

р. а р и с

**анализ
процессов
в химических
реакторах**



INTRODUCTION TO THE ANALYSIS OF CHEMICAL REACTORS

R U T H E R F O R D A R I S

**DEPARTMENT OF
CHEMICAL ENGINEERING
UNIVERSITY OF MINNESOTA**



**PRENTICE — HALL, INC.
ENGLEWOOD CLIFFS,
NEW JERSEY**

Р. АРИС

**АНАЛИЗ
ПРОЦЕССОВ
В ХИМИЧЕСКИХ
РЕАКТОРАХ**

Перевод с английского
канд. хим. наук **Л. М. ПИСЬМЕНА**
под редакцией
докт. хим. наук проф. **И. И. ИОФФЕ**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1967**

В книге изложены математические и физико-химические основы теории химических реакторов. Рассмотрены принципы математического описания химических реакций, вопросы термостатики и взаимного влияния химических и физических стадий процессов, а также методы расчета и оптимизации различных типов химических реакторов. Приведено большое количество примеров и задач для самостоятельного решения.

Книга может быть использована в качестве учебного пособия для студентов и аспирантов инженерных химических специальностей и будет полезна для инженеров-проектировщиков и исследователей, работающих в области технологии и автоматизации химических и нефтеперерабатывающих производств.

Предисловие редактора

В последние годы в Советском Союзе издан ряд книг по вопросам математического моделирования, расчета и оптимизации химических реакторов. Тем не менее, перевод и издание монографии Р. Ариса, крупного американского специалиста в этой области, представляется весьма целесообразным. Предлагаемая читателю книга отличается от других книг этого направления тем, что в ней с максимальной последовательностью проводится строгий математический подход в постановке и решении рассматриваемых задач. Некоторое абстрагирование от излишних физических и химических деталей предмета и четкая формализация проблемы представляются особенно необходимыми сейчас, в период становления научных основ проектирования и эксплуатации химических реакторов и отхода в этой области техники от чисто эмпирических методов. Вероятно, наибольшую ценность такой подход имеет при обучении студентов и аспирантов, для которых автор и предназначает свою книгу.

При переводе сделаны небольшие сокращения за счет второстепенного материала и расчетов, специфичных для условий США, дополнена библиография, причем особое внимание уделено работам советских ученых.

В целом можно надеяться, что книга Р. Ариса принесет значительную пользу широкому кругу исследователей, проектировщиков, студентов и аспирантов химико-инженерных специальностей.

И. ИОФФЕ

Из предисловия автора

Эта книга создана на основе курса лекций, прочитанного автором студентам Миннесотского университета. Ранее этот курс в течение нескольких лет вел профессор Н. Р. Амундсон. «Философия» предмета описана в общих чертах в главе I, и нет смысла повторять ее здесь. Достаточно сказать, что в книге сделана попытка изложить на доступном уровне результаты современных исследований в области теории химических реакторов или хотя бы качественно описать эти результаты в том случае, когда трудно дать их полный анализ.

Автор выражает признательность многим лицам, оказавшим ему помощь в работе, и особенно профессору Н. Р. Амундсону, которому он посвящает эту книгу.

Р. АРИС

Что такое анализ химических реакторов?

Область исследований

Методические замечания

Структура книги

Ознакомимся в общих чертах с той областью, которую нам предстоит исследовать. Для начала нам нужно получить представление о ее положении и границах. Это особенно важно сделать потому, что мы не сможем в данной книге осветить все необходимые вопросы и вникнуть во все детали предмета.

Слово «анализ» в заглавии книги характеризует наш метод. Это значит, что мы хотим разделить рассматриваемый предмет на составные части и исследовать взаимоотношения этих частей. Вслед за анализом возникают многочисленные задачи синтеза, служащие для расчета химических реакторов. Основная же наша цель — понять структуру предмета. Поскольку мы стремимся изучить поведение химических реакторов (а они создаются для проведения химических реакций), нам следует начать с установления общих принципов описания химических реакций. Здесь, на границе нашей области, лежит соседняя область чистой химической кинетики. Предметом химической кинетики является исследование механизма химических реакций на молекулярном уровне. Для наших целей достаточно взять только результаты кинетических исследований. Наш подход к собственно химической реакции будет чисто феноменологическим. При таком подходе основная роль отводится стехиометрии и термостатике, так как все возможные изменения состояния системы обусловлены ограничениями, налагаемыми стехиометрией и термодина-

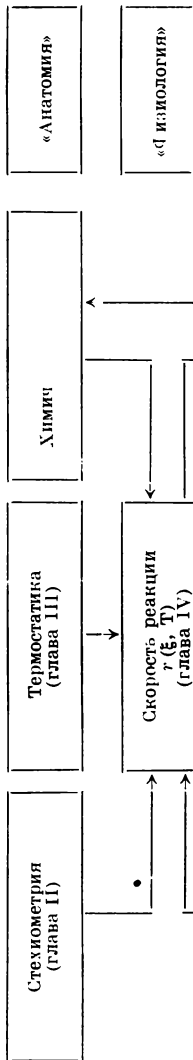
микой. Далее мы можем использовать получаемую от химиков информацию о динамике этих изменений, природе их движущих сил и скорости. Стехиометрия, термодинамика и химическая кинетика дают нам возможность получить выражение для скорости реакции. При этом надо помнить, что для определения скорости реакции в реальных условиях недостаточно знаний из области только чисто химической кинетики. В дальнейшем мы попытаемся дать представление о том, как изменяется скорость реакции под влиянием изменения состояния реагирующей смеси. Рационально сделать это, не усложняя картины процесса учетом различных факторов, действующих в реальной обстановке, так как хороший аналитик всегда старается ощутить и понять каждую часть рассматриваемой проблемы, прежде чем он сможет свести их воедино в действительных соотношениях.

Наряду с изменением скорости реакции, необходимо исследовать характер изменений, которые вносит сама реакция в состояние системы. Такого рода исследование проводится в главе, посвященной интегрированию кинетических уравнений при постоянной температуре; там же описываются способы определения кинетических констант. Характерная черта, вносящая принципиальное различие между прикладной и чистой химической кинетикой, — это исследование взаимодействия химических и физических процессов. Этому вопросу посвящена глава VI, в которой проводится анализ различных стадий гетерогенно-каталитического процесса.

Если верхняя строка на рисунке соответствует «анатомии» предмета, то можно сказать, что средняя группа описывает его «физиологию». Зная основы «анатомии» и «физиологии», мы можем приступить к «экологическому» исследованию реакций и посмотреть, как они ведут себя в естественной среде, т. е. в реальной обстановке химического реактора.

Здесь снова следует отметить границы области, представляющей для нас интерес. Вопросами конструкции реакторов мы будем заниматься лишь попутно, так как эти вопросы являются слишком узкими и специальными. Наша цель — составить разумную математическую модель процесса и на ее основе разработать рациональную схему расчета. Слово «разумная» означает в данном контексте, что модель должна учитывать все характерные черты реактора, но не быть перегруженной деталями, иначе анализ и расчет процесса станут невозможны. Например, при составлении математической модели реактора с мешалкой можно предположить, что в реакторе достигается режим идеального смешения; это даст рациональные методы расчета реактора и анализа его устойчивости и вопросов управления процессом. Далее мы можем исследовать способы описания характера смешения и посмотреть, как влияет неполнота смешения на характеристики процесса. Но мы не будем интересоваться формой лопасти мешалки или тем, как надо устранять перегородки в реакторе для улучшения перемешивания. Четыре рассматриваемых типа реакторов указаны на рисунке.

Глава I



Характерные черты химических реакций

Взаимодействие химических и физических процессов (глава VI)

Интегрирование кинетических уравнений, определение констант, (глава V)

| Реакторы | | | |
|--|--|---|---|
| идеального смешения | адиабатические | трубчатые | периодические |
| <p>Основные уравнения</p> <p>Задачи расчета</p> <p>Оптимальный расчет и управление</p> <p>Устойчивость и регулирование</p> <p>Уточнение модели</p> | <p>Глава VIII (введение)</p> <p>VIII.1 VIII.3</p> <p>VIII.4-VIII.6</p> <p>VIII.7</p> | <p>IX.1-IX.3</p> <p>IX.4</p> <p>IX.5</p> <p>IX.6 IX.8</p> | <p>X.1</p> <p>X.2</p> <p>X.3</p> <p>X.1, X.3</p> <p>X.3</p> |

Процессы в химических реакторах

«ЖК»

Структура книги.
Цифры в таблице — номера разделов.

Недостаток места не позволяет нам провести исследование реакторов с кипящим слоем. Исследование всех типов реакторов ведется по одному принципу, хотя объем каждой части исследования варьируется от одного типа реактора к другому. Прежде всего ставится модель реактора, выводятся описывающие ее уравнения, и тогда становится ясным характер задач расчета реактора. Там, где это возможно, рассматриваются вопросы оптимального проектирования реактора. Часто случается, что провести оптимальный расчет не сложнее, чем обыкновенный. Даже если найденное оптимальное решение неосуществимо на практике, оно всегда дает наилучшие возможные показатели процесса, к которым надо стремиться при реальном проектировании реактора. Расчет реактора связан, в первую очередь, с решением стационарных уравнений. В то же время важно изучить поведение реактора в нестационарном (переходном) режиме, так как найденный стационарный режим может быть неустойчивым. В последнем случае необходимо либо отказаться от проведения процесса в этом режиме, либо стабилизировать его с помощью надлежащего регулирующего устройства. В конце каждой главы мы возвращаемся к анализу допущений, сделанных при постановке модели реактора, и исследуем влияние отклонений от идеализированной модели на характеристики процесса.

Четыре рассматриваемых типа реакторов связаны между собой как в физическом, так и в математическом отношении. Реактор с принудительным перемешиванием, или реактор идеального смешения, отличается от трубчатого реактора как по конструкции, так и по описывающим его уравнениям; однако трубчатый реактор с достаточно интенсивным продольным перемешиванием потока приближается к режиму идеального смешения. Периодический реактор представляет собой реактор идеального смешения, в котором существует проток реагентов, но описывается он теми же уравнениями, что и простейшая модель трубчатого реактора. Термин «адиабатический» относится скорее к режиму реактора, чем к его конструкции, так как и реактор идеального смешения, и трубчатый, и периодический реактор могут быть адиабатическими. При исследовании различных типов реакторов нельзя в равной мере дать характеристику каждого реактора — частично из-за того, что различные вопросы изучены неодинаково полно, а частично из-за того, что некоторые проблемы трудно изложить на том доступном уровне, которого мы собираемся придерживаться в этой книге. Например, нестационарные уравнения для реактора идеального смешения являются обыкновенными дифференциальными уравнениями, и мы можем провести их анализ достаточно полно. Стационарный режим трубчатого реактора уже описывается обыкновенными дифференциальными уравнениями, а для описания его поведения в нестационарном режиме требуются дифференциальные уравнения в частных производных, анализ которых представляет весьма трудную задачу. Там, где это возможно, мы стараемся представить результаты более глубокого анализа сложных задач в виде качественных описаний и графиков,

содержащих достаточное количество деталей, чтобы сделать их если и не очевидными, то хотя бы понятными.

Таким образом, можно сказать, что наш подход является структурным, а метод — аналитическим. Понятие структуры надо понимать здесь в самом широком смысле, не статически, а с учетом функциональной связи и взаимодействия частей. Анализ мыслится не как понятие, противоположное синтезу, а скорей как основа, на которой должны строиться синтетические методы.

Ни в одной области химической технологии составление хороших упражнений не представляет большей трудности, чем в теории реакторов. Нелегко сформулировать задачу, которая не была бы либо тривиальной, либо слишком громоздкой. Автор не вполне удовлетворен упражнениями, данными в этой книге, и полагает, что они могут быть дополнены упражнениями из других источников. В то время как некоторые задачи касаются конкретных процессов, в большей части упражнений реакция задается в виде $\sum_j \alpha_j A_j = 0$ или в более традиционной форме: $A \rightarrow B$ или $A \rightarrow B \rightarrow C$. Автор не считает это недостатком. Основные принципы часто бывает легче увидеть, если отказаться от излишней детализации. Во время преподавания этого курса студентам была сделана попытка обойти громоздкость многих полезных задач путем одновременного обучения студентов программированию на вычислительных машинах.

Для чтения этой книги необходимы знания основ дифференциального и интегрального исчисления, а также теории дифференциальных уравнений в пределах обычного курса в химико-технологических вузах. Так как опыт показывает, что на такие знания не всегда можно рассчитывать, в разделе V.1 приведен обзор важнейших типов уравнений, с которыми читателю придется встретиться в дальнейшем. При изучении главы II полезно беглое знакомство с линейной алгеброй. Предполагается знание основ термодинамики, поэтому в главе III лишь суммируются и приводятся к принятой в этой книге системе обозначений необходимые для наших целей термодинамические закономерности. Автор надеется, что большое количество графиков, приведенных в тексте, поможет читателю следить за рассуждениями и научит его извлекать информацию из качественного исследования задачи, прежде чем приступать к вычислениям. Нельзя использовать современные вычислительные машины, не поняв предварительно структуры задачи, иначе результаты вычислений окажутся заведомо бесполезными.

Обозначения

Практически невозможно придерживаться во всей книге абсолютно согласованной системы обозначений, не прибегая к сложным символам или их модификациям. Мы будем давать к каждой главе особый список обозначений и попытаемся соблюсти их соответствие. В некоторых упражнениях используются

обозначения, введенные специально для данного случая (в общие списки они не включены). Размерности величин указываются, но мы не стремимся свести их к основным единицам массы, длины и т. д. При расчетах можно пользоваться любой системой единиц.

Литература

Литература по теории химических реакторов обширна, и составление сколько-нибудь полной библиографии представляет весьма сложную задачу. В этой книге приведены только основные работы и монографии¹.

Читатель, впервые приступающий к изучению данной области, должен, прежде всего, познакомиться с научными журналами, в которых освещаются вопросы теории химической технологии. Наиболее ценные в этом отношении журналы [иностранные]:

Chemical Engineering Science
Industrial and Engineering Chemistry

с приложениями:

Fundamentals Process Design and Development

Am. Inst. Chem. Eng. J.

Chemie-Ingenieur-Technik

Canadian Journal of Chemical Engineering

В приложениях к журналу Chemical Engineering Science помещены доклады, сделанные на первых двух Европейских симпозиумах по технологии химических реакций в 1957 и 1960 гг. Материалы первого симпозиума изданы как том 8, а второго — как том 14 этого журнала. Третий симпозиум состоялся в сентябре 1964 г. [В СССР до последнего времени не было специального журнала, посвященного этой тематике. Материалы по теории химических реакторов можно найти в журналах:

Химическая промышленность

Кинетика и катализ

С 1967 г. издается новый журнал:

Теоретические основы химической технологии

Следует отметить также материалы I Всесоюзного совещания по моделированию и оптимизации каталитических процессов (Новосибирск, 1963), изданные в виде сборника:

«Моделирование и оптимизация каталитических процессов», Изд. «Наука», 1965.

Издан небольшим тиражом четырехтомный сборник трудов следующей конференции:

I Всесоюзное совещание по химическим реакторам (теория, моделирование, расчет), Новосибирск, 1965.]

Одна из первых книг по теории химических реакторов: O. A. H o u g e n, K. M. W a t s o n, Chemical Process Principles, Vol. III, New York, 1947.

Монографии:

J. M. S m i t h, Chemical Engineering Kinetics, New York, 1956.

¹ В литературе к данной и последующим главам квадратными скобками выделены допечатки, сделанные в русском переводе. — *Прим. перев.*

- С. Вэйлас, Химическая кинетика расчет промышленных реакторов, Изд. «Химия», 1967.
- И. К. Боресков, Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, 1954].
- W Brötz, Grundriss der Chemischen Reaktionstechnik, Weinheim, 1958.
- K Dialer, F. Horn, L. Küchler, Chemische Reaktionstechnik. «Chemische Technologie», Bd. I, München, 1958.
- J. C. Jungerse a., Cinétique chimique Appliquée. Paris, 1958.
- О. Левеншпиль, Инженерное оформление химических реакций, Изд. «Химия».
- Х. Крамерс, К. Вестертерп, Химические реакторы. Расчет и управление ими, Изд. «Химия», 1967.
- K. S. Denbigh, Chemical Reactor Theory, London, 1965.
- [И. И. Иоффе, Л. М. Письмен, Инженерная химия гетерогенного катализа, Изд. «Химия», 1965.]
- E. E. Petersen, Chemical Reaction Analysis, Englewood Cliffs, N. J., 1965.
- Ряд материалов помещен в сборниках серии:
 Advances in Chemical Engineering, Academic Press
 Например, в т. 3 (1962) напечатана статья:
 J. Veek, Design of Packed Catalytic Reactors, а в т. 4 (1963) — O. Levenspiel, K. V. Bischoff, Patterns of Flow in Chemical Process Vessels.
- Вопросы кинетики каталитических процессов освещаются в сборниках серии:

Advances in Catalysis, Academic Press

[Большинство из них переведено на русский язык (сборники серии «Катализ»)]. Монографии по химической кинетике указаны в библиографии к главе IV.



**Уравнение
и механизм
реакции**

**Независимость
реакций**

**Изменение
количества
вещества в ходе
реакции**

Меры концентрации

**Изменение
концентрации
в ходе одной
реакции**

**Изменение
концентрации
в сложном процессе**

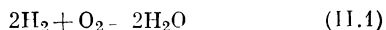
**Инварианты
системы реакций**

**Меры скорости
реакции**

Слово стехиометрия (от греческого $\sigma\tau\omicron\iota\chi\epsilon\acute{\iota}\omicron\nu$) буквально означает измерение элементов некоторого ряда или серии, но обычно оно применяется ко всем способам вычислений, касающихся компонентов химической системы. Мы будем использовать его там, где приходится иметь дело со структурой арифметических соотношений между веществами, участвующими в химическом процессе. По существу, стехиометрия — это бухгалтерия материальных компонентов химической системы.

Изменения состава реагирующей смеси не случайны, а определяются двумя различными причинами. Первая причина — внешняя: подача или удаление вещества из системы; вторая причина — внутренняя: изменения, вызванные химической реакцией. Именно структура изменений второго типа рассматривается в данной главе. В то время как перенос вещества в пространстве описывается уравнениями материального баланса, соответствующими определенному типу реактора, внутренние изменения зависят только от самой химической реакции и поэтому одинаковы для реакторов всех типов.

Стехиометрия накладывает ограничения на возможные изменения состава реагирующей смеси. Чтобы понять характер этих ограничений, вспомним известную реакцию



Уравнение такого рода может иметь двойкий смысл. Во-первых, оно может представлять собой кинетическое описание

реакции; тогда оно означает, что две молекулы водорода непосредственно соединяются с одной молекулой кислорода, образуя две молекулы воды. В рассматриваемом примере уравнение (II. 1) не дает правильного кинетического описания процесса. Во-вторых, это уравнение может являться стехиометрическим описанием реакции; в этом случае оно означает, что количества молекул водорода и кислорода, реагирующих при образовании воды, находятся в соотношении 2 : 1. Испо, что если уравнение верно в кинетическом смысле, то оно верно и в стехиометрическом, но обратное утверждение неправильно. Какова бы ни была детальная кинетика реакции, пропорция 2 : 1 в ее стехиометрическом описании остается строго определенной, и, например, уравнение $3\text{H}_2 + \text{O}_2 = 3\text{H}_2\text{O}$ было бы бессмыслицей. Следовательно, состав реагирующей смеси должен изменяться строго определенно: каждый раз, когда образуется некоторое количество молекул воды, исчезает ровно столько же молекул водорода и вдвое меньшее количество молекул кислорода.

Поскольку наша цель — понять общую структуру стехиометрических соотношений, мы не будем говорить об отдельных химических реакциях. Частные примеры будут приводиться только в качестве иллюстрации. Наша первая задача — выработать достаточно общую систему обозначений.

II.1. Уравнение и механизм реакции

Будем обозначать компоненты реагирующей смеси символами A_1, A_2, \dots , и т. д. Таким образом, если в смеси присутствует S веществ, то их символы — A_j , где $j = 1, 2, \dots, S$. Записывая уравнение реакции, не будем больше разделять символы исходных веществ и продуктов знаком равенства, а перенесем все символы в одну часть уравнения, приравняв ее нулю. Тогда реакция (II.1) записывается в виде

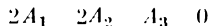


Если реакция протекает в определенном направлении, удобно записывать ее уравнение так, чтобы символы продуктов реакции имели положительные коэффициенты. Тогда символы с отрицательными коэффициентами будут обозначать исходные вещества. Таким образом, если продуктом реакции является вода, то уравнение надо записывать в виде (II.2), но если водород рассматривается как продукт электролиза воды, то лучше написать



Это, однако, только вопрос удобства. Инженер-химик обычно работает с определенными реагентами и получает из них определенные продукты. Поэтому он может проводить различие между ними, по крайней мере, в основной реакции. Применительно же к другому процессу такое различие может не иметь смысла.

Если обозначить H_2O через A_1 , H_2 через A_2 и O_2 через A_3 , то $S = 3$ и реакция (II.2) записывается в виде



или

$$\sum_{j=1}^S \alpha_j A_j = 0 \quad (\text{II.4})$$

где $\alpha_1 = 2$; $\alpha_2 = -2$; $\alpha_3 = -1$.

Число α_j называется *стехиометрическим коэффициентом* вещества A_j в данной реакции. Вещества с положительными стехиометрическими коэффициентами являются *продуктами* реакции, а вещества с отрицательными стехиометрическими коэффициентами — *исходными* веществами, или *реагентами*. Когда это необходимо, можно различать *прямую реакцию*, при которой реагенты превращаются в продукты, и *обратную реакцию*, ведущую к превращению продуктов в реагенты. В обратимом процессе обе реакции — прямая и обратная, происходят одновременно; когда их скорости уравниваются, наступает равновесие. Этот вопрос будет обсуждаться позже; сейчас важно заметить, что смысл уравнения реакции (II.4) остается неизменным, если уравнение умножить на любую константу, кроме нуля. Так, уравнение (II.3) получено в результате умножения уравнения (II.2) на -1 . Оба эти уравнения определяют одну и ту же реакцию. Следовательно, отношения стехиометрических коэффициентов являются постоянными характеристиками данной реакции.

Предлагались различные способы нормировки стехиометрических коэффициентов, но общепринятого соглашения на этот счет не существует. Возможно, удобнее всего записывать реакции таким образом, чтобы стехиометрические коэффициенты были целыми числами, но иногда применяются другие формы записи, например $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2 - 1/2\text{O}_2 = 0$.

Химикам часто необходимо выяснить, является ли данная реакция на самом деле конечным результатом некоторого числа промежуточных реакций. В прикладной химической кинетике такие вопросы не рассматриваются; все, что нам нужно — это иметь кинетический закон, пригодный для использования. Мы еще не дали точного определения скорости реакции, но можно полагать, что это скорость, с которой продукты образуются из реагентов. Скорость реакции зависит от состава реагирующей смеси, температуры, давления, и, возможно, от других величин, например, от характера и интенсивности радиации. Далее мы будем называть температуру и давление или любую эквивалентную комбинацию этих двух величин термодинамическими переменными, а величины типа рН или концентрации катализатора — параметрическими переменными. Меры состава или концентрации реагирующих веществ будут определены ниже. Уравнение (II.4) является *полным*, если в кинетический закон описываемой им реакции, кроме концентраций веществ A_1, A_2, A_3 , не входят никакие другие концентрации. Когда необходимо принимать во

внимание концентрации промежуточных продуктов или комплексов, не участвующих в стехиометрическом уравнении, или когда скорость реакции явным образом зависит от времени, уравнение не является полным.

Хотя мы и не касаемся непосредственно механизма реакций, при обсуждении вопроса, является ли стехиометрическое уравнение данной реакции полным, существенную помощь могут оказать простейшие представления о ее механизме. Пусть, например, реакция $A \rightarrow B$ идет в присутствии катализатора, например, энзима E . Будем считать, что процесс в действительности проходит в две стадии: сначала A и E образуют комплекс C , а затем C диссоциирует на B и E . Тогда реакция $A \rightarrow B$ заменяется на две реакции: $A + E \rightleftharpoons C$ и $C \rightarrow B + E$. Если скорость реакции зависит только от текущих (мгновенных) концентраций веществ A и B , уравнение реакции $A \rightarrow B$ является полным. Скорость реакции может также зависеть от фиксированной начальной или общей концентрации энзима, и тогда эта концентрация будет параметрической переменной. Но если скорость реакции зависит от мгновенной концентрации комплекса C или энзима E , уравнение реакции $A \rightarrow B$ не будет полным. Можно предположить, что концентрация комплекса C всегда постоянна, и, таким образом, исключить ее из кинетического закона, выразив скорость реакции $A \rightarrow B$ только через концентрации этих двух веществ или одного из них. К сожалению, гипотезы подобного рода почти никогда не оправдываются в точности. Например, если в начальный момент в системе нет комплекса C , должно пройти некоторое время прежде чем будет достигнута его стационарная концентрация, которая хотя и не является строго постоянной, но сравнительно медленно меняется во времени. В некоторых случаях период индукции бывает очень коротким, так что гипотеза о постоянстве концентрации комплекса C выполняется в течение почти всего периода реакции и выведенный с ее помощью кинетический закон находится в достаточно хорошем соответствии с экспериментальными данными. При необходимости уравнения таких реакций могут быть выделены в особый класс «почти полных», но такое выделение вызывает возражения в теоретическом отношении, хотя и может оказаться практически полезным.

Упражнение II.1. Пусть молекула A_j состоит из элементов

$$E_1, \quad E_T; \quad A_j = \sum_{k=1}^T \varepsilon_{jk} E_k$$

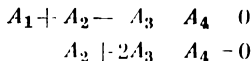
Покажите, что

$$\sum_{j=1}^S \alpha_j \varepsilon_{jk} = 0 \quad (k=1, 2, \quad T)$$

(например, в уравнении (II.1): $A_1 = \text{H}_2\text{O} = 2\text{H} + \text{O} = 2E_1 + E_2$).

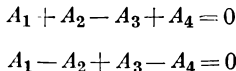
Упражнение II.2. Пусть m_j — молекулярная масса вещества A_j . Покажите, что $\sum_j \alpha_j m_j = 0$. Какой физический закон здесь использован?

Упражнение II.3. Между четырьмя веществами A_1, \dots, A_4 происходят реакции



Покажите, что $m_2 m_4 < m_3$

Упражнение II.4. Покажите, что схема реакций



невозможна.

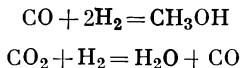
II.2. Независимость реакций

Наш способ записи химических реакций легко распространить на сложные процессы с несколькими одновременно протекающими реакциями. Пусть S веществ вступают в R реакций. Обозначая через α_{ij} стехиометрический коэффициент вещества A_j в i -й реакции, записываем эту систему реакций в виде

$$\sum_{j=1}^S \alpha_{ij} A_j = 0 \quad (i=1, 2, \dots, R) \quad (\text{II.5})$$

Заметим, что суммирование обычно проводится по повторяющемуся индексу (здесь j), так что часто мы можем писать просто $\sum \alpha_{ij} A_j = 0$, не внося путаницы.

