

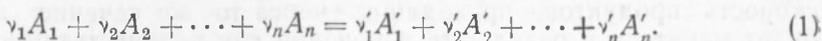
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Ф. НАГИЕВ

О ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВАХ КИНЕТИКИ ГАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ
В СТРУЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 6 VII 1951)

Рассмотрим реакцию



В данной статье для упрощения задачи рассматривается процесс, осуществляемый в непрерывно действующих аппаратах при постоянных температуре и давлении, предполагая, что диффузии в прямом и обратном направлении потока отсутствуют и все частицы потока движутся в одном и том же направлении с одинаковым ускорением, без радиального градиента скорости.

В таких системах при установившемся состоянии состав продуктов будет меняться по длине реакционного аппарата, оставаясь в любом сечении аппарата неизменным по времени.

В непрерывных процессах мы имеем дело с двумя понятиями времени: время работы системы (T) и время реакции (τ), или время пребывания вещества в аппарате.

При установившемся состоянии

$$\frac{d(N_{A_{i0}} - N_{A_i})}{dT} = 0,$$

тогда как

$$\frac{d(N_{A_{i0}} - N_{A_i})}{d\tau} > 0 \quad (2)$$

и характеризует скорость данного химического превращения.

Это объясняется тем, что в любом сечении по длине реактора количество прореагировавшего вещества по времени работы системы (T) является величиной вполне определенной; точнее говоря, количество прореагировавшего продукта при определенном времени пребывания веществ в реакторе в любой момент времени работы системы является величиной постоянной. Отсюда следует: 1) сколько весовых единиц сырья в единицу времени поступит в реактор непрерывного действия, столько же продуктов из него выводится, и 2) состав выведенных из реактора продуктов не зависит от времени работы системы и находится в строгой зависимости от времени реакции.

В проточных системах концентрация не представляет собою отношения числа молей вещества к объему реактора, как это имеет место в статических системах с постоянным объемом реактора, а является

функцией текущей объемной скорости реактантов и определяется следующим образом:

$$c_{A_i} = \frac{N_{A_i}}{v}, \quad (3)$$

где N_{A_i} — текущее число молей реагирующего A_i -го вещества в единицу времени в данный момент времени реакции или в данном сечении; v — текущая объемная скорость или объем всех продуктов, проходящих через данное сечение в единицу времени работы системы.

Очевидно, что текущая объемная скорость в начале реактора равняется так называемой объемной скорости, т. е. объему исходных веществ, подаваемых в реактор в единицу времени, если при этом объем определен при температуре и давлении реактора. При прохождении продукта по длине реактора текущая объемная скорость будет изменяться в соответствии с изменением состава продуктов вследствие химической реакции.

Таким образом, концентрация данного компонента в проточной системе, во-первых, будет означать количество молей вещества, проходящих через данное сечение, деленное на текущую объемную скорость продуктов, проходящих через то же сечение; во-вторых, будет меняться в результате изменения как количества рассматриваемого компонента, так и текущей объемной скорости.

Исследование вопроса начнем с рассмотрения небольшого отрезка реакционного аппарата проточной системы, в котором осуществляется реакция, протекающая по уравнению (1).

Выберем для определения скорости реакции из состава компонентов сырья компонент A_1 . Пусть в начальном сечении рассматриваемого участка длины реактора (Δl) в единицу времени работы системы проходит N_{A_1} и покидает конечное сечение этого участка $N_{A_1} + \Delta N_{A_1}$ молей компонента A_1 . Если при этом текущая объемная скорость в начальном сечении v , а в конечном $v + \Delta v$, то количество компонента A_1 , подвергнутого изменению на участке Δl в единицу времени работы системы, определится следующим выражением:

$$-\Delta N_{A_1} = -(v + \Delta v) \Delta c_{A_1} - c_{A_1} \Delta v.$$

Физическая сущность этого выражения состоит в том, что оно показывает изменение на участке Δl количества A_1 , протекающего в единицу времени работы системы. В самом общем случае, естественно, количество вещества ΔN_{A_1} зависит не только от длины, но и от сечения аппарата и от текущей объемной скорости. Поэтому уравнение скорости реакции должно быть составлено, исходя из параметра, учитывающего одновременно объем реактора (длину реактора и его сечение) и текущую объемную скорость продуктов. Таким параметром является время реакции.

Если принять, что на участке длиной Δl частицы сырья пребывают $\Delta \tau$ время, то изменение рассматриваемого компонента A_1 по времени реакции будет:

$$-\frac{\Delta N_{A_1}}{\Delta \tau} = -(v + \Delta v) \frac{\Delta c_{A_1}}{\Delta \tau} - c_{A_1} \frac{\Delta v}{\Delta \tau}. \quad (4)$$

В пределе при $\Delta \tau \rightarrow 0$ получим выражение

$$-\frac{dN_{A_1}}{d\tau} = -v \frac{dc_{A_1}}{d\tau} - c_{A_1} \frac{dv}{d\tau}.$$

Зная из (3), что $c_{A_1} = \frac{N_{A_1}}{v}$, получаем:

$$-\frac{dN_{A_1}}{d\tau} = -v \frac{dc_{A_1}}{d\tau} - \frac{N_{A_1} dv}{v d\tau},$$

откуда истинная скорость реакции для проточных систем будет:

$$-\frac{dc_{A_1}}{d\tau} = \frac{N_{A_1} dv}{v d\tau} - \frac{1}{v} \frac{dN_{A_1}}{d\tau}. \quad (5)$$

Для получения дифференциального кинетического уравнения, связывающего объем реактора со скоростью питания сырьем и с глубиной превращения, необходимо в выражении (5) время реакции $d\tau$ заменить через объем реакционного аппарата и текущую объемную скорость продуктов.

