ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 106 Chemia z.24 1964

JÓZEF SZARAWARA

Katedra Technologii
Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego

O NIEKTÓRYCH ZAGADNIENIACH CHEMISORPCJI

Absorpcja jest procesem złożonym obejmującym przemianę fazową, dyfuzyjny i konwekcyjny transport materii, a często także reakcję chemiczną. Zależnie od udziału wymienionych zjawisk w globalnym procesie, jego szybkość i mechanizm mogą być różne, co znajduje wyraz w trudnościach napotykanych przy jego opisie, zwłaszcza gdy występuje reakcja chemiczna. W referacie niniejszym omówiono równania równowagowe i kinetyczne absorpcji i wykazano, że związki te wynikają z ogólnych praw termodynamiki i kinetyki chemicznej.

1. Równania równowagi. Wychodząc z ogólnego postulatu równowagi fazowej: μ_i^j = const dla p,T = const, wyprowadza się następujące ogólnie ważne równanie absorpcji:

$$p_A^* = k_a\, a_A, \quad p,T = \text{const} \tag{1}$$

gdzie:

$k_a = \varphi(T)$ - stała równowagi fazowej,

$a_A = \varphi(T,p,C_A,C_B)$ - aktywność składnika wymienianego.

Ponieważ aktywność a_A jest najczęściej nieznana, to wygodnie jest posługiwać się stężeniami, wtedy:

a) absorpcja zwykła:

$$p_A^* = H_A'\, C_A, \quad H_A' = \varphi_1(T,p,C_A) \tag{2}$$

b) chemisorpcja, $C_B \simeq$ const:

$$p_A^* = H_A\, C_A, \quad H_A = H_A'/K_c = \varphi_2(T, p, C_A, C_B) \tag{3}$$

Funkcje φ_1 i φ_2 są zależnościami empirycznymi.

2) Równanie kinetyczne. Absorpcja jest w istocie procesem odwracalnym, wychodząc więc z prawa działania mas otrzymujemy zależność:

$$r = K_A(p_A - H_A C_A = K_A(p_A - p_A^*) \tag{4}$$

gdzie:

K_A - ogólny współczynnik wymiany,

$p_A - p_A^* = \Delta p$ - siła napędowa procesu.

3) Równanie projektowe. Szybkość absorpcji, jako procesu przepływowego, jest zdefiniowana równaniem:

$$r = G_o^* \frac{d\varepsilon_A'}{dV_R} \tag{5}$$

gdzie:

$\varepsilon_A' = G_A^*/G_o^*$ - stopień przemiany.

Całkowanie tego równania daje związek wymienianej w jednostce czasu masy składnika z objętością lub powierzchnią reaktora:

$$C_A^* = r\, F = K_A\, F\, \Delta p_{śr} \tag{6}$$

4) Równanie oporu. Opór całkowity absorpcji jest sumą bliżej nieokreślonych oporów cząstkowych procesu:

$$R = 1/K_A = R_g + R_p + R_c \tag{7}$$

Gdy założymy, że: a) $C_B \simeq const$, b) reakcje chemiczne są następcze, c) $R_g = b_1 p_i$ i $R_c = b_2 C_i$, wtedy można wyprowadzić zależność:

$$\frac{1}{K_A} = \frac{p_i}{\beta_{Ag}} + \frac{H_A C_i}{\beta_{Ac}} + \frac{H'_A}{k} \tag{8}$$

gdzie:

$\beta = \varphi(D, w, \eta)$ - współczynnik przenikania,
$k = \varphi(T)$ - stała szybkości najwolniejszej reakcji.

Równanie to, umożliwiające wyliczenie współczynnika K_A, jest przybliżoną graniczną relacją ważną zasadniczo tylko dla absorpcji zwykłej.

Odpowiednie rozważania prowadzą do wniosku, że w ogólnym przypadku opór absorpcji jest funkcją addytywną typu:

$$\frac{1}{K_A} = \Phi_1(T) + \Phi_2(p, y_A) + \Phi_3(Re_g) + \Phi_4(Re_c) + \Phi_5(C_A, C_B) \tag{9}$$

Wzór ten może być podstawą interpretacji danych doświadczalnych, wtedy równanie (6) da wyniki dostatecznie dokładne dla obliczeń projektowych.

5) Równanie kryterialne. Współczynniki przenikania β_{Ag} i β_{Ac} wchodzą do liczb znamiennych Sherwooda i mogą być wyliczone ze związków kryterialnych. W warunkach ustalonych dla chemisorpcji ważna jest zależność:

$$Sh = \Phi(Re, Sc, De_1, De_2), \tag{10}$$

która w przypadku zwykłej absorpcji sprowadza się do znanego równania:

$$Sh = \Phi(Re, Sc) \tag{11}$$