В качестве примера рассмотрим реакции:



Введем следующие обозначения:

$$A_1 = \text{CH}_3\text{OH}; \quad A_2 = \text{CO}; \quad A_3 = \text{H}_2; \quad A_4 = \text{CO}_2; \quad A_5 = \text{H}_2\text{O}$$

Тогда эти реакции записываются в виде:

$$\begin{aligned} A_1 - A_2 - 2A_3 &= 0 \\ A_2 - A_3 - A_4 + A_5 &= 0 \end{aligned}$$

$$R=2; \quad S=5; \quad \alpha_{11} = -\alpha_{12} = \alpha_{22} = -\alpha_{23} = -\alpha_{24} = \alpha_{25} = 1$$

$$\alpha_{13} = -2; \quad \alpha_{21} = \alpha_{14} = \alpha_{15} = 0$$

Мы видели, что уравнение реакции $\sum_j \alpha_j A_j = 0$ остается по существу неизменным, если его умножить на любую константу (кроме нуля). Следовательно, реакции $\sum_j \alpha_{1j} A_j = 0$ и $\sum_j \alpha_{2j} A_j = 0$, для которых отношение α_{1j}/α_{2j} не зависит от j , на самом деле представляют собой одну и ту же реакцию. Иными словами, можно сказать, что

в этом случае можно найти такие константы λ_1 и λ_2 (по крайней мере одна из которых отлична от нуля), чтобы было выполнено равенство:

$$\lambda_1 a_{1j} + \lambda_2 a_{2j} = 0 \quad (j=1, 2, \dots, S) \quad (II.6)$$

В случае трех реакций появляется еще и другая возможность: одна из реакций может быть линейной комбинацией двух других. Такая реакция не дает в стехиометрическом смысле ничего нового по сравнению с парой реакций, от которых она зависит, так как любое вызываемое ею изменение концентраций может быть вызвано и комбинацией двух других реакций. Если такая зависимость существует, то можно найти такие константы $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ (не все равные нулю), что

$$\lambda_1 a_{1j} + \lambda_2 a_{2j} + \lambda_3 a_{3j} = 0 \quad (j=1, 2, \dots, S) \quad (II.7)$$

Например, если первые две реакции по существу одинаковы, то можно принять $\lambda_3 = 0$ и уравнение (II.7) сведется к уравнению (II.6). Если третья реакция является линейной комбинацией двух других, скажем

$$a_{3j} = \nu_1 a_{1j} + \nu_2 a_{2j} \quad (j=1, 2, \dots, S)$$

то можно положить

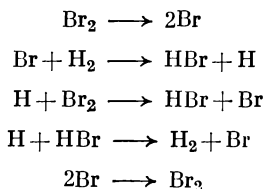
$$\lambda_1 = \nu_1; \quad \lambda_2 = \nu_2; \quad \lambda_3 = -1$$

Обобщая на случай R одновременно протекающих реакций, мы можем сказать, что реакции (II.5) *независимы*, если не существует набора констант λ_j (отличного от тривиального набора $\lambda_j = 0$, где $j = 1, 2, \dots, R$), для которого было бы выполнено равенство

$$\sum_{i=1}^R \lambda_i a_{ij} = 0 \quad (j=1, 2, \dots, S) \quad (II.8)$$

То же утверждение можно выразить в другой форме: строки матрицы, составленной из стехиометрических коэффициентов a_{ij} , должны быть линейно независимы, или ранг этой матрицы должен равняться R . Критерий (II.8) далее окажется весьма полезным при выборе минимального числа уравнений, полностью описывающих химический процесс. Однако для практической проверки независимости реакций он не очень удобен. Может случиться, что нетривиальный набор множителей не найден из-за нашего неумения, а не потому, что его действительно не существует.

Рассмотрим для примера систему реакций, представляющих собой кинетическое описание процесса образования бромистого водорода:



Сразу же видно, что здесь имеются две пары идентичных реакций: первая с пятой и вторая с четвертой. Однако без дальнейшего исследования было бы опасно заключить, что в рассматриваемом случае три независимых реакции. Положим

$$A_1 = \text{Br}_2; \quad A_2 = \text{Br}; \quad A_3 = \text{H}_2; \quad A_4 = \text{H}; \quad A_5 = \text{HBr}$$

Тогда имеем:

$$\begin{aligned} -A_1 + 2A_2 &= 0 \\ -A_2 - A_3 + A_4 + A_5 &= 0 \\ -A_1 + A_2 - A_4 + A_5 &= 0 \\ A_2 + A_3 - A_4 - A_5 &= 0 \\ A_1 - 2A_2 &= 0 \end{aligned}$$

Удобно выделить стехиометрические коэффициенты и записать их в виде матрицы с коэффициентом α_{ij} в i -й строке и j -м столбце:

$$\begin{array}{ccccc} -1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

Возьмем первую из строк с ненулевым элементом в первом столбце (здесь это будет первая строка) и разделим на ведущий элемент этой строки (здесь -1), чтобы сделать его равным $+1$. В общем случае, если $\alpha_{11} \neq 0$, первая строка матрицы принимает вид:

$$1 \quad \alpha_{12}/\alpha_{11} \quad \alpha_{13}/\alpha_{11}$$

Таким образом, имеем:

$$1 \quad -2 \quad 0 \quad 0 \quad 0$$

Используя эту строку, добьемся, чтобы в остальных строках все элементы первого столбца обратились в нуль. Для этого надо вычесть из i -й строки первую строку α_{i1} раз, что дает:

$$0 \quad \alpha_{i2} - \alpha_{i1}\alpha_{12}/\alpha_{11} \quad \alpha_{i3} - \alpha_{i1}\alpha_{13}/\alpha_{11}$$

В рассматриваемом случае получаем:

$$\begin{array}{ccccc} 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

Теперь не будем обращать внимания на первую строку и первый столбец и сделаем такие же преобразования с оставшейся матрицей с $R - 1$ строками. Находим:

$$\begin{array}{ccccc} 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

Продолжим преобразования (исключив две первых строки и два первых столбца, и т. д.) до тех пор, пока не останутся только строки, состоящие из одних нулей. В данном случае это можно сделать еще только один раз. Число независимых реакций равно числу единиц, находящихся в ведущем положении (имеющих слева от себя только нули), т. е. число независимых реакций равно полному числу реакций за вычетом числа строк, состоящих из одних нулей. В рассматриваемом случае имеется три независимых реакции.

Далее мы будем рассматривать только системы независимых реакций, поскольку всегда можно испытать независимость данной системы реакций с помощью выше описанного критерия или выбрать из данной системы независимую подсистему. В разбираемом примере можно выбрать реакции:

$$\begin{array}{rcl} A_1 - 2A_2 & = & 0 \\ A_2 + A_3 - A_4 - A_5 & = & 0 \\ A_3 - 2A_4 & = & 0 \end{array}$$

Суммарная реакция $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ не является независимой от этих трех, так как, складывая первую реакцию с удвоенной второй и вычитая третью, получаем $A_1 + A_3 - 2A_5 = 0$.

Упражнение II.5. Исследуйте стадии метода испытания на независимость, изложенного в этом разделе, и покажите, что он эквивалентен критерию (II.8).

Упражнение II.6. Если каждому i соответствует некоторое j (отличное от соответствующих всем другим i), такое, что $\alpha_{i,j} \neq 0$, а $\alpha_{i',j} = 0$ ($i' = 1, 2, \dots, R; i \neq i'$), то реакции независимы. Покажите это.

Упражнение II.7. В следующих примерах определите число независимых реакций:

- a) $2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$
 $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $2\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- b) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
 $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
 $4\text{NH}_3 + 6\text{NO} = 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
 $2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$
 $\text{N}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
- в) $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}$
 $\text{Na}_2\text{S} + \text{CaCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaS}$

II.3. Изменение количества вещества в ходе реакции

Количество любого химического вещества, присутствующего в системе, может измеряться его массой или числом молей. Если m_j — молекулярная масса вещества A_j , M_j — масса этого вещества и N_j — число молей, то

$$M_j = m_j N_j \quad (\text{II.9})$$

Если задана единица массы, например, килограмм, то уравнение (II.9) позволяет выразить ее через определенное число килограмм-молей (*кмоль*). Так, 1 кмоль железа равен 56 кг, а 1 кг H_2 составляет 0,5 кмоль. Моль — удобная единица измерения количества вещества, так как, согласно закону Авогадро, моль любого вещества состоит из одинакового числа молекул (около $6,023 \cdot 10^{23}$). Следовательно, все сказанное о смысле стехиометрического уравнения $\sum_j \alpha_j A_j = 0$ для молекул, можно повторить для молей. В реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ при образовании одного моля воды исчезают один моль водорода и полмоля кислорода. Аналогично, когда в реакции $\sum_j \alpha_j A_j = 0$ образуется α_j молей вещества A_j , одновременно образуется $\alpha_{j'}$ молей вещества $A_{j'}$. Если α_j отрицательно, это значит, что α_j молей A_j исчезают.

Если N_j — число молей вещества A_j , присутствующих в произвольный момент времени, а N_{j_0} — начальное число молей, то очевидно, величина $(N_j - N_{j_0})/\alpha_j$ одинакова при любом $j = 1, 2, \dots, S$. Обозначим ее через X ; тогда уравнение

$$N_j = N_{j_0} + \alpha_j X \quad (\text{II.10})$$

определяет изменение количества вещества A_j в ходе реакции. Величина X называется *степенью полноты* реакции; X — экстенсивная переменная, измеряемая в молях. Ее ценность заключается в том, что она связана с самой реакцией, а не с каким-либо отдельным веществом A_j , выбор которого был бы произвольным. Изменение числа молей вещества можно, конечно, выразить через изменение числа молей любого другого вещества, исключив X из двух уравнений типа (II.10), написанных с индексами j и j' :

$$N_{j'} = N_{j'_0} + \frac{\alpha_{j'}}{\alpha_j} (N_j - N_{j_0}) \quad (\text{II.11})$$

Изменение массы легко найти, комбинируя уравнения (II.9) и (II.10):

$$M_j = M_{j_0} + \alpha_j m_j X \quad (\text{II.12})$$

где M_{j_0} — начальная масса вещества A_j .

Если одновременно протекает несколько реакций, для каждой из них может быть определена степень полноты. Если X_i — степень

полноты i -й реакции, то эта реакция внесла $\alpha_{ij}X_i$ молей в общее изменение числа молей вещества A_j . Таким образом

$$N_j = N_{j0} + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij}X_i \quad (II.13)$$

Очевидно, нет нужды рассматривать реакции, зависящие от других. Предположим, например, что R -я реакция зависит от $R - 1$ первых, т. е.

$$\alpha_{Ri} = \sum_{i=1}^{R-1} \nu_i \alpha_{ij}$$

Тогда можно написать:

$$N_j - N_{j0} = \sum_{i=1}^{R-1} \alpha_{ij}X_i + \alpha_{Rj}X_R = \sum_{i=1}^{R-1} \alpha_{ij}(X_i + \nu_i X_R)$$

Рассматривая величину $X_i + \nu_i X_R = X'_i$ ($i = 1, 2, \dots, R - 1$) как степень полноты i -й реакции, видим, что изменения состава выражаются только через характеристики первых $R - 1$ реакций.

Следует иметь в виду, что, поскольку величины N_{j0} произвольны, реакция, начавшаяся с чистых исходных веществ, не всегда может привести к составу реагирующей смеси, определяемому набором этих величин. Для примера рассмотрим реакцию $A_1 - A_2 - A_3 = 0$. Будем изображать состав N_1, N_2, N_3 точкой в трехмерном пространстве, как показано на рис. II.1. Пусть реакция начинается в смеси одного моля A_2 с одним молем A_3 в отсутствие A_1 ; этому составу соответствует точка P на рис. II.1. Последующие составы лежат на линии PQ , уравнение которой в параметрической форме:

$$N_1 = x; \quad N_2 = 1 - x; \quad N_3 = 1 - x \quad (II.14)$$

где x — параметр, меняющийся вдоль линии от $x = 0$ в начальной точке P до $x = 1$ в конечной точке Q .

Однако тот же самый путь реакции можно получить, приняв $N_{10} = N_{20} = N_{30} = \frac{1}{2}$ и написав

$$N_1 = \frac{1}{2} + x; \quad N_2 = \frac{1}{2} - x; \quad N_3 = \frac{1}{2} - x$$

где x теперь меняется от $-\frac{1}{2}$ до $+\frac{1}{2}$, а не от 0 до 1. Очевидно, именно линия PQ изображает путь реакции при этих условиях. Если же

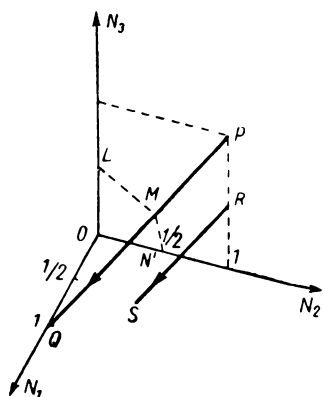


Рис. II.1. Пути реакции $A_1 - A_2 - A_3 = 0$.

взять состав, не лежащий на линии PQ , то невозможно с его помощью представить путь реакции, начинающейся с исходного состава $N_1 = 0$, $N_2 = N_3 = 1$. Например, если вначале присутствует только полмоля A_3 , так что $N_{10} = 0$, $N_{20} = 1$, $N_{30} = \frac{1}{2}$, то путь реакции изображается линией RS с уравнением:

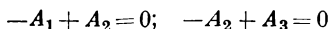
$$N_1 = x; \quad N_2 = 1 - x; \quad N_3 = \frac{1}{2} - x$$

Та же самая линия определяется уравнением

$$N_1 = n + x; \quad N_2 = 1 - n - x; \quad N_3 = \frac{1}{2} - n - x$$

с произвольным значением n , причем физически реализуемая часть этой линии, где все N_j положительны, соответствует интервалу $-n \leq x \leq 1 - n$. Таким образом, направление линии, изображающей путь реакции, есть однозначная характеристика самой реакции (так как оно определяется стехиометрическими коэффициентами), но положение этой линии в пространстве зависит от исходного состава. Вместо начальных чисел молей в уравнениях типа (II.10) можно использовать числа молей, соответствующие любому составу, лежащему на пути реакции. Если же взять какой-либо состав, лежащий в стороне от этой линии, то проходящий через него путь реакции будет начинаться с иного исходного состава.

Рассмотрим случай двух одновременно протекающих реакций:



Здесь

$$N_1 = N_{10} - x_1; \quad N_2 = N_{20} + x_1 - x_2; \quad N_3 = N_{30} + x_2 \quad (\text{II.15})$$

и точки, изображающие состав реагирующей смеси, лежат в плоскости, которая проходит через точку, изображающую начальный состав. Например, если исходным составом будет $N_{10} = 1$, $N_{20} = N_{30} = 0$ (точка P на рис. II.2), то возможные составы лежат в плоскости PQR . Первая реакция $-A_1 + A_2 = 0$ изображается линией PQ в плоскости $N_3 = 0$; если бы протекала одна реакция, то N_3 оставалось бы постоянным, а N_2 увеличивалось бы с уменьшением N_1 . Вторая реакция изображается линией, идущей в направлении PS ; эта линия лежит в плоскости $N_1 = \text{const}$ и одинаково наклонена к двум другим осям. Линия RS идет вне области реальных составов, где все N_j положительны, так как, очевидно, реакция не может начаться в точке P , где нет вещества A_2 . Однако вторая реакция может начаться с любой точки прямой PQ , в которую приводит первая реакция, начавшаяся в P . Линии, параллельные PS , проведенные через точки прямой PQ , образуют плоскость PQR . В любую точку этой плоскости можно попасть, начав процесс в точке P , и любой состав, лежащий в этой плоскости, можно использовать

вместо исходного в уравнениях типа (II.13). Истинный путь процесса может изображаться кривой линией, например PTR , лежащей в плоскости PQR .

Важно отметить, что одна реакция определяет направление прямой (рис. II.1), а пара реакций — ориентацию плоскости (рис. II.2). Положение их в пространстве определяется исходным составом. Если в трехмерном пространстве задана плоскость, можно указать единственную величину, постоянную в каждой точке плоскости, — проекцию линии, соединяющей точку с началом координат, на нормаль к плоскости. Это не что иное, как расстояние от плоскости до начала координат. На рис. II.2 нормаль к плоскости PQR имеет одинаковые направляющие углы и потому расстояние по нормали пропорционально $N_1 + N_2 + N_3$. Но из уравнения (II.15) следует, что

$$N_1 + N_2 + N_3 = N_{10} + N_{20} + N_{30}$$

действительно постоянно. Следовательно, для определения положения плоскости возможных составов достаточно знать общее число молей. Чтобы фиксировать положение линии с заданным направлением в трехмерном пространстве, необходимы две величины. Это связано с тем фактом, что существуют две независимые комбинации координат, остающиеся постоянными вдоль линии. Эти инварианты связаны с направлениями нормалей к прямой линии. Так, на рис. II.1 прямые LM и MN с тангенсами угла наклона $(1, 1, 0)$ и $(1, 0, 1)$ перпендикулярны к PQ и друг к другу; соответственно вдоль линии PQ сохраняются величины

$$N_1 + N_2 = N_{10} + N_{20} \text{ и } N_1 + N_3 = N_{10} + N_{30}$$

Нетрудно понять, что в случае R независимых реакций между S веществами существует $S - R$ независимых комбинаций чисел N_1, N_2, N_3 , остающихся постоянными в ходе реакции. Подробное исследование этого вопроса не входит в наши планы; некоторые дополнительные сведения можно найти в работах, указанных в библиографии (стр. 38), и упражнениях в конце главы.

Упражнение II.8. Покажите, что наибольшим возможным значением X является наименьшее положительное значение $N_{j0}/(-\alpha_j)$.

Упражнение II.9. Каковы предельные значения X_1 и X_2 в случае двух реакций?

Упражнение II.10. Если реакция $\sum_j \alpha_j A_j = 0$ заменена на реакцию $\sum_j \alpha'_j A_j = 0$ (где $\alpha'_j = \lambda \alpha_j$), то каково будет соотношение между степенями полноты этих реакций X и X' ?

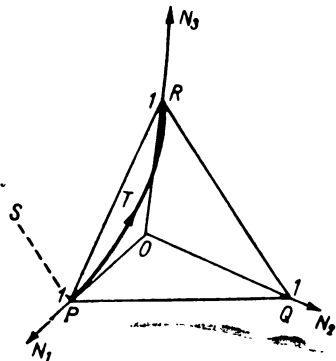


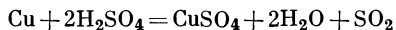
Рис. II.2. Плоскость возможных составов для последовательной реакции $A_1 \rightarrow A_2, A_2 \rightarrow A_3$.

Упражнение II.11. Две смеси с начальным составом N_{j0} и N'_{j0} реагируют до степени полноты реакции X и X' , соответственно. Затем их смешивают. Покажите, что результирующий состав будет таким же, как и в случае, если бы их смешали до реакции и дали бы реагировать до степени полноты $X + X'$.

Упражнение II.12. Изобразите на рис. II.1 следующий процесс. Взято по одному молю веществ A_2 и A_3 . Проведена реакция до образования $1/2$ моля A_1 , затем добавлено $1/2$ моля A_3 и один моль A_2 ; после этого реакция проведена до завершения.

Упражнение II.13. Реакции $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$ начинаются с исходного состава $N_1 = 1$, $N_2 = N_3 = 0$ и идут до степеней полноты X_1 и X_2 . Затем добавляются n_1 и n_2 молей веществ A_1 и A_2 и реакции идут дальше до степеней полноты X'_1 и X'_2 . Покажите, что X'_1 не может превышать $1 + n_1 - X_1$, а X'_2 не превысит $1 + n_1 + n_2 - X_2$. Покажите, что вторая стадия процесса изображается на рис. II.2 кривой, лежащей в плоскости, параллельной PQR и проходящей через точку $N_1 = 1 + n_1 + n_2$, $N_2 = N_3 = 0$, и потому конечного состава можно достичь, начав из этой точки и проведя реакции до степеней полноты $n_2 + X_1 + X'_1$ и $X_2 + X'_2$, соответственно.

Упражнение II.14. Медь и серная кислота реагируют с образованием двуокиси серы:



Сколько меди и 94%-й серной кислоты нужно, чтобы получить 1 кг двуокиси серы? Если 1 кг меди растворяется в 15 кг 94%-й серной кислоты и вся двуокись серы покидает раствор, какова концентрация кислоты в конце процесса? Концентрация кислоты дана в массовых процентах.

II.4. Меры концентрации

В предыдущем параграфе мы пользовались экстенсивной мерой состава N_j и экстенсивной мерой степени полноты реакции X . При этом подразумевается, как и в термодинамике, что каждый раз, когда система каким-либо образом увеличивается вдвое, обе эти переменные тоже удваиваются. Интенсивной мерой состава является концентрация. Применяются различные меры концентрации.

1. *Мольная концентрация.* Если в объеме V находятся N_j молей вещества A_j , то мольная концентрация вещества A_j равна

$$c_j = N_j/V \quad (\text{II.16})$$

2. *Массовая концентрация.* Если масса вещества A_j в объеме V равна M_j , то массовая концентрация, или плотность вещества A_j , определяется по формуле:

$$\rho_j = M_j/V \quad (\text{II.17})$$

3. *Мольная доля.* Если полное число молей в системе равно

$$N = \sum_{j=1}^S N_j \quad (\text{II.18})$$

то мольная доля вещества A_j

$$x_j = N_j/N \quad (\text{II.19})$$

4. Массовая доля. Если

$$M = \sum_{j=1}^S M_j \quad (11.20)$$

— общая масса, то массовая доля вещества A_j

$$g_j = M_j/M \quad (11.21)$$

Существуют две соответствующих меры суммарной концентрации: общая мольная концентрация

$$c = \sum_{j=1}^S c_j = N/V \quad (11.22)$$

общая массовая концентрация, или плотность

$$\rho = \sum_{j=1}^S \rho_j = M/V \quad (11.23)$$

Соотношение указанных мер концентрации представлено в таблице. В диагональных клетках дано определение соответствующей величины, а в остальных клетках переменные, обозначающие строки таблицы, выражены через переменные, обозначающие ее столбцы.

| Меры концентрации | c_j , моль ед. объема | x_j (безразмерная) | c , моль ед. объема | ρ_j , ед. массы ед. объема | g_j (безразмерная) | ρ , ед. массы ед. объема |
|-------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------|--|--|-------------------------------------|
| c_j | N_j/V | cx_j | cx_j | ρ_j/m_j | $\rho g_j/m_j$ | $\rho g_j/m_j$ |
| x_j | c_j/c | N_j/N | c_j/c | $\frac{\rho_j}{m_j} \left/ \sum_j \left(\frac{\rho_j}{m_j} \right) \right.$ | $\frac{g_j}{m_j} \left/ \sum_j \left(\frac{g_j}{m_j} \right) \right.$ | — |
| c | $\sum_j c_j$ | — | N/V | $\sum_j (\rho_j/m_j)$ | $\rho \sum_j (g_j/m_j)$ | $\rho \sum_j (g_j/m_j)$ |
| ρ_j | $m_j c_j$ | $m_j c x_j$ | $m_j x_j c$ | M_j/V | ρg_j | ρg_j |
| g_j | $m_j c_j / \sum_j m_j c_j$ | $m_j x_j / \sum_j m_j x_j$ | — | ρ_j / ρ | M_j / M | ρ_j / ρ |
| ρ | $\sum_j m_j c_j$ | $c \sum_j m_j x_j$ | $c \sum_j m_j x_j$ | $\sum_j \rho_j$ | — | M/V |

Для идеальных газов удобной мерой концентрации является парциальное давление компонентов. Согласно закону Дальтона,

парциальное давление p_j вещества A_j связано с общим давлением P следующим соотношением:

$$p_j = x_j P \quad (\text{II.24})$$

Для идеальных газов имеем

$$p_j V = N_j R T \quad (\text{II.25})$$

или

$$p_j = c_j R T \quad (\text{II.26})$$

откуда

$$c_j = x_j P / R T \quad (\text{II.27})$$

В случае неидеальных газов уравнение (II.27) следует модифицировать, введя коэффициент сжимаемости Z_j , который определяется из справочных таблиц. При этом получаем:

$$p_j = c_j Z_j R T \quad (\text{II.28})$$

$$c_j = x_j P / Z_j R T \quad (\text{II.29})$$

II.5. Изменение концентрации в ходе одной реакции

Формулы, связывающие изменение концентрации со степенью полноты реакции, можно получить, комбинируя различные меры концентрации с основным соотношением (II.10). Так, если реакция проходит при постоянном объеме, то

$$c_j = \frac{N_j}{V} = \frac{N_{j0}}{V} + \alpha_j \frac{X}{V} = c_{j0} + \alpha_j \xi \quad (\text{II.30})$$

где ξ — интенсивная мера степени полноты реакции (в молях на единицу объема);

c_{j0} — исходная концентрация вещества A_j .

Введем обозначения

$$c_0 = \sum_{j=1}^S c_{j0}; \quad \bar{\alpha} = \sum_{j=1}^S \alpha_j$$

тогда

$$c = c_0 + \bar{\alpha} \xi \quad (\text{II.31})$$

и, следовательно

$$x_j = \frac{c_{j0} + \alpha_j \xi}{c_0 + \bar{\alpha} \xi} = \frac{x_{j0} + \alpha_j \xi'}{1 + \bar{\alpha} \xi'} \quad (\text{II.32})$$

где $\xi' = \xi / c_0$ — безразмерная степень полноты реакции.

Если $\bar{\alpha} = 0$, т. е. общее число молей не изменяется в ходе реакции, то мольная доля x_j в уравнении (II.32) становится линейной функцией ξ'

Так как $\rho_j = m_j c_j$ (где m_j — молекулярная масса вещества A_j), то

$$\rho_j = \rho_{j0} + \alpha_j m_j \xi \quad (11.33)$$

Поскольку $\sum \alpha_j m_j = 0$, во время реакции, проходящей при постоянном объеме, плотность не меняется и $\rho = \rho_0$. Поэтому, разделив уравнение (11.33) на ρ , получаем:

$$g_j = g_{j0} + \alpha_j m_j \xi'' \quad (11.34)$$

где

$$\xi'' = \xi / \rho \quad (11.35)$$

— степень полноты реакции, выраженная в молях на единицу массы.

Так как масса остается неизменной, последние уравнения можно использовать и в тех случаях, когда реакция проходит при переменном объеме. Поэтому g_i — удобная мера концентрации для газовых реакций, идущих с изменением объема. В дальнейшем, однако, мы будем применять, главным образом, уравнение (11.30) и безразмерную степень полноты реакции ξ .

Следует отметить, что интенсивные переменные ξ , ξ' и ξ'' в каждом случае связаны не с отдельным произвольно выбранным веществом, а с самой реакцией. Конечно, всегда можно выразить все концентрации через концентрацию одного из веществ, например A_1 , исключив степень полноты реакции из общих выражений, приведенных выше, и тех же выражений, написанных для $j = 1$. Так

$$\xi = \frac{c_j - c_{j0}}{\alpha_j} = \frac{c_0 (x_j - x_{j0})}{\alpha_j - \bar{\alpha} x_j} = \frac{\rho_j - \rho_{j0}}{\alpha_j m_j} \quad (11.36)$$

и, следовательно

$$c_j = c_{j0} + \frac{\alpha_j}{\alpha_1} (c_1 - c_{10}) \quad (11.37)$$

$$x_j = x_{j0} + \frac{\alpha_j - \bar{\alpha} x_{j0}}{\alpha_1 - \bar{\alpha} x_{10}} (x_1 - x_{10}) \quad (11.38)$$

$$\rho_j = \rho_{j0} + (\rho_1 - \rho_{10}) \frac{\alpha_j m_j}{\alpha_1 m_1} \quad (11.39)$$

Важно понять, что оба способа описания изменений состава в ходе реакции равноправны, и всегда следует применять простейший из них. Преимущество сохраняется за степенью полноты реакции, так как эта переменная не зависит от произвольного выбора какого-либо отдельного вещества. Существует, конечно, и некоторая произвольность в записи стехиометрических уравнений, но она по своей природе более «естественна» для рассматриваемой системы.

Упражнение II.15 Дана смесь N_2 , H_2 и инертных веществ. Мольные доли N_2 и H_2 относятся как $1 : 3\gamma$, а мольная доля инертных веществ равна δ . К моменту, когда мольная доля образовавшегося в результате реакции NH_3 стала равной z , мольные доли N_2 и H_2 изменились до $1 - b_1 z$ и $1 - b_2 z$, соответственно. Покажите, что

$$b_1 = \frac{1/2(3\gamma - 1) + \delta}{1 - \delta}; \quad b_2 = \frac{1/2(\gamma + 1) + \gamma\delta}{\gamma(1 - \delta)}$$

Упражнение II.16. Покажите, что отношение мольных долей N_2 и H_2 остается в ходе реакции неизменным только при $\gamma = 1$.

Упражнение II.17 Единичный объем смеси с исходным составом c_{j0} реагирует до степени полноты реакции ξ_1 без изменения объема. Затем добавляется объем v_1 с составом c'_{j0} . Покажите, что результирующий состав смеси можно было бы получить, начав реакцию с исходного состава

$$(c_{j0} + v c'_{j0}) / (1 + v).$$

Упражнение II.18. Единичный объем с исходной концентрацией c_{j0} реагирует до степени полноты реакции ξ_1 . Затем добавляется объем v_1 исходной смеси и реакция ведется до степени полноты ξ_2 , после чего снова добавляется объем v_2 . Покажите, что после n таких операций

$$c_j = c_{j0} + \alpha_j \xi$$

и

$$\xi = \frac{\xi_1 + (1 + v_1) \xi_2 + (1 + v_1 + v_2) \xi_3 + \dots + (1 + v_1 + v_2 + \dots + v_{n-1}) \xi_n}{1 + v_1 + v_2 + \dots + v_n}$$

Упражнение II.19. Покажите, что, если после каждого цикла реакция — разбавление кажущаяся степень полноты реакции остается неизменной и равна ξ , то

$$\xi_r = \xi v_r / (1 + v_1 + v_2 + \dots + v_{r-1}).$$

II.6. Изменение концентрации в сложном процессе

Изменение концентрации в сложном процессе, включающем несколько одновременных реакций, можно найти тем же способом, что и изменение соответствующей экстенсивной переменной — числа молей (см. раздел II.3). Для каждой реакции может быть определена интенсивная мера степени полноты реакции:

$$\xi_i = X_i / V; \quad \xi'_i = X_i / N_0; \quad \xi''_i = X_i / M \quad (II.40)$$

где V , N_0 и M — объем, начальное число молей и масса, соответственно.

