

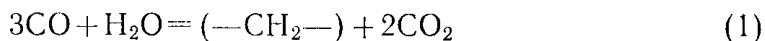
К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСНОВНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, В. М. МИРОНОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Для определения комплекса кинетических параметров (константы скорости, порядка реакции и кажущейся энергии активации) необходимо представить экспериментальные данные в виде кинетического уравнения.

Для процесса синтеза органических соединений из окиси углерода и водяного пара скорость образования углеводородов по гипотетическому уравнению



можно описать следующим образом:

$$r_y = \frac{dC_y}{d\tau} = \kappa^* C_{\text{co}}^{n_1} C_{\text{в}}^{n_2}; \quad \text{где} \quad (2)$$

C_y — концентрация углеводородов;

κ^* — эффективная константа скорости;

C_{co} — концентрация окиси углерода;

$C_{\text{в}}$ — концентрация водяного пара;

n_1, n_2 — соответствующие порядки реакций.

Согласно выводам Г. К. Борескова [1], кинетическое уравнение гетерогенного процесса, протекающего с изменением объема, как это имеет место и для процесса по (1), должно быть выражено через степени превращения компонентов реакции. Тогда (2) примет вид

$$r_y = \frac{dY_y}{d\tau} = \kappa_y^* (1 - Y_c)^{n_1} (1 - Y_{\text{в}})^{n_2}, \quad \text{где}$$

Y_c — общая степень превращения СО;

$Y_{\text{в}}$ — общая степень превращения водяного пара;

Y_y — степень превращения СО до углеводородов.

Вводя коэффициент

$$a = \frac{1 - Y_{\text{в}}}{1 - Y_c},$$

при условии пропорциональности времени реагирования τ фиктивному времени контакта ω , получим окончательно

$$r_y = \frac{dY_y}{d\omega} = \kappa_y^* \cdot a^{n_2} (1 - Y_c)^{n_1 + n_2} \quad (3)$$

По данным Г. Кёльбеля [2] величина a линейна в пределах суммарной степени превращения СО от 0 до 0,7, поэтому указанное уравнение применимо в этих пределах.

Логарифмируя (3), получим

$$\lg r_y = \lg \kappa_y^* + n_2 \lg a + (n_1 + n_2) \lg (1 - Y_c).$$

При $\kappa_y^* = \text{const}$ зависимость $\lg r_y$ от $\lg (1 - Y_c)$ будет линейна с угловым коэффициентом $(n_1 + n_2)$, являющимся суммарным порядком реакции по (1). Естественно, что при $Y_c = 0$, $Y_n = 0$ и $a = 1$, поэтому экстраполяцией прямых зависимости $\lg r_y$ от $\lg (1 - Y_c)$ до пересечения с осью ординат можно получить значения эффективной константы скорости реакции κ_y^* .

Скорость реакции образования углеводородов определялась нами графическим дифференцированием кинетических изотерм, приведенных к постоянному гидродинамическому режиму (в области значений критерия Рейнольдса 0,3—1,5).

Температурная зависимость эффективной константы скорости в аррениусовских координатах дана на рис. 1. В исследуемом интервале температур эта зависимость является линейной.

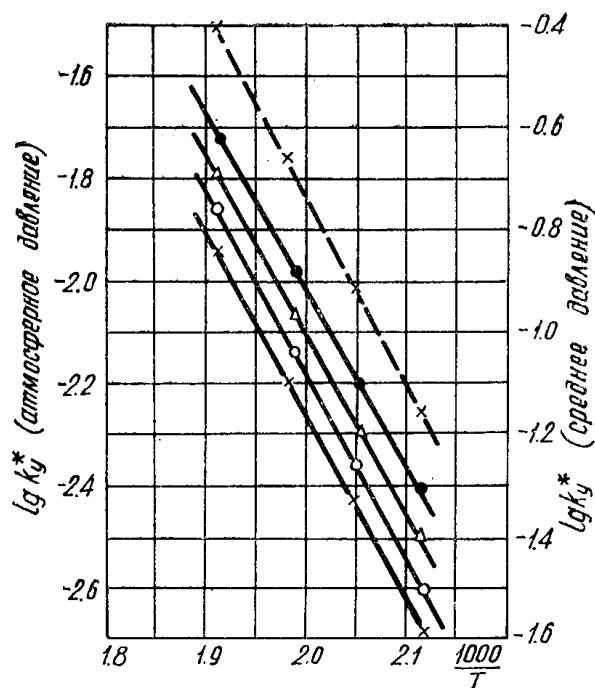


Рис. 1. Температурная зависимость эффективной константы скорости процесса: ———— давление — атмосферное, ———— фиктивная линейная скорость x — 0,295 см/сек, o — 0,590 см/сек, Δ — 0,885 см/сек, $\bullet$ — 1,475 см/сек, ———— давление — среднее

Значения кажущейся энергии активации, рассчитанные по углу наклона прямых на указанном рисунке, имеют следующие величины: для процесса при атмосферном давлении — 67 кдж/моль, а для синтеза при среднем давлении ($0,98 \text{ Мн/м}^2$) — 73 кдж/моль.

Для синтеза при атмосферном давлении изменение линейной скорости синтез-газа, влияя на величину константы скорости, не влияет на значения кажущейся энергии активации. Для процесса при среднем давлении эффективная константа скорости не зависит от линейной скорости потока (рис. 1).

По характеру зависимости эффективной константы скорости от условий внешней диффузии, по величинам кажущейся энергии активации и на основании общих положений диффузионной

кинетики можно полагать, что синтез органических соединений из окиси углерода и водяного пара по (1) протекает во внешней переходной области при работе на атмосферном давлении и в области внутренней диффузии при работе на среднем давлении.

Анализ зависимости суммарного порядка реакции от фиктивной линейной скорости и температуры, основанный на положениях, выдвинутых С. Я. Пшежецким [3] и Г. М. Панченковым [4], подтверждает высказанное предположение о значительном влиянии внешней и внутренней диффузии на рассматриваемый процесс.

Выводы

1. Предложено упрощенное кинетическое уравнение процесса образования органических соединений из окиси углерода и водяного пара, применимое до значений суммарной степени превращения СО 0,5—0,7.

2. Определена кажущаяся энергия активации процесса по температурной зависимости эффективной константы скорости.

3. Показана возможность протекания синтеза из СО и водяного пара при атмосферном давлении во внешней переходной области, а при среднем давлении — в области внутренней диффузии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков. Катализ в производстве серной кислоты. М.-Л., 1954, Госхимиздат, с. 48.
 2. H. Kölbel, Fr. Engelhardt Brennst. Chem., **42**, № 3, 65—72, 1961.
 3. С. Я. Пшежецкий ЖФХ, **21**, вып. 9, 1019—1025, 1947.
 4. Г. М. Панченков, Ю. М. Жоров. Сб. «Кинетика и катализ», 133—139, Изд. АН СССР, М., 1963.
-