продуктов реакции из реакционного объема с целью сдвига равновесия в сторону продукта.

Влияние давления на скорость газовых реакций различного порядка



Регулирование температуры процесса как средство повышения движущей силы применяется главным образом в сорбционных и десорбционных процессах. Движущая сила процессов абсорбции, адсорбции, конденсации выражается как $\Delta C = C - C^*$. Понижая температуру жидкой фазы, уменьшают парциальное давление паров газового (парового) компонента над ней, т. е. C^* , и соответственно увеличивают движущую силу ΔC и общую скорость процесса g . Снижение температуры в проточных аппаратах чаще всего достигается подачей жидкости, предварительно охлажденной в холодильниках.

Увеличение константы скорости процесса может достигаться повышением температуры взаимодействующей системы; применением катализаторов; усилением перемешивания реагирующих масс (турбулизацией системы). Повышение температуры приводит к сильному увеличению констант скоростей реакций и в меньшей степени к увеличению коэффициентов диффузии. В результате суммарная скорость любого процесса увеличивается при повышении температуры до некоторого предела, при котором большое значение приобретают скорости обратной или побочных реакций, точнее увеличиваются константы скорости.



Зависимость выхода продукта от температуры для экзотермической реакции ($T, P, C_{A0}, C_{B0} = \text{const}$);
 X_p — равновесный выход продукта (обратимая реакция);
 X_0 — выход продукта при отсутствии побочных реакции; $X_{\text{п}}$ — выход продукта при наличии побочных реакций; X_H — выход продукта для необратимых реакций