# ENERGETYKA z 15

JAN BANDROWSKI

## KINETYCZNY MODEL PROCESU REDUKCJI TLENKU NIKLU WODOREM



POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYT NAUKOWY Nr 112 – GLIWICE 1964

#### SPIS TREŠCI

Przedmowa	• •		•			•		•	•	•	•	3
Wykaz stosow	anych o	znacze	ń.			•						4
Wstęp												5
Procesy składo	owe rea	kcji ni	ejed	norod	nych	ι.						6
Przegląd litera	tury			,								8
Część doświad	czalna										2	9
1. Przygot	owanie	pastyle	ek									9
2. Aparatu	ra dośv	viadcza	lna									10
3. Wykony	wanie	doświa	dcze	ń.								14
4. Obliczen	nie szyk	okości :	reak	cji			•			:		15
<b>Op</b> ra <b>c</b> owanie	wynikó	w doś	wiad	lczeń	nad	red	lukcj	ą th	enku	nik	lu	
wodorem									•			20
Wpływ pary v	vodnej :	na szyl	bkoś	ć real	scji							60
Wnioski .												64
Literatura												65

- total allows .

## POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 112

JAN BA'NDROWSKI

## KINETYCZNY MODEL PROCESU REDUKCJI Tlenku Niklu Wodorem

PRACA HABILITACYJNA Nr 40

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 5. V. 1964 r.

GLIWICE 1964

#### REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

#### **REDAKTOR DZIAŁU**

Antoni Guzik

#### SEKRETARZ REDAKCJI

Tadeusz Matula

Dział Nauki — Sekcja Wydawnictw Naukowych — Politechniki Śląskiej Gliwice, ul. Konarskiego 23

 Nakl. 190+45
 Ark. wyd. 3,69
 Ark. druk. 4,6
 Papier powielaczowy kl. V, 70x100, 70 g

 Oddano do druku 11. 5. 1964
 Fodpis. do druku 8. 6. 1964
 Druk ukoń. w czerwcu 1964

 Zamówienie nr 853
 12. 5. 1964
 B-18
 Cena zł 4,65

Wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

#### PRZEDMOWA

Zasadnicze studia, które dały podstawę niniejszej pracy zostały przeprowadzone w latach 1960-61 podczas pobytu szkoleniowego na Uniwersytecie Wisconsin, Madison, USA.

Wyrażam głęboką wdzięczność Profesorowi O.A. Hougenowi za zaproponowanie tematu niniejszej pracy, żywe nią zainteresowa nie oraz za cenne dyskusje.

Dziękuję również Ministerstwu Szkolnictwa Wyższego i Władzom Politechniki Śląskiej za przyznanie stypendium zagranicznego, wyrażenie zgody na mój wyjazd do USA, jak również za udzielenie stypendium naukowego w roku 1962 po mym powrocie z zagranicy.

### WYKAZ STOSOWANYCH OZNACZEŃ

<pre>B - stała B - stała C - stała f - stała gazomierza JH* - energia aktywacji cal/mol K - stała adsorpcji k - stała adsorpcji k - stała szybkości reakcji m - wykładnik n - wykładnik n - ilość moli mol P - ciśnienie całkowite Atm p - ciśnienie cząstkowe H<sub>2</sub> Atm r - szybkość reakcji mole H<sub>2</sub>O (powstałej w reakcji)</pre>	۵	- stała	
<pre>C - stała C - stała f - stała gazomierza JH* - energia aktywacji cal/mol K - stała adsorpcji k - stała adsorpcji k - stała szybkości reakcji m - wykładnik n - wykładnik n - ilość moli mol P - ciśnienie całkowite Atm p - ciśnienie całkowite Atm p - ciśnienie całkowite M2 Atm r - szybkość reakcji mole H20 (powstałej w reakcji)</pre>	B	- crała	
<pre>c = stata f = stata f = stata gazomierza JH* = energia aktywacji cal/mol K = stata adsorpcji k = stata adsorpcji k = stata szybkości reakcji m = wykładnik n = wykładnik n = ilość moli mol P = ciśnienie całkowite Atm p = ciśnienie cząstkowe H2 Atm r = szybkość reakcji mole H20 (powstałej w reakcji)</pre>	C	- Svala	
<pre>f = stała gazomierza ΔH* = energia aktywacji cal/mol K = stała adsorpcji k = stała szybkości reakcji m = wykładnik n = ilość moli mol P = ciśnienie całkowite Atm p = ciśnienie cząstkowe H<sub>2</sub> Atm r = szybkość reakcji mole H<sub>2</sub>O (powstałej w reakcji)</pre>	6	- SLAIA	
ΔH*       - energia aktywacji       cal/mol         K       - stała adsorpcji         k       - stała szybkości reakcji         m       - wykładnik         n       - ilość moli         m       - wykładnik         n       - ilość moli         m       - wykładnik         n       - ilość moli         mol       P         - ciśnienie całkowite       Atm         p       - ciśnienie cząstkowe H2         r       - szybkość reakcji         mole H20 (powstałej w reakcji)         /mol Ni0 (początk.)•min         R       - stała gazowa         cal/mol <sup>C</sup> K         T       - temperatura bezwzględna <sup>O</sup> K         t       - temperatura         QC       - natężenie objętościowe przepływu ft <sup>3</sup> /min         θ       - stopień przereagowania (redukcji) NiO do Ni         τ       - czas       min	I .	- stala gazomierza	
<ul> <li>K - stała adsorpcji</li> <li>k - stała szybkości reakcji</li> <li>m - wykładnik</li> <li>n - ilość moli mol</li> <li>P - ciśnienie całkowite Atm</li> <li>p - ciśnienie cząstkowe H<sub>2</sub> Atm</li> <li>r - szybkość reakcji mole H<sub>2</sub>O (powstałej w reakcji) /mol NiO (początk.)•min</li> <li>R - stała gazowa cal/mol <sup>C</sup>K</li> <li>T - temperatura bezwzględna <sup>O</sup>K</li> <li>t - temperatura <sup>O</sup>C</li> <li>V - natężenie objętościowe przepływu ft<sup>3</sup>/min</li> <li>θ - stopień przereagowania (redukcji) NiO do Ni</li> <li>τ - czas min</li> </ul>	∆ H*	- energia aktywacji	cal/mol
<ul> <li>k - stała szybkości reakcji</li> <li>m - wykładnik</li> <li>n - ilość moli mol</li> <li>P - ciśnienie całkowite Atm</li> <li>p - ciśnienie cząstkowe H<sub>2</sub> Atm</li> <li>r - szybkość reakcji mole H<sub>2</sub>O (powstałej w reakcji) /mol NiO (początk.)•min</li> <li>R - stała gazowa cal/mol <sup>O</sup>K</li> <li>T - temperatura bezwzględna <sup>O</sup>K</li> <li>t - temperatura <sup>O</sup>C</li> <li>V - natężenie objętościowe przepływu ft<sup>3</sup>/min</li> <li>θ - stopień przereagowania (redukcji) NiO do Ni</li> <li>τ - czas min</li> </ul>	K	- stala adsorpcji	
<ul> <li>m - wykładnik</li> <li>n - wykładnik</li> <li>n - ilość moli mol</li> <li>P - ciśnienie całkowite Atm</li> <li>p - ciśnienie cząstkowe H<sub>2</sub> Atm</li> <li>r - szybkość reakcji mole H<sub>2</sub>O (powstałej w reakcji) /mol NiO (początk.)•min</li> <li>R - stała gazowa cal/mol <sup>O</sup>K</li> <li>T - temperatura bezwzględna <sup>O</sup>K</li> <li>t - temperatura <sup>O</sup>C</li> <li>V - natężenie objętościowe przepływu ft<sup>3</sup>/min</li> <li>θ - stopień przereagowania (redukcji) NiO do Ni</li> <li>τ - czas min</li> </ul>	k	- stała szybkości reakcji	
<ul> <li>n - wykładnik</li> <li>n - ilość moli mol</li> <li>P - ciśnienie całkowite Atm</li> <li>p - ciśnienie cząstkowe H<sub>2</sub> Atm</li> <li>r - szybkość reakcji mole H<sub>2</sub>O (powstałej w reakcji) /mol NiO (początk.)•min</li> <li>R - stała gazowa cal/mol <sup>C</sup>K</li> <li>T - temperatura bezwzględna <sup>O</sup>K</li> <li>t - temperatura <sup>O</sup>C</li> <li>V - natężenie objętościowe przepływu ft<sup>3</sup>/min</li> <li>θ - stopień przereagowania (redukcji) NiO do Ni</li> <li>τ - czas min</li> </ul>	10	- wykładnik	
<ul> <li>n - ilość moli mol</li> <li>P - ciśnienie całkowite Atm</li> <li>p - ciśnienie cząstkowe H<sub>2</sub> Atm</li> <li>r - szybkość reakcji mole H<sub>2</sub>O (powstałej w reakcji) /mol NiO (początk.)•min</li> <li>R - stała gazowa cal/mol <sup>C</sup>K</li> <li>T - temperatura bezwzględna <sup>O</sup>K</li> <li>t - temperatura <sup>O</sup>C</li> <li>V - natężenie objętościowe przepływu ft<sup>3</sup>/min</li> <li>θ - stopień przereagowania (redukcji) NiO do Ni</li> <li>τ - czas min</li> </ul>	n	- wykładnik	
<ul> <li>P - ciśnienie całkowite Atm</li> <li>p - ciśnienie cząstkowe H<sub>2</sub> Atm</li> <li>r - szybkość reakcji mole H<sub>2</sub>O (powstałej w reakcji) /mol NiO (początk.)•min</li> <li>R - stała gazowa cal/mol <sup>O</sup>K</li> <li>T - temperatura bezwzględna <sup>O</sup>K</li> <li>t - temperatura <sup>O</sup>C</li> <li>V - natężenie objętościowe przepływu ft<sup>3</sup>/min</li> <li>θ - stopień przereagowania (redukcji) NiO do Ni</li> <li>τ - czas min</li> </ul>	n	- ilość moli	mol
p - ciśnienie cząstkowe H <sub>2</sub> Atm r - szybkość reakcji mole H <sub>2</sub> O (powstałej w reakcji) /mol NiO (początk.)•min R - stała gazowa cal/mol <sup>O</sup> K T - temperatura bezwzględna <sup>O</sup> K t - temperatura <sup>O</sup> C V - natężenie objętościowe przepływu ft <sup>3</sup> /min Θ - stopień przereagowania (redukcji) NiO do Ni τ - czas min	Р	- ciśnienie całkowite	Atm
<ul> <li>r - szybkość reakcji mole H<sub>2</sub>O (powstałej w reakcji) /mol NiO (początk.)•min</li> <li>R - stała gazowa cal/mol <sup>O</sup>K</li> <li>T - temperatura bezwzględna <sup>O</sup>K</li> <li>t - temperatura <sup>O</sup>C</li> <li>V - natężenie objętościowe przepływu ft<sup>3</sup>/min</li> <li>Ø - stopień przereagowania (redukcji) NiO do Ni</li> <li>τ - czas min</li> </ul>	p	- ciśnienie cząstkowe H <sub>2</sub>	Atm
/mol Ni0 (początk.)•minR- stała gazowaCal/mol $^{\circ}$ KT- temperatura bezwzględna $^{\circ}$ Kt- temperatura $^{\circ}$ CV- natężenie objętościowe przepływu ft <sup>3</sup> /min $\Theta$ - stopień przereagowania (redukcji) NiO do Ni $\tau$ - czas	r	- szybkość reakcji	mole H <sub>2</sub> O (powstałej w reakcji)
R- stała gazowacal/mol $^{O}K$ T- temperatura bezwzględna $^{O}K$ t- temperatura $^{O}C$ V- natężenie objętościowe przepływu ft $^{3}/min$ $\Theta$ - stopień przereagowania (redukcji) NiO do Ni $\tau$ - czas			/mol NiO (początk.) • min
T       - temperatura bezwzględna <sup>O</sup> K         t       - temperatura <sup>O</sup> C         V       - natężenie objętościowe przepływu ft <sup>3</sup> /min         Θ       - stopień przereagowania (redukcji) NiO do Ni         τ       - czas	R	- stała gazowa	cal/mol <sup>O</sup> K
t - temperatura <sup>o</sup> C V - natężenie objętościowe przepływu ft <sup>3</sup> /min Θ - stopień przereagowania (redukcji) NiO do Ni τ - czas min	т	- temperatura bezwzgledna	oĸ
<ul> <li>ν - natężenie objętościowe przepływu ft<sup>3</sup>/min</li> <li>θ - stopień przereagowania (redukcji) NiO do Ni</li> <li>τ - czas min</li> </ul>	t	- temperatura	°C
$\theta$ - stopień przereagowania (redukcji) NiO do Ni $\tau$ - czas min	v	- nateżenie obietościowe r	nzentywu ft. <sup>3</sup> /min
$\tau$ - czas min	A		(m.dulasta) NAO da NA
e czas min	G	- stopien przereagowania (	(redukcji) nio do Ni
	2	- CZAS	min

#### INDEKSY

A			dotyczy	adsorpcji
1		-	dotyczy	reakcji 1
2			dotyczy	reakcji 2
0		**	dotyczy	reakcji w nieobecności pary wodne;
n			dotyczy	stanu nasycenia
śr		-	dotyczy	wartości średniej
w,	H_O	erp	dotyczy	pary wodnej

WSTĘP

Niejednorodne reakcje chemiczne między ciałami stałymi i gazami realizowane są dziś na ogromną skalę przemysłową, by wspomnieć jedynie gazyfikację paliw stałych i metalurgię rud.

