

## К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СТЕПЕНИ ВЛИЯНИЯ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, В. М. МИРОНОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Степень влияния макрокинетических факторов (давление, температура, пористость и т. д.) на скорость гетерогенной реакции можно определить по величине фактора эффективности процесса, выражающегося уравнением:

$$\eta = \frac{w'}{w_0}, \quad \text{где} \quad (1)$$

$\eta$  — фактор эффективности;

$w'$  — скорость реакции, определяемая макрофакторами;

$w_0$  — скорость реакции, не контролируемая в тех же условиях макрофакторами.

В данном случае понятие фактора эффективности несколько шире, чем в известной работе Э. Тиле [1], где оно основано только на влиянии скорости диффузии реагентов к активной поверхности катализатора на наблюдаемую скорость реакции и определено выражением:

$$\eta = \varphi \left( L \cdot \sqrt{\frac{\kappa C^{n-1}}{D}} \right), \quad \text{где} \quad (2)$$

$\varphi$  — некоторая функция, вид которой определяется порядком реакции и формой гранул катализатора,

$L$  — размер зерна катализатора,

$\kappa$  — константа скорости поверхностной реакции,

$n$  — порядок этой реакции,

$C$  — концентрация,

$D$  — коэффициент диффузии.

В выражении (2) фактор эффективности может изменяться только от 0 до 1, в то время как в выражении (1) — от 0 до любого положительного числа, так как скорость реакции под влиянием макрокинетических факторов может не только уменьшаться (как, например, за счет диффузии реагентов), но и увеличиваться при некоторой совокупности внешних условий.

Нами предлагается аналитический метод расчета факторов эффективности гетерогенного процесса по значению скоростей реакций при трех температурах, две из которых должны относиться к кинетической области протекания процесса и необходимы для расчета энергии активации. Геометрически этот расчет представляется следующей схемой, как это показано на рис. 1.

В координатах  $\ln w - 1/T$  наносятся значения логарифмов трех известных скоростей реакции соответственно для трех температур. Через две точки, лежащие в кинетической области, проводится прямая  $AB$ , тангенс угла наклона которой определяет энергию

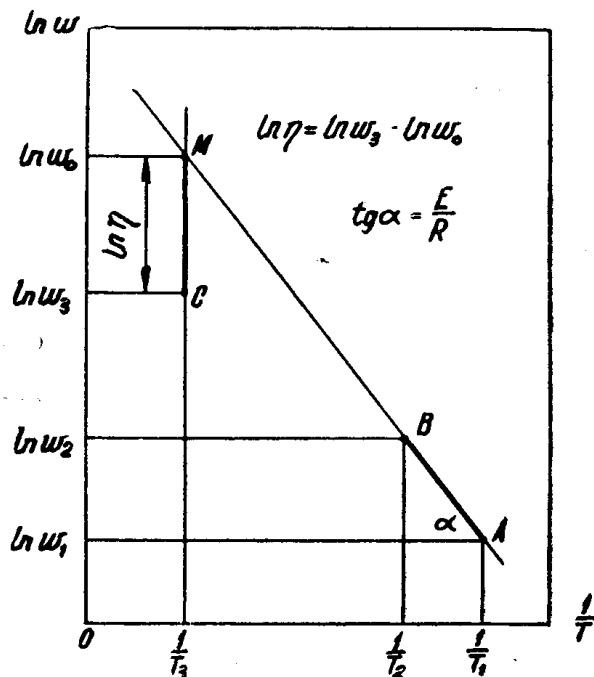


Рис. 1. Графическое определение фактора эффективности

активации реакции, протекающей в кинетической области. Из точки  $C$  параллельно оси ординат проводим прямую до пересечения с продолжением прямой  $AB$ . Отрезок  $CM$  будет равен логарифму фактора эффективности, так как исходя из (1)

$$\ln \eta = \ln w' - \ln w_0. \quad (3)$$

Вывод аналитического выражения несколько сложнее. Допустим, нам даны скорости реакции  $w_1$ ;  $w_2$  и  $w_3$ , протекающей при температурах  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$  соответственно. Тогда

$$w_1 = w_0 e^{-\frac{E}{RT_1}}, \quad (4)$$

$$w_3 = w_0 e^{-\frac{E}{RT_3}} \quad \text{и} \quad (5)$$

$$\eta = \frac{w_3}{w_1} \cdot e^{\frac{E-E'}{RT_3}}, \quad \text{где} \quad (6)$$

$w_1$ ;  $w_3$  — постоянные;

$E$  — энергия активации реакции, протекающей в кинетической области;

$E'$  — энергия активации реакции, протекающей в области влияния макрофакторов;

$R$  — газовая постоянная;

$T$  — температура.

