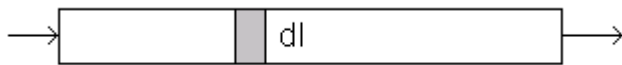


Кинетика реакций в потоке

Представим реактор в виде трубки постоянного сечения S и длиной L .

В реактор с постоянной скоростью подается исходное вещество “а”.



Выделим элемент слоя по длине реактора dl . Очевидно, что $C_a = f(l, t)$ и на входе $C_{oa} = C(0, t)$. Линейная скорость потока $U_l = dl / dt$, где dt - время пребывания в слое dl . По определению $dC_a = (\delta C_a / \delta t)_l dt + (\delta C_a / \delta l)_t dl$. При этом пренебрегаем диффузией и изменением концентрации по сечению слоя dl (стенка).

Отсюда: $-r = dC_a / dt = (\delta C_a / \delta t)_l + (dl / dt)(\delta C_a / \delta l)_t$. Подставив U_l , получим: $-(\delta C_a / \delta t)_l = r + U_l (\delta C_a / \delta l)_t$, что соответствует уравнению материального баланса в элементе слоя реактора. Если рассмотреть движение потока по всем трем координатам, то получим уравнение: $-(\delta C_a / \delta t)_V = r + U \operatorname{div} C_a$.

Режим идеального вытеснения

Для элемента слоя реактора $r = -U (\delta C_a / \delta l)_t = n_{oa} (\delta x / S \delta l)_t$, где x - степень превращения $x = (n_{oa} - n_a) / n_{oa}$. Скорость r определим по основному постулату химической кинетики. Принимаем уравнение состояния идеального газа. Тогда объем вещества (v), проходящего через реактор, определим как $v = \Sigma(n_i RT) / p$, где p - общее давление смеси газов, Σn_i - общее число молей всех веществ, участвующих в реакции, в объеме реактора. В начале реактора $v_o = \Sigma n_{oi} RT / p$.

Тогда $C_{ai} = n_o (1-x)p / \Sigma n_i RT$. Очевидно, что

$\Sigma n_i = n_{oAi} (\alpha + \beta x)$, где $\alpha = n_{oA1} / n_{oAi} + n_{oA2} / n_{oAi} + \dots = \Sigma n_{oAi} / n_{oAi}$ и

$\beta = v'_1 / v_i + v'_2 / v_i + \dots - v_1 / v_i - v_2 / v_i - \dots$

Здесь v и v' - стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов реакции, а $n_{Ai} = n_{oAi} (1-x)$.

Если реакция протекает без изменения числа молей или реагирующая смесь сильно разбавлена инертным газом, то можно пренебречь изменением скорости потока по длине слоя реактора, т.е. считаем объем газовой смеси постоянным. В других случаях надо учитывать изменение скорости потока за счет изменения объема реагирующей смеси.

Рассмотрим необратимую реакцию первого порядка в потоке с идеальным вытеснением: $A \rightarrow v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_i A_i$

Уравнение скорости химической реакции при замене концентрации на давления приобретает вид (по уравнению реакции видно, что $\alpha = 1$):

$n_{oA} \frac{dx}{S dl} = \frac{k(1-x)P}{(1+\beta x)RT}$, где $\beta = \Sigma v_j - 1$ и v_j равно сумме стехиометрических коэффициентов

продуктов реакции. При этом мы делаем достаточно логичное, но не стро-

гое допущение, что давление на входе и выходе из реактора постоянно.

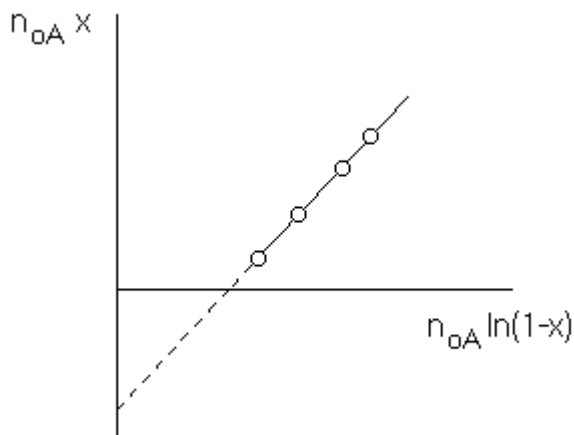
Текущая концентрация вещества $[A] = n_a/v = n_{oA}(1-x)P/[(1+\beta x)RT]$. Преобразование этого уравнения даст выражение, которое можно проинтегрировать в пределах от 0 до x и от 0 до 1. $(1+\beta) dx/(1-x) - \beta dx = (kSp/n_{oA}RT) dl$.