W przeciwieństwie do jednorodnych reakcji w fazie gazowej, gdzie do dyspozycji stoi bardzo duża ilość danych doświadczalnych o dużym stopniu dokładności i w której to dziedzinie teoretyczne opracowanie zagadnień kinetycznych święciło duże sukcesy, jak również w przeciwieństwie do niejednorodnych reakcji w farie gazowej, katalizowanych fazą stałą, gdzie omiagnieto znaczny postęp w interpretacji danych doświadczalnych, informacje dotyczące reakcji niekatalitycznych między ciałami stalymi i gazami są bardao skromne (dotyczą one zresztą głównie układów o dużym znaczeniu przemysłowym, jak redukcja tlenków żelaza), zaś teoretyczna interpretacja uzyskanych danych znajduje się jeszcze na elementarnym etapie rozwoju i jest całkowicie empiryczna co do swej natury.

Dlatego też badanie kinetyki reakcji między ciałami stałymi i gazami ma duże znaczenie, z punktu widzenia teorii jak również i praktyki. Zagadnieniami tymi interesuje się zarówno chemia, jak i dział inżynierii chemicznej, zwany "inżynierią reakcji chemicznych" (tzw. Chemical Reaction Engineering). Problem badany jest ten sam, natomiast sposób podejścia zupełnie różny. Zainteresowania chemików koncentrują się wokół zagadnienia badania mechanizmu reakcji, natomiast inżynierie reakcji chemicznych, zajmującą się opracowaniem podstaw projektowania reaktorów chemicznych, nie interesuje poprzez jakie stadia dana reakcja przebiega, a raczej proces "brutto". Zagadnienie sprowadza się do wyboru wyidealizowanego modelu reakcji [1]. Jeśli model taki odpowiada ściśle lub w przybliżeniu procesowi rzeczywistemu, równanie kinetyczne wyprowadzone na bazie modelu bedzie ściśle lub w przybliżeniu odtwarzać kinetykę takiego procesu. względnie pozwoli przewidzieć wpływ nań pewnych parametrów; jeśli rozbieżność między modelem a procesem rzeczywistym jest znaczna, wyprowadzone zależności kinetyczne będą bezużyteczne. Należy również pamiętac o tym, by model, na podstawie którego opracowane zostaną zależności kinetyczne był z jednej 👘 st rony jak najblizszy procesu rzeczywistego, a z drugiej - nie był matematycznie zbyt skomplikowany. Nieuwzględnienie tego drugiego varanku może sprowadzie praktyczną użyteczneść modelu do zera

#### PROCESY SKŁADOWE REAKCJI NIEJEDNORODNYCH

Ponieważ teoria kinetyki reakcji niekatalitycznych między cialami stalymi a gazami nie zostala jeszcze dostatecznie opracowana, przyjmuje się ([1], [2]), że zachodzi podobieństwo między tymi reakcjami a niejednorodnymi katalitycznymi reakcjami w fazie gazowej i w związku z tym korzysta się tu z równań kinetycznych, zaproponowanych dla tego ostatniego przypadku. Należy jednak mieć na względzie, ża podobieństwo równań kinetycznych dla reakcji między ciałami stałymi i gazami i dla reakcji katalizowanych przez ciała stałe jest tylko pozorne. Różnica miedzy obu przypadkami stanie się oczywistą, jeżeli się uwzględni, że w przypadku pierwszym ciało stałe reaguje, masa jego się zmniej sza i zmienia się wielkość powierzchni na jednostkę masy ciała stałego w miarę postępu reakcji, podczas gdy w reakcjach katalitycznych wielkości te pozostają bez zmian.

Ponieważ zarówne w jednym jak i w drugim przypadku obecna jest więcej niż jedna faza, transport materiału z fazy do fazy musi być uwzględniony w równaniu kinetycznym. Tak więc, w ogólnym przypadku równanie kinetyczne zawierać będzie zarówno człony odpowiadające wnikaniu masy (dyfuzji i konwekcji), jak i wyrażenia natury czysto kinetycznej, typu spotykanego w równaniach dla reakcji jednorodnych. Wyrazy uwzględniające stronę dy fuzyjną procesu mają rozmaitą postać w zależności od rodzaju układu niejednorodnego, w związku z czym nie może być tu mowy o równaniu uniwersalnym, ważnym dla wszystkich przypadków.

W reakcji między gazem i ciałem stałym da się wyodrębnić oo najmniej pięć różnych etapów [3]:

- 1. Przenoszenie substratu od rdzenia fazy gazowej do powierz chni międzyfazowej: gaz - ciało stałe.
- 2. Adsorpcja substratu gazowego na powierzchni jednej lub więcej faz stałych.
- 3. Reakcja chemiczna między zaadsorbowanym gazem i ciałem stałym.
- 4. Desorpcja produktów z powierzchni.
- 5. Transport gazowych produktów reakcji do rdzenia fazy gazowej.

W przypadku porowatych ciał stałych należy dodatkowe uwzględ nić jeszcze dwa etapy:

a) dyfuzja substratów gazowych do wnętrza materiału porowatego,

orez

 b) dyfuzja gazowych produktów reakcji z porów materiału do powierzchni zewnętrznej. Wymienione powyżej poszczególne etapy tworzą szereg procesów, następujących kolejno jeden po drugim i w ruchu ustalonym szybkość ich musi być taka sama.

W pewnych przypadkach procesy składowe 1 oraz 5 przebiegają tak wolno w porównaniu z pozostałymi, że szybkość ich kontroluje przebieg całości procesu; mamy wtedy do czynienia z tzw. dyfuzyjnym obszarem reakcji. W innych natomiast przypadkach szybkość tych dwu etapów jest do pominięcia i wówczas wchodzą w rachubę procesy składowe 2, 3 i 4, jako decydujące o szybkości całego procesu - jest to tzw. kinetyczny obszar reakcji.

Jest rzeczą teoretycznie możliwą uwzględnienie wszystkich trzech "etapów powierzchniowych" tj. adsorpcji, reakcji i desorpcji i dojšć do wyrażenia na szybkość reakcji, będącego jedynie funkcją aktywności różnych składników przy powierzchni oraz wielkości stałych. Jednakże wyrażenie takie będzie zbyt skomplikowane, by mogło być użyteczne dla obliczeń praktycznych. W związku z tym zwykło się przyjmować, że o szybkości reakcji decyduje jeden proces składowy: adsorpcja, reakc1a chemiczna badź też desorpcja. Założenie to oznacza po prostu, że szybkość danego etapu jest wielokrotnie niższa niż pozostałych, dla których w związku z tym można założyć, że sa w stanie równowagi. Tego rodzaju założenie prowadzi do rozmaitych wyrażeń uproszczonych, które są już przydatne dla rachunku praktycznego.

Jako przedmiot studiów reakcji niekatalitycznych między ciałami stałymi i gazami wybrano reakcję redukcji tlenku niklu wodorem, przebiegającą według równania:

$$NiO + H_2 = Ni + H_2O$$

Na wybór powyższej reakcji składa się szereg czynników, aczkolwiek nie jest ona dotychczas realizowana na skalę wielkoprzemysłowa; nikiel w postaci proszku uzyskany na drodze redukcji tlenku mūdu wodorem może służyć jako surowiec dla przemysłu chemicznego i dla metalurgii proszków. Najważniejszymi z czynników, o których wspomniano powyżej se następujące: tlenek niklu może być otrzymany w postaci chemicznie czystej. ulega redukcji wodorem w umiarkowanych temperaturach, badany zakres temperatur jest dość szeroki, stan równowagi w tym zakresie temperatur przesunięty jest w stronę reakcji redukcji, reakcja przebiega bez znaczniejszej zmiany objętości ciała stałego i co jest może rzeczą najistotniejszą - w reakcji powstaje tylko jeden produkt stały. Wprawdzie znany jest jeszcze inny tlenek niklu, tlenek niklawy Ni<sub>2</sub>O, jednakże znaleziono, iż ulega en bardzo trudno utlenieniu do NiO.

#### PRZEGLĄD LITERATURY

W r. 1921 Pease i Taylor [4] badali redukcję tlenku miedzi wodorem. Wodór ogrzany do wysokiej temperatury stykał się z gra nulkami tlenku miedzi, umieszczonymi w rurze szklanej, utrzymywanej w stałej temperaturze. Zaobserwowano trzy okresy reakcji:

- a) okres "inkubacji", w którym szybkość reakcji była znikoma.
  - b) okres "indukcji", w którym szybkość reakcji wzrastała do meksimum,
  - c) okres spadku szybkości reakcji, w którym malała ona od wartości maksymalnej do zera przy pełnej redukcji.Zaobser wowano, że reakcja rozpoczynała się w pewnym punkcie blis ko środka ładunku i począwszy od tego miejsca rozszerzała się stopniowo na całe złoże.

W jednej z pierwszych prac nad redukcją NiO wodorem Benton i Emmet [5] znaleźli, że:

- a) reakcja jest autokatalityczna i przebiega na powierzchni między dwiema fazami stałymi (NiO i Ni),
- b) reakcja osiąga maksymalną szybkość we wczesnym stadium re dukcji,
- c) sposób przygotowania NiO ma istotny wpływ na kinetykę pro cesu,
- d) szybkość redukcji maleje wraz ze wzrostem temperatury, w której przygotowano (kalcynowano) NiO,
- e) obecność pary wodnej wpływa hamująco na proces redukcji.

Taylor i Starkweather [6] badali szybkość reakcji w układzie statycznym. Czufarow i współpracownicy [7] studiowali kinetykę redukcji tlenków kobaltu i niklu wodorem w temp. 225-350°C pod zmniejszonym ciśnieniem.

Kivnick i Hixsor [8] badali redukcję tlenku niklu w złożu fluidalnym, stosując mieszaninę 20% H2 i 80% N2 dla fluidyzacji i redukcji. Autorzy doszli do wniosku, że o szybkości reakcji decyduje zarówno dyfuzja substratów i produktów jak i adsorpcja H2.

Parravano [9] stwierdził, że szybkość redukcji NiO była zależna od defektów strukturalnych sieci krystalicznej. Hauffe i Rahmel [10] znaleźli zależność szybkości redukcji NiO od produkcji NiO

Bołdyrew i Jermołajew [11] wykazali, że metaliczny nikiel tworzący się przy redukcji wywiera katalityczny efekt na szybkość reakcji. Opria [12] badał szybkość redukcji tlenków niklu i kobaltu w obszarze temperatur 250-500°C w urządzeniu o stałej cyrkulacji wodoru. Autor podał empiryczną zależność stopnia redukcji od czasu.

Yang [13] na aparaturze zbudowanej przez Bicklinga [14] wykonał szereg doświadczeń nad redukcją tlenku niklu wodorem w granicach temperatur 261-322°C oraz ciśnień cząstkowych wodoru 0,98-4,56 Atm. Znalazł on, że reakcja redukcji przebiega głównie w obszarze kinetycznym, nie udało się mu jednak uzyskać rów nania korelującego dane doświadczalne. Równanie takie, otrzymane na podstawie eksperymentów Yanga, zostało zaproponowane przez Bandrowskiego [15]. Metoda interpretacji danych dcświadczalnych została szczegółowo przedstawiona w niniejszej pracy.

Z innych, zasługujących na uwagę, prac dotyczących badania kinetyki reakcji niejednorodnych między ciałami stałymi i gazami należy wymienić publikację Hougena i współpracowników [16], dotyczącą redukcji tlenku wolframu wodorem, pracę Baasela i Ste vensa [17] dotyczącą reakcji gazowego CO<sub>2</sub> ze stałym Ago<sup>0</sup> oraz szereg prac [18-26] poświęconych badaniu kinetyki redukcji tlen ków żelaza. Prace [27-29] dotyczą ogólnej problematyki kinetyki niejednorodnych reakcji niekatalitycznych między ciałami stałymi i gazami.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA<sup>X)</sup>

#### 1. Przygotowanie . pastylek

Chemicznie czysty proszek tlenku niklu (99.85% NiO) otrzymano z firmy J.T. Baker Chemical Company. Próbowano stosować szereg substancji organicznych dla związania proszku w tabletki. Po pastylkowaniu materiał organiczny ulegał wypaleniu. Postępowanie miało na celu otrzymanie pastylek o wysokiej czystości i dużej wytrzymałości mechanicznej bez zmiany kształtu lub zużycia wskutek ścierania się podczas redukcji. Jako czynniki wiążące wypróbowano kwas stearynowy, sacharozę, dekstrynę, kalafonię i skrobię w ilości od 5 do 20% w stosunku do materiału wią-

x) Aparatura doświadczalna została zaprojektowana i przygotowana przez C.R. Bicklinga, natomiast dane doświadczalne zostały uzyskane przez K.H. Yanga.

zanego. Znaleziono, iż dekstryna i skrobia działały niczadowalająco, gdyż pastylki kruszyły się po wypaleniu czynnika wiążącego. Pastylki wiązane przy użyciu sacharozy nie zmieniały kształtu, powstawały jednakże drobne pęknięcia i szczeliny na całej powierzchni pastylek, a po wypaleniu zawierały one jeszcze węgiel. Użycie zarówno kwasu stearynowego jak i kalafonii nie budziło zastrzeżeń, ta ostatnia okazała się korzystniejsza i w związku z tym zdecydowano się ostatecznie na jej użycie. Główna wada użycia kalafonii polega na tym, iż produkt handlowy zawiera popiół, co wprowadza około 0.25% zanieczyszczeń do pastylek tlenku niklu.