Тогда из уравнения (II.12) имеем:

$$c_j = c_{j0} + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \xi_i \quad (II.41)$$

Если

$$\bar{\alpha}_i = \sum_{j=1}^S \alpha_{ij} \quad (II.42)$$

то

$$c = c_0 + \sum_{j=1}^R \bar{\alpha}_j \xi_j \quad (11.43)$$

и

$$x_j = \frac{x_{j0} + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \xi'_i}{1 + \sum_{i=1}^R \bar{\alpha}_i \xi'_i} \quad (11.44)$$

Аналогично

$$\rho_j = \rho_{j0} + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} m_j \xi_i \quad (11.45)$$

и

$$g_j = g_{j0} + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} m_j \xi''_i \quad (11.46)$$

Снова можно выделить некоторые ключевые вещества и через их концентрации выразить концентрации всех остальных веществ. Можно предположить, что ключевыми являются вещества A_1 , A_R , и выразить концентрации c_j ($j = R + 1, \dots, S$) через c_1 , c_R , исключив ξ из системы $R + 1$ уравнений

$$c_j - c_{j0} = \alpha_{1j} \xi_1 + \dots + \alpha_{Rj} \xi_R$$

$$c_1 - c_{10} = \alpha_{11} \xi_1 + \dots + \alpha_{R1} \xi_R$$

$$c_R - c_{R0} = \alpha_{1R} \xi_1 + \dots + \alpha_{RR} \xi_R$$

Решение этой системы дает:

$$c_j = c_{j0} + \sum_{i=1}^R \frac{\Delta_{ij}}{\Delta} (c_i - c_{i0}) \quad (11.47)$$

где Δ — определитель R -го порядка с элементами α_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, R$);
 Δ_{ij} — определитель, полученный из Δ заменой i -й строки на $(\alpha_{1j}, \alpha_{2j}, \dots, \alpha_{Rj})$.

Упражнение 11.20. Найдите формулу, аналогичную (11.47), для мольной доли x_j .

Упражнение 11.21. Запишите реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$, $\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ в стандартной форме, считая NH_3 основным продуктом процесса. Смесь 68,4% H_2 , 22,6% N_2 , 9% CO_2 реагирует, пока не образуется 15% NH_3 и 5% H_2O (все проценты — мольные). Какова будет концентрация H_2 и N_2 ?

II.7. Инварианты системы реакций

Обсудим некоторые результаты, связанные с геометрической интерпретацией формул, приведенных в разделе II.3. Мы заметили, что в случае одной реакции между тремя веществами существуют две различные комбинации концентраций, остающиеся неизменными в ходе процесса. Для двух реакций между тремя веществами существует только одна такая комбинация. Общее правило: имеется $S - R$ независимых комбинаций S концентраций в процессе, включающем R независимых реакций. Эти комбинации могут быть записаны в виде:

$$\eta_k = \sum_{j=1}^S \beta_{kj} c_j \quad (II.48)$$

Величины η_k называются инвариантами системы реакций. Поскольку общее число инвариантов равно $S - R$, мы можем обозначить их индексами $k = R + 1, \dots, S$. Независимость инвариантов определяется так же, как и независимость реакций: ни один из инвариантов не может быть представлен в виде линейной комбинации всех остальных, т. е. не существует такого нетривиального набора констант λ_k , чтобы

$$\sum_{k=R+1}^S \lambda_k \beta_{kj} = 0 \quad (j=1, 2, \dots, S) \quad (II.49)$$

Используя соотношение (II.41) между концентрациями и степенями полноты реакций, имеем

$$\eta_k = \sum_{j=1}^S \beta_{kj} c_{j0} + \sum_{j=1}^S \sum_{i=1}^R \beta_{kj} \alpha_{ij} \xi_i = \eta_{k0} + \sum_{i=1}^R \left(\sum_{j=1}^S \beta_{kj} \alpha_{ij} \right) \xi_i$$

Но так как R реакций независимы, равенство $\eta_k = \eta_{k0}$ может быть соблюдено только в том случае, если все коэффициенты при ξ_i равны нулю, т. е.

$$\sum_{j=1}^S \beta_{kj} \alpha_{ij} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, R; \quad k=R+1, \dots, S) \quad (II.50)$$

Если коэффициенты β_{kj} при фиксированном k рассматривать как S -мерный вектор, смысл соотношения (II.50) заключается в том, что этот вектор оказывается ортогональным ко всем направлениям, определяемым уравнениями реакций. Именно поэтому прямые LM и MN на рис. II.1 ортогональны PQ , а на рис. II.2 инвариант определяется направлением нормали к плоскости PQR .

При фиксированном k уравнения (II.50) представляют собой систему R уравнений с S неизвестными $\beta_{k1}, \beta_{k2}, \dots, \beta_{kS}$. Так как реакции независимы, мы всегда можем расположить символы веществ

в таком порядке, что определитель, составленный из коэффициентов α_{ij} первых R столбцов, будет отличен от нуля:

$$\begin{aligned} \alpha_{11}\beta_{k1} + \alpha_{12}\beta_{k2} + \dots + \alpha_{1R}\beta_{kR} &= -\alpha_{1, R+1}\beta_{k, R+1} - \dots - \alpha_{1S}\beta_{kS} \\ \alpha_{21}\beta_{k1} + \alpha_{22}\beta_{k2} + \dots + \alpha_{2R}\beta_{kR} &= -\alpha_{2, R+1}\beta_{k, R+1} - \dots - \alpha_{2S}\beta_{kS} \\ \alpha_{R1}\beta_{k1} + \alpha_{R2}\beta_{k2} + \dots + \alpha_{RR}\beta_{kR} &= -\alpha_{2, R+1}\beta_{k, R+1} - \dots - \alpha_{RS}\beta_{kS} \end{aligned}$$

Решив эту систему уравнений, можно выразить первые R коэффициентов β_{ki} через остальные $S - R$ коэффициентов. Нетрудно убедиться, что система имеет $S - R$ независимых решений. Действительно, при фиксированном k мы можем принять $\beta_{kk} = 1$, $\beta_{kk'} = 0$ ($k \neq k'$) и найти решение в виде

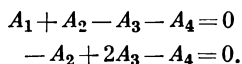
$$\beta_{kj} = -\Delta'_{kj} / \Delta \quad (j = 1, 2, \dots, R) \quad (\text{II. 51})$$

где Δ — определитель, составленный из стехиометрических коэффициентов α_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, R$);

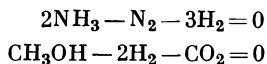
Δ'_{kj} — определитель, получающийся из Δ заменой j -го столбца на столбец $(\alpha_{1k}, \alpha_{2k}, \dots, \alpha_{Rk})$.

Определитель Δ'_{kj} является транспонированным по отношению к соответствующему определителю из выражения (II.47), поэтому они численно равны.

Упражнение II.22. Покажите, что $c_1 + c_2 + c_3 + c_4$ и $3c_1 - 3c_2 - c_3 + c_4$ являются инвариантами системы реакций:



Упражнение II.23. Найдите инварианты реакций синтеза аммиака и метанола:



Найдите инварианты и в том случае, когда обе реакции протекают одновременно.

Упражнение II.24. Существуют ли инвариантные комбинации мольных долей веществ в реакции $\sum_j \alpha_j A_j = 0$ ($\bar{\alpha} \neq 0$), отличные от их суммы? Если существуют, найдите их и определите, чем они отличаются от рассмотренных выше инвариантов.

II.8. Меры скорости реакции

Экстенсивная мера скорости реакции определяется как

$$R^* = \frac{dX}{dt} \quad (\text{II. 52})$$

Предполагается, что изменение степени полноты реакции во времени вызвано только самим химическим превращением. Таким образом, изменение состава в ходе реакции определяется соотношением:

$$\frac{dN_j}{dt} = \frac{d}{dt} (N_{j0} + \alpha_j X) = \alpha_j R^* \quad (II.53)$$

Величина R^* измеряется в молях на единицу времени. Интенсивная мера скорости реакции определяется как

$$r = R^*/V \quad (II.54)$$

Если объем постоянен, то, очевидно

$$r = \frac{d\xi}{dt} \quad (II.55)$$

В общем случае

$$r = \frac{1}{V} \cdot \frac{d}{dt} (V\xi) = \frac{d\xi}{dt} + \xi \frac{d \ln V}{dt} \quad (II.56)$$

Поскольку масса остается неизменной, скорость реакции, выраженная в молях на единицу времени на единицу массы, равна

$$r'' = \frac{R^*}{M} = \frac{d}{dt} \left(\frac{X}{M} \right) = \frac{d\xi''}{dt} = \frac{r}{\rho} \quad (II.57)$$

Скорость изменения концентрации в ходе реакции можно найти из уравнения (II.53). При постоянном объеме:

$$\frac{dc_j}{dt} = \alpha_j \frac{R^*}{V} = \alpha_j r \quad (II.58)$$

Если объем не остается постоянным, то $c_j = N_j/V$ и

$$\frac{dc_j}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_j}{dt} - c_j \frac{d \ln V}{dt} = \alpha_j r - c_j \frac{d \ln V}{dt} \quad (II.59)$$

Для суммарной концентрации $c = \sum_i c_i$ имеем:

$$\frac{dc}{dt} = \bar{\alpha} r - c \frac{d \ln V}{dt} \quad (II.60)$$

Следовательно, для мольной доли получаем:

$$\frac{dx_j}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{c_j}{c} \right) = \frac{1}{c} \cdot \frac{dc_j}{dt} - \frac{c_j}{c^2} \cdot \frac{dc}{dt} = (\alpha_j - \bar{\alpha} x_j) \frac{r}{c} \quad (II.61)$$

Массовая концентрация равна

$$\rho_j = m_j c_j$$

так что

$$\frac{d\rho_j}{dt} = \alpha_j m_j r - \rho_j \frac{d \ln V}{dt} \quad (II.62)$$

Для массовой доли имеем:

$$\frac{dg_j}{dt} = \frac{\alpha_j m_j r}{\rho} = \alpha_j m_j r'' \quad (11.63)$$

В случае нескольких одновременно протекающих реакций мы можем определить набор скоростей

$$R_i^* = \frac{dX_i}{dt} \quad (i = 1, 2 \dots R) \quad (11.64)$$

Соответствующими интенсивными величинами будут

$$r_i = R_i^*/V \quad (11.65)$$

Эти величины определяют систему реакций в целом, и выражения для скорости одной и той же реакции, включенной в две различные системы, не обязательно будут совпадать. Аналогично приведенным выше формулам, имеем:

$$\frac{dN_j}{dt} = \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} R_i^* \quad (11.66)$$

$$\frac{dc_j}{dt} = \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} r_i - c_j \frac{d \ln V}{dt} \quad (11.67)$$

$$\frac{dM_j}{dt} = \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} m_j R_i^* \quad (11.68)$$

$$\frac{d\rho_j}{dt} = \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} m_j r_i - \rho_j \frac{d \ln V}{dt} \quad (11.69)$$

$$\frac{dg_j}{dt} = \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} m_j r_i / \rho = \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} m_j r_i'' \quad (11.70)$$

Скорости R^* и r зависят от состава реагирующей смеси и термодинамических переменных. Мы обсудим их более подробно в главе IV.

Упражнение 11.25. Покажите, что при постоянных температуре и давлении изменение объема смеси идеальных газов связано со скоростью реакции соотношением:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} = \frac{\bar{a}}{c_0} r$$

где c_0 — исходная суммарная молярная концентрация.

Выведите отсюда как следствие или покажите независимым образом,

$$\frac{dc_j}{dt} = \left(\alpha_j - \frac{\bar{a}c_j}{c_0} \right) r$$

Упражнение II.26. При постоянном давлении изменение объема реагирующей идеальной газовой смеси вследствие изменений общего числа молей и температуры пропорционально степени полноты реакции. Если $T = T_0 + JX$, покажите, что

$$\frac{d \ln V}{dt} = \left(\frac{\bar{\alpha}}{c} + J \frac{NR}{P} \right) r$$

где R — газовая постоянная.

Упражнение II.27. Исследуйте, как и в предыдущих задачах, изменение парциальных давлений в случае, когда реакция проводится при постоянном объеме.

Дополнительные упражнения

Упражнение II.28. Если γ_{ik} — элемент несингулярной матрицы и реакции $\sum_{j=1}^S \alpha_{ij} A_j = 0$ ($i = 1, 2, \dots, R$) независимы, покажите, что независимы также реакции $\sum_{j=1}^S \tilde{\alpha}_{kj} A_j = 0$ (где $\tilde{\alpha}_{kj} = \sum_{i=1}^R \gamma_{ik} \alpha_{ij}$).

Упражнение II.29. Если α — матрица $R \times S$ с элементами α_{ij} , γ — матрица $R \times R$ с элементами γ_{ik} и A — символический вектор веществ, то система реакций может быть записана в виде $\alpha A = 0$. Пусть, как в предыдущей задаче, $\tilde{\alpha} = \gamma \alpha$ и $|\gamma| \neq 0$. Покажите, что векторы степеней полноты реакции в обеих системах (соответственно ξ и $\tilde{\xi}$) связаны соотношением $\tilde{\xi} = \gamma^{-1} \xi$.

Упражнение II.30. Стехиометрические коэффициенты α_{1j} можно нормировать, разделив каждый из них на квадратный корень из суммы их квадратов. Запишите вектор нормированных коэффициентов $\alpha_{(1)} = (\alpha_{11}, \dots, \alpha_{1S})$. Покажите, что существуют такие постоянные λ и μ , что вектор

$$\alpha_{(2)} = [\lambda (\alpha_{21} - \mu \alpha_{11}), \lambda (\alpha_{22} - \mu \alpha_{12}), \dots, \lambda (\alpha_{2S} - \mu \alpha_{1S})]$$

нормирован таким же образом (т. е. сумма квадратов его элементов равна 1) и $\alpha_{(1)} \alpha_{(2)} = 0$. Можно ли продолжить этот процесс и получить новый набор R реакций, обладающий тем свойством, что

$$\alpha'_{(i)} \alpha_{(i)} = 1; \quad \alpha'_{(i)} \alpha_{(i')} = 0 \quad (i \neq i')$$

Является ли преобразование к новой системе ортонормальных реакций несингулярным? (Штрих обозначает транспонированный вектор, или вектор-строку).

Упражнение II.31. Возьмите любой вектор, независимый от ортонормальной системы $\alpha_{(i)}$ ($i = 1, 2, \dots, R$) и ортонормируйте его по отношению ко всем $\alpha_{(i)}$. Полученный таким образом вектор назовем $\beta_{(k)}$; $\beta'_k \beta_k = 1$, $\beta'_k \alpha_{(i)} = \alpha'_{(i)} \beta_{(k)} = 0$. Сколько независимых векторов $\beta_{(k)}$ можно найти? Покажите, что, если c — вектор концентраций, то $\beta'_{(k)} c$ — инвариант данной системы реакций.

Упражнение II.32. Пусть ξ — вектор степеней полноты реакции и η — вектор инвариантов $\eta_k = \beta'_{(k)} c$. Составим вектор $\zeta' = (\xi', \eta')$ и матрицу

$$C = \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha'_{(i)} \\ \beta'_{(k)} \end{bmatrix} \quad \begin{matrix} (i = 1, 2, \dots, R) \\ (k = R + 1, \dots, S) \end{matrix}$$

Покажите, что если значения степеней полноты реакции ξ_0 и инвариантов η_0 , соответствующие исходному составу c_0 , связаны соотношением $\xi_0 = C c_0$, то $c = C' \xi$.

Упражнение II.33. Пусть каждое вещество A_j представляет собой линейную комбинацию элементов E_p : $A_j = \sum_p \varepsilon_{jp} E_p$, и ранг матрицы ε_{jp} равен P . Покажите, что число независимых реакций R между S веществами не может превышать $S - P$.

Упражнение II.34. Система реакций $\sum_j \alpha_{ij} A_j = 0$ (не обязательно независимых) представляет собой кинетическое описание процесса, и каждой из этих реакций может быть однозначно сопоставлена скорость r_i . Пусть $\sum_j \bar{\alpha}_{ij} A_j = 0$ и $\sum_j \tilde{\alpha}_{ij} A_j = 0$ — две системы независимых реакций, дающих эквивалентное стехиометрическое описание данного процесса, а $\alpha_{ij} = \sum_p \bar{\beta}_{ip} \bar{\alpha}_{pj} = \sum_p \tilde{\beta}_{ip} \tilde{\alpha}_{pj}$. Покажите, что скорости \bar{r}_i и \tilde{r}_i , приписываемые i -й реакции в этих двух представлениях, равны $\sum_j \bar{\beta}_{pi} \bar{r}_p$ и $\sum_j \tilde{\beta}_{pi} \tilde{r}_p$, соответственно.

Упражнение II.35. Возьмите систему реакций $A_1 \rightleftharpoons A_2$, $A_2 \rightleftharpoons A_3$, $A_3 \rightleftharpoons A_1$ со скоростями $r_1 = k_{11}c_1 - k_{12}c_2$, $r_2 = k_{22}c_2 - k_{23}c_3$, $r_3 = k_{33}c_3 - k_{31}c_1$ и представьте ее сначала парой независимых реакций $A_1 \rightleftharpoons A_2$, $A_2 \rightleftharpoons A_3$, а затем парой $A_1 \rightleftharpoons A_2$, $A_3 \rightleftharpoons A_1$. Покажите отсюда, что скорость реакции $A_1 \rightleftharpoons A_2$ зависит от того, какая из двух остальных реакций составляет вместе с ней независимую систему.

Обозначения

- A_j — j -е химическое вещество.
- c — общая молярная концентрация, моль/ед. объема.
- c_j — молярная концентрация вещества A_j , моль/ед. объема.
- c_0 — полная исходная молярная концентрация, моль/ед. объема.
- c_{j0} — исходная молярная концентрация вещества A_j , моль/ед. объема.
- g_j — массовая доля вещества A_j .
- g_{j0} — исходная массовая доля вещества A_j .
- M — общая масса системы, ед. массы.
- M_j — масса вещества A_j , ед. массы.
- m_j — молекулярная масса вещества A_j , ед. массы/моль.
- \dot{N} — полное число молей в системе.
- N_j — число молей вещества A_j .
- N_{j0} — исходное число молей вещества A_j .
- P — общее давление, ед. давления.
- P_j — парциальное давление вещества A_j , ед. давления.
- R — газовая постоянная, кал/(моль · град).
- R — число реакций.
- R^* — скорость реакции, моль/ед. времени.
- R_i^* — скорость i -й реакции, моль/ед. времени.
- r — скорость реакции, моль/(ед. объема · ед. времени).
- r_i — скорость i -й реакции, моль/(ед. объема · ед. времени).
- r_i^m — скорость реакции, моль/(ед. массы · ед. времени).
- S — число присутствующих химических веществ.
- T — температура, °К.
- V — объем, ед. объема.
- X — степень полноты реакции, моль.
- X_i — степень полноты i -й реакции, моль.
- x_j — молярная доля вещества A_j .
- x_{j0} — исходная молярная доля вещества A_j .
- Z_j — коэффициент сжимаемости вещества A_j .

α_j — стехиометрический коэффициент вещества A_j .
 α_{ij} — стехиометрический коэффициент вещества A_j в i -й реакции.

$$\bar{\alpha} = \sum_{j=1}^S \alpha_j.$$

$$\bar{\alpha}_i = \sum_{j=1}^S \alpha_{ij}.$$

β_{kj} — коэффициент при концентрации вещества A_j в инварианте η_k .

Δ — определитель первых R строк и столбцов матрицы стехиометрических коэффициентов.

$\Delta_{i,j}$ — определитель, полученный из Δ заменой i -й строки на $(\alpha_{1j} \dots \alpha_{Rj})$.

η_k — k -й инвариант системы реакций.

λ — множитель.

ν — коэффициент в выражении, определяющем линейную зависимость реакций.

ξ — степень полноты реакции, моль/ед. объема.

$$\xi' = \xi/c_0.$$

$$\xi'' = \xi/\rho, \text{ моль/ед. массы.}$$

ξ_i, ξ'_i, ξ''_i — степень полноты i -й реакции.

ρ_j — массовая концентрация вещества A_j , ед. массы/ед. объема.

ρ_{j0} — исходная массовая концентрация вещества A_j , ед. массы/ед. объема.

ρ — плотность, или общая массовая концентрация, ед. массы/ед. объема.

Индексы

i — обозначает i -ю реакцию ($i = 1, 2, \dots, R$).

j — обозначает вещество A_j ($j = 1, 2, \dots, S$).

k — обозначает k -й инвариант ($k = R + 1, \dots, S$).

Литература

Общие вопросы составления баланса вещества в химической реакции освещаются во многих книгах, в том числе в большей части монографий, указанных в библиографии к главе I. Отметим дополнительно книги:

O. A. Houghton, K. M. Watson, R. A. Ragatz, Chemical Process Principles, Vol. 1., New York, 1958.

A. X. Schmidt, H. L. List, Material and Energy Balances, New York, 1962.

Понятие степени полноты реакции восходит к книге:

Th. de Donde, Leçons de Thermodynamique et de Chimie—Physique, Paris, 1920.

Детальный алгебраический анализ стехиометрии сложных реакций можно найти в статьях:

R. H. S. Mah, R. A. ris, The Independence of Chemical Reactions, Ind. Eng. Chem. Fund., 2, 90 (1963).

R. A. ris, The Fundamental Arbitrariness in Stoichiometry, Chem. Eng. Sci., 18, 554 (1963).

Основные понятия линейной алгебры излагаются во многих учебниках, например:

G. Birkhoff, S. Mac Lane, A Survey of Modern Algebra, Chicago, 1953.

[А. Г. Курош, Курс высшей алгебры, Физматгиз, 1963. Современная математика для инженеров, под ред. Беккенбаха, ИЛ, 1958.]

**Теплота
образования
веществ**

Теплота реакции

**Зависимость
теплоты реакции
от температуры
и давления**

**Скорость
тепловыделения**

**Химическое
равновесие**

**Расчет равновесных
составов
для гомогенной
реакции**

**Равновесие
сложных
и гетерогенных
реакций**

Прирост энтропии

В задачи этой книги не входит подробное исследование термостатики и термодинамики химических реакций, цель ее — выявить принципы, лежащие в основе анализа и проектирования химических реакторов; поэтому нам следует избегать излишних усложнений. Конечно, на практике может возникнуть много трудных проблем, связанных с неидеальным поведением реагирующих смесей, однако расчеты, учитывающие отклонения от идеальности, проводятся с помощью тех же методов, что и более простые расчеты, излагаемые в настоящей главе. Поскольку имеется сравнительно большое количество термодинамических данных, всегда нужно следить за тем, чтобы не превысить точность, вводя мелкие поправки в расчет, использующий приблизительные и в большинстве случаев неполные кинетические данные. Другая причина, по которой мы не будем вдаваться в детали — это обилие, если не избыток, книг по термодинамике. Некоторые из них упомянуты в конце главы, но мы не пытаемся ни сделать критический обзор имеющейся литературы, ни даже составить полный список рекомендуемых руководств.

Мы будем исследовать только равновесные свойства процессов и лишь затем вкратце рассмотрим некоторые неравновесные явления. Структура главы показана на рис. III.1. Материал этой главы, по-видимому, знаком большинству читателей; здесь он изложен в той же системе понятий и обозначений, что и остальной текст книги.

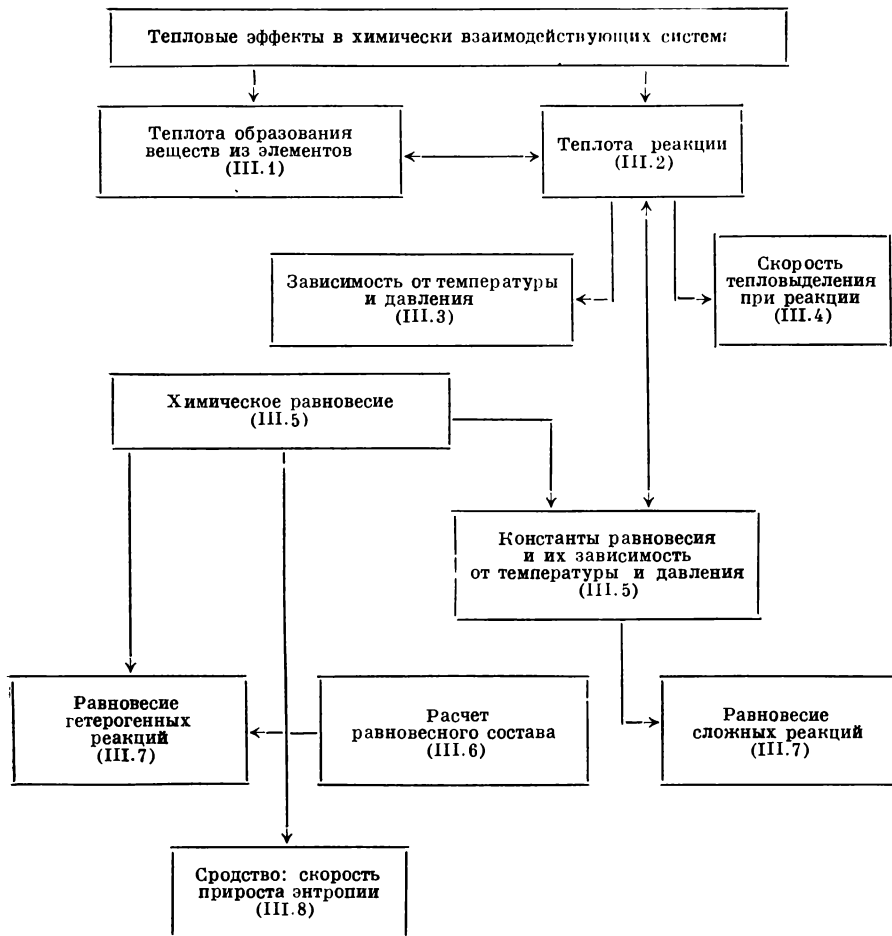


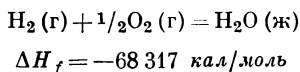
Рис. III.1. Структура главы III.

Цифры — номера разделов.

III.1. Теплота образования веществ

Разность между энтальпией моля чистого химического соединения и суммарной энтальпией химических элементов, из которых оно состоит, называется теплотой образования вещества (ΔH_f). Эта величина определяет изменение энергии, происходящее при соединении атомов в молекулу. Значение теплоты образования следует давать с указанием температуры, давления и агрегатного состояния веществ, которым оно соответствует. Давление 1 атм и темпе-

ратура 25° С обычно принимаются за стандартные. Таким образом, уравнение



означает, что при образовании 18 г жидкой воды из 2 г газообразного водорода и 16 г газообразного кислорода при нормальном давлении и температуре 25° С выделяется 68 317 кал тепла, так как энтальпия воды меньше, чем энтальпия соответствующих количеств водорода и кислорода.

В действительности реакция может не идти при 1 атм и 25° С с заметной скоростью; тем не менее очень важно знать стандартную теплоту образования вещества. Закон Гесса утверждает, что разность энтальпий начального и конечного состояний не зависит от пути перехода между ними. Если поднять температуру и давление, провести реакцию, а затем сконденсировать образовавшуюся воду, то по возвращении к стандартным условиям мы получим то же самое изменение энтальпии.

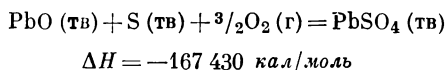
Поскольку всегда измеряются только изменения энтальпии, величина энтальпии какого-либо химического соединения зависит от произвольного выбора начала отсчета. Хотя такое соглашение и не является общепринятым, удобно приравнять мольную энтальпию соединения при стандартных условиях к теплоте его образования из элементов при стандартных условиях. Остается еще произвольность в выборе агрегатного состояния элементов, но это обстоятельство не имеет значения, если принято условие, что агрегатное состояние данного элемента берется одним и тем же при расчете теплот образования всех включающих его соединений.

Подобным же образом определяются другие аналогичные термодинамические величины, важнейшей из которых является свободная энергия образования вещества из элементов.

Упражнение III.1. Стандартные теплоты образования газообразной и жидкой воды из газообразных водорода и кислорода равны соответственно $-57\,800$ и $-68\,317$ кал/моль. Что представляет собой разность этих величин?

