

ВЛИЯНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ОСЛОЖНЕНИЙ
НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ
РЕАКЦИЙ

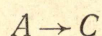
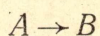
С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, В. М. МИРОНОВ.

(Представлена органической секцией семинара ХТФ)

Макрокинетическая область протекания параллельных гетерогенных реакций может определять их избирательность.

В кинетической области селективность таких реакций зависит только от внешних условий, влияющих на изменение скоростей сравниваемых реакций. К ним относятся температура, давление и концентрация реагентов.

В области внутренней диффузии вопрос зависимости избирательности параллельных реакций от условий диффузионного транспорта реагентов разобран Э. Уилером [1]. Им было показано, что изменение условий диффузии реагентов для реакций типа

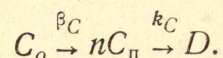
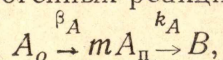


влияет на селективность этих реакций только при различии их кинетических порядков, то есть диффузионные осложнения внутри пор катализатора сильнее замедляют скорость более медленной реакции.

Во внешнедиффузионной области зависимость селективности процесса от условий диффузии реагентов определена только применительно к реакциям первого порядка [2, 3, 4, 5, 6]. В этом случае избирательность процесса никоим образом не определяется условиями массопередачи, так как здесь скорости параллельных реакций в одинаковой степени определяются диффузией реагентов.

В отношении степени изменения избирательности параллельных реакций различных порядков от скорости диффузии реагентов нами не обнаружено никаких исследований, кроме краткого замечания В. А. Ройтера и С. С. Гаухмана [4], в котором высказано предположение, что это влияние незначительно.

Попробуем оценить, как же изменяется избирательность параллельных гетерогенных реакций различных кинетических порядков от условий внешней диффузии, которая в основном определяется скоростью потока реагентов. Запишем уравнения исследуемых, совместно протекающих, параллельных гетерогенных реакций в следующем общем виде:



A_o и C_o — исходные компоненты реакции в объеме;
 A_n и C_n — эти же компоненты на поверхности раздела фаз;
 β_A и β_C — константы скоростей диффузии исходных веществ;
 k_A и k_C — константы скоростей поверхностных реакций;
 m и n — кинетические порядки исследуемых реакций.

Допустим, что скорость сорбции-десорбции компонентов реакции много выше скорости собственно химической реакции. Если скорости реакций зависят от концентрации только исходных веществ (реакция практически необратима), то можем записать:

$$W_A = k_A [A_n]^m,$$

$$W_C = k_C [C_n]^n,$$

где W_A и W_C — скорости поверхностных реакций;
 $[A_n]$ и $[C_n]$ — поверхностные концентрации реагентов.

Определяя селективность отношением истинных скоростей сравниваемых реакций, получим:

$$\xi = \frac{W_A}{W_C} = \frac{k_A}{k_C} \cdot \frac{[A_n]^m}{[C_n]^n},$$

откуда видно, что селективность процесса в этом случае определяется как отношением констант скоростей сравниваемых реакций, так и отношением концентраций исходных веществ на поверхности раздела фаз. А так как константы скоростей реакций определяются только температурой процесса, поверхностные концентрации пропорциональны константам скорости диффузии соответствующих реагентов, а также

$$\beta_i = f(D_i; v),$$

где D_i — коэффициент диффузии i -го компонента;
 v — скорость потока реагентов, то

$$\xi = \varphi \left(T; \frac{D_A}{D_C}; v^a \right);$$

a — постоянная, зависящая от порядков сравниваемых реакций и от гидродинамического режима в аппарате.

Полученное выражение характерно для области внешней диффузии и должно сохраняться даже в том случае, если полагать, что концентрации исходных веществ на активной поверхности много меньше таковых в реакционном объеме.

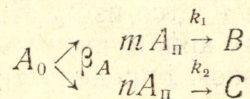
В кинетической же области

$$[A_n] \approx [A_o] \text{ и } [C_n] \approx [C_o],$$

поэтому

$$\xi = \varphi (T; [A_o]; [C_o]),$$

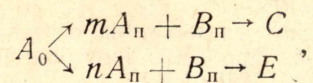
что соответствует ранее высказанному положению. В наиболее часто встречающемся случае



Согласно вышеприведенному, имеем:

$$\xi = \frac{k_1}{k_2} \cdot [A_n]^{m-n}.$$

К подобному типу зависимостей могут привести и реакции более сложного вида, например,



то есть отличающиеся порядком только по одному компоненту. Аналогично предыдущему но внешнедиффузионной области

$$\xi = \varphi [T; v^{b(m-n)}],$$

где b — постоянная, определяемая гидродинамическим режимом в аппарате. В кинетической области для такого типа реакций

$$\xi = \varphi (T).$$

В том случае, если порядки сравниваемых реакций одинаковы, то есть $m = n$, то

$$v^{b(m-n)} = 1,$$

и в области внешней диффузии

$$\xi = \varphi (T),$$

что говорит о независимости селективности параллельных реакций в данном частном случае от условий диффузии и о неизменении ее при переходе из одной предельной области в другую. В частности, для $m=1$ и $n=1$ аналогичный вывод сделан в вышецитированных работах [2, 3, 4, 5, 6].

Для газовых реакций избирательность процесса можно выразить таким образом:

$$\xi = \frac{k_1'}{k_2'} \cdot p_{A_{II}}^{m-n}.$$

$p_{A_{II}}$ — приповерхностное парциальное давление компонента A .

$$p_{A_{II}} = p_A - \Delta p_A, \quad \text{где}$$

p_A — парциальное давление компонента A в объеме;

Δp_A — разность парциальных давлений компонента A в объеме и у кативной поверхности.

$$k_1' = \frac{k_1}{(RT)^m} = \text{const}; \quad k_2' = \frac{k_2}{(RT)^n} = \text{const}.$$

Рассчитав Δp_A по формуле, предложенной Г. К. Боресковым [7], можно на условной модели показать в первом приближении, что селективность двух параллельных реакций, протекающих в диффузионной области и различающихся порядком на единицу, изменяется на 30% при изменении скорости потока в 30 раз.

Таким образом, на основании изложенного можно заключить, что избирательность двух параллельных реакций различных кинетических порядков, протекающих в области внешней диффузии, зависит от условий диффузионного транспорта реагентов и тем выше, чем больше разность между порядками сравниваемых реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Уилер. Скорость реакции и избирательность в порах катализатора. Сб. Катализ. Вопросы теории и методы исследования, стр. 479—563, изд. ИЛ., Москва, 1955.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, стр. 97, изд. АН СССР, Москва, 1947.
3. В. А. Ройтер. Каталитическое окисление нафталина, стр. 32, изд. АН УССР, Киев, 1962.

4. В. А. Ройтер, С. С. Гаухман. Влияние макрокинетических факторов на селективность каталитических процессов, Сб. Катализ. Труды Всесоюзного совещания по катализу, стр. 161—163, Киев, 1950.
 5. С. Ю. Елович. Диффузионная кинетика сложных реакций и каталитическое гидрирование в жидкой фазе. Сб. Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ, 375—403, изд. АН СССР, М.—Л., 1949.
 6. С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва. Теоретические основы гидрирования жиров, стр. 160, изд. АН СССР, Москва, 1949.
 7. Г. К. Боресков. Катализ в производстве серной кислоты, стр. 70, Госхимиздат, М.—Л., 1954.
-