Tlenek niklu w postaci proszku mieszano najpierw z 5% kalafonii i 60% alkoholu etylowego, starannie ugniatano i granulowano przy użyciu sita. Mokry ziarnisty stały produkt suszono w suszarce przy 60°C przez co najmniej 48 godzin. Wysuszony produkt był poddawany pastylkowaniu w urządzeniu o wydajności 100 pastylek na minutę.

Pastylki prażono w piecu elektrycznym przez 1/2 godziny w temperaturze 200°C dla usunięcia wody i alkoholu, a następnie przez 24 godziny przy 650°C dla wypalenia żywic organicznych. W procesie tym pastylki były utrzymywane na sicie drucianym. Powolny strumień powietrza przepuszczano przez warstwę tabletek. Temperatura gazu wylotowego wynosiła około 430°C.

Technika pastylkowania miała istotny wpływ na fizyczną charakterystykę tabletek i na szybkość ich redukcji.

#### 2. Aparatura doświadczalna

Schemat aparatury doświadczalnej przedstawiony jest na rys. 1. Wodór i azot dostarczane były w butlach. Każda butla zaopatrzona była w zawór redukcyjny i urządzenie do regulacji ciś nienia i dopływu gązu do aparatury. W aparaturze stosowano rur ki miedziane o średnicy 3/8". Dla regulacji dopływu wodoru uży te zostały dwa rotametry, odpowiednio o zakresach od C,0035 do 0,035 i od 0,035 do 0,35 ft<sup>3</sup>/min (1 ft<sup>3</sup> = 0,0283 m<sup>3</sup>). W strumieniu gazu dochodzącym do reaktora umieszczony był manometr rtęciowy. Manometr różnicowy mierzył spadek ciśnienia w reaktorze.

Dwa manometry sprężynowe z rurką Bourdona o zakresach od 0 do 30 lb/in<sup>2</sup> i od 0 do 60 lb/in<sup>2</sup> (1 lb/in<sup>2</sup> = 0,0703 at)umieszczone były na włocie do oczyszczalnika gazu.

Parę wodną dodawano do wodoru przez przepuszczanie tego ostatniego w kolumience wypełnionej w przeciwprądzie do strumienia wody. Saturator stanowiło naczynie cylindyczne o średnicy 5" (127 mm), wykonane z biachy stalowej, wypełnione siodełkami Berla o średnicy 0,5" (12,7 mm).



Oczyszczalnik gazu miał za zadanie usunięcie śladów tlenu ze strumienia wodoru. Tlen usuwano przez reakcję z wodorem nad wiórkami miedzianymi utrzymywanym w temp. 650°C; powstała para wodna była adsorbowana na warstwie żelu krzemionkowego.

Reaktor (rys.2) stanowiła znormalizowana rura żeliwna o śred nicy 1" i długości 38" z łącznikami na obu końcach. W rurze umieszczono wkładki, poddane specjalnej obróbce mechanicznej. Składały się one z cylindrów mosiężnych o średnicy 1" o kwadratowych spiralnych rowkach o wymiarach 1/16" (głębokość) x 1/16" (szerokość), wykonanych maszynowo na powierzchni cylindrycznej. Rowki te zwiększały liniową szybkość przepływu wodoru i zabezpieczały szybki ruch ciepła dla celów regulacji temperatury.Powierzchnia wymiany ciepła mogła być powiększona przez wprowadze nie dodatkowych elementów omawianego typu. W osi wkładki wywier cono otwór o średnicy 7/32" dla wprowadzenia termopary.

Wkładki oraz wnętrze rury były posrebrzane warstwą o grubości 0,002" dla zabezpieczenia żelaza przed utlenieniem. Ponieważ srebro wykazuje brak przyczepności do stali, powierzchnie platerowano uprzednio miedzią.

#### Grzejnik reaktora

Grzejnik reaktora (rys.2) składał się z trzech cylindrycznych bloków żeliwnych o średnicy 4" i odpowiednio o długościach 6, 12 i 6". W blokach wywiercono osiowo otwór o średnicy 1'/2" dla wprowadzenia rury reaktora. Wzmiankowane bloki służyły jako zasobniki ciepła. W blokach wywiercono otwory okrągłe o średnicy 1/2" dla umieszczenia rurek urządzenia do kontroli temperatury pomiędzy grzejnikami elektrycznymi i blokami. Bloki otoczone były przez 4 grzejniki elektryczne (1250 W, 230 V) przystosowane do pracy przy dużych obciążeniach. Dwa górne grzejniki stanowiły kolisty element grzewczy. Dolne dwa grzejniki stanowiły podobny układ. Wszystkie cztery grzejniki mogły być połączone równolegle lub szeregowo i pobór prądu mógł więc być zmieniany z 25 A na 5 A.

#### Regulacia temperatury

Temperatura w reaktorze była regulowana na zasadzie różnej rozszerzalności cieplnej pręta ze szkła kwarcowego i rury mosiężnej. Powyższa różnica rozszerzalności powodowała uruchomienie mikrowyłącznika, który z kolei pobudzał wyłącznik rtęciowy do regulacji prądu o żądanym natężeniu. Przy prawidłowym działaniu, wahania temperatury przy tym typie regulacji wynosiły mniej niż 1°C przy prądzie 23,6 A.

Podłużny gradient temperatury w rurze reaktora wskazywał na istnienie strefy stałej temperatury, rozciągającej się na ponad ?" przy zaizolowaniu obu końców rury reaktora, wystających poza piec reaktora i wynoszącej 5" przy braku izolacji.



Przepływ gazu/i reakcja/ odbywa się w kanale śrubowym utworzonym przez kwadratowy gwint dwuzwojny.

Rys. 2 Przekrój reaktora

#### Urządzenia pomiarowe

Gaz opuszczający rurę reaktora dzielony był na dwa strumienie: jeden strumień przechodził przez zwężkę o średnicy 0,055" do samopisu punktu rosy i mokrego gazomierza, drugi zaś omijał samopis i przechodził wprost do nasycacza i gazomierza. Pomiar punktu rosy jedynie części mieszaniny gazowej miał na celu uniknięcie nadmiernego ebciążenia cieplnego, wymaganego dla schłodzenia całego strumienia do jego puktu rosy. W przeciwnym przypadku, efekt chłodzenia przy użyciu.czynnika ziębiącego byłby niewystarczający dla obniżenia temperatury lusterka do punktu rosy strumienia gazu.

Gaz opuszczający rejestrator punktu rosy łączył się ze stru mieniem gazu omijającym to urządzenie. Łączny strumień gazu przepuszczany był przez nasycacz, który stanowiła znormalizowana 2-calowa rura stalowa, wypełniona warstwą pierścieni Raschiga o wysokości 18". Przepływ gazu mierzono mokrym gazomierzem o przepuszczalności 20 ft<sup>2</sup>/godz. (0,566 m<sup>2</sup>/godz.).

#### 3. Wykonywanie doświadczeń

30 pastylek tlenku niklu zważono i zmieszano z 30 kulistymi ziarnkami szklanymi o tej samej średnicy. Dodanie kulek szklanych miało na celu rozcieńczenie ładunku pastylek oraz zwiększenie powierzchni wymiany ciepła. Przy za małej ilości kulak następowało tworzenie się kanałów. Po wstawieniu reaktora do pieca temperatury grzejnika i reaktora doprowadzano do pożadanych wartości. Cały układ napełniany był azotem pod ciśnieniem i sprawdzany na szczelność przy użyciu wody z mydłem oraz obserwacji, czy nie występuje spadek ciśnienia po zamknieciu dopływu azotu. Układ przedmuchiwany był wolnym strumieniem azotu aż do momentu, kiedy punkt rosy gazu wylotowego przestał ulegać zmianie. Postępowanie to pozwalało eliminować wpływ pary wodnej, która mogłaby się dostać do układu z powietrza otoczenia. Następnie zamykano dopływ azotu i zaczęto przepuszczać wo dór. Temperatura rosy gazu wylotowego rejestrowana była za pomocą potencjometrycznego urządzenia samopiszącego (Brown) jednym pisakiem dla punktów rosy powyżej 0°C oraz przy użyciu przenośnego precyzyjnego potencjometru (Leeds i Northrup) dla temperatur rosy poniżej 0°C. Temperatury u góry i u dołu warst wy mierzone były przy użyciu urządzenia samopiszącego firmy Leeds i Northrup. Ciśnienia w układzie oraz spacek ciśnienia w warstwie ładunku mierzono w odstępach 5-minutowych przy długim czasie reakcji i w odstępach 2-minutowych - przy krótkim czasie reakcji. Notowano ciśnienie barometryczne i temperaturę otoczenia. Gazorierz mokry kalibrowano względem miarowej butli z gazem. Po zakończeniu reakcji, reaktor wyjnowano z pieca i

Chłodzono w zetknięciu z azotem. Reaktor podłączano do zbiornika azotu, nastawiając zawór redukcyjny na ciśnienie wylotowe, nieco wyższe od atmosferycznego. Postępowanie to miało na celu zapobieżenie utlenieniu ścianek rury i łączników w okresie chło dzenia. Następnie zredukowane pastylki wyjmowano z reaktora i ważono. Przy wyeliminowaniu ścierania się tabletek podczas mani pulacji z nimi, stopień przereagowania mógł być sprawdzony za pomocą bilansu materiałowego.

Przy badaniu wpływu pary wodnej w strumieniu zasilającym na kinetykę reakcji saturator nastawiano na pożądaną temperaturę. Ciepło doprowadzano do chwili ustalenia się równowagi termicznej. Wodów przepuszczano przez saturator, a następnie – przez oczyszczalnik i reaktor.

Gdy temperatura rosy gazu zasilającego była wyższa od temperatury pokojowej, przewód zasilający ogrzewano spiralą oporową. Termopary umieszczono w strategicznych punktach układu dla upew nienia się, czy temperatury ścianek rurek miedzianych leżą powyżej punktu rosy gazu.

Ciężar usypowy oznaczano przez zważenie określonej objętości pastylek. Wymiany tych ostatnich wynosiły przeciątnie: 4,0 mm (wysokość) x 4,3 mm (średnica). Gęstość pastylek wyliczano z ma sy i objętości pojedynczej pastylki.

Dokładność pomiaru temperatury wynosiła 1°C, zaś ciśnienia – 1 mm Hg. Samopis punktu rosy miał dokładność 0,2°C. Błąd odczytu mokrego gazomierza wynosił 1%.

Prowadzone badania obejmowały zakres zmian temperatury od 261 C do 322 C i ciśnień od 0,98 do 4,56 Atm.

#### 4. Obliczenie szybkości reakcji

Dane serii doświadczalnej nr 7 wybrano dla zilustrowania postępowania użytego przy obliczaniu szybkości reakcji. Przeciętna temperatura reakcji 295°C 1.0016 Atm (761,2 mm Hg) Przeciętne ciśnienie reakcji 5,9423 g (n<sub>NiO</sub>=0,07956 mola) Masa ładunku pastylek NiO 1,1713 g Calkowity ubytek masy 24.9% Przeciętna temp. pomieszczenia Ciśnienie berometryczne 737.9 mm Hg Przeciętne nadciśnienie w reaktorze 23,3 mm Hg Spadek ciśnienia w reaktorze 2.5 mm Hg 0.23 mm Hg Nadciśnienie w gazomierzu Temperatura gazu w gazomierzu 23,3°C Ciśnienie w gazomierzu = 737,9 + 0,23 = 738,1 mm Hg Prężność pary wodnej w gazomierzu (23,3°C) 21,7 mm Hg V = objętościowe natężenie przepływu, rejestrowane przez mer nik, ft /min.

Niech n. oznacza ilość moli wodoru na minutę, opuszczających reaktor

$$n_{\rm H} = \frac{f V}{0,792} \frac{(738.1 - 21.7)}{760} \frac{273.2}{296.5} = 1.0828 V$$
 (1)

gdzie:

$$f = 0.986 - stala gazomierza (współczynnik wzorcowania)$$

$$0.792 \cdot \frac{ft^3}{mol} - objętość 1 mola gazu w warunkach normalnych (0°C, 760 mm Hg)$$

Oznaczmy przez n ilość moli H<sub>2</sub>O utworzonej na minutę lub - co na to samo wychodzi ze względu na stosunki stechiometryczne - ilość moli NiO zredukowanego w przeciągu minuty:

$$n_{w} = n_{H} \frac{p_{n}}{P - p_{n}} = n_{H} \frac{p_{n}}{761, 2 - p_{n}} = \frac{p_{n}}{761, 2 - p_{n}} (1,0828 V)$$
 (2)

gdzie p<sub>n</sub> - prężność (nasyconej) pary wodnej w temperaturze rosy.

Oznaczmy wreszcie przez r szybkość reakcji, wyrażoną w molach zredukowanego NiO na mol wprowadzonego do reakcji NiO i na minutę:

$$\mathbf{r} = \frac{n}{n_{Ni0}} = \frac{1,0828 \text{ V } p_n}{0,07956 (761,2 - p_n)} = 13,60 \text{ V } \frac{p_n}{P - p_n}$$
(3)

Doświadczalne wartości temperatur rosy jako funkcji czasu przedstawiono na rys.3. Wykres na rys.4 przedstawia wartości r wyliczone z równania (3) w zależności od czasu reakcji.0znaczmy przez  $\Theta$  łączną ilość moli NiO zredukowanego w czasie  $\tau$  minut, przypadającą na 1 mol NiO wprowadzonego do reakcji. Wartości  $\Theta$ otrzymano przez graficzne całkowanie krzywej na rys.4 i przedstawiono (dla serii doświadczalnej nr 7) na rys.5.

$$\Theta = \int_{O}^{t} \mathbf{r} \, \mathrm{d}\tau \tag{4}$$

Martosci Ø przedstawiają również stopień redukcji (przereagowania) początkowej szarży NiO. Na rys.ó podano szybkość re dukcji jako funkcję stopnia przereagowania (w %).