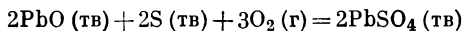
III.2. Теплота реакции

Стандартная теплота реакции определяется как разность энтальпий продуктов и исходных веществ. Говоря точнее, это — энтальпия реакции, или теплота реакции при постоянном давлении. Помимо агрегатных состояний веществ, при определении стандартной теплоты реакции должны быть указаны стехиометрические коэффициенты. Например, уравнение



означает, что при образовании в данной реакции одного моля PbSO_4 выделяется 167 430 кал тепла. Здесь есть только один продукт,

так что мы можем связать тепловыделение с количеством образовавшегося PbSO_4 и сказать, что теплота реакции равна $-167\,430$ кал/моль продукта. Если бы в реакции было несколько продуктов, выбор одного из них был бы произвольным. Поэтому лучше связать величину ΔH с самой реакцией, а не с каким-либо из участвующих в ней веществ. Так, если записать реакцию в эквивалентной форме



то теплота реакции будет равна $-334\,860$ кал/моль, причем соответствующие числа молей участвующих в реакции веществ определяются их стехиометрическими коэффициентами. Так как тепло выделяется, когда энтальпия продуктов меньше энтальпии исходных веществ, реакции с отрицательной величиной ΔH называются *экзотермическими*. Реакции с положительным значением ΔH идут с поглощением тепла и называются *эндотермическими*.

Запишем, как и в предыдущей главе, произвольную реакцию в виде

$$\sum_{j=1}^S \alpha_j A_j = 0 \quad (\text{III.1})$$

и обозначим парциальную мольную энтальпию вещества A_j через h_j . Тогда, согласно принятому соглашению о знаке стехиометрических коэффициентов

$$\Delta H = \sum_{j=1}^S \alpha_j h_j \quad (\text{III.2})$$

Полная энтальпия смеси N_j молей веществ A_j ($j = 1, 2, \dots, S$) равна

$$H = \sum_{j=1}^S N_j h_j \quad (\text{III.3})$$

Но в случае реакции (III.1) величины N_j связаны соотношением (см. гл. II)

$$N_j = N_{j0} + \alpha_j X \quad (\text{III.4})$$

так что

$$\frac{\partial H}{\partial X} = \sum_j \left(\frac{\partial N_j}{\partial X} h_j + N_j \frac{\partial h_j}{\partial X} \right) = \sum_j \alpha_j h_j = \Delta H \quad (\text{III.5})$$

Таким образом, ΔH представляет собой частную производную полной энтальпии по степени полноты реакции.

Выполняя преобразования в формуле (III.5), мы допустили, что второй член суммы равен нулю. Покажем, что это действительно так. Заметим, что энтальпия H — экстенсивная переменная и поэтому является однородной линейной функцией чисел молей N_j . Парциаль-

ная мольная энтальпия h_j — величина интенсивная и, следовательно, однородная функция N_j степени ноль. Действительно, $h_j = \frac{\partial H}{\partial N_j}$ и $H = \sum N_j h_j$. Парциальная мольная энтальпия может зависеть от N_j так же, как и от температуры и давления, но

$$h_k = \frac{\partial}{\partial N_k} \sum_{j=1}^S N_j h_j (P, T, N_1, \dots, N_S) = h_k + \sum_{j=1}^S N_j \frac{\partial h_j}{\partial N_k}$$

и, таким образом

$$\sum_{j=1}^S N_j \frac{\partial h_j}{\partial N_k} = 0 \quad (\text{III.6})$$

Отсюда следует также, что h_k как однородная функция степени ноль удовлетворяет условиям:

$$\sum_j N_j \frac{\partial h_k}{\partial N_j} = \sum_j N_j \frac{\partial^2 H}{\partial N_j \partial N_k} = \sum_j N_j \frac{\partial h_j}{\partial N_k} = 0$$

и второй член суммы в уравнении (III.5) действительно равен нулю:

$$\sum_j N_j \frac{\partial h_j}{\partial X} = \sum_j N_j \sum_k \frac{\partial h_j}{\partial N_k} \frac{\partial N_k}{\partial X} = \sum_k \alpha_k \sum_j N_j \frac{\partial h_j}{\partial N_k} = 0$$

По определению теплота образования вещества есть теплота реакции, единственным продуктом которой является это вещество, а реагентами — составляющие его элементы. В этом случае естественно приписать продукту стехиометрический коэффициент, равный единице. Согласно принятому ранее соглашению, по которому $(\Delta H_f)_j$ приравнивается к мольной энтальпии вещества A_j при стандартных условиях, для идеальных смесей имеем:

$$\Delta H = \sum_{j=1}^S \alpha_j (\Delta H_f)_j \quad (\text{III.7})$$

Это выражение вполне согласуется с законом Гесса, так как реакция $\sum_j \alpha_j A_j = 0$ в принципе может быть проведена следующим образом. Сначала каждое из исходных веществ диссоциирует на элементы. Теплота каждой из таких реакций равна $-(\Delta H_f)_j$, и в реакцию вступает $|\alpha_j|$ молей. Поэтому полная теплота диссоциации исходных веществ равна:

$$-\sum_j' |\alpha_j| (\Delta H_f)_j = \sum_j' \alpha_j (\Delta H_f)_j$$

где суммирование распространяется только на исходные вещества, для которых $|\alpha_j| = -\alpha_j$. Затем из элементов образуются продукты реакции, $\alpha_j > 0$ молей каждого, с выделением теплоты образования

$(\Delta H_f)_j$ калорий на каждый моль. Сумма теплот всех этих реакций диссоциации и соединения, согласно закону Гесса, должна быть равна ΔH , что возвращает нас к уравнению (III.7). С помощью этого уравнения можно вычислить теплоту реакции, исходя из табличных значений теплот образования участвующих в ней веществ. Оно может также быть использовано для вычисления теплот образования по известным теплотам реакций. Это очень важно, так как прямой синтез вещества из элементов не всегда возможен, и теплоту образования вещества приходится определять из нескольких реакций, линейная комбинация которых эквивалентна прямому синтезу вещества из элементов.

Изменение энтальпии в результате реакции ΔH равно тепловыделению при постоянном давлении, так как из определения энтальпии

$$H = U + PV$$

(U — внутренняя энергия; V — объем) следует, что при постоянном давлении

$$dH = dU + PdV = dQ$$

согласно первому началу термодинамики. При постоянном объеме $dH = dU + VdP$ и $dQ = dU$. Если реакция проводится при постоянном давлении до бесконечно малой степени полноты, а затем система изотермически возвращается к прежнему объему, последняя операция требует отвода количества тепла, равного

$$dQ = dU + PdV = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\sum_j \alpha_j v_j \right) dX$$

где $v_j = \frac{\partial V}{\partial N_j}$ — мольный объем вещества A_j .

При постоянном давлении $dQ = (-\Delta H) dX$, так что при постоянном объеме производная тепловыделения по степени полноты реакции равна

$$\frac{\partial Q}{\partial X} = - \left\{ \Delta H + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \Delta V \right\} \quad (\text{III.8})$$

где $\Delta V = \sum_j \alpha_j v_j$.

Аналогичным образом определяются и вычисляются изменения свободной энергии и энтропии, связанные с химической реакцией. Так, ΔG определяется как разность между свободной энергией Гиббса продуктов реакции и исходных веществ при стандартных условиях. Стандартное изменение энтропии ΔS связано с ΔG и ΔH соотношением:

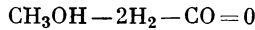
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{III.9})$$

Поскольку естественные независимые переменные для G — температура и давление, то свободная энергия Гиббса играет ведущую роль при расчете химических равновесий. К этому вопросу мы еще

вернемся, обсудив предварительно изменение теплоты реакции при переходе к условиям, отличным от стандартных.

Упражнение III.2. Почему величина $-167\,430$ ккал/моль — теплота рассмотренной выше реакции — не является теплотой образования PbSO_4 ?

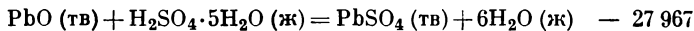
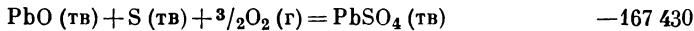
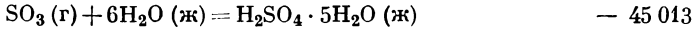
Упражнение III.3. Вычислите стандартную теплоту реакции



исходя из теплот образования CH_3OH ($-48,08$ ккал/моль) и CO ($-26,416$ ккал/моль).

Упражнение III.4. Вычислите теплоту образования SO_3 (г), исходя из следующих теплот реакций:

ΔH , ккал/моль



Упражнение III.5. Если T_{kj} — элемент несингулярной матрицы $R \times R$ и $\bar{\alpha}_{kj} = \sum_i T_{ki} \alpha_{ij}$, то система реакций $\sum_j \bar{\alpha}_{kj} A_j = 0$ ($k = 1, 2, \dots, R$) эквивалентна системе $\sum_j \alpha_{ij} A_j = 0$ ($i = 1, 2, \dots, R$). Покажите, что теплоты $\bar{\Delta H}_k$ преобразованной системы реакций связаны с теплотами ΔH_i реакций первоначальной системы соотношениями $\bar{\Delta H}_k = \sum_i T_{ki} \Delta H_i$.

Упражнение III.6. Покажите, что в идеальной газовой смеси разность между теплотами реакции при постоянных давлении и объеме равна $\bar{\alpha} R T$ (где $\bar{\alpha} = \sum_j \alpha_j$ и R — газовая постоянная).

III.3. Зависимость теплоты реакции от температуры и давления

Исходя из определения теплоты реакции и известных соотношений между термодинамическими функциями, легко вычислить ΔH при любой температуре и давлении, зная его значение при стандартных условиях. Известно, что величины

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P; \quad \left(\frac{\partial h_j}{\partial T}\right)_P = c_{Pj} \quad (\text{III.10})$$

представляют собой соответственно теплоемкость смеси и мольную теплоемкость вещества A_j при постоянном давлении. Соотношения для производных по давлению имеют вид

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V(1 - \alpha) \quad (\text{III.11})$$

где

$$\alpha = \frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln T}\right)_P \quad (\text{III.12})$$

— безразмерный коэффициент теплового расширения.

Если уравнение состояния записано с учетом коэффициента сжимаемости

$$PV = ZNRT \quad (\text{III.13})$$

то

$$a = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right)_P + 1$$

и

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right)_P \quad (\text{III.14})$$

Аналогично для парциальных величин имеем:

$$\left(\frac{\partial h_j}{\partial P} \right)_T = v_j (1 - a_j) = -v_j \left(\frac{\partial \ln Z_j}{\partial \ln T} \right)_P \quad (\text{III.15})$$

Если ΔH_0 — стандартная теплота реакции при 1 атм и 25° С и ΔH — теплота реакции при произвольных T и P , то

$$\Delta H - \Delta H_0 = \int_1^P \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P} \right)_T dP + \int_{298}^T \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P dT \quad (\text{III.16})$$

Подынтегральное выражение в первом интеграле вычисляется при $T = 298^\circ \text{K}$, а во втором — при давлении P . Согласно формулам (III.2), (III.10) и (III.15), имеем:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P} \right)_T &= \sum_j \alpha_j v_j (1 - a_j) = - \sum_j \alpha_j v_j \left(\frac{\partial \ln Z_j}{\partial \ln T} \right)_P \\ \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P &= \sum_j \alpha_j c_{Pj} \end{aligned}$$

Для смеси идеальных газов $a_j = 1$, и ΔH не зависит от давления. Зависимость теплоемкости газа от температуры обычно выражается в виде степенного ряда:

$$c_{Pj} = a_j + b_j T + c_j T^2 +$$

Поэтому для идеальных газов

$$\Delta H = \Delta H_0 + a(T - 298) + 1/2 b(T^2 - 298^2) + 1/3 c(T^3 - 298^3) +$$

где $a = \sum_j \alpha_j a_j$; $b = \sum_j \alpha_j b_j$; $c = \sum_j \alpha_j c_j$ и т. д.

III.4. Скорость тепловыделения

Случай экзотермической реакции удобно рассматривать как «положительный»; соответственно мы будем обычно пользоваться термином «теповыделение». Поглощение тепла в эндотермической

реакции будет рассматриваться как отрицательное тепловыделение. При постоянном давлении

$$dQ = (-\Delta H) dX$$

и, следовательно, скорость тепловыделения равна

$$\frac{dQ}{dt} = (-\Delta H) \frac{dX}{dt} = (-\Delta H) R^* \quad (\text{III.17})$$

Если V — полный объем, то скорость тепловыделения на единицу объема:

$$q = \frac{1}{V} \cdot \frac{dQ}{dt} = (-\Delta H) r \quad (\text{III.18})$$

В процессе, включающем несколько реакций типа $\sum \alpha_{ij} A_j = 0$

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dQ}{dt} = \sum_{i=1}^R (-\Delta H)_i r_i \quad (\text{III.19})$$

Если давление меняется, а объем сохраняется постоянным, то

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dQ}{dt} = (-\Delta H)_V r \quad (\text{III.20})$$

где $(-\Delta H)_V$ определяется уравнением (III.8).

III.5. Химическое равновесие

Рассмотрим систему, состоящую из химических веществ A_j , между которыми могут происходить реакции типа $\sum \alpha_j A_j = 0$. Пусть температура и давление поддерживаются постоянными. Состояние системы будет самопроизвольно изменяться в сторону общего увеличения энтропии до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие и дальнейший прирост энтропии станет невозможным. Если при бесконечно малом изотермическом изменении состояния системы должно быть поглощено количество тепла dq , а прирост энтропии в системе равен dS , то общее изменение энтропии системы и термостата составляет $dS - dq/T$. Однако

$$dq = dU + dw$$

поэтому

$$dG = d(U - TS - PV) = dq - dw - T dS + P dV$$

и

$$dG \leq -dw + P dV$$

так как $dq - T dS$ отрицательно. Но $dw - P dV$ есть работа, совершаемая над системой, за вычетом работы, идущей на изменение объема системы. Если эта величина равна нулю, то

$$dG \leq 0$$

для любого самопроизвольного изменения системы. Отсюда следует, что при равновесии

$$dG = 0 \quad (\text{III.21})$$

Это равенство является наиболее удобным определением химического равновесия.

Если количество молей каждого вещества A_j в системе равно N_j , то

$$dG = -S dT + V dP + \sum_j \mu_j dN_j \quad (\text{III.22})$$

где μ_j — химический потенциал вещества A_j .

Если температура и давление постоянны, а изменения состава ограничены условием $dN_j = \alpha_j dX$, диктуемым химической реакцией, то условие достижения равновесия имеет вид:

$$\sum_j \alpha_j \mu_j = 0 \quad (\text{III.23})$$

Для смеси идеальных газов:

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln P_j \quad (\text{III.24})$$

где P_j — парциальное давление вещества A_j ;

μ_j^0 — химический потенциал вещества A_j при единичном парциальном давлении (величина μ_j^0 зависит только от температуры).

Из формул (III.23) и (III.24) следует, что условие

$$RT \sum_j \alpha_j \ln P_j = - \sum_j \alpha_j \mu_j^0 \quad (\text{III.25})$$

определяет соотношение между парциальными давлениями веществ и температурой, которое должно выполняться при равновесии. Эквивалентная форма этого условия:

$$\prod P_j^{\alpha_j} = K_P \quad (\text{III.26})$$

где

$$K_P = \exp \left(- \sum_j \frac{\alpha_j \mu_j^0}{RT} \right) \quad (\text{III.27})$$

(символ \prod обозначает произведение сомножителей, т. е. $P_1^{\alpha_1} P_2^{\alpha_2} \dots P_S^{\alpha_S}$).

При расчете равновесий в неидеальных смесях парциальное давление P_j следует заменить на летучесть f_j ; тогда уравнение (III.24) принимает вид:

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln f_j \quad (\text{III.28})$$

Летучесть и давление связаны соотношением:

$$f = P \exp \int_0^P \left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP = \gamma P \quad (\text{III.29})$$

где γ — коэффициент летучести.

В общем случае

$$\prod_j f_j^{\alpha_j} = K(T) = \exp\left(-\sum_j \alpha_j \mu_j^0 / RT\right) \quad (\text{III.30})$$

и если коэффициенты летучести известны, то равновесные парциальные давления в неидеальной смеси определяются из уравнения:

$$\prod_j P_j^{\alpha_j} = K \prod_j \gamma_j^{-\alpha_j} \quad (\text{III.31})$$

Поскольку T и P — интенсивные переменные, интегральной формой уравнения (III.22) будет

$$G = \sum_j N_j \mu_j \quad (\text{III.32})$$

В частности, когда все летучести равны единице, свободная энергия Гиббса определяется по формуле:

$$G^0 = \sum_j N_j \mu_j^0 \quad (\text{III.33})$$

Следовательно, величина

$$\sum_j \alpha_j \mu_j^0 = \frac{\partial G^0}{\partial X} = \Delta G^0 \quad (\text{III.34})$$

есть стандартная свободная энергия реакции, определенная тем же способом, что и теплота реакции, и

$$K = e^{-\Delta G^0 / RT} \quad (\text{III.35})$$

Согласно уравнению (III.9), при стандартных условиях

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

так что

$$K = e^{\Delta S^0 / R} e^{-\Delta H^0 / RT} \quad (\text{III.36})$$

где величины ΔS^0 и ΔH^0 , вычисленные при единичном давлении или летучести, могут зависеть от температуры. Этот закон изменения константы равновесия с температурой можно также вывести следующим образом. Согласно уравнению (III.30)

$$\frac{d}{dT} \ln K = -\frac{1}{R} \sum_j \alpha_j \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_j^0}{T} \right) \quad (\text{III.37})$$

но

$$\mu_j = \frac{\partial G}{\partial N_j} = \frac{\partial H}{\partial N_j} - T \frac{\partial S}{\partial N_j} = \frac{\partial H}{\partial N_j} + T \frac{\partial^2 G}{\partial N_j \partial T} = h_j + T \frac{\partial}{\partial T} \mu_j$$

следовательно

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_j^0}{T} \right) = -\frac{h_j}{T^2}$$

и

$$\frac{d}{dT} \ln K = \frac{\sum_j \alpha_j h_j}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{III.38})$$

так что

$$K(T) = K^* e^{-\Delta H/RT} \quad (\text{III.39})$$

Сравнение с формулой (III.36) показывает, что постоянная K^* определяется энтропией реакции.

Обозначим через K_x произведение типа $\prod_j x_j^{\alpha_j}$, где x может быть любой из величин, определяющих состав смеси (P , f и т. д.), а через $K(T)$ — функцию $\exp(-\Delta G^0/RT)$. Тогда мы можем выразить равновесные соотношения различными способами. Из уравнения (III.30)

$$K_f = K(T) \quad (\text{III.40})$$

а из уравнения (III.31)

$$K_P = K(T)/K_V \quad (\text{III.41})$$

Для газовых смесей, согласно (II.25), $P_j = x_j P$ (x_j — мольная доля), так что

$$K_x = K(T) P^{-\bar{\alpha}} K_V^{-1} \quad (\text{III.42})$$

где $\bar{\alpha} = \sum_j \alpha_j$.

Для идеальных газов $P_j = c_j RT$ (c_j — концентрация в молях на единицу объема) и потому

$$K_c = K(T) (RT)^{-\bar{\alpha}} \quad (\text{III.43})$$

Из этих величин K_x зависит не только от температуры, но и от давления (при $\bar{\alpha} \neq 0$).

Для идеальных растворов

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln x_j$$

где μ_j^* зависит от температуры и давления, но не от состава. Здесь снова

$$\left(\frac{\partial \mu_j / T}{\partial T} \right)_P = -\frac{h_j}{T^2}$$

так что

$$K_x = K^* \exp(-\Delta H/RT)$$

В этом случае может, однако, наблюдаться более сложная зависимость константы равновесия от давления. В соответствии с формулой (III.35)

$$K_x = \exp(-\Delta G^*/RT)$$

где $\Delta G^* = \sum_j \alpha_j \mu_j^*$,

и

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial P} \right)_T = \sum_j \alpha_j \left(\frac{\partial \mu_j^*}{\partial P} \right)_T = \sum_j \alpha_j v_j$$

где v_j — парциальный мольный объем.

Упражнение III.7. Покажите, что для идеальных газовых смесей

$$\frac{d}{dT} \ln K_c = \Delta U / RT^2$$

где ΔU — изменение внутренней энергии при реакции.

Упражнение III.8. Определите стандартное изменение свободной энергии, энтальпии и энтропии для реакции $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, если дано:

| | | | | | |
|-------|---------|-------|-------|-------|-------|
| T | . 273,0 | 291,3 | 322,9 | 346,6 | 372,8 |
| K_p | . 65,0 | 13,8 | 1,25 | 0,276 | 0,075 |

III.6. Расчет равновесных составов для гомогенной реакции

Для случая, когда протекает одна реакция, мы получили в предыдущем разделе соотношения между переменными, характеризующими состав реагирующей смеси, которые должны выполняться при равновесии. Более того, равновесные значения этих переменных связаны с их исходными значениями при помощи единственной переменной — степени полноты реакции. Таким образом, равновесные соотношения определяют равновесное значение степени полноты реакции. Рассмотрим реакцию $\sum_j \alpha_j A_j = 0$ и будем пользоваться мерой концентрации c_j и мерой степени полноты реакции ξ . Тогда

$$c_j = c_{j0} + \alpha_j \xi \quad (\text{III.44})$$

и

$$K_c = \prod_j c_j^{\alpha_j} = \prod_j (c_{j0} + \alpha_j \xi)^{\alpha_j} \quad (\text{III.45})$$

Таким образом, при исходных концентрациях c_{j0} равновесная степень полноты реакции удовлетворяет соотношению

$$\prod_j (c_{j0} + \alpha_j \xi)^{\alpha_j} = (RT)^{-\bar{\alpha}} K(T) \quad (\text{III.46})$$

которое определяет равновесную степень полноты реакции как функцию температуры:

$$\xi = \xi_e(T) \quad (\text{III.47})$$

Уравнение (III.46) в общем случае можно решить только численно. Аналитически оно решается только при особо простых значениях α_j , а также при $\bar{\alpha} = 0$. В последнем случае можно получить в явном виде обратную зависимость $T_e(\xi)$. Если пренебречь изменением ΔH с температурой, то

$$T_e(\xi) = \frac{-\Delta H}{R} \left/ \left[\sum_j \alpha_j \ln (c_{j0} + \alpha_j \xi) - \ln K^* \right] \right. \quad (\text{III.48})$$

Важно понять, как изменяются по ходу реакции члены уравнения (III.46). При заданных исходных концентрациях его левая часть является монотонно возрастающей функцией температуры, так как

$$\frac{\partial K_c}{\partial \xi} = K_c \sum_{j=1}^S \frac{\alpha_j^2}{c_{j0} + \alpha_j \xi} \quad (\text{III.49})$$

где все члены под знаком суммы положительны. Заметим, что у одного из исходных веществ, например A_q , величина $c_{q0}/(-\alpha_q)$ принимает наименьшее значение. Так как для исходного вещества коэффициент α отрицателен, соответствующий множитель в (III.46) стоит

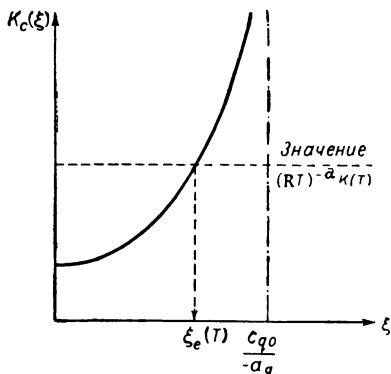


Рис. III.2. Вычисление равновесной степени полноты реакции.

в знаменателе и все произведение стремится к бесконечности, когда ξ приближается к $c_{q0}/(-\alpha_q)$. Отсюда следует, что для всех T , удовлетворяющих условию $(RT)^{-\alpha} K(T) > \text{Пс}_{j0}^{\alpha_j}$, существует единственное значение ξ , удовлетворяющее уравнению (III.46). Сказанное иллюстрируется рис. III.2. Вещество A_q называется лимитирующим; если все реагенты первоначально присутствуют в стехиометрических соотношениях, величины $c_{j0}/(-\alpha_j)$ одинаковы для всех исходных веществ, и все они в равной мере являются лимитирующими.

При фиксированной температуре равновесная степень полноты реакции зависит только от исходных концентраций c_{j0} . Заметим, что частная производная

$$\frac{\partial K_c}{\partial c_{j0}} = K_c \frac{\alpha_j}{c_j} \quad (\text{III.50})$$

имеет тот же знак, что и стехиометрический коэффициент α_j . Следовательно, если A_j — исходное вещество ($\alpha_j < 0$), то при увеличении c_{j0} кривая на рис. III.2 сдвинется вниз и точка ее пересечения с горизонтальной прямой будет соответствовать большему значению ξ . Напротив, если A_j — продукт реакции ($\alpha_j > 0$), то кривая сдвинется вверх и значение ξ в точке пересечения уменьшится. Таким образом, при заданной температуре равновесная степень полноты реакции увеличивается (уменьшается) при увеличении (уменьшении) исходной концентрации реагентов (продуктов реакции).

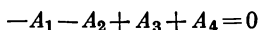
Наконец, можно задать вопрос, как зависит равновесная степень полноты реакции от температуры. Из рис. III.2 или из уравнения (III.46) следует, что $\xi_e(T)$ будет увеличиваться или уменьшаться

с температурой в зависимости от того, увеличивается или уменьшается правая часть уравнения (III.46). Но

$$\frac{d}{dT} \ln [(RT)^{-\bar{\alpha}} K(T)] = \frac{-\bar{\alpha}}{T} + \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{III. 51})$$

причем второй член уравнения, вообще говоря, превалирует над первым. Следовательно, $\frac{d\xi_e}{dT}$ имеет тот же знак, что ΔH , и равновесная степень полноты уменьшается с повышением температуры в случае экзотермической реакции и увеличивается в случае эндотермической реакции.

Равновесные соотношения удобно изображать графически в координатах температура — степень полноты реакции. На рис. III.3 представлены равновесные соотношения для экзотермической реакции между четырьмя веществами:



Чтобы представить равновесные соотношения в удобной безразмерной форме, введем следующие приведенные переменные. Будем считать, что в исходной смеси продукты реакции отсутствуют ($c_{30} = c_{40} = 0$), но исходные вещества могут быть и не в стехиометрических количествах. Поэтому суммарную концентрацию $c_{10} + c_{20}$ рационально использовать для выражения в безразмерной форме концентраций и степени полноты реакции. Пусть

$$\beta = c_{10}/(c_{10} + c_{20}); \quad \zeta = \xi/(c_{10} + c_{20}) \quad (\text{III.52})$$

так что

$$c_1 = (\beta - \zeta)(c_{10} + c_{20}); \quad c_2 = (1 - \beta - \zeta)(c_{10} + c_{20}) \\ c_3 = c_4 = \zeta(c_{10} + c_{20})$$

Теплота реакции будет считаться постоянной, и безразмерная температура определяется как

$$\tau = RT/(-\Delta H) \quad (\text{III.53})$$

Величина $\zeta_e(\tau)$ находится из решения уравнения

$$\frac{\zeta^2}{(\beta - \zeta)(1 - \beta - \zeta)} = \kappa \exp \frac{1}{\tau} \quad (\text{III.54})$$

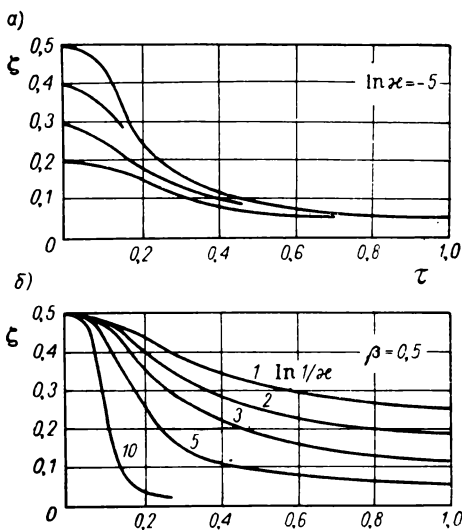


Рис. III.3. Равновесие реакции второго порядка:

а — при различных значениях β ; б — при различных значениях κ

которое может быть либо решено как квадратное уравнение для ζ , либо преобразовано к форме $\tau = \tau_e(\xi)$. Рис. III.3, а иллюстрирует изменение формы равновесной кривой с изменением отношения концентраций реагентов в исходной смеси β , а рис. III.3, б — с изменением константы κ , т. е. энтропии реакции [$\kappa = \exp(-\Delta S/R)$].