Решением будет: $-(1+\beta)\ln(1-x) - \beta x = kSpl/(n_{oA}RT)$.

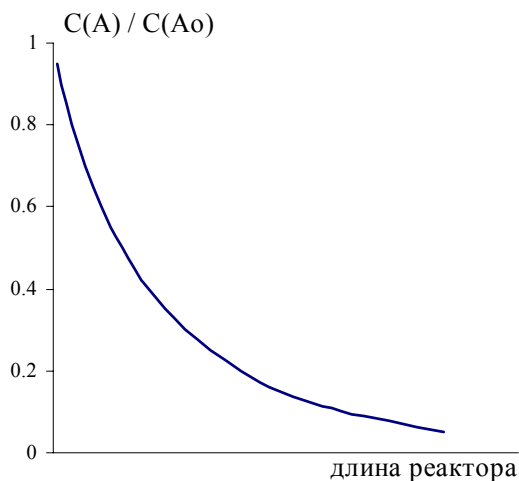
При постоянном S имеем $S.l = V$ и $k = [n_{oA} (RT/pV)][-(1+\beta)\ln(1-x) - \beta x]$.

Если $\beta = 0$ ($A \rightarrow B$) $k = [n_{oA} (RT/pV)] \ln(1/(1-x))$. При допущении идеального газа $n_{oA}RT/p = v_o$ и тогда $k = (v_o/V)\ln[1/(1-x)]$. Поскольку p и V постоянны, v_o не будет меняться и понятно, что случая получаем аналогию с кинетикой реакции 1-ого порядка в статическом реакторе и можно заменить $n_{oA}RT/pV = 1/\tau$, где τ будет иметь смысл времени пребывания в реакторе. **$k\tau = \ln[1/(1-x)]$** . Пользоваться этим термином можно только при упомянутых ограничениях ($\beta = 0$).

Опыты проводят, изменяя количество подаваемого вещества, а обработку кинетических данных можно провести, преобразуя уравнение к виду: $-n_{oA}(1+\beta)\ln(1-x) - n_{oA}\beta x = kSpl/RT$ и представив полученные данные в координатах $n_{oA}x / -n_{oA} \ln(1-x)$. По наклону прямой определяем β : тангенс угла наклона равен $(1+\beta)/\beta$, а зная β , по отсекаемому на оси y отрезку $(kpV/\beta RT)$ определим k .

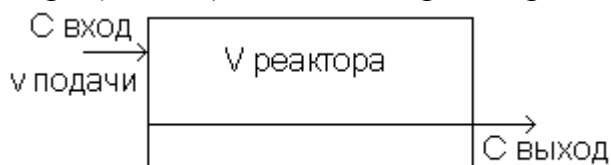


Как и следовало ожидать, изменение концентрации исходного вещества по длине реактора выглядит падающей кривой:



Режим идеального смешения.

Рассмотрим в начале случай, когда в результате реакции объем газовой смеси не меняется. Тогда из условия материального баланса получим очевидное равенство: $rV = v([A]_o - [A])$, где $[A]_o$ концентрация исходного А в подаваемой смеси до реактора (С вход). На входе в реактор она меняется скачком до $[A] = C_{\text{выход}}$.



Мы не должны замечать изменения концентрации в объеме реактора в точках вблизи входа и выхода реакционной среды. Для этого необходимо, чтобы скорость циркуляции была много выше скорости подачи. При точности измерения концентрации около 1 % скорость циркуляции должна быть выше примерно в 100 раз. Для реакции без изменения объема реакционной смеси $r = k[A]^n$ и заменяя $V/v = \tau$ – время пребывания в реакторе, а $[A]_o - [A] = x[A]_o$, где x - степень превращения, получим $k\tau = x / \{(1-x)^n [A]_o^{n-1}\}$. Для реакции первого порядка соответственно имеем $k\tau = x / (1-x)$.

Если рассмотрим реакцию первого порядка, протекающую с изменением объема реакционной среды: $A \rightarrow \Sigma P$, и $r = k[A] = xn_{oA}/V$, то объем отводимых продуктов: $v = (RT/p)\Sigma n_i$, где n_i - число молей отводимых из реактора веществ.

$$\Sigma n_i = n_{oA}(1+\beta x) \text{ и } [A] = n_{oA}(1-x)/v = (1-x)p/[RT(1+\beta x)].$$

Тогда $n_{oA}x = k(1-x)pv/[(1+\beta x)RT]$ или $k p V / (n_{oA} R T) = x(1+\beta x)/(1-x)$.