Hys.J. Zależność temperatury nasycenia (punktu rosy) od czasu reakcji



Rys.4. Zależność szybkości reakcji tlenku niklu od czasu i reakcji



Rys.5. Zależność stopnia redukcji NiO od ozasu reakcji



Rys.6. Zależność szybkości reakcji od stopnia przereagowania

Doświadczalne dane odnośnie czasow reakcji, temperatur rosy oraz natężenia przepływu gazu, jak i obliczone wartości szybkości reakcji oraz stopnia redukcji NiO podane są w tablicy 1.

Tablica 1

Dane doświadczalne i obliczone dla serii nr 7

Temperatura w reaktorze: Ciśnienie w reaktorze: Ładunek NiO: 295<sup>°</sup>C 1,0016 Atm 5,9423 g (0,07956 mola)

Czas minu- ty	Temp. rosy <sup>o</sup> C (dośw.)	Prężność pary wodnej F <sub>n</sub> , mm Hg	Natężenie przepływu gazu V,ft /min (dośw.)	Szybkość redukcji	% redukcji (przereagowania)= = 100@
010505050505050505050505050505050505050	3,8 16,5 23,1 26,5 28,9 29,8 27,6 21,3 17,5 13,5 17,5 13,5 7,5 13,5 7,5 13,5 7,5 -0,1 -4,9 -5,7 -0,9 -7,4 -10,8 -10,8	6,015 14,076 21,196 25,964 29,870 31,551 27,698 23,756 18,996 14,997 11,604 8,786 6,869 5,486 4,546 3,187 3,115 2,778 2,572 2,254 1,866 1,817 1,817	0,392 0,410 0,398 0,406 0,388 0,390 0,401 0,401 0,401 0,406 0,406 0,406 0,406 0,406 0,406 0,408 0,408 0,408 0,423 0,423 0,389 0,389 0,389 0,389 0,389 0,389 0,410 0,409 0,414 0,413	0,02958 0,09227 0,1423 0,2069 0,2161 0,2196 0,1933 0,1630 0,1216 0,09768 0,07260 0,07260 0,07260 0,07260 0,07260 0,07260 0,07260 0,02739 0,02169 0,02169 0,02169 0,02169 0,02169 0,02169 0,02169 0,02169 0,02169 0,02169 0,02169 0,02169 0,02169 0,02169 0,02169 0,02169 0,02739 0,02169 0,02169 0,02739 0,02169 0,02739 0,02169 0,02739 0,02169 0,02739 0,02169 0,02739 0,02169 0,02739 0,02169 0,02739 0,0269	0,214 4,112 10,68 19,63 30,24 41,45 62,32 71,62 79,16 84,57 88,86 91,92 94,14 95,75 96,91 97,91 98,35 98,76 99,22 99,56 99,72 99,73

Opracowanie wyników doświadczeń nad redukcją tlenku niklu wodorem

Doświadczenia przeprowadzone zostały w 11 seriach w zakresie temperatur 261-322°C i w zakresie ciśnień 0,982-4,563Atm. Szczegółowe dane:

Lp. serii	<b>t</b> , °C	p, Atm	Lp. serii	t, °C	p, Atm
1 2 3 4 5	261 263 264 283 284	4,563 3,358 0,9833 1,000 2,938	6 7 8 9 10 11	293 295 297 298 298 298 322	2,901 1,0016 0,982 0,9975 1,002 0,9931

W sposób analogiczny jak dla przykładowej serii 7 wyliczono zależności r od  $\Theta$  dla pozostałych serii, zestawiając je tabelarycznie (tablica 2). Na tej podstawie wykreślono krzywe r = f ( $\Theta$ ) (rys.7). W zestawieniu pominięto doświadczalne war tości szybkości reakcji dla bardzo niskich i bardzo wysokich stopni redukcji ( $\Theta < 0.05$  i  $\Theta > 0.95$ ), ze względu na możliwość popełnienia dużych błędów w tym zakresie.

Z graficznego przedstawienia zależności r =  $f(\Theta)$ (TYS. 7a-k) jest widoczne, że szybkość redukcji tlenku niklu wodorem wzrasta powoli aż do maksimum, odpowiadającego redukcji mniej niž pokowy NiO. a nastepnie maleje až do zera przy cakkowitym przereagowaniu, Kształt krzywych przedstawiających za leżność szybkości reakcji od stopnia przereagowania sugeruje model reakoji, będącej sumą dwi reakcji składowych: jednej. miedzy tlenkiem niklu i wodorem zaadsorbowanym na tlenku niklu i drugiej reakcji, na powierzchni rozdziału między tlenkiem niklu a wodorem zaadsorbowanym na niklu. Szybkość reakcji pierwszej dominuje na początku procesu, później 1ednak silnie maleje na korzyść reakcji drugiej. Szybkość tej ostatniej rośnie stopniowo od początkowej wartości równej zeru do maksimum, a następnie spada do zera przy całkowitym przereagowaniu.

Z danych doświadczalnych nie można wywnioskować, czy adsorpcji wodoru towarzyszy jego dysocjacja. Tablica 2

Zależność szybkości reakcji r od stopnia przereagowania 0

od. tablicy 2

Seria 7	7	Seria 8	3 S	eria 9		 Seria•*	10	Seria	11
Θ	r	Θ	r	Θ	r	Θ	r	Θ	r
0,107	0,142	0,070	0,1185	0,105	0,136	0,061	0,117	0,115	0,267
0,196	0,207	0,130	0,154	0,170	0,177	0 30	0,163	0,150	0,299
0,302	0,216	0,205	0,199	0,245	0,204	.,225	0,203	0,275	8ز3,0
0,415	0,220	0,295	0,206	0,330	0,214	0,330	0,212	0,325	0,341
0,623	0,193	0,390	0,214	0,415	0,218	0,435	0,214	0,465	0,307
0,716	0,163	0,470	0,195	0,510	0,199	0,535	0,196	0,518	0,299
0,792	0,122	0,550	0,184	0,590	0,191	0,632	0,175	0,596	0,249
0,846	0,0977	0,622	0,183	0,670	0,169	0,720	0,156	0,624	0,207
0,889	0,0726	0,685	0,160	0,735	0,138	0,790	0,119	0,686	0,171
0,919	0,0548	0,744	0,141	0,790	0,115	0,850	0,088	0,743	0,161
		0,790	0,117	0,835	0,094	0,895	0,067	0,790	0,116
		0,862	0,086	0,870	0,074	0,930	0,043	0,825	0,068
		0,890	0,071	0,920	0,043	0,945	0,038	0,890	0,039
		0,910	0,053	0,935	0,037			0,925	0,031
		0,935	0,041					0,935	0,027
			4.						
									0
							-		
					_		İ		2
1									





Rys.7. Zależność  $r = f(\Theta)$ 



Dla reakcji: Ni0 + H2 = Ni + H20

zaproponowano początkowo na szybkości reakcji składowych równania o postaci zbliżonej do izotermy adsorpcji Langmuira:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_{1} + \mathbf{r}_{2}$$

$$\mathbf{r}_{1} = \frac{\mathbf{k}_{1} (1 - \Theta) \mathbf{K}_{A1} \mathbf{p}}{1 + \mathbf{K}_{A1} \mathbf{p}}$$
(5)
$$\mathbf{k}_{0} \Theta (1 - \Theta) \mathbf{K}_{A2} \mathbf{p}$$

(6)

k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> - stałe szybkości reakcji składowych,
K<sub>A1</sub>, K<sub>A2</sub> - stałe szybkości adsorpcji,
p - ciśnienie (cząstkowe) H<sub>2</sub>, Atm,
r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub> - odpowiednic: szybkości reakcji pierwszej i drugiej, g - mol H<sub>2</sub>O (powstałej w reakcji) / g - mol NiO (początkowego). min.

1 + K, 2

Dodając do siebie równania (5) i (6) dostajemy

$$\mathbf{r} = \frac{k_1 K_{A1} \mathbf{p}}{1 + K_{A1} \mathbf{p}} (1 - \Theta) + \frac{k_2 K_{A2} \mathbf{p}}{1 + K_{A2} \mathbf{p}} \Theta (1 - \Theta)$$

#### Reakcja pierwsza



Rys.8a

Rys.8b



Rys.8. Zależność  $\frac{r}{1-\Theta} = f(\Theta)$ 





liniową  $\frac{\mathbf{r}}{1-\Theta} = \mathbf{f}(\Theta)$  (z wyjątkiem serii doświadczalnej nr 11, dotyczącej temperatury najwyższej).

Tak więc:

$$\frac{\mathbf{r}}{1-\Theta} = \frac{\mathbf{k}_1 \quad \mathbf{k}_{A1} \mathbf{p}}{1+\mathbf{k}_{A1} \mathbf{p}} + \frac{\mathbf{k}_2 \quad \mathbf{k}_{A2} \mathbf{p}}{1+\mathbf{k}_{A2} \mathbf{p}} \Theta = \mathbf{k}_1' + \mathbf{k}_2' \Theta$$

$$(\mathbf{k}_1' \quad \mathbf{i} \quad \mathbf{k}_2' = \text{const} \quad \text{dla t i } \mathbf{p} = \text{const.})$$

Tablica 3

Wartości  $\frac{r}{1 - \Theta}$  (w zakresie od  $\Theta = 0, 1 \div 0, 4$ ) dla poszcze gólnych serii doświadczeń

N <b>r</b> Se <b>r</b> ii	Θ	0,1	0,2	0,3	0,4
1	r r/(1 - 0)	0,0915 0,1016	0,107 0,134	0,116 0,166	0,1173 0,195
2	$r/(1-\Theta)$	0,0822	0,0967 0,121	0,103 0,147	0 <b>,104</b> 0 <b>,174</b>
3	<b>r</b> <b>r</b> /(1 - 0)	0,0615 0.0683	0, 0747 0, 0935	0 <b>,0799</b> 0,114	0,0790 0.132
4	$r/(1-\theta)$	0,093 0,1035	0,116 0,145	0,124 0,177	0 <b>,125</b> 0 <b>,208</b>
5	$r/(1 - \Theta)$	0,145 0,161	0 <b>,148</b> 0 <b>,185</b>	0 <b>, 1465</b> 0 <b>, 210</b>	0,142 0,236
6	$r/(1-\Theta)$	0 <b>,195</b> 0,2165	0,200 0,250	0,200 0,2 <b>86</b>	0 <b>,195</b> 0,325
7	r r/(1 - 9)	0 <b>,150</b> 0.1665	0,1935 0,242	0,215	0,220 0,3665
8	$\frac{\mathbf{r}}{\mathbf{r}/(1-\Theta)}$	0,140 0,156	0 <b>,187</b> 0,2325	0,211 0.3015	0,213
9	r r/(1 = 0)	0 <b>,135</b> 0 <b>,15</b> 0	0 <b>,185</b> 0,2315	0,212	0,218 0,3635
10	$r/(1 - \Theta)$	0 <b>,148</b> 0 <b>.1682</b>	0,192 0.240	0,210 0,300	0,213 0,355
11	$r/(1-\Theta)$	0,258 0,289	0,322 0,402	0,340	0,332

Leimijmy się wyrazem

$$k_1 = \frac{k_1 K_{A1} P}{1 + K_{A1} P}$$

Chodzi o wyznaczenie wielkości k, i K,

$$k'_{1} = \frac{k_{1} \cdot k_{A1} \cdot p}{1 + k_{A1} \cdot p}; \quad \frac{p}{k'_{1}} = \frac{1 + k_{A1} \cdot p}{k_{1} \cdot k_{A1}} = \frac{1}{k_{1} \cdot k_{A1}} + \frac{1}{k_{1}} \cdot p = a + bp;$$
  
$$a = \frac{1}{k_{1} \cdot k_{A1}}, \quad b = \frac{1}{k_{1}}, \quad \text{Stad:} \quad k_{1} = \frac{1}{b}, \quad K_{A1} = \frac{b}{a}.$$

Dla wyznaczenia stałych k, i K<sub>A1</sub> zastosowano następujące przybliżone postępowanie. Gperowano dwiema wartościami ciś nienia średniego p<sub>śr</sub>: jedną – jako średnia ciśnień niższych (zbliżonych do atmosferycznego) i drugą – jako średnią z ciśnień wyższych (od 2,901 do 3,358 Atm). Ponieważ dla ciśnień najwyższych dysponowano jedną tylko wartością (4,563 Atm), nie została ona uwzględniona. Następnie sporządzono wykres za leżności:

 $(\frac{k_1'}{p}) = f(\frac{1}{T})$ 

w skali półlogarytmicznej (rys.9); otrzymano 2 linie proste (w przybliżeniu), odpowiednio dla niższych i wyższych ciśnień. Odwrotności wartości  $\frac{k_1}{p}$  odczytanych z tych linii prostych, przedstawiono teraz (oznaczone gwiazdką) na wykresie jako funkcję p<sub>śr</sub> (rys.10); z etrzymanych linii prostych można znaleźć a i b, s stąd wyliczyć k i K (tablica 4).

Następnie  $k_1$  i  $K_{A1}$  odłożono na wykresie w skali póżlogarytmicznej jako funkcję 1/1 (rys.11). Otrzymano (w przybliżeniu) 2 linie proste, z których wynika, że  $k_1$  (jak tego nalsżało oczekiwać) z temperaturą rośnie, zaś  $K_1$  - maleje.