На рис. III.4 приведены типичные равновесные кривые для экзотермической и эндотермической реакций. Их монотонность обеспечивает единственность равновесного состава при любой заданной температуре. Форма кривых показывает, что это единственное состояние равновесия может быть достигнуто при адиабатическом протекании реакции в изолированной системе. Действительно, в случае экзотермической реакции температура в адиабатическом процессе увеличивается со степенью полноты реакции, в то время как

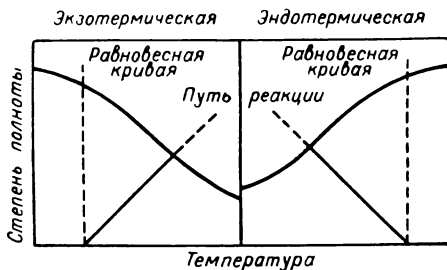


Рис. III.4. Адиабатические пути обратимых экзо- и эндотермической реакций.

равновесная температура уменьшается. Поэтому путь реакции и равновесная кривая могут пересекаться только в одной точке. В случае эндотермической реакции, наоборот, с увеличением ξ температура реакции понижается, а равновесная температура повышается. В обоих случаях влияние теплового эффекта на температуру реакции и равновесную температуру противоположно, и потому

можно достичь больших степеней полноты, если поддерживать температуру постоянной (вертикальные линии на рис. III.4). Это полностью согласуется с принципом Ле Шателье.

Чтобы вычислить равновесный состав, достигаемый в адиабатических условиях, следует найти изменение температуры со степенью полноты реакции. Энтальпия единицы объема реагирующей смеси равна

$$\sum_j c_j h_j(P, T, c_1, \dots, c_S)$$

и, если она остается постоянной, то изменения ξ , P и T связаны соотношением:

$$\left[\sum_j c_j \left(\frac{\partial h_j}{\partial P} \right) \right] dP + \left[\sum_j c_j c_{Pj} \right] dT + \left[\sum_j \alpha_j h_j \right] d\xi = 0$$

где для упрощения последнего члена уравнения использовано равенство (III.6).

Если давление постоянно или $\frac{\partial h_j}{\partial P} = 0$ (как для идеальных газов), то

$$\frac{dT}{d\xi} = \frac{-\Delta H}{C_P} \quad (III.55)$$

где $C_P = \sum_j c_j c_{Pj}$ — полная теплоемкость.

Мы получили, таким образом, дифференциальное уравнение адиабатического пути реакции. Вообще говоря, C_p зависит от ξ вследствие изменения теплоемкости с составом, но эта зависимость линейна и

$$\frac{d\xi}{dT} = A(T) + B(T)\xi \quad (\text{III.56})$$

где

$$A(T) = \sum_j c_{j0} c_{pj} / (-\Delta H) = C_{p0} / (-\Delta H)$$

$$B(T) = \sum_j \alpha_j c_{pj} / (-\Delta H) = -d \ln \Delta H / dT$$

Следовательно

$$\xi = \frac{1}{-\Delta H} \int_{T_0}^T C_{p0}(T') dT' \quad (\text{III.57})$$

где T_0 — исходная температура.

Уравнение (III.57) определяет ξ , а следовательно, и c_j как функцию температуры. Соответственно K_c , левая часть уравнения (III.46), также может быть представлена как функция T . Чтобы получить окончательный результат, нужно решить это трансцендентное уравнение путем проб и ошибок или с помощью более систематичного метода последовательных приближений, например метода Ньютона. Приближенное графическое решение (которое может стать хорошей отправной точкой для более точных вычислений) можно получить, проведя на рис. III.4 прямую линию с наклоном $1/J$, где J — среднее значение $(-\Delta H)/C_p$. Для жидкостей величина J мало меняется, и в большинстве случаев ее можно считать постоянной. Для газов J не будет постоянной, так как C_p — это теплоемкость единицы объема. Однако величина $J'' = \rho J = (-\Delta H)/(C_p/\rho)$ должна быть почти постоянной, так как C_p/ρ — теплоемкость единицы массы. Поэтому при расчете газовых реакций лучше пользоваться переменной ξ'' — степенью полноты реакции, выраженной в молях на единицу массы, — так как для нее соотношение

$$\frac{dT}{d\xi''} = \rho \frac{dT}{d\xi} = \rho J = J'' \quad (\text{III.58})$$

хорошо аппроксимируется прямой линией.

Мы пользовались в этом разделе мерой концентрации c , выраженной в молях на единицу объема, однако тем же путем можно получить равновесные соотношения, использующие другие меры концентрации. Заметим, что численные расчеты методом проб и ошибок или последовательных приближений в случае неидеальных смесей будут несколько усложнены, поскольку коэффициенты летучести могут быть различными в каждой итерации. Влияние полного

давления на равновесие газофазных реакций определяется уравнением (III.42). Если $\bar{\alpha} > 0$, т. е. реакция идет с увеличением объема, то равновесная степень полноты реакции уменьшается с повышением давления. При $\bar{\alpha} < 0$, когда реакция проходит с уменьшением объема, бóльшим равновесным значениям ξ благоприятствует понижение давления.

Упражнение III.9. Если $S = 2$, можно считать α_1 положительным, а α_2 — отрицательным. Покажите, что в частном случае при $\alpha_1 = 1, \alpha_2 = -1$

$$\xi_e(T) = \frac{c_{20}K_c(T) - c_{10}}{K_c(T) + 1}$$

Упражнение III.10. Если $S = 4$ и $\alpha_1 = \alpha_2 = -\alpha_3 = -\alpha_4 = 1$, покажите, что

$$2(K_c - 1)\xi_e(T) = (c_{10} + c_{20}) + K_c(c_{30} + c_{40}) - \{(c_{10} - c_{20})^2 + 2K_c[(c_{10} - c_{30})(c_{20} - c_{40}) + (c_{20} - c_{30})(c_{10} - c_{40})] + K_c^2(c_{30} - c_{40})^2\}^{1/2}$$

Упражнение III.11. Пусть $\bar{\xi}$ — пробное значение $\xi_e(T)$ — решения уравнения (III.46), \bar{c}_j — концентрации, соответствующие степени полноты реакции $\bar{\xi}$, и $\bar{K}_c = \prod_j \bar{c}_j^{\alpha_j}$. Покажите, что лучшим приближением к решению $\xi_e(T)$ будет

$$\bar{\xi} + \left[\frac{(RT)^{-\bar{\alpha}} \bar{K}_c(T)}{\bar{K}_c} - 1 \right] / \sum_j \frac{\alpha_j^2}{\bar{c}_j}$$

Упражнение III.12. Пусть $\bar{\alpha} = 0$ и в исходной смеси нет продуктов реакции, а исходные вещества присутствуют в стехиометрических соотношениях $c_{j0} = -\alpha_j c$. Покажите, что

$$\frac{\xi_e(T)}{c} = \left\{ \left[\frac{\prod_j |\alpha_j|^{\alpha_j}}{K(T)} \right]^{1/\alpha_+} + 1 \right\}^{-1}$$

где $2\alpha_+ = \sum_j |\alpha_j|$.

Упражнение III.13. Покажите, что решение уравнения (III.54) имеет вид:

$$\zeta_e(\tau) = \{ \kappa - [\kappa^2 - 4\kappa(\kappa - e^{-1/\tau})\beta(1-\beta)]^{1/2} \} / 2(\kappa - e^{-1/\tau})$$

Отсюда или независимым образом покажите, что при очень низких температурах $\zeta_e \rightarrow \beta$, и найдите асимптотическое значение ζ_e при $\tau \rightarrow \infty$. Покажите также, что при $\beta = 0,5$ наиболее быстрое изменение ζ с τ будет наблюдаться при температуре, определяемой из решения уравнения

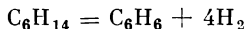
$$4\sqrt{\kappa}\tau = (V\sqrt{\kappa e^{1/\tau}} - 1) \left/ \left(\frac{1}{V\sqrt{\kappa e^{1/\tau}}} + 1 \right) \right.$$

Упражнение III.14. При 800°K значение K для реакции $\text{NH}_3 - 1/2\text{N}_2 - 3/2\text{H}_2 = 0$ приблизительно равно 0,0032. Величина K_γ зависит при этой температуре от давления (в атм) следующим образом:

| | | | |
|------------|-----|------|-----|
| P | 250 | 350 | 450 |
| K_γ | 0,8 | 0,75 | 0,7 |

Если исходная смесь содержит 12% инертных веществ, 22% N₂ и 66% H₂ (все проценты — мольные), какова будет равновесная мольная доля аммиака при трех указанных давлениях?

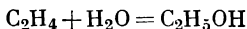
Упражнение III.15. Бензол можно получить путем каталитического дегидрирования гексана при атмосферном давлении:



Пренебрегая другими возможными реакциями, оцените минимальную температуру, при которой можно получить 95%-е превращение гексана в бензол. Стандартные свободные энергии образования (в ккал/моль):

| | 100° C | 400° C | 800° C |
|--------|--------|--------|--------|
| Бензол | 33,5 | 45,5 | 62,7 |
| Гексан | 9,7 | 53,1 | 114,0 |

Упражнение III.16. Вычислите максимальную степень превращения этилена в этиловый спирт в процессе парофазной гидратации при 300° C и 30 атм; исходное мольное соотношение водяного пара и этилена составляет 10 : 1. Предполагается, что пары всех участвующих в процессе веществ ведут себя как идеальные газы. Используйте при расчете следующие термодинамические данные:



$$K_P = 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ атм}^{-1} \text{ при } 145^\circ \text{ C}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -10\,940 \text{ кал/моль}$$

Мольные теплоемкости C_P [в кал/(моль·град)]:

$$\begin{aligned} C_2H_4(g) & 2,83 + 28,60 \cdot 10^{-3}T - 8,73 \cdot 10^{-6}T^2 \\ H_2O(g) \dots & 7,26 + 2,30 \cdot 10^{-3}T + 0,28 \cdot 10^{-6}T^2 \\ C_2H_5OH(g) \dots & 6,99 + 39,74 \cdot 10^{-3}T - 11,93 \cdot 10^{-6}T^2 \end{aligned}$$

III.7. Равновесие сложных и гетерогенных реакций

Для каждой независимой реакции, входящей в систему одновременно протекающих реакций, существует константа равновесия, определяемая так же, как если бы эта реакция была единственной. Более того, когда равновесие достигнуто, каждая реакция должна удовлетворять своим собственным равновесным соотношениям. Чтобы убедиться в этом, подставим выражение

$$dN_j = \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} dX_i$$

в условие $dG = 0$ (III.22), получив при этом

$$\sum_{i=1}^R \sum_{j=1}^S \alpha_{ij} \mu_j dX_i = 0$$

Так как реакции независимы, нельзя обратить это выражение в нуль, найдя такой набор dX_i , что $\sum_i \alpha_{ij} dX_i = 0$. Поэтому равенство $dG = 0$ будет выполнено при произвольных dX_i только в том случае, если

$$\sum_j \alpha_{ij} \mu_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, R) \quad (\text{III.59})$$

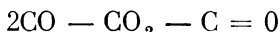
Это условие приводит нас к соотношениям типа (III.30) для каждой реакции:

$$\prod_j f_j^{\alpha_j} = K_i(T) = \exp\left(-\sum_j \alpha_j \mu_j^0 / RT\right) \quad (\text{III.60})$$

Соответствующие выражения могут быть написаны и для равновесных давлений, концентраций, мольных долей и т. д.

При фиксированной температуре мы получим теперь R совместных уравнений, которые должны быть разрешены относительно R равновесных степеней полноты реакций. Интересно отметить, что любое предварительное упрощение этих уравнений путем возведения их в различные степени и умножения друг на друга эквивалентно линейному преобразованию исходной системы реакций. Таким образом, как и следовало ожидать, эквивалентные системы реакций приводят к одним и тем же равновесным составам. Можно показать, что эти уравнения всегда имеют единственное решение, так как их якобиан существенно положителен. Общее доказательство этого утверждения связано с применением неравенства Коши; однако в случае двух реакций доказательство элементарно и будет дано ниже как упражнение. Поскольку при расчете равновесия сложного процесса вычисления могут быть громоздкими, важно следить за тем, чтобы число расчетных уравнений было минимальным. Для этого следует рассматривать только независимые реакции и использовать в качестве переменных их степени полноты.

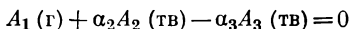
Если одно из участвующих в реакции веществ — чистая жидкость или твердое тело, то его летучесть может быть принята за единицу, так что соответствующий член в равновесных соотношениях не проявится. Так, для реакции восстановления двуокиси углерода над твердым углеродом



равновесное соотношение имеет вид:

$$\frac{f_{\text{CO}}^2}{f_{\text{CO}_2}} = K$$

Если твердое вещество разлагается на другое твердое вещество и газ



реакция будет идти до тех пор, пока давление газа не достигнет равновесного значения K_p . Последнее известно как давление разложения.

Упражнение III.17. Докажите, что уравнения

$$K_{c_1} \equiv \prod_j (c_{j0} + \alpha_{1j} \xi_1 + \alpha_{2j} \xi_2)^{\alpha_{1j}} = K_1$$

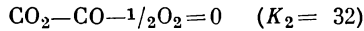
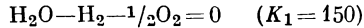
$$K_{c_2} \equiv \prod_j (c_{j0} + \alpha_{2j} \xi_2 + \alpha_{2j} \xi_2)^{\alpha_{2j}} = K_2$$

имеют единственное решение, показав, что якобиан

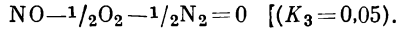
$$\partial(K_{c_1}, K_{c_2})/\partial(\xi_1, \xi_2) = \begin{vmatrix} \partial K_{c_1}/\partial \xi_1 & \partial K_{c_1}/\partial \xi_2 \\ \partial K_{c_2}/\partial \xi_1 & \partial K_{c_2}/\partial \xi_2 \end{vmatrix}$$

всегда положителен.

Упражнение III.18. Генераторный газ, состоящий из 20% CO, 15% H₂, 5% CO₂ и 60% N₂, горит в воздухе (79% N₂ и 21% O₂), причем газ и воздух находятся первоначально в мольном соотношении 1 : 5. Основные реакции:



Найдите равновесный состав. Используя его как первое приближение, учтите также реакцию:



Упражнение III.19. Разработайте общую схему, с помощью которой можно вычислить сдвиг равновесного состава под влиянием добавочной реакции, константа равновесия которой меньше по порядку величины, чем константы равновесия остальных реакций.

Упражнение III.20. Считая газы идеальными, найдите равновесную концентрацию CO₂ в реакции $2\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{C} = 0$ при 1000° K и атмосферном давлении. Свободные энергии образования CO, CO₂ и C при этой температуре равны соответственно -76 062, -138 078 и -2774 ккал/моль. Покажите также, что если x — равновесная мольная доля CO₂, то величина $(1 - x)/x^2$ пропорциональна давлению.

Упражнение III.21. Один из промышленных методов получения водорода состоит в неполном окислении метана $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$ с последующей реакцией с водяным паром $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$. На первой стадии процесса 1 моль CH₄ смешивается с 0,505 моль O₂ при давлении 40 атм. Если указанные реакции достигают равновесия при 1000° K, оцените равновесные концентрации CO₂ и H₂O, исходя из термодинамических данных:

| | ΔG_f^0 , ккал/моль | ΔH_f^0 , ккал/моль |
|---------------------|----------------------------|----------------------------|
| CO ₂ (г) | -94,3 | -94,4 |
| CO(г) | -32,5 | -26,4 |
| CH ₄ (г) | -12,2 | -18,1 |
| H ₂ O(г) | -54,5 | -57,8 |

III.8. Прирост энтропии

У нас нет возможности подробно обсудить в этой книге вопросы, связанные с применением термодинамики необратимых процессов. Следует, однако, остановиться на концепции химического сродства, введенной де Донде. Сродство химической реакции связано с химическими потенциалами веществ соотношением:

$$A = - \sum_j \alpha_j \mu_j \quad (\text{III.61})$$

Условие химического равновесия (III.23) соответствует, таким образом, обращению сродства в нуль.

Согласно первому началу термодинамики ($dQ = dU + PdV$) и определению сродства, изменение энтропии равно

$$dS = (dU + P dV - \sum_j \mu_j dN_j)/T = (dQ + A dX)/T$$

Первый член уравнения, dQ/T , представляет собой прирост энтропии за счет теплообмена между системой и ее окружением, а второй член уравнения, AdX/T , — прирост энтропии вследствие химической реакции. Скорость прироста энтропии в химической реакции, отнесенная к единице объема системы, равна

$$\sigma = \frac{1}{V} \cdot \frac{dS}{dt} = \frac{A}{T} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dX}{dt} = \frac{Ar}{T} \quad (\text{III.62})$$

Так как приращение энтропии должно быть положительным, средство имеет тот же знак, что и скорость реакции, и обращается вместе с ней в нуль при равновесии.

В случае нескольких одновременно протекающих реакций

$$\sigma T = \sum_{i=1}^R A_i r_i \quad (\text{III.63})$$

Второй закон термодинамики требует только того, чтобы сумма всех членов типа $A_i r_i$ была положительна. Поэтому возможно «сопряжение» реакций, когда отдельные отрицательные члены $A_i r_i$ компенсируются другими, положительными. Это явление имеет большое значение в биологических процессах.

Так как $\mu_j = (dG/dN_j)_{P, T, N_k}$, средство равно

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial X} \right)_{P, T} \quad (\text{III.64})$$

Из уравнений (III.28) и (III.30) следует:

$$A = - \sum_j \alpha_j \mu_j^0 - RT \sum_j \alpha_j \ln f_j = RT \ln \left[K(T) / \prod_j f_j^{\alpha_j} \right] \quad (\text{III.65})$$

и скорость прироста энтропии равна

$$\sigma = R \ln \left[\frac{K(T)}{K_f} \right] r \quad (\text{III.66})$$

Так как $G = H - TS$, уравнение (III.64) может быть записано в виде

$$A = - \left(\frac{\partial H}{\partial X} \right)_{P, T} + T \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_{P, T} = -\Delta H + T \Delta S \quad (\text{III.67})$$

откуда

$$\sigma = \frac{(-\Delta H)r}{T} + r \Delta S = \frac{q}{T} + r \Delta S \quad (\text{III.68})$$

где q — скорость тепловыделения в химической реакции, определяемая соотношением (III.18).

При определенных условиях второй член уравнения (III.68) может быть мал по сравнению с первым.

Обозначения

При обозначении размерности за единицу энергии принята калория, а температуры — градусы Кельвина.

$A = - \sum_j \alpha_j \mu_j$ — сродство химической реакции, *кал/моль*.

$A_j - j$ -е химическое вещество.

$a = (\partial \ln V / \partial \ln T)_P$ — коэффициент теплового расширения.

$C_P = \sum_j c_j c_{Pj}$ — полная теплоемкость, *кал/(ед. объема · град)*.

c_{Pj} — мольная теплоемкость вещества A_j , *кал/(моль · град)*.

c_j — мольная концентрация вещества A_j , *моль/ед. объема*.

f_j — летучесть вещества A_j , *ед. давления*.

G — свободная энергия Гиббса, *кал*.

ΔG — свободная энергия реакции, *кал/моль*.

H — энтальпия, *кал*.

ΔH — теплота реакции, *кал/моль*.

ΔH_f — теплота образования, *кал/моль*.

h_j — парциальная мольная энтальпия, *кал/моль*.

$J = (-\Delta H) / C_P$, *град · ед. объема/моль*.

$K = e^{-\Delta G / RT}$ — константа равновесия.

K_i — константа равновесия i -й реакции.

$K_c, f, x = \prod_j c_j^{\alpha_j}, \prod_j f_j^{\alpha_j}$ и т. д.

$K^* = e^{-\Delta S / R}$ — предэкспоненциальный множитель в K .

N_j — число молей вещества A_j .

P — полное давление, *ед. давления*.

P_j — парциальное давление вещества A_j , *ед. давления*.

Q — количество тепла, *кал*.

q — скорость тепловыделения в единице объема, *кал/(ед. объема × ед. времени)*.

R — газовая постоянная, *кал/(моль · град)*.

R — число независимых реакций.

r — скорость реакции, *моль/(ед. объема · ед. времени)*.

S — число присутствующих веществ.

ΔS — энтропия реакции, *кал/(моль · град)*.

T — температура, °K.

$T_e(\xi)$ — равновесная температура, соответствующая степени полноты реакции ξ , °K.

U — внутренняя энергия, *кал*.

V — объем, *ед. объема*.

v_j — парциальный мольный объем вещества A_j , *ед. объема/моль*.

X — степень полноты реакции, *моль*.

Z — коэффициент сжимаемости.

$\alpha_j, \alpha_{i,j}$ — стехиометрические коэффициенты.

$\alpha, \alpha_i = \sum_j \alpha_j, \sum_j \alpha_{i,j}$, соответственно.

$\beta = c_{10} / (c_{10} + c_{20})$ в разделе III. 6.

γ — коэффициент активности, коэффициент летучести.

$\xi = \xi / (c_{10} + c_{20})$ — безразмерная степень полноты реакции в разделе III. 6.

κ — безразмерный предэкспоненциальный множитель в разделе III. 6.

ξ — степень полноты реакции, *моль/ед. объема*.

$\xi_e(T)$ — равновесная степень полноты реакции, *моль/ед. объема*.

μ_j — химический потенциал вещества A_j , *кал/моль*.

σ — скорость прироста энтропии, *кал/(ед. объема · град)*.

$\tau = RT / (-\Delta H)$ — безразмерная температура в разделе III. 6.

Литература

В наши задачи не входит критическая оценка обширной литературы по термодинамике. Можно рекомендовать следующие книги:

K. G. Denbigh, *The Principles of Chemical Equilibrium*, Cambridge, 1955.

O. A. Hougen, K. M. Watson, R. A. Ragatz, *Chemical Process Principles, Pt. II. Thermodynamics*, New York, 1959.

[М. Х. Карапетьянц, *Химическая термодинамика*, Госхимиздат, 1953.]

Раздел III.1. См. также *Chemical Principles, Pt. I, Ch. 9*.

Раздел III.5. Обширные таблицы энтропий, свободных энергий и теплот образования различных веществ можно найти в той же книге *Chemical Process Principles, Pt. II, Ch. 25*.

Соотношения между равновесными значениями давления, температуры и степени полноты реакции, а также формулы для вычисления различных производных даны в статьях:

S. J. Pings, *Thermodynamics of Chemical Equilibrium*.

I Effect of Temperature and Pressure, *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 181 (1961).

II Effect of Volume, Entropy und Enthalpy, *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 671 (1963).

Раздел III.6. Хорошим введением в термодинамику необратимых процессов является книга:

И. Пригожин, *Введение в термодинамику необратимых процессов*, ИЛ, 1960.

Там же можно найти ссылки на другую литературу по этому вопросу. Более подробное изложение предмета можно найти в книге:

С. Р. де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика*, Изд. «Мир», 1964.



**Кинетика
гомогенных
реакций**

**Зависимость
скорости реакции
от степени полноты
и температуры**

**Скорость
обратимой реакции
второго порядка
при различных
условиях**

**Скорость реакции
вблизи равновесия**

Механизм реакций

**Кинетика
гетерогенных
реакций**

**Скорость реакции,
выраженная
в различных
единицах измерения**

**Классификация
реакций по их
кинетическим
выражениям**

Основные задачи этой книги — теоретического характера. Однако проникновение в существо предмета, которого мы добиваемся, должно служить практическим целям, позволяя разрабатывать методы расчета и управления реальными промышленными реакторами, основанные на знании фундаментальных характеристик процесса.

С теоретической точки зрения кинетический закон $r(\xi, T, P)$ дает всю необходимую информацию о процессе; зачастую можно продвинуться довольно далеко, используя только определенные свойства функции r и даже не выписывая ее в явном виде. На практике, конечно, существуют общепринятые типы кинетических закономерностей, имеющие теоретическую основу в физической химии реакций, и существуют другие типы зависимостей, лишенные теоретического обоснования и лишь показывающие, чему равна скорость реакции при тех или иных условиях. В этой главе нас будет интересовать только эта феноменологическая сторона кинетических законов.

С практической точки зрения кинетический закон дает всю необходимую информацию для расчета и управления реактором данного типа. Однако редко случается, чтобы был точно известен кинетический закон со всеми входящими в него константами. Гораздо чаще имеются лишь приближенные оценки констант, основанные на небольшом количестве экспериментальных данных. Иногда нет и этого, и тогда проектирование промышленного

реактора становится упражнением в искусстве «масштабного перехода», основанного на предыдущем опыте и интуитивных догадках. Современное развитие химической промышленности обязано именно умелому применению такого рода методов, однако все сильнее ощущается потребность в знаниях общего характера, в понимании существа химических реакций и работы химических реакторов.

В заключение можно сказать, что все, в чем мы нуждаемся для выработки адекватного описания химического реактора, — это выражение кинетического закона $r(\xi, T, P)$, которое соответствовало бы действительности. То, чем мы можем располагать при проектировании реального промышленного реактора, может, вследствие недостатка времени и средств, быть далеко от желаемой точности, но какое бы кинетическое выражение мы ни получили, оно должно играть в практических расчетах ту же роль, что и функция $r(\xi, T, P)$ в теоретическом анализе.

IV.1. Кинетика гомогенных реакций

Рассмотрим для определенности реакцию, идущую без изменения объема. Для нее естественными переменными будут концентрация c (в молях на единицу объема) и степень полноты реакции ξ . В этом случае, как мы знаем, концентрации всех веществ связаны с соответствующими исходными концентрациями соотношением:

$$\bar{c}_j = c_{j0} + \alpha_j \xi \quad (IV. 1)$$

Участвующие в реакции S веществ делятся на два класса: продукты реакции A_j ($j = 1, \dots, s$) и исходные вещества A_j ($j = s + 1, \dots, S$); для первой группы веществ $\alpha_j > 0$, а для второй $\alpha_j < 0$. Пока продукты реакции отсутствуют, очевидно, будет идти только прямая реакция ($r > 0$). При фиксированной температуре скорость этой реакции является функцией концентраций исходных веществ, причем обычной формой функциональной зависимости будет

$$r_f = k \prod_{j=1}^S c_j^{\beta_j} \quad (IV. 2)$$

где r_f — скорость прямой реакции; k — константа, зависящая от температуры.

Например, скорость диссоциации азотного ангидрида равна:

$$r = kc_3$$

где c_3 — концентрация N_2O_5 в реакции $N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons N_2O_5 = 0$;
 k — константа, равная при $45^\circ C$ $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$.

Этилацетат (A_3) разлагается под действием едкого натра (A_4) на этиловый спирт (A_1) и уксуснокислый натрий (A_2) со скоростью

$$r = kc_3c_4$$

где $k = 0,105 \text{ л/(моль} \cdot \text{сек)}$ при $25^\circ C$.

Если бы имелись продукты реакций (и если бы реакция была обратимой, как большинство реакций), они реагировали бы между собой с образованием исходных веществ в качестве продуктов обратной реакции, причем скорость этой реакции зависела бы от их концентраций. Таким образом, можно написать:

$$r_b = k' \prod_{j=1}^S c_j^{\gamma_j} \quad (IV.3)$$

В действительности, когда в реагирующей смеси присутствуют как исходные вещества, так и продукты, прямая и обратная реакции идут одновременно; наблюдаемая скорость реакции при этом равна:

$$r = r_f - r_b = k \prod_j c_j^{\beta_j} - k' \prod_j c_j^{\gamma_j}$$

Если β_j или γ_j принять равным нулю, то произведение Π перестанет зависеть от c_j . Поэтому можно формально увеличить число сомножителей в выражениях для r_f и r_b до S и написать:

$$r = k \prod_{j=1}^S c_j^{\beta_j} - k' \prod_{j=1}^S c_j^{\gamma_j} \quad (IV.4)$$

Кинетические зависимости, выраженные в такой форме, часто и успешно используются для описания гомогенных реакций, поскольку они соответствуют механизму этих реакций, и для корреляции экспериментальных данных кинетики гетерогенных реакций. Величины β_j и γ_j называются *порядками* соответственно прямой и обратной реакций по веществу A_j . Если реакция необратима, то $k' = 0$; бывают случаи, когда равновесие настолько сдвинуто в сторону образования продуктов реакции, что это равенство выполняется с хорошим приближением.