Для обусловленного выше режима движения потока

$$d\tau = \frac{dU}{v}, \quad (6)$$

где v — объем реактора.

Это выражение является чрезвычайно важным для проточных систем, так как оно связывает три величины: время реакции, текущую объемную скорость и объем аппарата.

Скорость реакции, представляющая собою, как было сказано, производную от объемно-молекулярной концентрации рассматриваемого компонента A_1 по времени из (5) и (6), будет:

$$-\frac{dc_{A_1}}{d\tau} = \frac{N_{A_1} dv}{v V} - \frac{dN_{A_1}}{dV}. \quad (7)$$

Согласно (8) и постулату химической кинетики, имеем:

$$\frac{N_{A_1} dv}{v dV} - \frac{dN_{A_1}}{dV} = kc_{A_1}^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2} \dots c_{A_n}^{\nu_n}. \quad (8)$$

Из выведенного нами уравнения (8) видно, что полученные А. А. Введенским (1) и Г. М. Панченковым (2), а также другими авторами (3-5) кинетические зависимости применимы лишь для частного случая, когда в результате реакции объем продуктов не меняется. Это ясно видно из того, что выражение (8) может быть приведено к уравнениям, полученным в указанных работах, только в том случае, если текущая объемная скорость v является величиной постоянной.

Уравнение (8) показывает, что авторы указанных работ без достаточных оснований применяют свои формулы к реакциям, протекающим с изменением объема, так как левая часть их уравнений справедлива только для случая, когда текущая объемная скорость является величиной постоянной.

Для решения уравнения (8) концентрации всех компонентов и текущую объемную скорость необходимо выразить через начальное число молей и текущее число молей компонента, по которому ведется определение скорости реакции.

Для рассматриваемой газовой реакции (1) текущая объемная скорость всех реактантов v , считая справедливым закон идеальных газов,

будет:

$$v = \frac{[N_0 + \alpha(N_{A_{10}} - N_{A_1})] v_0}{N_0},$$

где $N_0 = N_{A_{10}} + N_{A_{20}} + \dots + N_{A_{n0}}$, $\alpha = \frac{1}{v_1} (v'_1 + v'_2 + \dots + v'_n - v_1 - v_2 - \dots - v_n)$.

Подставив значение v в (8), после преобразования получим:

$$-\frac{dN_{A_1}}{dV} = k c_{A_1}^{v_1} c_{A_2}^{v_2} \dots c_{A_n}^{v_n} \frac{N_0 + \alpha(N_{A_{10}} - N_{A_1})}{N_0 + \alpha N_{A_{10}}}. \quad (9)$$

Определим значения концентрации из выражения:

$$c_{A_1} = \frac{[N_{A_{10}} - (N_{A_{20}} - N_{A_1})] N_0}{[N_0 - \alpha(N_{A_{10}} - N_{A_1})] v_0}$$

.....

$$\dots \dots \dots \quad (10)$$

$$c_{A_n} = \frac{[N_{A_{n0}} - \frac{v_n}{v_1} (N_{A_{10}} - N_{A_1})] N_0}{[N_0 + \alpha(N_{A_{10}} - N_{A_1})] v_0}.$$

Для получения окончательного дифференциального уравнения кинетики реакции подставляем систему уравнений (10) в (9). Тогда

$$-\frac{dN_{A_1}}{dV} = k \left(\frac{P}{RT} \right)^{v_1+v_2+\dots+v_n} \frac{1}{N_0 + \alpha N_{A_{10}}} \times$$

$$\times \frac{[N_{A_{10}} - (N_{A_{10}} - N_{A_1})]^{v_1} [N_{A_{20}} - \frac{v_2}{v_1} (N_{A_{10}} - N_{A_1})]^{v_2} \dots [N_{A_{n0}} - \frac{v_n}{v_1} (N_{A_{10}} - N_{A_1})]^{v_n}}{[N_0 + \alpha(N_{A_{10}} - N_{A_1})]^{v_1+v_2+\dots+v_n-1}}. \quad (11)$$

Объем, необходимый для 50% превращения одного моля вещества в реакции $2A_1 \rightarrow A_1$, по формуле (11) составляет 850 л, а по формулам приведенных выше авторов 1470 л. Как видно, разница весьма существенная. Введенная нами поправка особенно важна при проектировании и строительстве промышленных установок.

Поступило
2 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Введенский, Журн. общ. хим., 17, 9, 1573 (1947). ² Г. М. Панченков, ЖФХ, 22, 2, 209 (1948). ³ С. O. Reiser and K. M. Watson, National Petroleum News, 38, 14, 2 (1946). ⁴ P. S. Meyers and K. M. Watson, *ibid.*, 38, 18, 388 (1946). ⁵ O. A. Hougen and K. M. Watson, Chemical Process Principles, 3, 1948.