W związku z tym, że – jek już wspomniano poprzednio – nie otrzymano prostoliniowej zależności funkcji –  $f(\Theta)$ 





Tablioa 4

						-					
lir ser11	t, °C	p, Atm	Pér, Atm	k' (rys.8a-k)	k',/p	(k <sup>1</sup> /p) <sup>X</sup> (rys.9)	$1/(k_1^{\prime}/p)^{\mathbf{X}}$	a (rys.10)	b (rys.10)	k1 = 1	KA1= b
1	261	4,563			1	1	•	1	1	1	
2	263	3,358	3,07	0,064	0, 0211	0,0210	47,60	u v	12 24	0 074	3.05
0	264	0,983	0,991	0,050 .	4050*0	0,0504	19,85	140	00601	10.40	2042
4	283	1,000	:66'0	0° 074	0,0747	0,0750	CC.C1 .			00000	
5	284	6,938	3,07	0,136	0,0448	0,0442	22,62	co*2	6645	02260	676'n
9	293	2,901	3,07	0,181	0, 0596	0,0596	16,98				
7	562	1,002	0,991	0,106	0,107	L50*0	10,30				
8	297	0,982	0,991	0,095	6550*0	0,101	06*6	6,5	06.6	coc*o	0,508
6	298	966*0	0,991	0,087	0,0878	0,108	9,26		1		
10	296	0,993	0,991	0,114	0,115	0,108	9,26				

Wygnaczenie stałych k, 1 KA4

dle serii 11 (t =  $322^{\circ}$ C, p = 0,9931), serii tej nie wzięto pod uwagę przy wyznaczaniu stałych k<sub>1</sub> i K<sub>A1</sub>, a także przy dalszych rozważeniach.



Po znalezieniu stałych k<sub>1</sub> i K<sub>A1</sub> można już dla poszczególnych serii doświadczeń wyznaczyć wartości

$$\frac{r_1}{1 - \Theta} = \frac{k_1 K_{A1} p}{1 + K_{A1} p}$$

i odjąć je od wartości  $\frac{r}{1-\Theta}$  (r - brane z wykresów r = =  $f(\Theta)$ , rys. 7a-k), z tym, że obecnie  $\Theta$  rozpatrywane jest w całym zakresie, a nie tylko od 0,1 do 0,4. W wyniku odejmowania otrzyma się wartości  $\frac{r_2}{1-\Theta}$ , gdzie  $r_2$  - szybkość drugiej reakcji składowej. Dle serii 1 stałe k<sub>1</sub> i K<sub>A1</sub> wyznaczono przez ekstrapolację.

Obliczenia dla poszczególnych serii doświadczeń zestawiono w tablicy 5.

Zależność  $\frac{r_2}{1-\Theta} = f(\Theta)$  (rys.12a-c) daje się dla niektórych serii doświadczeń przedstawić na wykresie za pomocą linii prostej (serie 1,2,4,6), dla pozostałych zaś serii reprezentowana jest przez linie o znacznej krzywiźnie. Ponieważ serie 7,8,9 i 10 odnoszą się do bardzo zbliżonych wartości ciśnień i temperatur i odpowiadające im wartości  $\frac{1}{1-\Theta}$  lożą na wykresie stosunkowo blisko siebie, dla przejrzystości poprowadzono na wykresie przez te punkty tylko jedną linię.

Następnie, próbując otrzymać dla wszystkich serii zależność prostoliniową, zaproponowano na szybkość drugiej reakcji składowej wyrażenie:

$$r_2 = \frac{k_2 K_{A2} p \Theta (1 - \Theta)^m}{1 + K_{A2} p}$$

i wartości  $\frac{r_2}{p\Theta}$  (wyliczone w tablicy 6) odłożono jako funkcję (1 -  $\Theta$ ) na wykresie o osiach logarytmicznych (rys.13). Podobnie jak poprzednio, przez punkty odpowiadające seriom doświadczalnym 7-10, poprowadzono na wykresie tylko jedną linię.

Wyrażenie na szybkość drugiej reakcji składowej można przed stawić w postaci:

$$\frac{\mathbf{r}_2}{\mathbf{p}\Theta} = \frac{\mathbf{k}_2 \ \mathbf{k}_{A2}}{1 + \mathbf{k}_{A2} \ \mathbf{p}} \ (1 - \Theta)^{\mathbf{m}} = C \ (1 - \Theta)^{\mathbf{m}},$$

gdzie:

$$c = \frac{k_2 K_{A2}}{1 + K_{A2} p}$$

Wyznaczanie wartości  $\frac{r_2}{1-\theta}$  dla poszczególnych serii doświadczeń

	Seria 1					Seria 2					
θ	$\frac{T}{1-\theta}$	<sup>k</sup> 1	K <sub>A1</sub>	$\frac{r_1}{1-\theta}$	r <sub>2</sub> 1-0	$\frac{r}{1-\theta}$	k <sub>1</sub>	K <sub>A1</sub>	$\frac{r_1}{1-\theta}$	х <sub>2</sub> 1-0	
01 03 05 06 70 9	0 016 0 3 0 166 0 95 0 22 0 54 0 78 0 00 0 300	0,0685	2,32	0,0684	0,033 0,066 0,098 0,127 0,156 0,186 0,210 0,232 0,262	0,0912 0,127 0,147 0,174 0,198 0,221 0,246 0,275 0,282	0,0765	2,07	0,0668	0,024 0,054 0,080 0,107 0,131 0,154 0,179 0,208 0,215	
0		9	eri	a 3			Se	ria	4		
0 1 0 2 0 3 0 4 0 5 0 6 0 7 0 8 0 9	0,0683 0,0935 0,114 0,132 0,148 0,165 0,183 0,206 0,240	0,080	1,95	0,0526	0,016 0,041 0,061 0,079 0,095 0,112 0,130 0,153 0,187	0,1035 0,145 0,177 0,208 0,243 0,279 0,313 0,352 0,370	0,190	0,73	0,0802	0,023 0,065 0,097 0,128 0,163 0,199 0,233 0,272 0,290	
0		S	e r 1	a 5			S e	r i a	6		
0 1 0 2 0 3 0 4 0 5 0 6 0 7 0 8 0 9	0,161 0,185 0,210 0,236 0,268 0,304 0,345 0,390 0,440	0,200	0,685	0,1336	0,027 0,051 0,076 0,102 0,134 0,170 0,211 0,256 0,306	0,2165 0,250 0,286 0,325 0,370 0,412 0,458 0,4875 0,520	0,295	0,440	0,1654	0,051 0,085 0,121 0,160 0,205 0,247 0,293 0,322 0,355	
0	-	S	eri	a 7		Seria 8					
0,1 0,2 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9	0,1665 0,242 0,307 0,3665 0,430 0,480 0,558 0,625 0,740	0,320	0,405	0,0924	0,074 0,150 0,215 0,274 0,338 0,388 0,388 0,388 0,533 0,648	0,156 0,2325 0,3015 0,355 0,400 0,440 0,493 0,570 0,720	0,353	0,360	0,0922	0,064 0,140 0,209 0,263 0,308 0,348 0,401 0,478 0,628	
0	Seria 9				Seria 10						
01 02 03 04 05 07 08 09	0,150 C,2315 0,3025 0,3635 0,422 0,475 0,510 0,575 0,690	0,362	U, 345	0,0928	0,057 0,139 0,210 0,271 0,329 0,382 0,417 0,482 0,597	0,1682 0,240 0,300 0,355 0,408 0,4625 0,615 0,615 0,790	0,362	0,345	٥, وي	$0 \rightarrow 75$ 0, 147 0, 207 0, 262 0, 315 0, 370 0, 431 0, 322 0, 697	





Wartości  $\frac{r_2}{p\Theta}$  dla poszczególnych serii doświadczeń

			<b>r</b> <sub>2</sub> pΘ								
Θ	Seria 1	Seria 2	S'eria 3	Seria 4	Seria 5						
0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,7 0,8	0,0650 0,0578 0,0501 0,0467 0,0342 0,0272 0,0197 0,0127 0,00716	0,0644 0,0643 0,0556 0,0478 0,0390 0,0306 0,0228 0,0155 0,00712	0,1465 0,1669 0,145 0,1206 0,0967 0,0759 0,0566 0,0389 0,0211	0,207 0,260 0,226 0,192 0,163 0,133 0,0998 0,0680 0,0322	0,0828 0,0694 0,0521 0,0456 0,0386 0,0308 0,0218 0,0116						
	<u>r2</u> pΘ										
Θ	Seria 6	Seria 7	Seria 8	Seria 9	Seria 10						
0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9	0,1582 0,1172 0,0973 0,0826 0,0706 0,0566 0,0433 0,0277 0,0136	0,664 0,599 0,501 0,410 0,337 0,258 0,199 0,133 0,0718	0,5865 0,570 0,497 0,392 C,314 C,236 0,175 0,122 0,0711	0,514 0,557 0,502 0,402 0,330 0,255 0,179 0,121 C,0666	0,680 0,587 0,482 0,407 0,314 0,245 0,184 0,130 0,0772						

Po zlogarytmowaniu:  $\lg \frac{r_2}{p\Theta} = \lg C + m \lg (1 - \Theta).$ 

Dla danej serii doświadczalnej wartość m znajdowano z zależności:

$$\mathbf{m} = \frac{\lg \frac{(\mathbf{r}_2/\mathbf{p} \Theta)_2}{(\mathbf{r}_2/\mathbf{p} \Theta)_1}}{\lg \frac{(1 - \Theta)_2}{(1 - \Theta)_1}}$$

Pod uwagę wzięto wartości

$$(1 - \Theta)_2 = 0,8 \pm (1 - \Theta)_1 = 0,2$$

Po wyznaczeniu m, wartości stałej C otrzymywano z relacji:

$$\lg c = \lg \frac{r_2}{p \Theta} - m \lg (1 - \Theta)$$

Wartości m oraz C dla poszczególnych serii doświadczalnych zestawiono w tablicy 7.

Tablica 7

Wartości m oraz C dla poszczególnych serii doświadczalnych

Se- ria	(1-0)	lg(1-0)	<b>r</b> 2 <b>p</b> 0	$lg \frac{r_2}{p\Theta}$	m	lg C	C
1	0,2	-0,699 -0,097	C,C140 0,0560	-1,854 -1,252	1,000	-1,155	0,0700
2	0,2	-0,699	· 0,0150 0.0635	-1,824 -1,1 <u>9</u> 7	1,040	-1,096	0,0802
3	C,2 0,6	-0,699	0,0410	<b>-1,387</b> <b>-0,796</b>	0,984	-0,701	0,199
4	0,2 0,8	-0,699	0,0655	-1,184 -0,577	1,016	-0,478	0,333
5	C,2 C,8	-0,699	0,0210	-1,678 -1,155	0,870	-1,071	0,0849
6	0,2 C.8	-0,699	0,0277	-1,557	1,033	-0,835	0,146
7-10	0,2	-0,699 -0,097	0 <b>,135</b> 0 <b>,54</b> 0	-0,870 -0,268	1,000	-0,171	0,675

Wyznaczanie stałych k2 i K42:

$$\frac{1}{C} = \frac{1 + \frac{K_{A2} p}{k_2 K_{A2}}}{\frac{K_{A2} p}{k_2 K_{A2}}} = \frac{1}{\frac{1}{k_2 K_{A2}}} + \frac{1}{\frac{1}{k_2}} p = \alpha + \beta p_1$$

$$=\frac{1}{k_2} \frac{1}{k_{A2}}; \quad \beta = \frac{1}{k_2}.$$

Stad: 
$$k_2 = \frac{1}{\beta}$$
;  $K_{A2} = \frac{\beta}{\alpha}$ 

x

Zastosowano analogiczne przybliżone postępowanie, jak w przypadku wyznaczania stałych  $k_1$  i  $K_{A1}$  Sporządzono wykres za leżności  $C = f(\frac{1}{m})$  w skali połlogarytmicznej (rys.14); niestety, nie udało się otrzymać (zwłaszcza dla ciśnień wyższych



na skutek odstępstwa wyników serii 5 od pozostałych)zależności prostoliniowej. W związku z tym nie ma możliwości wyznaczenia wartości stałych k<sub>2</sub> i K<sub>A2</sub> na bazie proponowanego równania kinetycznego.

Na skutek tego, że podane uprzednio równanie kinetyczne okazało się nieodpowiednie, zaproponowano – pozostawiając model reakcji bez zmian – następujące 2 równania dla reakcji składowych, o postaci zbliżonej do izotermy adsorpcji Freundlicha:

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{k}_1 \ (1 - \Theta) \ \mathbf{p}^{\mathbf{m}+1}$$
 (7)

oraz

$$\mathbf{r}_{2} = \mathbf{k}_{2} \ \Theta \left(1 = \Theta\right) \mathbf{p}^{\mathbf{n}+1} \tag{8}$$

gdzie:

 $k_1, k_2$  - stałe szybkości reakcji, odpowiednio dla pierwszej (początkowej) i drugiej reakcji powierzchnio wej:  $k_1 = F(t), k_2 = \varphi(t).$ 

Pozostałe oznaczenia - jak poprzednio [równania (5) i(6)]. Szybkość reakcji wypadkowej: r = r, + r<sub>2</sub>

$$\frac{\mathbf{r}}{\mathbf{p} (1 - \Theta)} = \mathbf{k}_1 \mathbf{p}^m + \mathbf{k}_2 \mathbf{p}^n \Theta$$

Dla poszczególnych serii doświadczeń wyliczono wartości

$$\frac{r}{p(1-\Theta)}$$

(tablica 8) (dla  $\Theta = 0,1\div0,9$ ) i przedstawiono je wykreślnie jako funkcję  $\Theta$  (rys.15a+j), uzyskując dość dobrą prosto liniową zależność. Przedstawione zależności mają jedynie znaczenie orientacyjne.