Для удобства прологарифмируем (4)–(6) и, выразив значения  $\ln w_1$  и  $\ln w_3$  из (4) и (5), подставим их в (6). После некоторых упрощений получим

$$\ln \eta = \ln \frac{w_3}{w_1} + \frac{E}{R} \cdot \frac{(T_1 - T_3)}{T_1 \cdot T_3}. \quad (7)$$

Энергию активации  $E$  определим по значению скоростей реакции в кинетической области:

$$E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{w_1}{w_2}. \quad (8)$$

Подставляя (8) в (7), получим

$$\ln \eta = \ln \frac{w_3}{w_1} + \frac{T_2 (T_1 - T_3)}{T_3 (T_1 - T_2)} \cdot \ln \frac{w_1}{w_2} \quad (9)$$

или в более удобной для расчета форме:

$$\lg \eta = \lg \frac{w_3}{w_1} + \frac{(T_1 - T_3)}{T_3} \cdot \frac{T_2}{(T_1 - T_2)} \lg \frac{w_1}{w_2}. \quad (10)$$

По выведенной формуле мы подсчитали фактор эффективности процесса синтеза из окиси углерода и водяного пара под атмосферным и средним давлением для различных температур. Результаты представлены на рис. 2 в виде графиков зависимости фактора эффективности от

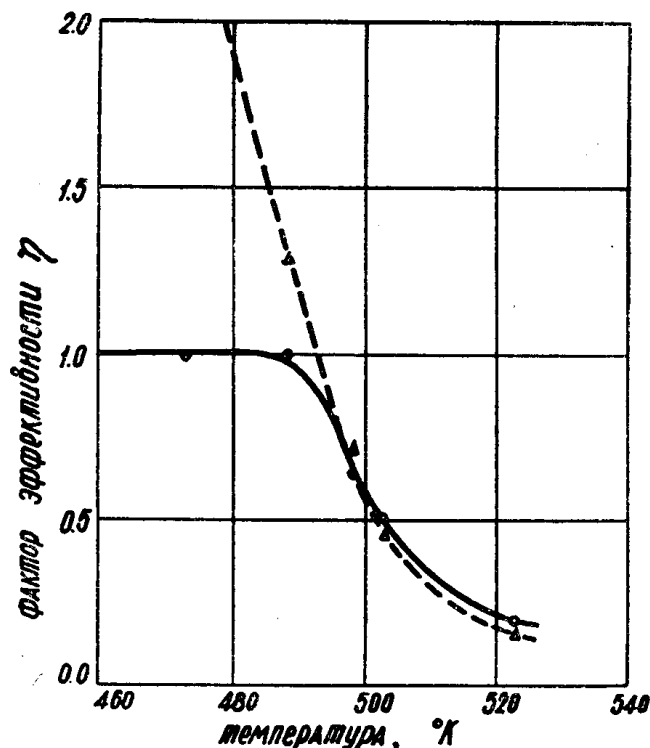


Рис. 2. Зависимость фактора эффективности процесса синтеза из СО и водяного пара от температуры.

— атмосферное давление,  
 --- давление 10 атм

температуры. Выводы о более сильном влиянии процессов диффузии на скорость образования углеводородов с повышением давления, которые вытекают из характера представленной зависимости, подтверждают предположения, сделанные нами ранее [2].

В заключение необходимо указать, что по предлагаемой формуле можно качественно судить о сложности механизма исследуемой реакции. Так, при  $\eta = 1$  реакция в исследуемом интервале температур подчиняется закону Аррениуса; при  $\eta < 1$  — либо на скорость химического взаимодействия оказывают сильное влияние процессы массо- и теплопередачи, либо процесс протекает по последовательному механизму, при  $\eta > 1$  — процесс представляет сложный комплекс параллельных реакций.

### Выводы

Предложено уравнение для расчета фактора эффективности гетерогенного процесса. Исходными данными для расчета являются значения скорости реакции, полученные при трех различных температурах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. W. Thiele. Ind. Eng. Chem., 34, № 7, 916—920, 1939.
2. С. И. Смольянинов, В. М. Миронов и В. А. Корняков. Известия ТПИ (в печати).