

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:

$$\eta = \frac{\omega'}{\omega_0}, \quad \text{где} \quad (1)$$

η — фактор эффективности;

ω' — скорость реакции, определяемая макрофакторами;

ω_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:

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

φ — некоторая функция, вид которой определяется порядком реакции и формой гранул катализатора,

L — размер зерна катализатора,

κ — константа скорости поверхностной реакции,

n — порядок этой реакции,

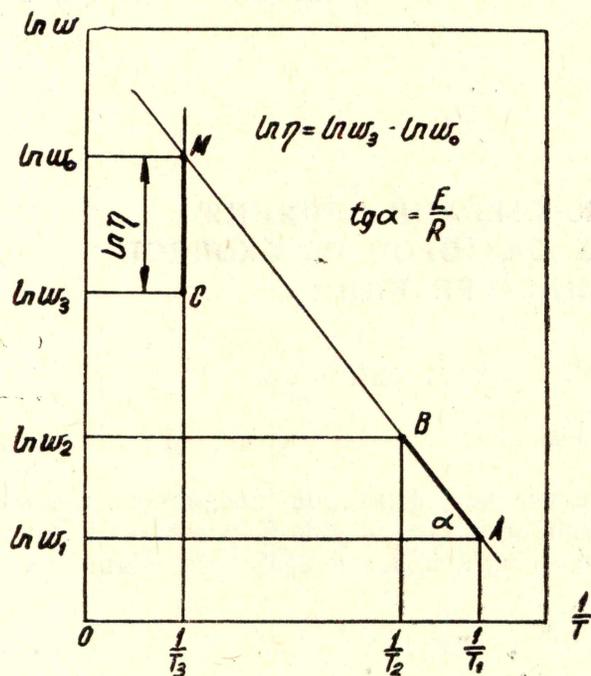
C — концентрация,

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 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)



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

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

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

Рис. 1. Графическое определение фактора эффективности

$$\eta_1 = \frac{w_3}{w_1} \cdot e^{\frac{E-E'}{RT_3}}, \quad \text{где} \quad (6)$$

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 эффективностей от

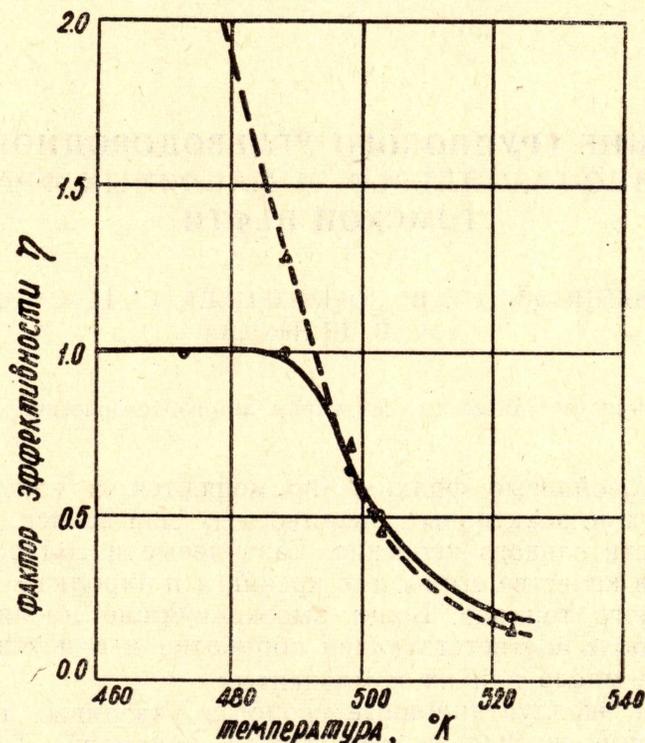


Рис. 2. Зависимость фактора эффективности процесса синтеза из СО и водяного пара от температуры.

— 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).