Proponowane równanie kinetyczne można przedstawić w postaci:

$$y = \frac{r}{(1 - \Theta)p} = k_1 p^m + k_2 p^n \Theta = A + B\Theta$$
(9)





e

Wartości  $\frac{r}{p(1-6)}$  dla poszczególnych serii doświadczeń

	- Seri	a 1	Se	ria 2	Seria 3		
Θ	<b>r</b> (1= 0)	$\frac{\mathbf{r}}{\mathbf{p}(1-\Theta)}$	1-0	<u>r</u> p(1-0)	$\frac{\mathbf{r}}{\mathbf{i} - \Theta}$	$\frac{\mathbf{r}}{\mathbf{p}(1-\Theta)}$	
0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9	0,1016 0,134 0,166 0,195 0,224 0,254 0,278 0,300 0,330	0,0223 0,0294 0,0364 0,0428 0,0491 0,0558 0,061 0,0660 0,0660 0,0725	0,0912 0,121 0,147 0,174 0,174 0,174 0,174 0,221 0,246 0,275 0,262	0,0272 0,0360 0,0438 0,0519 0,0590 0,0590 0,0659 0,0733 0,0820 0,0840	0,0683 0,0935 0,114 0,132 0,148 0,165 0,183 0,266 0,240	0,0695 0,0951 0,116 0,134 0,151 0,168 0,186 0,210 0,244	
	Sori	a 4	Se <b>ria</b> 5		Seria 6		
0,1 0,2 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,7	0,1035 0,145 0,177 0,208 0,243 0,279 0,313 0,352 0,370	0,1035 0,145 0,177 0,208 0,243 0,279 0,313 0,352 0,370	0,161 0,185 0,210 0,236 0,268 0,364 0,345 0,390 0,390 0,440	0,0549 0,0630 0,0715 0,0805 0,0914 0,1075 0,1075 0,1295 0,150	0,2165 0,250 0,286 0,325 0,370 0,412 0,458 0,458 0,4875 0,520	0,0745 0,0861 0,0986 0,112 0,1275 0,142 0,158 0,168 0,179	
	Se <b>ria</b>	7	Seria B		Seria 9		
0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9	0,1665 0,242 0,307 0,3665 0,430 0,480 0,558 0,625 0,740	0,1661 0,2414 0,3063 0,3659 0,429 0,429 0,479 0,5567 0,624 0,738	0,156 0,2325 0,3015 0,355 0,400 0,440 0,493 0,570 0,720	0,1589 0,2368 0,312 0,3615 0,407 0,448 0,502 0,580 0,733	0,150 0,2315 0,3025 0,3635 0,422 0,475 0,510 0,575 0,690	0,1505 0,2322 0,3034 0,3645 0,423 0,4762 0,5115 0,5765 0,692	

cd. tablicy 8

Q	Jeria 1	ria 10			
	$\frac{\mathbf{r}}{1-0}$	p(1-0)			
0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9	0,1682 0,240 0,300 0,355 0,408 0,4625 0,5235 0,5235 0,615 0,790	C, 1679 O, 2396 O, 2992 O, 354 O, 407 O, 4615 O, 522 O, 614 C, 738			

Dla wyznaczenia stałych A i B dla poszczególnych cykli doświadczalnych użyto metody najmniejszych kwadratów. Jak wiadomo, przy założeniu, że pomiary są jednakowo dokładne (obarczone są jednakowymi błędami bezwzględnymi), równaniem najbliższym rzeczywistego będzie równanie o tak dobranych współczynnikach, że suma kwadratów różnic (wartości zmierzonych i obliczonych) jest możliwie najmniejsza.

Po zastosowaniu metody najmniejszych kwadratów do rozważanego przypadku, otrzymuje się układ 2 równań, tzw. równań nor malnych, w postaci:

> $nA + B \Sigma \Theta - \Sigma y = 0$  $A\Sigma \Theta + B\Sigma (\Theta^2) - \Sigma (\Theta y) = 0$ (10)

gdzie n - ilość pomiarów dla danej serii.

Z powyższego układu równań wyznaczamy niewiadome A i B. Wyniki obliczeń dla poszczególnych serii zestawione są w tablicy 9.

Tablica 9

Wartości stałych A i B dla poszczególnych serii doświadczalnych, wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów

Nr	serii	A	В	Nr serii	A	В
1	1	0,0184	0,0580	6	0,0697	0,1039
	5	0,0199	0,0758	7	0,0564	0,6998
	3	0,0456	0,2203	8	0,1241	0,5641
	4	0,0826	0,3093	9	0,1468	0,4913
	5	0.0340	0,1243	10	0.0532	0.6832

Obecnie, znając już wartości A i B dla poszczególnych serii doświadczalnych, można uściślić wykresy przedstawione na rys. 15a-j (na których to wykresach linie proste poprowadzone zostały "na oko", gdyż brak było jeszcze danych uzyskanych metodą najmniejszych kwadratów).

Wykresy dla poszczególnych serii, przy użyciu wyliczonych wartości A i B, przedstawiono, dla celów poglądowych, na rys. 16a-j.

Stałe szybkości reakcji, k, i k<sub>2</sub>, związane są z temperaturą bezwzględną zależnością typu równania Arrheniusa:

$$k_1 = C_1 e^{-\frac{\Delta H_1^*}{RT}}$$
 (11)

$$C_2 = C_2 e^{-\frac{\Delta H_2}{RT}}$$
(12)

gdzie:

 $C_1, C_2 = state,$ 

 $\Delta H_1^{*}, \Delta H_2^{*}$  - energie aktywacji, odpowiednio dla reakcji 1 i 2, kcal/kmol.

Równanie (9) można napisać w postaci:

$$\frac{1}{(1-\Theta)p} = k_1 p^m + k_2 p^n \Theta = k_1' + k_2' \Theta$$
 (9a)

$$k'_1 = k_1 p^m = A;$$
  $k_2 = k_2 p^n = B;$ 

Dla znalezienia wpływu temperatury i ciśnienia na szybkość obu reakcji składowych, należy wyznaczyć wartości C, C,  $\Delta H_2^{*}$ ,  $\Delta H_2^{*}$ , m oraz n. Dokonano tego za pomocą metody najmniejszych kwadratów. Poniżej zestawiono schemat obliczeń.

Reakcja 1  
Reakcja 2  

$$\mathbf{k}'_{1} = \mathbf{C}_{1} = \frac{\Delta \mathbf{H}_{1}^{*}}{\mathbf{RT}} \mathbf{p}^{m}$$
 $\mathbf{k}'_{2} = \mathbf{C}_{2} = \frac{\Delta \mathbf{H}_{2}^{*}}{\mathbf{RT}} \mathbf{p}^{n}$ 





$$lg k'_{1} = lg C_{1} + m lg p - \frac{\Delta H_{1}^{*}}{4.5746 \cdot 10^{3}} (\frac{1}{T} \cdot 10^{3})$$
$$lg k'_{2} = lg C_{2} + n lg p - \frac{\Delta H_{2}^{*}}{4.5746 \cdot 10^{3}} (\frac{1}{T} \cdot 10^{3})$$

lub:

$$y = a + b x_1 + c x_2$$
  $y' = a' + b' x_1 + c' x_2$ 

gdzie:

- $y = \lg k'_{1} = \lg A \qquad y' = \lg k'_{2} = \lg B$  $a = \lg C_{1} \qquad a' = \lg C_{2}$  $b = m \qquad b' = n$
- $c = -\frac{\Delta H_1^{\#}}{4,5746 \cdot 10^3}$   $c' = -\frac{\Delta H_2^{\#}}{4,5746 \cdot 10^3}$

$$x_1 = \frac{1}{2} p$$
  
 $x_2 = \frac{1}{m} = 10^3$ 

Szukane niewiadome:

С1. m, ДН1<sup>ж</sup>

I ×

#### oraz

oraz

С2, n, Дн. \*

a', b', c'.

Kodowane niewiadome:

a, b, c

Po zastosowaniu metody najmniejszych kwadratów równania normalne przyjmą postać:

$$n a + b \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^$$

oraz

$$\mathbf{x} \mathbf{x}_{11} + \mathbf{b}' \sum \mathbf{x}_{11} + \mathbf{c}' \sum \mathbf{x}_{21} - \sum \mathbf{y}'_{1} = 0$$
  

$$\mathbf{a}' \sum \mathbf{x}_{11} + \mathbf{b}' \sum \mathbf{x}^{2}_{11} + \mathbf{c}' \sum \mathbf{x}_{11} \mathbf{x}_{21} - \sum \mathbf{y}'_{1} \mathbf{x}_{11} = 0 \qquad (14)$$
  

$$\mathbf{a}' \sum \mathbf{x}_{21} + \mathbf{b}' \sum \mathbf{x}_{11} \mathbf{x}_{21} + \mathbf{c}' \sum \mathbf{x}^{2}_{2} \mathbf{i} - \sum \mathbf{y}'_{1} \mathbf{x}_{21} = 0$$

gdzie n - ilość rozpatrywanych serii doświadczalnych: n=10 Po wstawieniu odpowiednich wartości liczbowych równania (13) i (14) przyjmą postać: 10 a + 2,1011 b + 17,979 c + 12,6837 = 0 2,1011 a + 1,1444 b + 3,8471 c + 3,2647 = 0 17,979 a + 3,8471 b + 32,3474 c + 22,9149 = 0

oraz

10 a' + 2,1011 b' + 17,979 c' + 6,3103 = 02,1011 a' + 1,1444 b' + 3,8471 c' + 2,2897 = 0 (14a) 17,979 a' + 3,8471 b' + 32,3474 c' + 11,4869 = 0

Rozwiązując układ równań (13a) dostajemy: a = 4,4079, b = -0,5472, c = -3,0932 Stąd:

$$\Delta H_1^{x} = -4,5746 \quad 10^3 \quad c \approx 14150 \quad cal/mol$$

$$\underline{m} = b = -0.547$$

$$\underline{C_1} = 10^a = 2.560 \quad 10^4.$$

Z układu równań (14a) otrzymuje się:

a' = 5,2841, b' = -0,9932, c' = -3,1739

\_ \_

$$\Delta H_2^{\Xi} = -4,5746 \cdot 10^3 \text{ o}^* \approx 14520 \text{ cal/mol}$$

$$\underline{n} = b' = -0.993$$

$$C_2 = 10^{a^7} = 1.915 \cdot 10^5$$

Szybkość reakcji r można, wykorzystując równanie (9a), przedstawić w postaci:

$$\mathbf{r} = \mathbf{k}_{1} \ \mathbf{p}^{m+1} \ (1 - \Theta) + \mathbf{k}_{2} \ \mathbf{p}^{n+1} \ \Theta \ (1 - \Theta) = \mathbf{k}_{1}' \ \mathbf{p} \ (1 - \Theta) + \mathbf{k}_{2}' \ \mathbf{p} \ \Theta \ (1 - \Theta) = \mathbf{k}_{1}' \ \mathbf{p} \ (1 - \Theta) + \mathbf{k}_{2}' \ \Theta \ (1 - \Theta) \ (9b)$$

gdzie:

$$k_1^n = k_1' p = C_1 e^{-\frac{\Delta H_1}{RT}} p^{m+1} = 2,560.10^4 e^{-7,121(\frac{1}{T}\cdot 10^3)} p^{0,453}$$

$$k_2^{"} = k_2^{'} p = C_2 e^{-\frac{\Delta H_2^{'}}{RT}} p^{n+1} = 1,915.10^5 e^{-7,307(\frac{1}{T}\cdot 10^3)} p^{0,007}$$

czyli:

 $lg k_1^n = 4,408 - 3,093 \left(\frac{1}{T} \cdot 10^3\right) + 0,453 lg p$  $lg k_2^n = 5,284 - 3,174 \left(\frac{1}{T} \cdot 10^3\right) + 0,007 lg p$ 

Dla poszczególnych serii doświadczalnych obliczono z powyższych wzorów wartości k" i k", a na ich podstawie k<sub>1</sub> i k<sub>2</sub>. Obliczone wartości zestawiono w tablicy 10.

Stałe szybkości reakcji  $k_1$  i  $k_2$  przedstawiono na wykresie semilogarytmicznym jako funkcje 1/T - uzyskano bardzo dob rą prostoliniową zależność (rys.17).

Tablica 10-

Nr serii	k"1	k"2	k1	$-\frac{\frac{k_1^m}{1}}{p^m+1}$	$k_2 = \frac{k_2^{"}}{p^n + 1}$
1	C,0320	0,221		0,0412	0,218
2	0,0748	0,232		0,0433	0,230
3	0,0443	0,237		0,0446	0,237
4	0,0698	0,375		0,0698	0,375
5	0,117	0,389		0,0718	0,386
6	0,142	0,478	11	0,0877	0,474
7	0,0914	C,496		0,0914	0,496
8	0,0953	0,521		0,0962	0,521
9	0,0982	0,532		0,0982	0,532
10	0,0982	0,532		0,0982	0,532

Zestawienie wartości k", k", k i k<sub>2</sub> dla poszczególnych serii doświadczeń

Obecnie można już wyliczyć dla poszczególnych serii dcświadzalnych wartości r i r<sub>2</sub> [z równań: r =  $k_1''(1 - \Theta)$ i r<sub>2</sub> =  $k_2'' \Theta (1 - \Theta)$ ], których suma daje obliczoną szybkość reakcji r<sub>obl</sub>. Odpowiednie obliczenia, dla szeregu wartości, zestawiono w tablicy 11.