Равновесие наступает, когда скорость реакции обращается в нуль. Если $r = 0$, то

$$k \prod_j c_j^{\beta_j} = k' \prod_j c_j^{\gamma_j}$$

или

$$\prod_j c_j^{\gamma_j - \beta_j} = k/k'^1 \quad (IV.5)$$

Однако мы уже получили условие равновесия (см. гл. III) в форме

$$\prod_j c_j^{\alpha_j} = K_c \quad (IV.6)$$

¹ Здесь предполагается, что кинетика реакции остается неизменной вплоть до равновесия. Следует помнить, что если мы имеем дело с эмпирической зависимостью, то кажущиеся порядки реакции β_j и γ_j могут быть постоянными лишь в ограниченной области. — *Прим. перев.*

и надо убедиться в том, что оба эти выражения соответствуют одно другому. Можно сразу написать:

$$\gamma_j - \beta_j = \alpha_j; \quad k/k' = K_c \quad (IV.7)$$

но следует заметить, что, если бы обе части уравнения (IV.5) были одинаковыми функциями соответствующих частей уравнения (IV.6), то между этими уравнениями все еще не было бы противоречия. Примем $k/k' = F(K_c)$, тогда

$$\prod_j c_j^{\gamma_j - \beta_j} = F\left(\prod_j c_j^{\alpha_j}\right)$$

Это соотношение должно выполняться при любых значениях c_j . Положим $c_1 = x^{1/\alpha_1}$, $c_2 = c_3 = \dots = c_S = 1$, тогда

$$F(x) = x^n$$

где $n = (\gamma_1 - \beta_1)/\alpha_1$.

Проделав ту же операцию при $j = 2, 3$ и далее, нетрудно убедиться, что при любом j величина n одна и та же

$$n = \frac{\gamma_j - \beta_j}{\alpha_j} \quad (j = 1, 2, \dots, S) \quad (IV.8)$$

и единственная функциональная зависимость, сохраняющая соответствие между двумя равновесными соотношениями, — это степенная зависимость. Однако величины β_j и γ_j — измеренные экспериментально константы, никак не связанные с α_j , кроме условия соответствия (IV.8). Мы знаем, однако, что стехиометрические коэффициенты определены только с точностью до постоянного множителя, поэтому ничего не изменится, если заменить α_j на $n\alpha_j$. В рассматриваемом случае можно положить $n = 1$, и соотношения (IV.7) будут справедливы. Отсюда следует, что при отсутствии соглашения о нормировке стехиометрических коэффициентов можно без потери общности пользоваться соотношением (IV.7).

Из уравнений (IV.8), (III.38), (III.43) следует (поскольку сейчас мы рассматриваем реакцию без изменения объема, то $\bar{\alpha} = 0$):

$$\frac{d}{dT} \ln K_c = \frac{d}{dT} \ln k - \frac{d}{dT} \ln k' = \frac{\Delta H}{R T^2}$$

Это навело Аррениуса на мысль, что сами величины k и k' могут быть представлены в виде:

$$k = A \exp(-E/RT); \quad k' = A' \exp(-E'/RT) \quad (IV.9)$$

В рассматриваемом случае

$$E - E' = \Delta H, \quad A/A' = K^* \quad (IV.10)$$

Согласно современным кинетическим теориям, эти уравнения следует умножить на степенную функцию от T , и тогда соответствие с экспериментальными данными будет более точным. В общем, однако,

формула Аррениуса (IV.9) достаточно адекватна, так как экспонента зависит от температуры гораздо сильнее, чем степенная функция. Величина E называется *энергией активации*, а величина A — *частотным*, или *предэкспоненциальным множителем* (сокращенно — *предэкспонент*).

Согласно закону Аррениуса, величина k изменяется от нуля при $T = 0$ до A при $T \rightarrow \infty$. Поскольку

$$\frac{dk}{dT} = \frac{E}{R T^2} k; \quad \frac{d^2k}{dT^2} = \left(\frac{E}{R T^2} \right)^2 \left(1 - \frac{2R T}{E} \right) k \quad (\text{IV.11})$$

кривая $k(T)$ имеет наибольший уклон при $T = E/2R = \frac{1}{4} E$. Так как E обычно равна по порядку величины 10^4 , при умеренных тем-

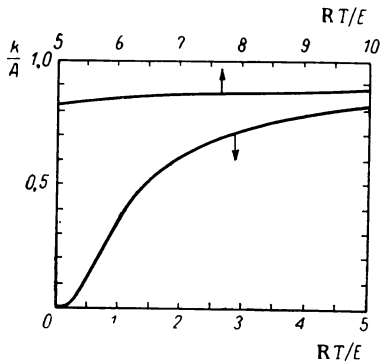


Рис. IV.1. Зависимость константы скорости реакции от температуры.

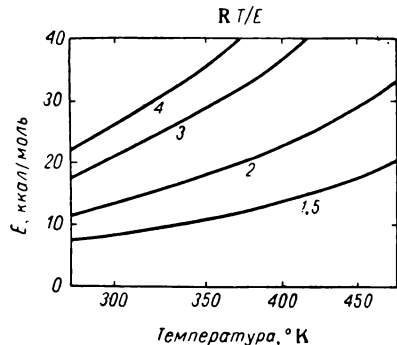


Рис. IV.2. Значения $k(T + 10)/k(T)$ при различных E и T .

пературах эта точка перегиба большей частью не достигается, и k быстро растет с температурой (рис. IV.1). Поскольку именно этот интервал температур обычно представляет наибольший интерес, иногда обращаются к эмпирическому правилу, согласно которому скорость химической реакции удваивается при повышении температуры на 10 град . Конечно, это правило, строго говоря, бессмысленно, но оно воплощает определенное представление о характере изменения k с температурой. На самом деле отношение двух значений k при T и $T + 10$ зависит как от T , так и от E , и равно $\exp [10E/RT(T + 10)]$. Из рис. IV.2, на котором показаны контуры отношения $k(T + 10)/k(T)$, видно, что область, где это отношение близко к 2, действительно довольно широка. Если, однако, скорость необратимой реакции или реакции, далекой от равновесия, удваивается при повышении температуры от 400 до 410° К , из этого можно заключить, что ее энергия активации равна примерно 20 ккал/моль . Возможно, эти рассуждения оправдывают попытки некоторых теоретиков аппроксимировать закон Аррениуса экспоненциальной функцией температуры. Это приближение иногда позволяет получить аналитическое решение нелинейных уравнений, но при численных расчетах вряд ли стоит им пользоваться. Если,

однако, такое приближение оправдано, то оно позволяет представить результаты расчета как функцию меньшего числа безразмерных параметров. Сама по себе существенная нелинейность закона Аррениуса характерна для кинетики химических реакций; от нее нельзя избавиться, и именно поэтому в теории неизотермических реакций получено так мало аналитических результатов.

Упражнение IV.1. Покажите, что вблизи температуры T_0 константа скорости k может быть аппроксимирована функцией $B \exp CT$, где $B = A \exp(-2E/RT_0)$ и $C = E/RT_0^2$. Оцените интервал, внутри которого это приближение будет выполняться с точностью до $\pm 5\%$, если $T_0 = 600^\circ \text{K}$ и $E = 30 \text{ ккал/моль}$.

Упражнение IV.2. Покажите, что $r(\xi, T)$ можно записать в виде

$$r = k \prod_j c_j^{\beta_j} [1 - \exp(-A/RT)]$$

или

$$r = A^{1+p} (A')^{1-p} K_c^{-p} \prod_j c_j^{\beta_j} (1 - K_c^{-1} \prod_j c_j^{\alpha_j})$$

где

$$p = \frac{E}{-\Delta H} = \frac{E}{E' - E}.$$

Упражнение IV.3. Запишите следующие реакции в стандартной форме и укажите значения возможно большего числа констант:

1) необратимая реакция второго порядка разложения ацетальдегида на метан и окись углерода;

2) обратимая реакция омыления изопропилацетата; прямая реакция имеет первый порядок по каждому из исходных веществ.

3) $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$, первый порядок по NO_2 и O_3 .

4) обратимое образование фосгена COCl_2 из CO и Cl_2 ; прямая реакция имеет первый порядок по CO и порядок $3/2$ по Cl_2 .

IV.2. Зависимость скорости реакции от степени полноты и температуры

Из уравнений (IV.4) и (IV.9) следует:

$$r(\xi, T) = A e^{-E/RT} \prod_j (c_{j0} + \alpha_j \xi)^{\beta_j} - A' e^{-E'/RT} \prod_j (c_{j0} + \alpha_j \xi)^{\gamma_j} \quad (\text{IV.12})$$

Обычно мы обозначаем эту функцию как $r(\xi, T)$, поскольку исходные концентрации могут рассматриваться как параметры; существенные переменные — это ξ и T . Для газовых реакций, идущих с изменением объема, существенно и давление P , но его влияние обычно менее заметно, чем влияние температуры; к этому вопросу мы еще вернемся в дальнейшем.

Заметим, что

$$\frac{d}{d\xi} \ln \prod_j c_j^{\beta_j} = \frac{d}{d\xi} \sum_j \beta_j \ln (c_{j0} + \alpha_j \xi) = \sum_j \frac{\alpha_j \beta_j}{c_j}$$

или

$$\frac{r}{d\xi} \prod_j c_j^{\beta_j} = \left(\prod_j c_j^{\beta_j} \right) \left(\sum_j \frac{\alpha_j \beta_j}{c_j} \right) \quad (\text{IV.13})$$

и

$$\frac{d}{d\xi} \prod_j c_j^{\gamma_j} = \left(\prod_j c_j^{\gamma_j} \right) \left(\sum_j \frac{\alpha_j \gamma_j}{c_j} \right)$$

Произведения и суммы, относящиеся к прямой и обратной реакциям, в формуле (IV.13) удобно сокращенно обозначить через Π , Π' и Σ , Σ' , соответственно. Таким образом, $r = k\Pi - k'\Pi'$ и

$$\frac{\partial r}{\partial \xi} = k \Pi \Sigma - k' \Pi' \Sigma' \quad (\text{IV.14})$$

согласно уравнению (IV.13). Входящие в сумму концентрации c_j положительны, но произведения $\alpha_j \beta_j$ должны быть отрицательными, поскольку исходные вещества ($\alpha_j < 0$) ускоряют прямую реакцию ($\beta_j > 0$), а продукты ($\alpha_j > 0$), если и влияют на ее скорость, то в сторону замедления ($\beta_j < 0$). Исключения представляют автокаталитические реакции, которые ускоряются своими продуктами. Этот особый случай мы рассмотрим ниже, но если отвлечься от него, то

$$\alpha_j \beta_j \leq 0 \quad (\text{IV.15})$$

Аналогичные рассуждения показывают, что

$$\alpha_j \gamma_j \geq 0 \quad (\text{IV.16})$$

Это, конечно, находится в соответствии с соотношением $\alpha_j \gamma_j - \alpha_j \beta_j = \alpha_j^2$ [см. уравнение (IV.8)]. Таким образом, в уравнении (IV.14) $\Sigma < 0$ и $\Sigma' > 0$, и следовательно

$$\frac{\partial r}{\partial \xi} < 0 \quad (\text{IV.17})$$

т. е. всегда, кроме случаев автокатализа, скорость реакции снижается с увеличением степени полноты.

Чтобы исследовать зависимость скорости от температуры, воспользуемся формулами (IV.11) для производных константы скорости реакции:

$$\frac{\partial r}{\partial T} = \frac{E}{R T^2} k \Pi - \frac{E'}{R T^2} k' \Pi' \quad (\text{IV.18})$$

и

$$\frac{\partial^2 r}{\partial T^2} = \left(\frac{E}{R T^2} \right)^2 \left(1 - \frac{2R T}{E} \right) k \Pi - \left(\frac{E'}{R T^2} \right)^2 \left(1 - \frac{2R T}{E'} \right) k' \Pi'$$

Чтобы скорость реакции была положительна, необходимо иметь $k\Pi > k'\Pi'$; если $E > E'$, то $\frac{\partial r}{\partial T} > 0$. Но в этом случае $\Delta H = E - E'$ положительно, поэтому для эндотермической реакции и

$$\frac{\partial r}{\partial T} > 0 \quad (\text{IV.19})$$

Существует несколько необратимых реакций с очень малыми или отрицательными энергиями активации; такова гомогенная реакция $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$. Если $E < 0$ и $E' = 0$, то $\frac{\partial r}{\partial T} < 0$.

Контуры постоянных значений скорости эндотермической реакции показаны на рис. IV.3. Наклон $\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_r$ кривой постоянных r равен $-\frac{\partial r}{\partial T} \bigg/ \frac{\partial r}{\partial \xi}$ и потому всегда положителен; он лишь стремится к нулю вместе с производной $\frac{\partial r}{\partial T}$ при $T \rightarrow \infty$. Если бы реакция была необратимой, кривая $r = 0$ изображалась бы горизонтальной пунктирной линией, соответствующей степени полноты $\xi = \min\left(-\frac{c_{j0}}{a_j}\right)$,

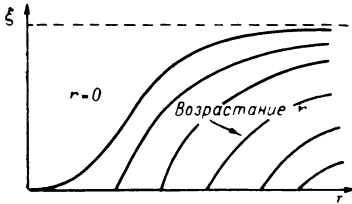


Рис. IV.3. Изменение скорости реакции в плоскости ξ, T для обратимой эндотермической реакции.

при которой истощается лимитирующий реагент. Равновесная кривая для обратимой реакции асимптотически приближается к этой пунктирной линии снизу при $T \rightarrow \infty$. При $T \rightarrow 0$ $k/k' \rightarrow 0$, так как $E > E'$ и $k \sim (k')^{E/E'}$.

В случае экзотермической обратимой реакции каждому значению ξ соответствует некоторая температура, при которой скорость реакции максимальна. Чтобы убедиться в этом, заметим, что если $\frac{\partial r}{\partial T} = 0$, то, согласно уравнению (IV.18)

$$\prod_j c_j^{\alpha_j} = \frac{Ek}{E'k'} = \frac{E}{E'} K_c \quad (IV.20)$$

Произведение $\prod_j c_j^{\alpha_j}$ монотонно возрастает от $\prod_j c_{j0}^{\alpha_j}$ до K_c при увеличении ξ от нуля до равновесного значения $\xi_0(T)$. Но так как для экзотермической реакции $E/E' < 1$, то при некотором значении степени полноты реакции $\xi_m(T) < \xi_0(T)$ равенство (IV.20) будет выполнено. Чтобы убедиться в том, что эта точка соответствует именно максимальной скорости, надо исследовать знак второй производной. В точке, где первая производная обращается в нуль, имеем:

$$r = k \prod - k' \prod' > 0$$

$$RT^2 \frac{\partial r}{\partial T} = Ek \prod - E'k' \prod' = 0$$

$$R^2T^4 \frac{\partial^2 r}{\partial T^2} = E^2k \prod - (E')^2k' \prod' = (E - E') Ek \prod < 0$$

Если $K_e = K^* \exp(-\Delta H/RT)$, уравнение (IV.20) может быть разрешено относительно $T_m(\xi)$ — температуры, при которой скорость реакции максимальна:

$$\begin{aligned} T_m(\xi) &= \frac{-\Delta H}{R} \left/ \ln \frac{E'}{EK^*} \prod_j (c_{j0} + \alpha_j \xi)^{\alpha_j} \right. = \\ &= \frac{-\Delta H}{R} \left/ \left[\ln \frac{E'}{EK^*} + \sum_j \alpha_j \ln (c_{j0} + \alpha_j \xi) \right] \right. < T_e(\xi) \end{aligned} \quad (IV.21)$$

Функция $T_m(\xi)$, как и $T_e(\xi)$, уменьшается с увеличением ξ (см. упражнение IV.5). Вводя обозначение

$$p = \frac{E}{-\Delta H} = \frac{E}{E' - E} \quad (IV.22)$$

так что

$$1 + p = E'/(-\Delta H) \quad \text{и} \quad E'/E = (1 + p)/p$$

имеем:

$$e^{-E/RT} = (e^{-\Delta H/RT})^{-p}; \quad e^{-E'/RT} = (e^{-\Delta H/RT})^{-(1+p)}$$

Из уравнения (IV.20) следует, что при $T = T_m(\xi)$

$$e^{-\Delta H/RT} = \frac{A'E'}{AE} \prod_j c_j^{\alpha_j} \quad (IV.23)$$

и, таким образом, максимальная скорость реакции равна

$$\begin{aligned} r_m(\xi) &= r(\xi, T_m(\xi)) = A e^{-E/RT} \prod_j c_j^{\beta_j} \left(1 - \frac{\prod_j c_j^{\alpha_j}}{K_c} \right) = \\ &= A \left(\frac{A'E'}{AE} \prod_j c_j^{\alpha_j} \right)^{-p} \prod_j c_j^{\beta_j} \left(1 - \frac{E}{E'} \right) = \frac{A^{1+p}}{(A')^p} \cdot \frac{p^p}{(1+p)^{1+p}} \prod_j c_j^{\beta_j - p\alpha_j} = \\ &= \left(\frac{A \prod_j c_j^{\beta_j}}{1+p} \right)^{1+p} \left/ \left(\frac{A' \prod_j c_j^{\gamma_j}}{p} \right)^p \right. \end{aligned} \quad (IV.24)$$

Мы видим, что

$$\frac{dr_m(\xi)}{d\xi} = r_m(\xi) \sum_j \frac{\alpha_j \beta_j - p\alpha_j^2}{c_j} < 0 \quad (IV.25)$$

и, следовательно, максимальная скорость реакции, как и скорость реакции при постоянной температуре, уменьшается с увеличением полноты.

Контуры постоянных значений скорости экзотермической обратимой реакции показаны на рис. IV.4. Если бы реакция была необратимой, то контуры были бы такими же, как и для необратимой эндотермической реакции. Отметим, что, если $\prod_j c_{j0}^{\alpha_j} < \frac{EA}{E'A'}$, кривая

$T_m(\xi)$, соответствующая максимуму скорости, как и равновесная кривая $T_e(\xi)$, уходит в бесконечность при конечных, хотя и малых значениях ξ .

Исследуем также влияние исходного состава на скорость реакции. Для каждого m -го вещества ($m = 1, 2, \dots, S$) имеем:

$$\frac{\partial r}{\partial c_{m0}} = k \prod_j c_j^{\beta_j} \left(\frac{\beta_m}{c_m} \right) - k' \prod_j c_j^{\gamma_j} \left(\frac{\gamma_m}{c_m} \right)$$

Сначала рассмотрим случай, когда скорость прямой реакции зависит только от концентраций исходных веществ, а скорость обратной реакции — только от концентраций продуктов. Тогда β_j и γ_j будут положительны или равны нулю. Если A_m — исходное вещество, то $\beta_m > 0$ и $\gamma_m = 0$, и производная положительна всегда, кроме случая $\beta_m = 0$, когда концентрация вещества A_m не влияет на скорость реакции. Если A_m — продукт реакции, то $\beta_m = 0$ и $\gamma_m > 0$, и производная отрицательна. Таким образом, как и следовало ожидать, увеличение исходной концентрации реагента или продукта

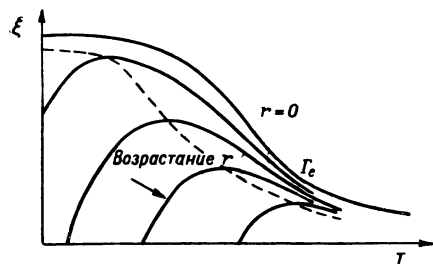


Рис. IV.4. Изменение скорости реакции в плоскости ξ, T для обратимой экзотермической реакции.

реакции приводит соответственно к увеличению или к уменьшению скорости реакции. Если для некоторых продуктов $\beta_m \neq 0$, эти величины обычно будут отрицательны; то же относится и к величинам γ_m для исходных веществ. При этом сделанные выводы остаются, очевидно, справедливыми.

Упомянутый выше случай автокаталитической реакции, хотя и редко встречается на практике, завершит наше качественное описание изменений скорости химической реакции. Биохимическая реакция превращения трипсиногена в трипсин катализируется своим продуктом — трипсином. Она хорошо описывается моделью

$$A_1 - A_2 = 0$$

$$r = kc_1c_2 = k(c_{10} + \xi)(c_{20} - \xi)$$

Реакция не начинается, пока нет следов продукта, т. е. $c_{10} \neq 0$. Здесь $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = -1$, $\beta_1 = \beta_2 = 1$, так что произведение $\alpha_1\beta_1$ не отрицательно. Таким образом

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \ln r = \frac{1}{c_{10} + \xi} - \frac{1}{c_{20} - \xi} = \frac{1}{c_1} - \frac{1}{c_2}$$

Следовательно, при малых степенях полноты реакции ($c_2 > c_1$) скорость реакции возрастает, а при больших ($c_1 > c_2$) — убывает со степенью полноты. Производная $\frac{\partial r}{\partial T}$ всегда положительна, так как

эта реакция необратима и имеет положительную энергию активации. Контуры постоянных значений скорости реакции показаны на рис. IV.5.

Упражнение IV.4. В случае $K_c = K^* \exp(-\Delta H/RT)$ покажите, что

$$\frac{1}{T_m(\xi)} - \frac{1}{T_e(\xi)} = \frac{R}{-\Delta H} \ln \frac{E'}{E}$$

Упражнение IV.5. Покажите, что

$$-\frac{dT_m}{d\xi} = \frac{RT_m^2}{-\Delta H} \sum_j \frac{\alpha_j^2}{c_j}$$

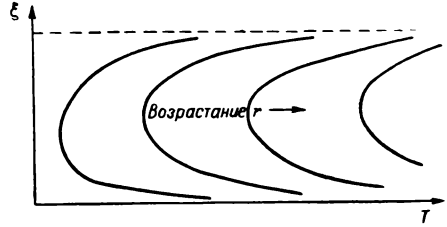


Рис. IV.5. Изменение скорости реакции в плоскости ξ, T для автокаталитической реакции.

Упражнение IV.6. Найдите все вторые производные функции $r(\xi, T)$ и исследуйте, насколько возможно, какой они будут иметь знак на равновесной кривой и кривой максимальной скорости реакции.

Упражнение IV.7. Найдите выражение для $\xi_m(T)$ в случае, когда реакция $A_1 - A_2 = 0$ имеет первый порядок по A_2 в прямом и первый порядок по A_1 — в обратном направлениях.

IV.3. Скорость обратимой реакции второго порядка при различных условиях

Продолжим исследование равновесия реакции второго порядка (см. гл. III) и проследим, как меняется ее скорость при различных значениях параметров. Рассмотрим реакцию $-A_1 - A_2 + A_3 + A_4 = 0$ и предположим, что она имеет первый порядок по каждому из исходных веществ. Таким образом

$$r = A e^{-E/RT} c_1 c_2 - A' e^{-E'/RT} c_3 c_4 \quad (IV.26)$$

Как и раньше, вводим безразмерные степень полноты реакции, концентрацию и температуру:

$$\xi = \frac{\xi}{c_{10} + c_{20}}; \quad \beta = \frac{c_{10}}{c_{10} + c_{20}}; \quad \tau = \frac{RT}{-\Delta H};$$

Используя также обозначение (IV.22), имеем:

$$r = A (c_{10} + c_{20})^2 e^{-p/\tau} (\beta - \xi) (1 - \beta - \xi) - A' (c_{10} + c_{20})^2 e^{-(1+p)/\tau} \xi^2$$

Следовательно, величина $r/A' (c_{10} + c_{20})^2$ будет безразмерной скоростью реакции, и

$$\rho(\xi, \tau) = \frac{r(\xi, T)}{A' (c_{10} + c_{20})^2} = \kappa e^{-p/\tau} (\beta - \xi) (1 - \beta - \xi) - e^{-(1+p)/\tau} \xi^2 \quad (IV.27)$$

где $\kappa = A/A'$

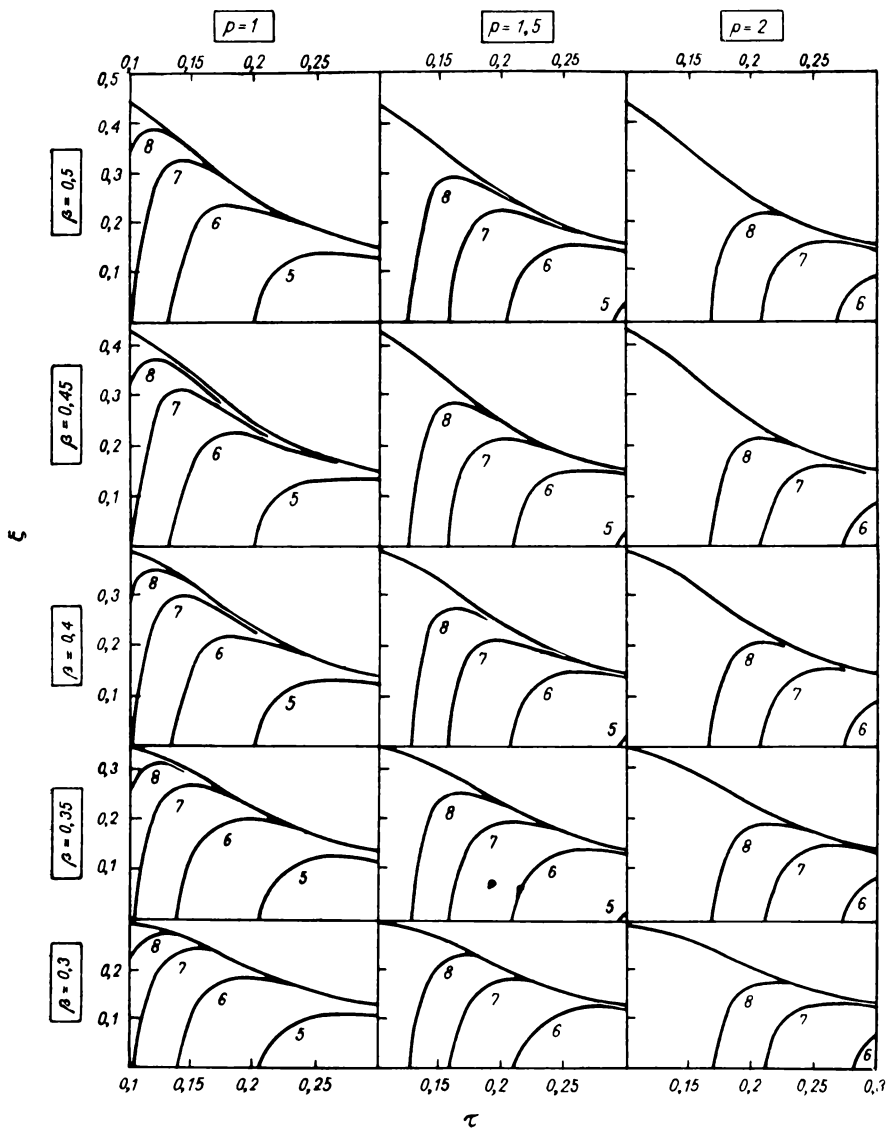


Рис. IV.6. Скорость обратимой реакции второго порядка при различных значениях β и ρ ; $\kappa = e^{-5}$
 Цифры у кривых обозначают величину $-\lg \rho(\xi, \tau)$.

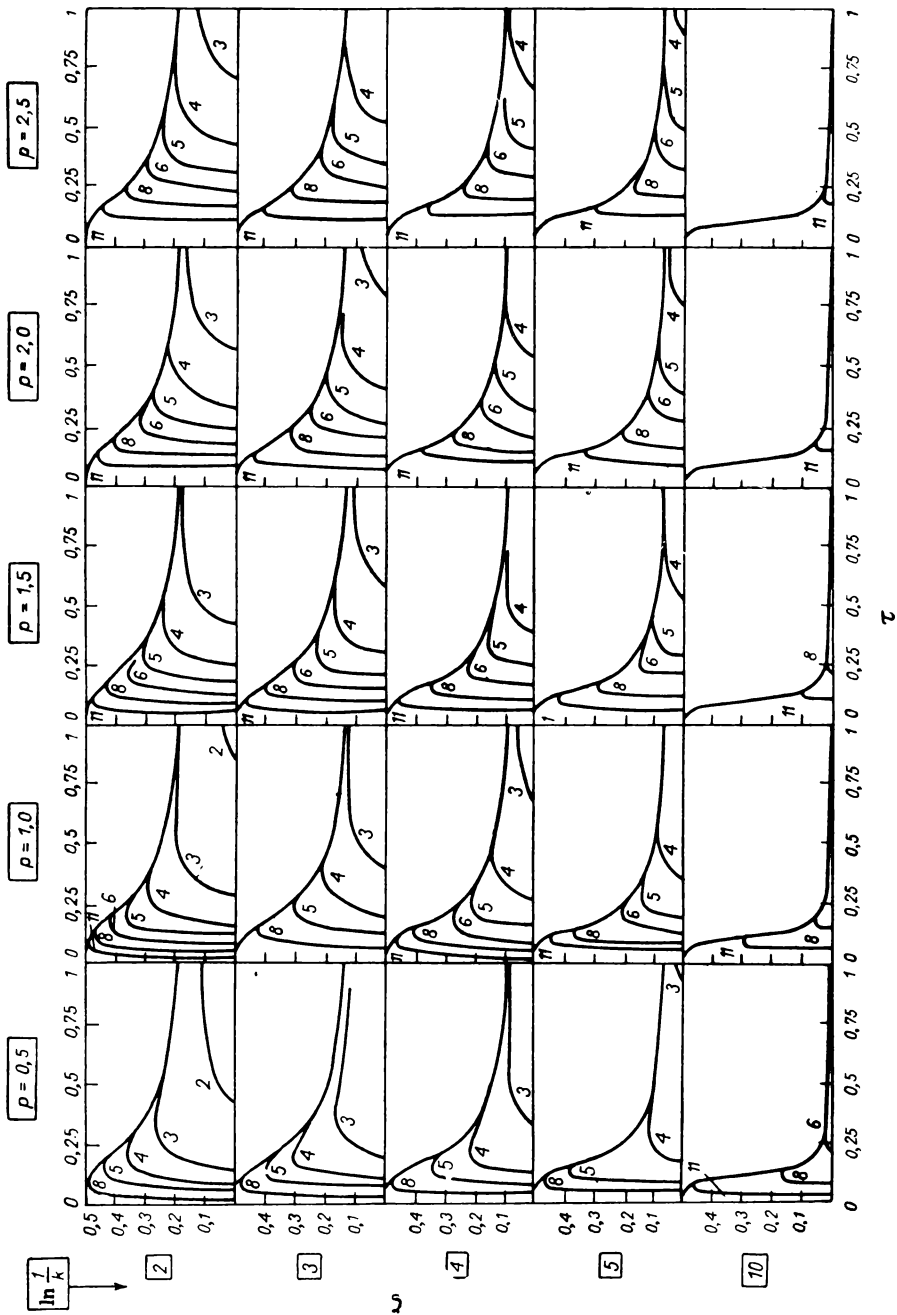


Рис. IV.7. Скорость обратной реакции второго порядка при различных значениях p и ξ ; $\beta = 0,5$.
Цифры у кривых обозначают величину $-\lg \rho(\xi, \tau)$

На рис. IV.6 показана зависимость безразмерной скорости реакции от p и отношения исходных концентраций β при $\kappa = e^{-5}$. Кривые проведены при постоянных значениях ρ , равных 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} и 10^{-8} , и обозначены соответствующими степенями 10^{-1} . Сравнивая графики, находящиеся в одном столбце, можно видеть, что влияние исходного состава проявляется сравнительно слабо. При $\beta = 0,5$, т. е. когда реагенты находятся в стехиометрической пропорции, скорость реакции при любом фиксированном ζ , τ максимальна, но изменение пропорции от 1 : 1 до 7 : 3 не приводит к существенному снижению скорости.