Tak wyznaczone wartości robl zostały porćwnane z doświad czalnymi wartościami szybkości reakcji, podanymi uprzednio w tabeli 2 (rys.18a-g).

Dla przejrzystości, ze względu na zbliżone wartości r<sub>obl</sub>, dla serii doświadczalnych 7-10 podano na rys.18g tylke jedną krzywą, wyznaczoną dla robl będącego średnią arytmetyczną obliczonych szybkości reakcji dla serii 7, 8, 9 i 10.

Jak wynika z powyższych wykresów, poszczególne serie doświadczalne wykazują niejednakowy stopień zgodności między wartościami obliczonymi a doświadczalnymi. Najlepszą zgodność uzyskano dla serii 2 i 4, natomiast dla serii "A" odchylenie dochodzi do +20%.



....



seria 1/a/

seria 2/b/



Rys.18. Porównanie obliozonych i doświadczalnych szybkości reakcji



seria 5/e/

seria 6/f/

seria 7
seria 8
seria 9
seria 10



Rys.18. Porównanie obliczonych i doświadczalnych szybkości reakcji

Tablica 11

Zestawienie obliozonych szybkości reakcji składowych oraz reakcji łącznej dla

		poszozegó:	lnych seri	1 doświado	ozeń			
1 0(1	θ - Θ΄ 1 -Θ)	<sup>1</sup> 0,05 0,95 0,0475	0,20 0, <b>80</b> 0,16	0,40 0,60 0,24	0,50 0,50 0,25	0,60 0,40 0,24	0,80 0,20 0,16	0,95 0,07 0.047
Seria 1	$\mathbf{r}_{1} = \mathbf{k}' (1 - \theta)$ $\mathbf{r}_{2} = \mathbf{k}_{2}' \theta (1 - \theta)$ $\mathbf{r}_{0} = \mathbf{r}_{1} + \mathbf{r}_{2}$	0,0779	0,0656	0,0492	0,0410	0,0328	0,0164	0,0641
$t_1 = 0,0820$		0,0105	0,0353	0,0530	0,0552	0,0530	0,0353	0,01 .5
$t_2 = 0,221$		0,0884	0,1009	0,1022	0,0962	0,0858	0,0517	0,0145
Seria 2	$\mathbf{r}_{1} = \mathbf{k}_{1}^{*} (1 - \theta)$ $\mathbf{r}_{2} = \mathbf{k}_{2}  \theta (1 - \theta)$ $\mathbf{r}_{obl} = \mathbf{r}_{1} + \theta$	0,07+0	0,0599	0,0449	0,0374	0,0300	0,0150	0,0038
$r_1 = 0,0748$		0,0110	0,0371	0,0556	0,0580	0,0556	0,0371	0,0110
$r_2 = 0,232$		0,0820	0,0970	0,1005	0,0954	0,0856	0,0521	0,0148
Seria 3	$     \mathbf{r}_{1} = \mathbf{x}_{1}' (1 - \theta)      \mathbf{x}_{2} = \mathbf{x}_{2}' \theta (1 - \theta)      \mathbf{r}_{0} = \mathbf{r}_{1} + \mathbf{r}_{2} $	0,0421	0,0354	0,0266	0,0222	0,0177	0,0089	0,0022
$\mathbf{r} = 0,0443$		0,0113	0,0379	0,0568	0,0592	0,0568	0,0379	0,0113
$\mathbf{r}_2 = 0,237$		0,0534	0,0733	0,0834	0,0814	0,0745	0,0468	0,0135
Seria 4	$\mathbf{r}_{1} = \mathbf{k}_{1}^{*} (1 - \theta)$	0,0663	0,0558	0,0419	0,0349	0,0279	0,0140	0,0035
= 0,0698	$\mathbf{r}_{2} = \mathbf{k}_{2}^{*} \theta (1 - \theta)$	0,0178	0,0600	0,0900	0,0937	0,0900	6,0600	0,0178
= 0,375	$\mathbf{r}_{0} = \mathbf{r}_{1} + \mathbf{r}_{2}$	0,0841	0,1158	0,1319	0,1286	0,1179	0,0740	0,0213
Seria 5	$\mathbf{r}_{1} = \mathbf{k}_{1}^{*} (1 - \theta)$ $\mathbf{r}_{2} = \mathbf{k}_{2}^{*} \theta (1 - \theta)$ $\mathbf{r}_{0} = \mathbf{r}_{1} + \mathbf{r}_{2}$	0,1112	0,0936	0,0702	0,0585	0,0468	0,0234	0,0059
z = 0,117		0,0185	0,0622	0,0934	0,0972	0,0934	0,0622	0,0185
z = 0,389		0,1297	0,1558	0,1636	0,1557	0,1402	0,0856	0,0244
Seria 6	$\mathbf{r}_{1} = \mathbf{k}_{1}^{*} (1 - \theta)$ $\mathbf{r}_{2} = \mathbf{k}_{2}^{*} \theta (1 - \theta)$ $\mathbf{r}_{0} = \mathbf{r}_{1} + \mathbf{r}_{2}$	0,1350	0,1136	0,0852	0,0710	0,0568	0,0284	0,0071
E = 0,142		0,0227	0,0764	0,1147	0,1195	0,1147	0,0764	0,0227
E = 0,478		0,1577	0,1900	0,1999	0,1905	0,1715	0,1048	0,0298
Seria 7	$\mathbf{r}_{1} = \mathbf{k}_{1}^{*} (1 - \theta)$ $\mathbf{r}_{2} = \mathbf{k}_{2} \theta (1 - \theta)$ $\mathbf{r}_{0} = \mathbf{r}_{1} + \mathbf{r}_{2}$	0,0868	0,0732	0,0548	0,0457	0,0366	0,0183	0,0046
$k_1 = 0,0914$		0,0235	0,0793	0,1190	0,1240	0,1190	C,0793	0,0235
$k_2 = 0,496$		0,1103	0,1525	0,1738	0,1697	0,1556	0,0976	0,0281
Seria 8	$\mathbf{r}_{1} = \mathbf{k}_{1}^{*} (1 - \theta)$ $\mathbf{r}_{2} = \mathbf{k}_{2}^{*} \theta (1 - \theta)$ $\mathbf{r}_{obl} = \mathbf{r}_{1} + \mathbf{r}_{2}$	0,0906	0,0762	0,0572	0,0477	0,0381	0,0191	0,0048
$k_1 = 0,0953$		0,0247	0,0833	0,1250	0,1304	0,1250	0,0833	0,0247
$k_2 = 0,521$		0,1153	0,1595	0,1822	0,1781	0,1631	0,1024	0,0295
Seria 9 1 10	$\mathbf{r_1} = \mathbf{k_1''}  (1 - \theta)$ $\mathbf{r_2} = \mathbf{k_2}  \theta(1 - \theta)$ $\mathbf{r_{obl}} = \mathbf{r_1} + \mathbf{r_2}$	0,0955	C, .786	0,0589	0,0491	0,0393	0,0197	0,0049
$k^{*} = 0,0982$		0,0255	0,0850	0,1276	0,1330	0,1276	0,0850	0,0253
$k_{2}^{*} = 0,532$		0,1186	C,1636	0,1865	0,1821	0,1669	0,1047	0,0302
Seria "A" (árednia 7-10)	$(r_{obl})_{\text{fr}} = \frac{\sum_{i=1}^{10} r_{obl}}{\frac{1}{4}}$	0,1157	0,1598	0,1823	0,1780	0,1631	0,1024	0,0295

Gstatecznie więc, szybkość reakcji redukcji tlenku niklu w0 dorem, dla temperatur niższych od 300°C, można przedstawić rów naniem:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 = \mathbf{k}_1 (1 - \theta) \mathbf{p}^{0,453} + \mathbf{k}_2 (1 - \theta) \theta \mathbf{p}^{0,007}$$
 (15)

Zależność szybkości reakcji pierwszej od ciśnienia w dość znacznej potędze, wskazuje na to, iż - jak postulowano poprzed nio - przebiega ona na powierzchni niezredukowanego tlenku nik lu a wodorem na nim zaadsorbowanym. Druga reakcja przebiega mię dzy tlenkiem niklu a wodorem zaadsorbowanym na niklu. Jest ona prawie zupełnie niezależna od ciśnienia cząstkowego wodoru; świadczy to o tym, że powierzchnia niklu jest prawie całkowicie pokryta zaadsorbowanym wodorem, przy ciśnieniach cząstkowych wodoru w granicach rozpatrywanych.

Jak pokazano przykładowo na rys. 18a-b, krzywe obliczone dla reakcji drugiej są symetryczne względem  $\Theta = 0.5$ ; świadczy to o tym, że w myśl proponowanego modelu reakcji opór dyfuzji wewnętrznej (w porach) jest do pominięcia w zbadanych warunkach doświadczalnych, w przeciwnym bowiem wypadku krzywa byłaby nie symetryczna, co jest sprzeczne z modelem.

Jak juž wspomniano uprzednio, w korelacji pominięto serię doświadczalną nr 11, odnoszącą się do t =  $322^{\circ}C_{3}$  p = 0,9931Atm. Wykres zależności r = f ( $\Theta$ ) dla tej serii (rys.7j) wskazuje na znacznie silniejszy spadek szybkości reakcji przy wyższych stopniach przereagowania, niż w przypadku pozostałych serii do świadczalnych, powodujący odwrócenie znaku pochylenia krzywej przy wysokich  $\Theta$ . To zachowanie się mogłoby świadczyć o pojawieniu się znacznego oporu dyfuzyjnego.

Przez ekstrapolację równań kinetycznych, zaproponowanych dla serii 1-10, a więc dla temperatur poniżej 300°C, można obliczyć szybkość reakcji dla serii 11 i porównać wartości obliczo ne z doświadczalnymi (wziętymi z rys.7j). Porównanie takie podaje tablica 12.

Jak wskazuje tablica 12, wartości  $r_{dośw}$ , początkowe wyższe od r<sub>obl</sub>, stają się od nich znacznie niższe przy dużych  $\Theta$ . Zaobserwowane nieprawidłowości wynikają, być może, se zmiany struktury krystalicznej niklu z  $\alpha$  - niklu na  $\beta$ -nikiel.Stwier dzono [30], że przemiana taka przebiega w granicach temperatur 320-330°C.

Tablica 12

Porównanie obliczenych (ekstrapolowanych) i doświadczalnych wartości szybkości reakcji dla serii 11

 $k_1'' = 0,161 (ekstrapol.)$  $k_2'' = 0,889 (ekstrapol.)$ 

Θ	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9
$\mathbf{r}_1 = \mathbf{k}_1^* \ (1 - \theta)$	0,129	0,097	0,064	0,032	0,016
$\mathbf{r}_2 = \mathbf{k}_2 \ \Theta \ (1 = \Theta)$	0,142	0,213	0,213	0,142	0,080
$\mathbf{r}_{obl} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2$	0,271	0,310	0,277	0,174	0,096
r <sub>dośw</sub> (z rys.7k)	0,320	0,332	0,240	0,094	0,036

#### Wpływ pary wodnej na szybkość reakcji

W dwu seriach doświadczalnych, wykonanych w temperaturze 295°C i pod ciśnieniem atmosferycznym, dodano do wodoru parę wodną w ilości odpowiadającej jej olśnieniu cząstkowemu wynoszą cemu odpowiednio 0,0225 i 0,0854 Atm. Szybkości reakcji porów nano z wynikami serii 7, uzyskanymi dla tej samej temperatury i ciśnienia, ale bez dodatku pary wodnej (rys.7g). Jak wynika z porównania, przedstawionego na rys.19, dodatek pary wodnej ebni ża szybkość reakcji.

Dla uwzględnienia wpływu pary wodnej na szybkość reakcji, saproponowano równanie:

$$r_{\rm w} = \frac{r_0}{1 + K_{\rm p}}$$

gdzie:

r<sub>w</sub> - szybkość reakcji w obecności pary wodnej r<sub>o</sub> - szybkość reakcji bez dodatku pary wodnej K<sub>w</sub> - stała adsorpcji dla pary wodnej p<sub>w</sub> - ciśnienie parcjalne pary wodnej (16)

Z równania (16):

$$K_{w} p_{w} = \frac{r_{o}}{r_{w}} - 1$$



Rys.19. Wpływ pary wodnej na szybkość redukcji NiO (t = 295 °C, p = 1 Atm)

Danc doświadczalne zestawione są w tablicy 13 i 14.

Tablica 13

Θ	r <sub>w</sub>	r <sub>o</sub>	$\frac{r_0}{r_w} = 1$	(r <sub>w</sub> ) <sub>obl</sub> [równ.(16b)]
0,055	0,118	0,103	-0,127	0,095
0,145	0,164	0,197	0,200	0,182
0,220	0,184	0,214	0,163	0,198
0,325	0,188	0,218	0,160	0,201
0,435	0,194	0,216	0,112	0,199
0,535	0,186	0,203	0,090	0,182
0,720	0,135	0,160	6,185	0,148
.795	0,108	0,132	0,222	0,122
0,850	C, 088	0,103	0,171	C, 095
0,885	0,067	0,087	∑ <sup>0.300</sup> ∑1,474	030,0

Wartości szybkości reakcji redukcji tlenku niklu wodorem w obec ności pary wodnej (p<sub>w</sub> = C,0225 Atm)

 $\left(\frac{r_0}{r_{H_20}}-1\right)_{sr} = (K_w p_w)_{sr} = \frac{1.474}{10} = 0.1474$ 

Tablica 14

Wartości szybkości reakcji redukcji tlenku niklu wodorem w obec ności pary wodnej (p<sub>w</sub> = 0,0864 Atm)

Θ	r <sub>w</sub>	ro	$\frac{r_o}{r_w} - 1$	(r <sub>w</sub> ) <sub>obl</sub> [równ.(16c)]		
0,070	0,117	0,130	0,111	0,099		
0,140	0,164	0,194	0,182	0,148		
0,210	0,169	0,213	0,260	0,162		
0,290	0,166	0,218	0,313	0,166		
0,385	0,191	0,218	0,140	0,166		
0,475	0,156	0,212	0,360	0,161		
0,560	0,155	0,200	0,291	0,152		
0,630	0,153	0,185	0,209	0,141		
0,690	0,122	0,169	0,387	0,129		
0,750	0,106	0,148	0,397	0,113		
0,795	0,086	0,129	0,500	0,098		
0,870	0,067	0,095	$\sum \frac{0.417}{3,567}$	C <b>, 07</b> 2		
$\left(\frac{\mathbf{r}_{0}}{\mathbf{r}_{H_{2}0}}-1\right)_{\text{sr}}=\left(K_{W} p_{W}\right)_{\text{sr}}=\frac{3.567}{12}=0,2973$						

Pochylenie b prostej:  $(K_w p_w)_{\text{śr}} = b \cdot p_w$  otrzymuje się w następujący sposób, stosując metodę najmniejszych kwadratów:

$$\mathbf{b} = \frac{\sum(\mathbf{X} \mathbf{Y})}{\sum \mathbf{X}^2}, \quad \text{gdzie } \mathbf{X} = \mathbf{p}_{\mathbf{W}}, \quad \mathbf{Y} = (\mathbf{K}_{\mathbf{W}} \mathbf{p}_{\mathbf{W}})_{\text{str}}$$

$$b = (K_w)_{sr} = \frac{O_* C2900}{O_* C0797} \approx 3,64$$

Równanie (16) przybiera więc postać:

$$F_w = \frac{F_0}{1+3,64 F_w}$$
 (16a)

a) 
$$p_w = 0,0225 \text{ Atm}; \quad r_w = \frac{r_0}{1,082}$$
 (16b)

b) 
$$p_{W} = 0,0864 \text{ Atm}; \quad r_{W} = \frac{r_{0}}{1,314}$$
 (16c)

W ostatniej kolumnie tablicy 13 i 14 umieszczono dla porówna nia, wartości r<sub>w</sub>, obliczone odpowiednio z równań (16b) **i (16c)**.

#### WNIOSKI

Dla 10 serii doświadczeń dotyczących redukcji tlenku niklu wodorem w zakresie temperatur 261-298°C i w zakresie ciśnień 0,982-4.563 Atm zaproponowano równanie kinetyczne o następującej postaci:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 = \mathbf{k}_1 (1 - \Theta) \mathbf{p}^{m+1} + \mathbf{k}_2 \Theta (1 - \Theta) \mathbf{p}^{m+1}$$

Proponowany model obejmuje 2 reakcje składowe, s których pierwsza przebiega między tlenkiem niklu i wodorem zaadsorbowanym na tlenku niklu, zaś druga - między tlenkiem niklu i wodorem zaadsorbowanym na niklu.

Wyznaczeno zależność obu stałych szybkości reakcji od temperatury i wpływ ciśnienia na szybkości obu reakcji składowych. Wpływ ten występuje w reakcji pierwszej w dość znacznej potędze (0,453), co świadczy o tym, że reakcja ta stanowi reakcję powierzchniową między tlenkiem niklu i wodorem na jego powierzchni. Szybkość drugiej reakcji składowej nie zależy prawie zupełnie od ciśnienia cząstkowego wodoru, co dowodzi, że powierzchnia niklu jest prawie całkowicie pokryta zaadsorbowanym wodorem.

Szybkości reakcji wyliczone wzorem proponowanym porównano z wartościami doświadczalnymi; uzyskano dość dobrą zgodność, maksy malna rozbieżność nie przekracza 20%.

Nie udało się skorelować serii doświadczalnej (nr 11), odnoszącej się do t = 322°C i ciśnienia atmosferycznego; dla tego przypadku krzywa zależności  $\mathbf{r} = \mathbf{f}(\Theta)$  wykazuje odmienny kształt przy wysokim przereagowaniu niż w przypadku serij pozostałych. Jest rzeczą prawdopodobną, że takie zachowanie się może być przypisane przemianie międzykrystalicznej: nikiel ( $\alpha$ ) nikiel ( $\beta$ ), która ma miejsce w temp. 320-330°C.

Zbadano wpływ pary wodnej na szybkość reakcji redukcji tlenku niklu wodorem. Wpływ ten, obniżający szybkość redukcji, można przedstawić równaniem:

$$\mathbf{r}_{w} = \frac{\mathbf{r}_{o}}{1 + K_{w} p_{w}}$$

Wyznaczono stałą adsorpcji K\_.

#### LITERATURA

- [1] Levenspiel O.: "Chemical Reaction Engineering", rozdz.11-12, New York, 1962.
- [2] Hougen O.A., Watson K.M.: "Chemical Process Principles" t.III, str.1063-1068, New York, 1947.
- [3] Smith J.M.: "Kinetyka procesów chemii stosowanej", rozdz.9, Warszawa 1960.
- [4] Pease R.N., Taylor H.S.: "The Reduction od Copper Oxide by Hydrogen", J. Amer, Chem. Soc., 43, 2179 (1921).
- [5] Benton A.F., Emmet P.H.: "The Reduction od Nickelous and Ferric Oxides by Hydrogen" J. Amer. Chem. Soc., <u>46</u>, 2728 (1924).
- [6] Taylor G.B., Starkweather H.W.: "Reduction of Copper Cxide by Hydrogen" J. Amer. Chem. Soc., <u>52</u>, 2314 (1930).
- [7] Czufarow G.I., Żurawlewa M.G., Tatiewskaja J.P.: Wosstanowlenije i dissocjacja okiskow kobalta i nikla". Dokł. Akad. Nauk SSSR, 73. Nr 6, 1209 (1950).
- [6] Kivnick A., Hixson A.N.: "The Reduction of Nickel Oxide in a Fluidized Bed" Chem. Eng. Progr., <u>48</u>, 394 (1952).
- [9] Parravano G.: "The Reduction of Nickel Oxide by Hydrogen" J. Amer. Shem. Soc., <u>74</u>, 1194 (1952).

- [10] Hauffe K., Rahmel A.: Zur Kinetik der Reduktion von Nickeloxyd mit Wasserstoff" Z. phys. Chem. N.F., 1, 104 (1954).
- [11] Boldyrew W.W., Jermskajew A.S.: "O kataliticzeskom wlijanii twiordych produktow pri wosstanowlenii okisłow nikiela i miedi" Zurn. Fiz. Chim., 31, 2562 (1957).
- [12] Opria F.I.: "K izuczeniju kinetiki wosstanowlenija okiskow nikiela i kobalta wodorodom pri niskich temperaturach" Revue Roumaine de Métallurgie 5, Nr 2, 321 (1950).
- [13] Yang K.H.: Fraca doktorska. Chemical Engineering Department, University of Wisconsin, USA, 1951.
- [14] Bickling C.R.: Praca doktorska. Chemical Engineering Department, University of Wisconsin, USA, 1950.
- [15] Bandrowski J., Bickling C.R., Yang K.H., Hougen O.A.: "Kinetics of the reduction of nickel oxide by hydrogen"Chem. Eng. Sci., <u>17</u>, 379 (1962).
- [16] Hougen J.O., Reoves R.R., Mannella G.G.: "Reduction of Tungsten Oxides with Hydrogen" Ind. Eng. Chem. <u>48</u>, 318 (1956).
- [17] Baasel W.D., Stevens W.D.: "Kinetics of a Typical Gas-Solid Reaction" Ind. Eng. Chem. <u>53</u>. Nr 6, 485 (1961).
- [15] Jesin O.A., Geld P.W.: "Kinietika wosstanowlenija okisłow żelieza" Uspiechi Chimii, <u>18</u>, No 6, 658 (1949).
- [19] Von Bogdandy L., Janke W.: Über die Bedeutung von Porendiffusion bei der Reduktion von Eisenerzen" Z. Elektroch. 61 1146 (1957).
- [20] Von Bogdandy L.: Über die Geschwindigkeit der Reduktion von Eisenoxyd mit Wasserstoff" Arch. Eisenhüttenwes. 29. 603 (1958).
- [21] Lloyd W.A., Amundson N.R.: "Reduction of Powdered Iron Oxide. A. Vertical Flow Reactor". Ind. Eng. Chem. <u>53</u>, Nr 1. 19 (1961).
- [22] Dalla Lana I.G., Amundson N.R.: "Reduction od Powdered Iron Oxide. A. Tubular Reactor" Ind. Eng. Chem. <u>53</u>, Nr 1. 22 (1961).
- [23] McKewan W.M.: "Reduction Kinetics of Magnetite in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O--N<sub>2</sub> Mixtures" Trans. Net. Soc. AIME, <u>221</u>, No 1, 140 (1961).
- [24] Feinman I., Drexler T.D.: "Kinetics of Reduction of Ferrous Oxide with Hydrogen in a Fluidized Bed at Steady Sta te" A.I.Ch.S.J., 7, 584 (1961).

65

- [25] Kawasaki E., Sanscrainte J., Walsh T.J.: "Kinetics of Reduction of Iron Oxide with Carbon Monoxide and Hydrogen" A.I.Ch.E.J., 8, 48 (1962).
- [26] Narsimhan G.: "Kinetics of Reduction of Ferrous Oxide with Hydrogen" A.I.Ch.E.J., <u>8</u>, 712 (1962).
- [27] W. Jost: "On a problem of diffusion and simultaneous gas flow" Chem. Eng. Sci., 2, 199 (1953).
- [28] Petersen E.E.: "Reaction of Porous Solids" A.I.Ch.E.J., No 4, 443 (1957).
- [29] G. Narsimhan: "A generalized rate expression for non oa talytic gas - solid reactions" Brit. Chem. Eng. 8, Nr 5, 322 (1963).
- [30] International Critical Tables, t.II, str. 458.

#### КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ВОСТАНОВЛЕНИЯ ОКИСИ НИКЕЛЯ ВОДОРОДОМ

#### Содержание

Неоднородные реакции между газами и твёрдыми телами составляют основу очень важных крупнопромышленных процессов, которые проводят в огромном масштабе. К этой области принадлежат сжигание твёрдого топлива и металлургия руд. Теория химических реакций между газами и твёрдыми телами находится ещё в начальном этапе развития. У каждого твёрдого тела своя особенная характеристика о решающем влиянии на специфическую скорость реакции, в которой оно участвует, и соответсвующая кинетическая модель.

Предпринимая изучение кинетики некаталитических неоднородных реакций между твердными телами и газами, исследовано реакцию восстановления окиси никеля водо родом, как самый простий пример реакции этого рода, а именно потому, что она пробегает без существенного изменения объёма твердого тела и даёт только два продукта: водород и водяной пар.

В результате обработки экспериментальных данных полученных в интервале давлений от ок. 1 до 4.6 Атм и в интервале температур от 261 - 322°С предложено модель реакции восстановления окиси никеля водородом. Эта модель кладёт в осно ву ход двух параллельных реакций, а именно:

- 1) реакция между NiO и газовым водородом, адсорбированном на NiO и
- реакция на границе двух твёрдых фаз (Ni0 и Ni) с водородом адсорбированном на никеле.

Найдена зависимость скорости первой из этих реакций от парциального давления водорода, что указывает на поверхностную реакцию с адсорбированным водородом, в которой степень покрытия поверхности растёт с давлением.

Скорость второй реакции почти совсем не зависит от давления, что свидетельствует о том, что поверхность никеля почти полностью покрыта адсорбированным водородом, так при атмосферном как и при более высоких давлениях.

Скорости реакции представлены как функции температуры и давления.

Исследовано также влияние водяного пара на скорость реакции и предложено со ответсвующее кинетическое уравнение.

#### KINETIC MODEL OF THE REDUCTION PROCESS OF NICKEL OXIDE BY HYDROGEN

#### Summary

Heterogenous reactions involving rates of chemical change between gases and solids represent industrial processes of extreme importance, carried out on an immense scale. In this area belong the combustion of solid fuels and the metallurgy of ores. The theory of reaction rates between gases and solids is still in an elementary stage of formulation. Each solid possesses uni que characteristics that controls the specific reaction rate in which it is involved and the corresponding kinetics model.

In venturing into this field of uncatalysed heterogenous reactions between solids and gases the reduction of pelleted nickel oxide by hydrogen was selected as the simplest example for study since this reaction takes place without any appreciable change in the volume of the solid and with only two pro ducts, namely, nickel and water vapour.

In the result of the elaboration of experimental data, obtained in the pressure range from ca 1 - 4.6 Atm and in the temperature range from 261-322°C a reaction model for the reduction of NiO pellets by hydrogen has been proposed. This model postulates the occurence of two simultaneous reactions, viz.:

- 1) a reaction between NiO and hydrogen gas adsorbed on NiO
- 2) a reaction at the boundary between the two solid phases NiO and Ni with hydrogen adsorbed on nickel.

The first reaction rate varies with the partial pressure of hydrogen which indicates a surface reaction with adsorbed hydrogen where surface coverage increases with pressure.

The second reaction rate is nearly independent of pressure indicating that the surface of nickel is nearly completely covered with adsorbed hydrogen, both at atmospheric pressure and above.

The reaction rates have been established as a function of temperature and pressure.

Also there has been investigated the effect of water vapour upon the rate of reaction, which effect has been taken into account by means of a corresponding kinetic equation.