На рис. IV.7 исходные концентрации фиксированы на значении $\beta = 0,5$, а параметры κ и p варьируются в широких пределах; контуры постоянных скоростей снова отмечаются соответствующими степенями 10^{-1} . При фиксированном κ увеличение p приводит к снижению скорости реакции, но не влияет на равновесие. При фиксированном p уменьшение κ вызывает снижение скорости, смещая вниз равновесную кривую.

Оптимальная температура находится по формуле

$$\tau_m(\zeta) = \left[\ln \left| \frac{1+p}{\kappa p} \cdot \frac{\zeta^2}{(\beta-\zeta)(1-\beta-\zeta)} \right| \right]^{-1} \quad (IV.28)$$

а соответствующая скорость реакции равна:

$$\rho_m(\zeta) = \frac{p^p}{(1+p)^{1+p}} \cdot \frac{\kappa^{1+p}}{\zeta^{2p}} (\beta-\zeta)^{1+p} (1-\beta-\zeta)^{1+p} \quad (IV.29)$$

Упражнение IV.8. Какое наибольшее значение может иметь ζ , чтобы скорость ρ , определяемая выражением (IV.27), была положительна:

- 1) хотя бы при одной температуре?
- 2) при любой температуре?

Упражнение IV.9. Если $\zeta = 0$, при какой температуре значение $\frac{\partial \rho}{\partial \tau}$ максимально?

Упражнение IV.10. Покажите, что контур постоянных значений ρ определяется уравнением:

$$\zeta = \frac{B - [B^2 - 4(B-C)(B\beta(1-\beta) - \rho)]^{1/2}}{2(B-C)}$$

где $B = \kappa e^{-p/\tau}$ и $C = e^{-(1+p)/\tau}$.

Каково значение ζ при $\tau = \frac{1}{\ln(1/\kappa)}$.

Упражнение IV.11. Используйте ту же технику приведения переменных к безразмерному виду для исследования обратимой реакции первого порядка $A_1 - A_2 = 0$, считая $\beta_1 = \gamma_2 = 0$, $\beta_2 = \gamma_1 = 1$, $c_{20} = 0$.

IV.4. Скорость реакции вблизи равновесия

Вблизи равновесия скорость реакции зависит почти линейно от отклонения от равновесных условий. Пусть

$$r(\xi, T) = A e^{-E/RT} \prod_j (c_{j0} + \alpha_j \xi)^{\beta_j} - A' e^{-E'/RT} \prod_j (c_{j0} + \alpha_j \xi)^{\gamma_j} \quad (IV.30)$$

$$c_{j_e} = c_{j_0} + \alpha_j \xi_e \quad (\text{IV.31})$$

— равновесные концентрации, соответствующие точке (ξ_e, T_e) на равновесной кривой. При равновесии оба члена в уравнении (IV.30), выражающие скорость прямой и обратной реакций, равны по величине и противоположны по знаку. Обозначим их общую абсолютную величину через P_e и положим

$$x = \xi_e - \xi; \quad y = T_e - T \quad (\text{IV.32})$$

Тогда, используя формулы (IV.13) и (IV.14), имеем:

$$\left(\frac{\partial r}{\partial \xi} \right)_e - P_e \sum_j \frac{\alpha_j \beta_j}{c_{j_e}} - P_e \sum_j \frac{\alpha_j \gamma_j}{c_{j_e}} = -P_e \sum_j \frac{\alpha_j^2}{c_{j_e}} \quad (\text{IV.33})$$

Из уравнения (IV.18) следует:

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_e = \frac{E - E'}{RT_e^2} P_e = \frac{\Delta H}{RT_e^2} P_e \quad (\text{IV.34})$$

Следовательно, разложение $r(\xi, T)$ в ряд Тейлора вблизи равновесной точки (ξ_e, T_e) имеет вид:

$$r(\xi, T) = x P_e \sum_j \frac{\alpha_j^2}{c_{j_e}} + y \frac{-\Delta H}{RT_e^2} P_e + O(x^2, y^2) \quad (\text{IV.35})$$

где $O(x^2, y^2)$ обозначает члены порядка x^2 , xy , y^2 и выше.

Если приближение к равновесию идет по касательной к линии

$$y = mx$$

то вблизи равновесия

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d\xi}{dt} = -r = -k_e x \quad (\text{IV.36})$$

где

$$k_e = P_e \left(\sum_j \frac{\alpha_j^2}{c_{j_e}} + m \frac{-\Delta H}{RT_e^2} \right) \quad (\text{IV.37})$$

В частности, для изотермической реакции $m = 0$ и

$$k_{i_0} = P_e \sum_j \frac{\alpha_j^2}{c_{j_e}} \quad (\text{IV.38})$$

Для адиабатической реакции $m = -\Delta H/C_p = J$ и

$$k_{ad} = P_e \left[\sum_j \frac{\alpha_j^2}{c_{j_e}} + \left(\frac{-\Delta H}{C_p T_e} \right) \left(\frac{-\Delta H}{RT_e} \right) \right] \quad (\text{IV.39})$$

Заметим, что k_e всегда положительно, независимо от знака теплового эффекта реакции. Если $\xi = \xi_0$ при $t = t_0$ и $|\xi_0 - \xi_e|$ достаточно мало, решение уравнения (IV.36) дает

$$x = x_0 e^{-k_e (t-t_0)}$$

или

$$\xi = \xi_e - (\xi_e - \xi_0) e^{-k_e (t-t_0)} \quad (\text{IV.40})$$

Следовательно, приближение к равновесию всегда носит характер экспоненциального спада и затухающие колебания не возникают. Это является общим свойством всех процессов установления химического равновесия. Принцип микроскопической обратимости (называемый также принципом детального равновесия) утверждает, что при равновесии сложной системы химических реакций каждая отдельная реакция должна находиться в равновесии. Это исключает возможность образования непрерывных циклов, например цепи реакций $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$, скорости которых таковы, что концентрации всех веществ остаются постоянными. Таким образом, очевидно, что, приближаясь к равновесию, разность между текущими концентрациями веществ и их равновесными значениями затухает экспоненциально, а не путем затухающих колебаний. Конечно, в ходе реакции концентрации некоторых веществ могут проходить через максимумы или минимумы, прежде чем достигнуть своих равновесных значений. Однако число таких экстремумов ограничено (их может быть не более $R - 1$ в процессе, включающем R независимых реакций), в то время как в случае затухающих колебаний число максимумов и минимумов бесконечно.

Упражнение IV.12. Покажите, что вдоль равновесной кривой

$$\frac{dP_e}{dT_e} = \frac{P_e}{RT_e^2} \left[\sum_j \frac{\alpha_j (\gamma_j E - \beta_j E')}{c_{j,e}} \bigg/ \sum_j \frac{\alpha_j^2}{c_{j,e}} \right]$$

и докажете, что эта производная всегда положительна.

Упражнение IV.13. Получите аналог уравнения (IV.35), выраженный через используемые выше безразмерные переменные.

Упражнение IV.14. Покажите, что при изотермическом приближении к равновесной точке $(\xi_{1e}, \xi_{2e}, T_e)$ системы двух реакций $\sum_j \alpha_{1j} A_j = 0$ и $\sum_j \alpha_{2j} A_j = 0$ изменение ξ_e вблизи равновесия определяется соотношением:

$$\xi_i = \xi_{ie} + A_{i1} e^{-\lambda_1 t} + A_{i2} e^{-\lambda_2 t}$$

где λ_1 и λ_2 вещественны и положительны.

Предполагается, что скорости обеих реакций определяются выражениями $r_i(\xi, T) = A_i e^{-E_i/RT} \prod_j c_j^{\beta_{ij}} - A'_i e^{-E'_i/RT} \prod_j c_j^{\gamma_{ij}}$.

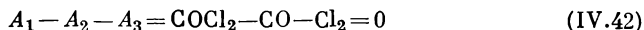
П р и м е ч а н и е: конечный результат выводится из уравнений типа (V.13), которые рассматриваются ниже.

IV.5. Механизм реакций

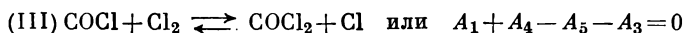
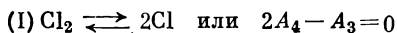
Мы уже отмечали, что изучение механизма реакций не входит в наши задачи. Интересно, однако, проследить, каким образом определенные предположения о стадиях реакции приводят к различным кинетическим зависимостям исследуемого нами типа. Рассмотрим с этой целью классический пример — реакцию образования фосгена (A_1) из окиси углерода (A_2) и хлора (A_3). Вдали от равновесия скорость этой реакции равна

$$r = kc_2c_3^3/2 \quad (IV.41)$$

Это выражение кажется на первый взгляд неправдоподобным, так как сама реакция описывается стехиометрическим уравнением



Предположим, что в реакции участвуют также атомы хлора (A_4) и промежуточный продукт COCl (A_5) и реакция идет в три стадии:



Если реакции (I) и (II) протекают намного быстрее, чем реакция (III), то можно считать, что в любой момент времени эти две реакции находятся в равновесии. Тогда

$$\frac{c_4^2}{c_3} = K_1 \quad \text{и} \quad \frac{c_5}{c_2c_4} = K_2 \quad (IV.43)$$

или

$$c_4 = K_1^{1/2}c_3^{1/2} \quad \text{и} \quad c_5 = K_2c_2c_4 = K_2K_1^{1/2}c_2c_3^{1/2}$$

Полагая, что медленная реакция (III) имеет второй порядок в обоих направлениях, имеем:

$$r = k_1c_3c_5 - k_2c_1c_4 = k_1c_3K_2K_1^{1/2}c_2c_3^{1/2} - k_2c_1K_1^{1/2}c_3^{1/2} = kc_2c_3^3/2 - k'c_1c_3^{1/2} \quad (IV.44)$$

где $k = k_1K_2K_1^{1/2}$ и $k' = k_2K_1^{1/2}$.

Уравнение (IV.44) совпадает с формулой (IV.41) в условиях, когда скорость обратной реакции пренебрежимо мала, а также согласуется с условиями равновесия реакции. Заметим, что если $K_3 = k_1/k_2$ — константа равновесия реакции (III), то константа равновесия, соответствующая кинетическому выражению (IV.44), равна

$$K = k/k' = K_2K_3$$

Это согласуется с тем фактом, что реакция (IV.42) является суммой стадий (II) и (III). Стадия (I) имеет, однако, в процессе большое значение, так как образующиеся в ней атомы хлора служат инициатором для реакции (II); однажды образовавшись, атомы хлора сохраняются в системе, так как, расходуясь в реакции (II), они вновь образуются в реакции (III).

Упражнение IV.15. Предполагается, что суммарная реакция $B + D \rightarrow E$ протекает в две стадии: $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C$ и $C + D \xrightarrow{k_3} E + A$, причем k_1, k_2, k_3 — константы скорости реакций с соответствующими номерами. Первая и третья реакции — второго порядка, а вторая реакция — первого порядка. Если третья реакция идет намного медленнее первой и второй, так что первая стадия всегда находится в равновесии, покажите, что скорость образования вещества E равна:

$$\left(\frac{k_1 k_3 a_0}{k_2} \right) \frac{b d}{1 + (k_1 b / k_2)}$$

где a_0 — сумма концентраций A и C .

(Строчные буквы — концентрации веществ, обозначенных соответствующими заглавными буквами).

Упражнение IV.16. Покажите, что, если принять гипотезу о постоянстве концентрации промежуточного продукта C , скорость образования вещества E будет равна:

$$\left(\frac{k_1 k_3 a_0}{k_2} \right) \frac{b d}{1 + (k_1 b / k_2) + (k_3 d / k_2)}$$

Упражнение IV.17. Покажите, что, если считать вторую стадию обратимой с константой скорости обратной реакции k_4 и принять гипотезу о постоянстве концентрации c , то

$$r = \left[\left(\frac{k_1 k_3 a_0}{k_2} \right) b d - (k_4 a_0) e \right] / \left(1 + \frac{k_1}{k_2} b + \frac{k_3}{k_2} d + \frac{k_4}{k_2} e \right)$$

Упражнение IV.18. Покажите, что, если бы в рассмотренной схеме синтеза фосгена стадия (II) была эндотермической ($\Delta H = h_{II}$), а стадия (III) — экзотермической ($\Delta H = -h_{III}$), то суммарная реакция была бы экзо- или эндотермической в зависимости от того, была ли бы величина h_{III} больше или меньше, чем h_{II} .

IV.6. Кинетика гетерогенных реакций

Кинетические выражения, подобные тем, с которыми мы имели дело до сих пор, хорошо обоснованы теоретически для случая гомогенных реакций. Часто они с успехом используются и для корреляции экспериментальных данных по кинетике гетерогенно-каталитических реакций. Возникает, однако, опасность, что кинетическое выражение, имеющее слабое теоретическое обоснование, будет хорошо описывать имеющиеся неполные кинетические данные, тогда как его экстраполяция приведет к неправильным выводам. Так, для процесса, рассмотренного в упражнении IV.15, опыты, проведенные при $k_1 b / k_2 \ll 1$, могли бы подтвердить кинетическую зависимость $r = k b a$, $k = k_1 k_3 a_0 / k_2$. Отсюда можно сделать вывод, что скорость реакции неограниченно возрастает с увеличением концентрации b ; на самом же деле она достигает предельного значения $k_3 a_0 d$, когда $k_1 b / k_2$ становится велико по сравнению с единицей. Другой пример — обратимая реакция из упражнения IV.17. Если опыты проводятся вдали от равновесия, их результаты будут хорошо описываться выражением из упражнения IV.16, так как отношение $k_4 e / k_2$ будет мало. Поскольку реакция обратима, исследователь

может ввести в кинетическое выражение член, описывающий скорость обратной реакции, и привести его тем самым в соответствие с условиями равновесия. При этом получится кинетическая зависимость

$$\left[\left(\frac{k_1 k_3 a_0}{k_2} \right) bd - (k_4 a_0) e \right] / \left(1 + \frac{k_1 b}{k_2} + \frac{k_3 d}{k_2} \right)$$

однако величина $k_4 e / k_2$ в знаменателе так и не будет обнаружена. Поэтому к экстраполяции эмпирических зависимостей за пределы экспериментально изученной области надо подходить с чрезвычайной осторожностью.

Во всех этих примерах мы встречались с определенного типа модификацией гомогенного кинетического закона. В общем виде кинетические зависимости этого типа могут быть записаны в форме:

$$r(\xi, T) = f(\xi, T) \left(k \prod_j c_j^{\beta_j} - k' \prod_j c_j^{\gamma_j} \right) \quad (\text{IV.45})$$

где $f(\xi, T)$ — положительная функция концентраций (или степени полноты реакции) и температуры.

Функция $f(\xi, T)$ обычно имеет вид:

$$f(\xi, T) = \left[1 + \sum_j k_j(T) c_j \right]^{-1} \quad (\text{IV.46})$$

Мы уже видели в упражнениях к предыдущему разделу, каким образом различные предположения о механизме реакции приводят к кинетическим выражениям этого типа. В главе VI будет показано, что к таким кинетическим зависимостям приводит также учет влияния на скорость химической реакции процесса адсорбции реагентов на активной поверхности и других физических процессов. Функция $f(\xi, T)$ при этом не обязательно имеет вид (IV.46). В общем случае об этой функции можно только сказать, что она всегда положительна и обычно меньше единицы. Нередки случаи, когда зависимость скорости реакции от концентраций и температуры определяется, главным образом, изменением функции $f(\xi, T)$. При этом форма кинетических зависимостей может сильно исказиться, однако равновесная кривая всегда остается неизменной.

Упражнение IV.19. Пусть функция $f(\xi, T)$ имеет вид (IV.46), причем $k_j = A_j \exp(-E_j/RT)$. Покажите, что

$$1) \frac{\partial r}{\partial \xi} > 0, \text{ если } \sum_j \alpha_j k_j(T) > 0;$$

2) $\frac{\partial r}{\partial T} = 0$ на некоторой кривой, не достигающей равновесной (в случае экзотермической реакции, $E' > E$).

Покажите, что если $\beta_j \geq 0$ при $\alpha_j < 0$, $\beta_j = 0$ при $\alpha_j > 0$ и $\gamma_j \geq 0$ при $\alpha_j > 0$, $\gamma_j = 0$ при $\alpha_j < 0$, то $\frac{\partial r}{\partial \xi}$ всегда отрицательна.

Упражнение IV.20. Найдите аналог уравнения (IV.35) для реакции, скорость которой определяется выражениями (IV.45), (IV.46).

IV.7. Скорость реакции, выраженная в различных единицах измерения

До сих пор мы использовали как меру концентрации молярную концентрацию c , выраженную в молях на единицу объема. Надо помнить, однако, что эта мера не является единственной или наиболее удобной. Поэтому полезно записать кинетические выражения, использующие другие меры концентрации. Так, для массовой концентрации ρ имеем:

$$\rho_j = m_j c_j \quad (IV.47)$$

где m_j — молекулярная масса вещества A_j .

Подстановка соотношения (IV.47) в уравнение (IV.4) дает

$$r = \left(k \prod_j m_j^{-\beta_j} \right) \prod_j \rho_j^{\beta_j} - \left(k' \prod_j m_j^{-\gamma_j} \right) \prod_j \rho_j^{\gamma_j} \quad (IV.48)$$

причем

$$\rho_j = \rho_{j0} + \alpha_j m_j \xi \quad (IV.49)$$

Если пользоваться в качестве меры концентрации массовой долей $g_j = \rho_j / \rho$, удобно определить скорость реакции r'' соотношением:

$$\frac{dg_j}{dt} = \alpha_j m_j r'' \quad (IV.50)$$

Тогда

$$r'' = \frac{r}{\rho} = \left(k \prod_j m_j^{-\beta_j} \right) \rho^{\bar{\beta}-1} \prod_j g_j^{\beta_j} - \left(k' \prod_j m_j^{-\gamma_j} \right) \rho^{\bar{\gamma}-1} \prod_j g_j^{\gamma_j} \quad (IV.51)$$

где

$$g_j = g_{j0} + \alpha_j m_j r'' \quad (IV.52)$$

$$\bar{\beta} = \sum_j \beta_j; \quad \bar{\gamma} = \sum_j \gamma_j \quad (IV.53)$$

В случае смеси идеальных газов концентрацию можно выразить через парциальные давления компонентов:

$$c_j = p_j / RT \quad (IV.54)$$

Тогда

$$r = [k (RT)^{-\bar{\beta}}] \prod_j p_j^{\beta_j} - [k' (RT)^{-\bar{\gamma}}] \prod_j p_j^{\gamma_j} \quad (IV.55)$$

Если в качестве меры концентрации взять мольную долю [см. уравнение (II.27)]

$$x_j = c_j (RT/P) \quad (IV.56)$$

то

$$r = k \left(\frac{P}{RT} \right)^{\bar{\beta}} \prod_j x_j^{\beta_j} - k' \left(\frac{P}{RT} \right)^{\bar{\gamma}} \prod_j x_j^{\gamma_j} = \left(\frac{P}{RT} \right)^{\bar{\beta}} \times \\ \times \left[k (1 + \bar{\alpha} \xi')^{-\bar{\beta}} \prod_j (x_{j0} + \alpha_j \xi')^{\beta_j} - k' \left(\frac{P}{RT} \right)^{\bar{\alpha}} (1 + \bar{\alpha} \xi')^{-\bar{\gamma}} \prod_j (x_{j0} + \alpha_j \xi')^{\gamma_j} \right] \quad (IV.57)$$

Из приведенных выражений видно, как видоизменяются константы скорости реакций, которые умножаются на дополнительные факторы, зависящие от температуры и давления. Из уравнения (IV.57) ясно, что при $\bar{\beta} > 0$ и $\bar{\alpha} < 0$ скорость реакции увеличивается с ростом давления, вследствие увеличения множителя перед квадратными скобками и благоприятного сдвига равновесия реакции.

Упражнение IV.21. Колдербэнк [Chem. Eng. Progr., 49, 585 (1953)] дает следующее кинетическое выражение для реакции $\text{SO}_3 - \text{SO}_2 - \frac{1}{2}\text{O}_2 = 0$ (окисление SO_2):

$$R = (k_1 P_{\text{SO}_2})^{1/2} (P_{\text{O}_2}) - k_2 (P_{\text{O}_2})^{1/2} (P_{\text{SO}_3}) (P_{\text{SO}_2})^{-1/2}$$

где $\ln k_1 = 12,07 - 31\,000/RT$; $\ln k_2 = 22,75 - 53\,600/RT$.

Величина R измеряется в молях SO_3 , образующегося на 1 г катализатора в 1 сек. Считая, что газовая смесь идеальна, полное давление равно 1 атм и исходные концентрации (в мол. %) составляют 7,8% SO_2 ; 10,8% O_2 ; 0% SO_3 ; 81,4% N_2 , покажите, что скорость образования SO_3 , выраженная в киломолях на 1 кг катализатора в 1 ч, определяется выражением:

$$3,6 \cdot 10^3 \left[k_1 \frac{(2,497 - \xi'')^{1/2} (3,457 - 1/2\xi'')}{(32,010 - 1/2\xi'')^{3/2}} - k_2 \frac{\xi'' (3,457 - 1/2\xi'')}{(32,010 - 1/2\xi'') (2,497 - \xi'')^{1/2}} \right]$$

где ξ'' — степень полноты реакции, выраженная в молях на единицу массы смеси.

IV.8. Классификация реакций по их кинетическим выражениям

Единственный способ точно охарактеризовать реакцию — это дать ее кинетический закон. Две гомогенные реакции с кинетическими выражениями типа (IV.4) могут быть отнесены к одному и тому же классу, если они имеют одинаковый набор величин β_j и γ_j (следовательно, и α_j) и одинаковый знак разности $E - E'$. Удобно, однако, подходить к классификации реакций несколько менее строго. Полезно выделить следующие характеристики реакций (с некоторыми из которых мы уже встречались выше).

Обратимость. Если скорость обратной реакции равна нулю или пренебрежимо мала, то реакция называется *необратимой*. Реакции редко бывают строго необратимыми ($k' = 0$), но часто их можно считать необратимыми с достаточной степенью точности. Все остальные реакции являются *обратимыми*.

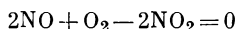
Порядок. Этим понятием следует пользоваться осторожно. Мы определили β_j как порядок прямой реакции по веществу A_j , и это определение вполне точно для реакций с кинетическими выражениями типа (IV.2). Аналогично, γ_j есть порядок обратной реакции по веществу A_j . Суммы $\bar{\beta} = \sum_{(j)} \beta_j$ и $\bar{\gamma} = \sum \gamma_j$ часто называют порядками соответственно прямой и обратной реакций. Однако лучше пользоваться более точным термином *суммарный порядок* прямой (или обратной) реакции. Следует помнить, что порядок реакции — это эмпирическая величина, определяемая экспериментально. Мы

уже видели, как для объяснения страшных значений порядков реакции, полученных из опыта, используются различные гипотезы о механизме суммарной реакции. На некоторых примерах мы видели также, что кажущийся порядок реакции может изменяться в ходе химических превращений. Например, для реакции, рассмотренной в упражнении IV.15

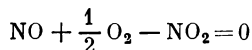
$$r = k_3 a_0 \frac{(k_1 b / k_2) d}{1 + (k_1 b / k_2)}$$

Если реакция начинается при $k_1 b / k_2 \gg 1$, то $r \approx k_3 a_0 d$. При этом реакция имеет кажущийся первый порядок по веществу D и нулевой порядок по веществу B . Однако по мере превращения вещества B величина $k_1 b / k_2$ становится гораздо меньше единицы. При этом $r \approx (k_1 k_3 a_0 / k_2) b d$ и реакция имеет первый кажущийся порядок как по D , так и по B , а суммарный порядок равен 2. Таким образом, термин «порядок реакций» имеет точный смысл только в случае реакций с кинетическими выражениями типа (IV.4). Кинетики утверждают, что все реакции можно сделать реакциями первого порядка; действительно, этого можно добиться, обеспечив избыток всех реагентов, кроме одного, или проводя реакцию вблизи равновесия.

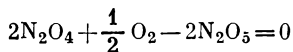
Молекулярность. Уравнение реакции диссоциации NO_2



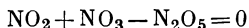
можно представить как описание процесса, в котором две молекулы NO_2 , соударяясь, реагируют с образованием трех молекул: двух NO и одной O_2 . В этом случае реакция называлась бы *бимолекулярной* по NO_2 . Однако это не следует сразу же из записи стехиометрического уравнения. Мы могли бы написать



и вполне возможно (по крайней мере для непосвященного), что молекула NO_2 спонтанно распадается на молекулу NO и атом кислорода, причем два атома кислорода мгновенно соединяются в молекулу O_2 . В этом случае реакция была бы *мономолекулярной* по NO_2 , и только экспериментальным путем можно установить, какое из двух приведенных утверждений верно. Подобный пример дает реакция:



которая считается мономолекулярной. Она проходит через лимитирующую стадию



и имеет первый порядок по N_2O_5 . Так как стехиометрическое уравнение определено с точностью до произвольного множителя, его всегда можно записать таким образом, чтобы оно отражало молекулярность или порядок реакции. При исследовании элементарных стадий, составляющих механизм реакции, предполагается, что концентрации исходных веществ должны появляться только в выражении

для скорости прямой реакции, а концентрации продуктов — только в выражении для скорости обратной реакции. Более того, обычно полагают, что

$$\beta_j = \frac{1}{2} (|\alpha_j| - \alpha_j); \quad \gamma_j = \frac{1}{2} (|\alpha_j| + \alpha_j) \quad (\text{IV.58})$$

т. е. $\beta_j = |\alpha_j|$ для исходных веществ и $\gamma_j = |\alpha_j|$ для продуктов реакции. Такие реакции иногда называют простыми.

Если стехиометрическое уравнение отражает механизм реакции, то можно сказать, что молекулярность и порядок (или стехиометрия и кинетика) совпадают.

В следующей таблице дано несколько примеров.

| Реакция | Суммарный порядок | Молекулярность | Скорость |
|---|-------------------|----------------|---|
| $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ | 1 | 1 ¹ | $k[\text{N}_2\text{O}_5]$ |
| $2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ | 2 | 2 | $k[\text{NO}_2]^2$ |
| $\text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ | $\frac{3}{2}$ | 1 ¹ | $k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$ |
| $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 1 + 1 = 2 | 1 + 1 = 2 | $k[\text{NaOH}][\text{CH}_3\text{COONa}]$ |
| $3\text{H} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{H} \dots$ | 3 | 1 + 1 + 1 = 3 | $k[\text{H}]^3$ |
| $2\text{NO} + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{NOBr}$ | 2 + 1 = 3 | 2 + 1 = 3 | $k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$ |

¹ Некоторые исследователи не считают эти реакции мономолекулярными. — Прим. автора.

Сложность. Мы исследовали сложные процессы, включающие несколько одновременно протекающих реакций, в самом общем виде, записывая их как $\sum_j \alpha_{ij} A_j = 0$. Тем не менее, иногда бывает удобно выделить некоторые простые типы таких процессов. Так, реакции $A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$ называются *параллельными*, а реакции $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$ — *последовательными*, или *консекутивными*. В последнем случае продукт первой реакции является исходным веществом для второй. В реакциях полимеризации и других цепных процессах различают стадии *инициирования*, *развития* и *обрыва* цепи. Так, процесс ступенчатой полимеризации описывается следующей простой моделью. Полимер M_n -й степени полимеризации состоит из n молекул мономера M_1 , так что $M_n - nM_1 = 0$. Однако образование полимера проходит через ряд стадий. Сначала мономер M_1 активируется катализатором, образуя активный мономер P_1 , инициирующий цепь. Затем P_1 соединяется с M_1 , образуя P_2 , и так далее, $P_n + M_1 \rightarrow P_{n+1}$, причем полимер P_n остается активным в течение всего процесса развития цепи. Однако P_n и M_1 могут реагировать таким образом, что продукт M_{n+1} не является более активным; эта реакция, $P_n + M_1 \rightarrow M_{n+1}$ представляет собой стадию обрыва цепи.

Упражнение IV.22. Исследуйте размерность константы скорости и ее предэкспоненциального множителя для реакций различного порядка.

Обозначения

- A, A' — предэкспоненциальный множитель в законе Аррениуса.
 A_j — j -е химическое вещество.
- c_j, c_{j0} — концентрация и исходная концентрация вещества A_j .
- E, E' — энергия активации в выражении для констант скорости k, k' .
- $f(\xi, T)$ — множитель в общем кинетическом выражении.
- ΔH — теплота реакции.
- $K^* = A/A'$ — предэкспоненциальный множитель в константе равновесия.
- k, k' — константы скорости прямой и обратной реакции.
- k_{ad} — константа затухания при адиабатическом приближении к равновесию.
- k_e — константа затухания при приближении к равновесию по произвольному пути.
- k_{is} — константа затухания при изотермическом приближении к равновесию.
- $k_j(T)$ — константы в выражении $f = \left(1 + \sum_j k_j(T) c_j\right)^{-1}$.
- P_e — значение скорости прямой или обратной реакции при равновесии.
 $P = E/(-\Delta H)$.
- R — газовая постоянная.
- $r = r_f - r_b$ — скорость реакции.
- r_f, r_b — скорости прямой и обратной реакций.
- $r_m(\xi)$ — максимальная скорость реакции при данном составе.
- T_e — равновесная температура.
- $T_m(\xi)$ — температура, при которой скорость реакции максимальна.
 $x = \xi_e - \xi$.
 $y = T_e - T$.
- α_j — стехиометрический коэффициент вещества A_j .
 $\alpha = \sum_j \alpha_j$.
- $\beta = c_{10}/(c_{10} + c_{20})$.
- β_j — порядок прямой реакции по веществу A_j .
 $\bar{\beta} = \sum_j \beta_j$.
- γ_j — порядок обратной реакции по веществу A_j .
 $\bar{\gamma} = \sum_j \gamma_j$.
- $\zeta = \xi/(c_{10} + c_{20})$ — безразмерная степень полноты реакции в разделе IV. 3.
 ξ — степень полноты реакции.
- ξ_e — равновесная степень полноты реакции.
 $\rho = r/A'(c_{10} + c_{20})^2$ — безразмерная скорость реакции в разделе IV. 3.
- $\rho_m(\zeta)$ — максимальное значение ρ при данном составе.
 $\tau = RT/(-\Delta H)$ — безразмерная температура в разделе IV. 3.
- $\tau_m(\zeta)$ — значение τ , при котором ρ максимально.

Литература

- Раздел IV.1. Основы кинетики химических реакций излагаются во многих книгах, например:
- Н. Е у r i n g, Е. М. Е у r i n g, Modern Chemical Kinetics, New York, 1963.
- М. В о u d a r t, The Kinetics of Chemical Processes, Englewood Cliffs, N. J., 1965.
- Е. Н u t c h i n s o n, Physical Chemistry, Philadelphia, 1962.
- [Н. М. Э м а н у э л ь, Д. Г. К н о р р е, Курс химической кинетики, изд. «Высшая школа», 1962.
- С. Б е н с о н, Основы химической кинетики, Изд. «Мир», 1964.

С. Л. К и п е р м а н, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, Изд. «Наука», 1964.]

Р а з д е л IV.5. Упражнения основаны на двух известных механизмах ферментативного катализа. Элементарное изложение этого вопроса можно найти в книге:

J. M. R e i n e r, Behaviour of Enzyme Systems, Minneapolis, 1959.

Более подробное обсуждение проводится в монографии:

M. D i x o n, E. C. W e b b, Enzymes, New York, 1958.

Обширная монография, содержащая тщательный анализ многих реакций:

A. A. F r o s t, R. G. P e a r s o n, Kinetics and Mechanism, New York, 1961.



**Общие сведения
о дифференциаль-
ных уравнениях****Реакция первого
порядка****Произвольная
необратимая
реакция****Произвольная
гомогенная
реакция****Параллельные
реакции первого
порядка****Последовательные
реакции первого
порядка****Системы реакций
первого порядка****Реакции
полимеризации****Численные методы**

В предыдущей главе мы видели, как изменяется скорость реакции с изменением состава и температуры реагирующей смеси. В этой главе мы хотим исследовать изменение состава в ходе реакции. Так как скорость реакции зависит от температуры по закону Аррениуса и эта зависимость сильно нелинейна, то мало надежды решить в явном виде любое уравнение процесса, протекающего при переменной температуре. Поэтому здесь мы будем рассматривать только изотермические реакции, обозначая буквой k (с различными индексами) константы скорости реакции, которые в данном случае действительно постоянны в ходе реакции. Остающаяся нелинейность уравнений зависит от порядка реакции. В качестве зависимой переменной мы будем использовать иногда концентрацию вещества, а иногда — степень полноты реакции. Обе эти переменные равноправны, однако всегда следует применять ту из них, введение которой максимально упрощает задачу. Проводить общие исследования, по-видимому, удобнее, применяя степени полноты реакции, так как при этом используется стандартный метод, позволяющий избежать ошибок при анализе сложных систем. В простейших случаях уравнения часто становятся менее громоздкими, если их выразить через концентрации реагентов.

V.1. Общие сведения о дифференциальных уравнениях

Полезно напомнить отдельные сведения из теории дифференциальных уравнений, необходимые для чтения этой главы. Читателю, желающему подробнее ознакомиться с дифференциальными уравнениями, следует воспользоваться обычными учебниками по высшей математике.

Произвольное обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка может быть записано в виде

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad (V.1)$$

Общее решение этого уравнения представляет собой однопараметрическое семейство функций $y = y(x, c)$. В физических задачах обычно разыскивается одно частное решение уравнения, которое должно удовлетворять начальному условию

$$y = y_0 \quad \text{при} \quad x = x_0 \quad (V.2)$$

В дальнейшем мы будем часто встречаться с двумя специальными формами функции $f(x, y)$.

I. Уравнение с разделяющимися переменными:

$$f(x, y) = g(x) h(y) \quad (V.3)$$

II. Линейное уравнение:

$$f(x, y) = -p(x)y + q(x) \quad (V.4)$$

Здесь g , p и q зависят только от x , а h — только от y .

I. Запишем уравнение (V.1) с функцией f , определенной формулой (V.3), в виде

$$\frac{1}{h(y)} \cdot \frac{dy}{dx} = g(x)$$

и проинтегрируем обе части этого уравнения по x от x_0 до переменной точки x . Тогда

$$\int_{x_0}^x g(x') dx' = \int_{x_0}^x \frac{1}{h(y')} \cdot \frac{dy'}{dx'} dx'$$

Интеграл в правой части, очевидно, равен $\int dy'/h(y')$. Учитывая, что $y = y_0$ при $x = x_0$, получаем уравнение для функции $y(x)$:

$$\int_{y_0}^{y(x)} \frac{dy'}{h(y')} = \int_{x_0}^x g(x') dx' \quad (V.5)$$

Вопрос о том, может ли уравнение (V.5) быть решено в явном виде, зависит от того, насколько сложны функции $h(y)$ и $g(x)$.

II. Подстановка формулы (V.4) в уравнение (V.1) дает

$$\frac{dy}{dx} + p(x)y = q(x) \quad (V.6)$$

Обозначим через $P(x)$ неопределенный интеграл

$$P(x) = \int_{x_0}^x p(x'') dx'' \quad (V.7)$$

Умножая обе части этого выражения на $\exp P(x)$, имеем

$$e^{P(x)} \frac{dy}{dx} + pe^{P(x)}y = \frac{d}{dx} [e^{P(x)}y(x)] = q(x)e^{P(x)}$$

Снова проинтегрируем обе части по x . Тогда

$$[e^{P(x)}y(x)]_{x_0}^x = e^{P(x)}y(x) - e^{P(x_0)}y_0 = \int_{x_0}^x q(x')e^{P(x')}dx'$$

Поскольку $P(x_0) = 0$, находим:

$$\begin{aligned} y(x) &= y_0 e^{-P(x)} + e^{-P(x)} \int_{x_0}^x q(x') e^{P(x')} dx' = \\ &= y_0 e^{-P(x)} + \int_{x_0}^x q(x') e^{-[P(x) - P(x')]} dx' \end{aligned} \quad (\text{V.8})$$

где

$$P(x) - P(x') = \int_{x'}^x p(x'') dx''$$

III. Еще одно уравнение, которое понадобится нам в дальнейшем, — это линейное уравнение второго порядка с постоянными коэффициентами:

$$a \frac{d^2y}{dx^2} + 2b \frac{dy}{dx} + c = 0 \quad (\text{V.9})$$

где a , b и c — действительные числа.

Экспоненциальная функция $y = e^{mx}$ является решением уравнения (V.9), если

$$am^2 + 2bm + c = 0$$

т. е. если m принимает одно из двух значений

$$m_{1,2} = -\left(\frac{b}{a}\right) \pm \left[\left(\frac{b}{a}\right)^2 - \left(\frac{c}{a}\right)\right]^{1/2} \quad (\text{V.10})$$

Общее решение, таким образом, имеет вид

$$y(x) = A_1 e^{m_1 x} + A_2 e^{m_2 x} \quad (\text{V.11})$$

Чтобы получить любое частное решение, надо выбрать константы A_1 и A_2 так, чтобы удовлетворить двум дополнительным условиям. Если $b^2 > ac$, то m_1 и m_2 оба действительны, и если b/a и c/a оба положительны, то m_1 и m_2 отрицательны. В этом случае $y(x) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$, но если хотя бы одно из чисел m_1 и m_2 положительно, то $|y| \rightarrow \infty$ при $x \rightarrow \infty$. Если $b^2 < ac$, то m_1 и m_2 — комплексные сопряженные величины, и, чтобы $y(x)$ было действительным, константы A_1 и A_2 также должны быть комплексно сопряженными. При этом часто бывает удобно записывать решение в виде:

$$y(x) = A e^{-\mu_1 x} \cos(\mu_2 x + \varphi) \quad (\text{V.12})$$

где $\mu_1 = b/a$, $\mu_2 = (ac - b^2)^{1/2}/a$ и A , φ — константы, определяемые из дополнительных условий. Здесь $|y| \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$ в том и только в том случае, если величина b/a положительна.

IV. Рассмотрим также систему двух уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dy}{dx} &= \alpha y + \beta z & y &= y_0 \\ \frac{dz}{dx} &= \gamma y + \delta z & z &= z_0 \end{aligned} \right\} \text{при } x = x_0 \quad (\text{V.13})$$

Дифференцируя первое уравнение по x и исключая z и dz/dx из полученного таким образом уравнения и двух уравнений (V.13), находим:

$$\frac{d^2y}{dx^2} - (\alpha + \delta) \frac{dy}{dx} + (\alpha\delta - \beta\gamma) y = 0 \quad (\text{V.14})$$

Решение уравнения (V.14) имеет, очевидно, вид (V.11), причем

$$m_{1,2} = 1/2 (\alpha + \delta) \pm 1/2 [(\alpha - \delta)^2 + 4\beta\gamma]^{1/2} \quad (\text{V.15})$$

и константы A_1, A_2 должны быть выбраны таким образом, чтобы удовлетворить условиям $y = y_0, y' = \alpha y_0 + \beta z_0$ при $x = x_0$. Таким же образом можно было бы получить дифференциальное уравнение второго порядка для z ; поэтому функция $z(x)$ тоже имеет вид (V.11) с константами A_1, A_2 , выбранными так, чтобы удовлетворить условиям $z = z_0, z' = \gamma y_0 + \delta z_0$ при $x = x_0$.

V.2. Реакция первого порядка

Необратимая реакция первого порядка. Необратимая реакция диссоциации первого порядка может быть записана в виде $A \rightarrow$ продукты, так как ее скорость не зависит от числа и концентрации продуктов реакции. Если c — концентрация вещества A и реакция имеет первый порядок по этому веществу, то скорость уменьшения c , очевидно, пропорциональна самой величине c . т. е.

$$\frac{dc}{dt} = -kc \quad (\text{V.16})$$

Если c_0 — значение концентрации c при $t = 0$, то, действуя согласно методу I из предыдущего раздела, находим:

$$\int_{c_0}^{c(t)} \frac{dc'}{c'} = \ln \frac{c(t)}{c_0} = -kt \quad (\text{V.17})$$

или

$$c(t) = c_0 e^{-kt} \quad (\text{V.18})$$

Таким образом, концентрация вещества A экспоненциально спадает до нуля, а концентрации продукта или продуктов реакции растут пропорционально их стехиометрическим коэффициентам и количеству израсходованного вещества A . Последнее определяется соотношением

$$c_0 - c = c_0 (1 - e^{-kt})$$

Изменение величин c и $c_0 - c = \xi$ во времени показано на рис. V.1.

Обратимая реакция первого порядка. Рассмотрим реакцию $A_1 \rightleftharpoons A_2 = 0$, где вещество A_2 реагирует с образованием вещества A_1 . Эта реакция — первого порядка, если

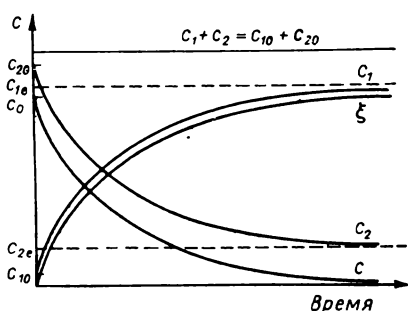
$$r = kc_2 - k'c_1 \quad (\text{V.19})$$

Рассматриваемая реакция дает простейший нетривиальный пример, с помощью которого можно сравнить три разных способа решения задачи. Сначала будем пользоваться в качестве зависимой переменной степенью полноты реакции. Тогда

$$c_1 = c_{10} + \xi; \quad c_2 = c_{20} - \xi \quad (\text{V.20})$$

так что

$$r = (kc_{20} - k'c_{10}) - (k + k') \xi = r_0 - (k + k') \xi$$



и

$$\frac{d\xi}{dt} = r = r_0 - (k + k') \xi \quad (\text{V.21})$$

где $\xi = 0$ при $t = 0$.

Интегрируя это уравнение

$$\int_0^{\xi(t)} \frac{-(k + k') d\xi'}{r_0 - (k + k') \xi'} = -(k + k') t$$

находим

$$\ln \left(1 - \frac{k + k'}{r_0} \xi \right) = -(k + k') t$$

или

$$\xi(t) = \frac{r_0}{k + k'} [1 - e^{-(k + k') t}] \quad (\text{V.22})$$

Величины $c_1(t)$ и $c_2(t)$ получаются подстановкой уравнения (V.22) в формулу (V.20).

Выразим теперь скорость реакции через концентрации. При этом используем то обстоятельство, что вследствие стехиометрии реакции сумма $c_1 + c_2$ является инвариантом. Следовательно

$$c_1 = c_{10} + c_{20} - c_2 \quad (\text{V.23})$$

и

$$r = -\frac{dc_2}{dt} = kc_2 - k'(c_{10} + c_{20} - c_2) = (k + k') c_2 - k'(c_{10} + c_{20})$$

причем $c_2 = c_{20}$ при $t = 0$. Снова переменные в уравнении разделяются, и его решение дает:

$$c_2(t) = (c_{10} + c_{20}) \frac{k'}{k + k'} + \frac{r_0}{k + k'} e^{-(k + k') t} \quad (\text{V.24})$$

Из соотношения (V.23) теперь следует:

$$c_1(t) = (c_{10} + c_{20}) \frac{k}{k+k'} - \frac{r_0}{k+k'} e^{-(k+k')t} \quad (\text{V.25})$$

Легко убедиться, что эти выражения находятся в соответствии с уравнениями (V.20) и (V.22).

Наконец, третий способ решения заключается в следующем. Находим равновесный состав. Равновесные концентрации c_{1e} и c_{2e} должны удовлетворять соотношению (V.23) и обращать скорость реакции в нуль, т. е.

$$0 = kc_{2e} - k'c_{1e} \quad (\text{V.26})$$

и

$$c_{1e} + c_{2e} = c_{10} + c_{20}$$

Следовательно

$$c_{1e} = \frac{k}{k+k'} (c_{10} + c_{20}); \quad c_{2e} = \frac{k'}{k+k'} (c_{10} + c_{20}) \quad (\text{V.27})$$

Вычитаем уравнение (V.26) из (V.19) и обозначаем через c отклонение от равновесного состава $c_2 - c_{2e} = c_{1e} - c_1$. Тогда

$$r = k(c_2 - c_{2e}) - k'(c_1 - c_{1e}) = (k+k')c$$

и

$$\frac{dc}{dt} = -r = -(k+k')c$$

откуда

$$c = c_0 e^{-(k+k')t} \quad (\text{V.28})$$

где

$$c_0 = c_{20} - c_{2e} = c_{1e} - c_{10} = \frac{kc_{20} - k'c_{10}}{k+k'} = \frac{r_0}{k+k'} \quad (\text{V.29})$$

Очевидно, что формулы (V.27)—(V.29) согласуются с уравнениями (V.24) и (V.25).

На рис. V.1 показано, как изменяются во времени используемые выше величины. Во всех случаях в показателе экспоненты стоит комбинация $(k+k')t$, так что сумма $k+k'$ служит мерой скорости приближения системы к равновесию. Для доказательства того, что реакция действительно первого порядка, необходимо показать достаточную согласованность одного из полученных выражений с экспериментальными данными.

Упражнение V.1. Наклон кривой $c_1(t)$ в ее точке пересечения с кривой $c_2(t)$ (см. рис. V.1) составляет $\frac{1}{5}$ ее наклона при $t=0$. Кривые пересекаются при $t=50$ сек. Касательная к кривой $c_1(t)$, проведенная в этой точке пересечения, пересекает ось абсцисс при $t=-50$ сек. Найдите k и k' .

Упражнение V.2. Для реакции $A \rightleftharpoons B$ измерена концентрация вещества A как функция времени при различных исходных составах a_0, b_0 , но при одинаковой суммарной концентрации $a_0 + b_0 = 1$. Покажите, что для реакции

первого порядка, независимо от того, обратима она или нет, разность между значениями $a(t)$ в обоих опытах является экспоненциальной функцией времени t . Отсюда или другим способом покажите, что приведенный ниже набор данных соответствует реакции первого порядка, и определите k и k'

Первый случай:

| | | | | | | |
|----------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| t | 0 | 0,05 | 0,1 | 0,15 | 0,2 | 0,25 |
| $a(t)$: | | | | | | |
| опыт № 1 | 1,0 | 0,646 | 0,432 | 0,301 | 0,221 | 0,174 |
| опыт № 2 | 0,8 | 0,525 | 0,358 | 0,256 | 0,194 | 0,157 |

Второй случай:

| | | | | | | |
|----------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| t | 0 | 0,05 | 0,1 | 0,15 | 0,2 | 0,25 |
| $a(t)$: | | | | | | |
| опыт № 1 | 1,0 | 0,606 | 0,368 | 0,223 | 0,135 | 0,082 |
| опыт № 2 | 0,8 | 0,486 | 0,294 | 0,178 | 0,108 | 0,066 |

Упражнение V.3. Пусть данные, представленные в предыдущем упражнении, получены для одной и той же реакции при двух различных температурах. Значения k и k' в обоих случаях определены с точностью до 0,01. Покажите, что если реакция экзотермична, то ее тепловой эффект во всяком случае превышает величину

$$9T_1T_2/(T_2 - T_1)$$

где T_1 и T_2 — температуры в обоих опытах.

Упражнение V.4. Обратимая реакция первого порядка $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ проходит при постоянной температуре. В момент $t = 0$ реагирующая смесь состоит из чистого вещества A . Покажите, что если доля вещества A , оставшегося к моментам T , $2T$ и $3T$, равна 0,8, 0,7 и 0,65, соответственно, то равновесная концентрация вещества B будет составлять 40% от исходной концентрации вещества A .

V.3. Произвольная необратимая реакция

Если диссоциация $A \rightarrow$ продукты идет по n -му порядку, то концентрация вещества A удовлетворяет уравнению

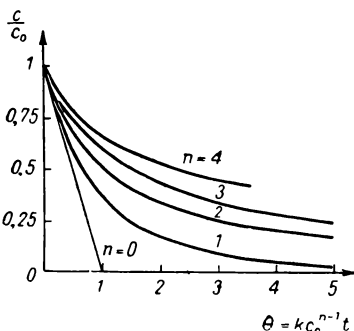


Рис. V.2. Уменьшение концентрации исходного вещества в необратимой реакции n -го порядка.

$$\frac{dc}{dt} = -kc^n \quad (\text{V.30})$$

Используя то, что переменные в этом уравнении разделяются, находим:

$$\left(\frac{1}{c(t)}\right)^{n-1} - \left(\frac{1}{c_0}\right)^{n-1} = k(n-1)t$$

или

$$c(t) = c_0 [1 + kc_0^{n-1}(n-1)t]^{-1/(n-1)} \quad (n \neq 1) \quad (\text{V.31})$$

Формула (V.31) теряет смысл в случае реакции первого порядка, хотя хорошо известно, что в пределе $1/(n-1) \rightarrow \infty$ она дает экспоненциальную функцию. Размерность константы скорости

$[(\text{моль}/(\text{ед. объема}))^{1-n} (\text{ед. времени})^{-1}]$, так что комбинация $kc_0^{n-1}t$ представляет собой безразмерное время θ . Изменение концентрации во времени может быть представлено в виде графика в координатах $\frac{c}{c_0} - \theta$ (рис. V.2):

$$\frac{c}{c_0} = [1 + (n-1)\theta]^{-1/(n-1)} \quad (\text{V.32})$$

Упражнение V.5. Пусть t_α — время, необходимое для достижения концентрации $c = c_0/\alpha$ в необратимой реакции. Покажите, что в этом случае

$$n = 1 + [\ln(t_\alpha^2 - t_\alpha) - \ln t_\alpha] / \ln \alpha$$

Упражнение V.6. Определите k и k' по следующим данным:

| | |
|--------------|----------|
| c , моль/л | 2 1 0,25 |
| t , сек | 0 12 84 |

Упражнение V.7. В ходе необратимой реакции $A \rightarrow$ продукты измерялось отношение концентраций a/a_0 в различные моменты времени t . Путем проб и ошибок была найдена такая константа L , что график зависимости a/a_0 от $1 + Lt$ в двойных логарифмических координатах представляет собой прямую линию. Покажите, как определить из этого графика порядок реакции и константу скорости.

V.4. Произвольная гомогенная реакция

Пусть скорость реакции определяется общим кинетическим законом (IV.4). Тогда

$$r = r(\xi) = \frac{d\xi}{dt} = k \prod_j (c_{j0} + \alpha_j \xi)^{\beta_j} - k' \prod_j (c_{j0} + \alpha_j \xi)^{\gamma_j} \quad (\text{V.33})$$

и, следовательно

$$t = \int_0^{\xi} \frac{d\xi'}{r(\xi')} \quad (\text{V.34})$$

Этот интеграл можно, конечно, найти численно, однако во многих случаях интегрирование можно провести и аналитически. Если, например, все числа β_j, γ_j — целые, то функция $r(\xi)$ представляет собой полином от ξ и может быть представлена в виде:

$$r(\xi) = k^* (\xi - \xi_1) \quad (\xi - \xi_n)$$

где n — наибольшее из чисел $\bar{\beta}, \bar{\gamma}$;
 k^* — константа, зависящая от k, k' и α_j .

Величина, обратная $r(\xi)$, может быть разложена на простейшие дроби, каждая из которых дает при интегрировании логарифм или отрицательную степень $\xi - \xi_i$ в случае, когда ξ_i — кратный корень полинома.

В качестве примера рассмотрим реакцию второго порядка, обуславливающую выше (см. главу IV):

$$-A_1 - A_2 + A_3 + A_4 = 0$$

$$r = kc_1c_2 - k'c_3c_4 = k(c_{10} - \xi)(c_{20} - \xi) - k'\xi^2 \quad (V.35)$$

Здесь принято, что $c_{30} = c_{40} = 0$. Будем пользоваться теми же безразмерными переменными, что и раньше, добавив к ним безразмерное время θ :

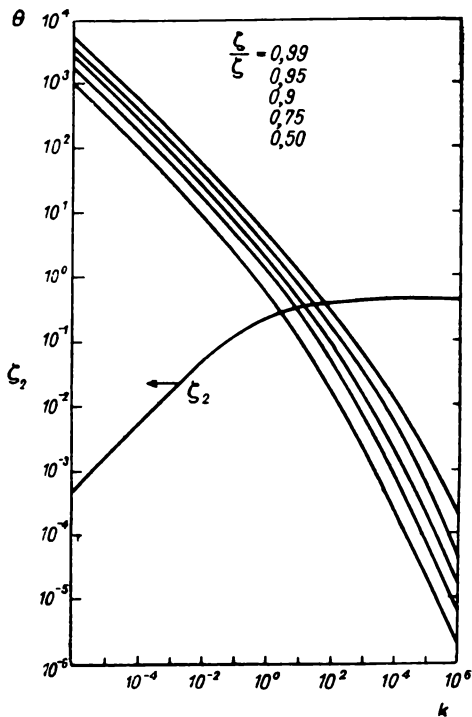


Рис. V.3. Время, необходимое для достижения 50; 75; 90; 95 и 99%-го превращения в обратимой реакции второго порядка.

является наименьшим положительным корнем, и величины $\xi_1 - \xi_2$ и $K - 1$ имеют одинаковый знак. В результате интегрирования уравнения (V.36) получаем

$$(K-1)(\xi_1 - \xi_2) \int_0^\theta d\theta' = \int_0^{\xi_2} \frac{(\xi_1 - \xi_2) d\xi'}{(\xi_1 - \xi')(\xi_2 - \xi')} = \int_0^{\xi_2} \frac{d\xi'}{\xi_2 - \xi'} - \int_0^{\xi_2} \frac{d\xi'}{\xi_1 - \xi'}$$

т. е.

$$(K-1)(\xi_1 - \xi_2)\theta = \ln \left(\frac{\xi_2}{\xi_1} \cdot \frac{\xi_1 - \xi}{\xi_2 - \xi} \right) \quad (V.38)$$

$$\xi = \xi / (c_{10} + c_{20}); \quad \beta = c_{10} / (c_{10} + c_{20});$$

$$\theta = k'(c_{10} + c_{20})t; \quad K = k/k'$$

Тогда

$$\frac{d\xi}{d\theta} = k(\beta - \xi)(1 - \beta - \xi) - \xi^2$$

$$= K\beta(1 - \beta) - K\xi + (K-1)\xi^2 =$$

$$= (K-1)(\xi_1 - \xi)(\xi_2 - \xi) \quad (V.36)$$

где

$$\xi_{1,2} = [2(K-1)]^{-1} \{ K \pm [K^2(1 - 4\beta(1 - \beta)) + 4K\beta(1 - \beta)]^{1/2} \} \quad (V.37)$$

Корни ξ_1 и ξ_2 действительны. При $K > 1$ $\xi_1 > \xi_2 > 0$, а при $K < 1$ $\xi_1 < 0 < \xi_2$.

В особой точке $K = 1$ имеется единственный корень $\xi = \beta(1 - \beta)$. Таким образом, во всех случаях число ξ_2 , которому соответствует знак минус в формуле (V.37),

является наименьшим положительным корнем, и величины $\xi_1 - \xi_2$ и $K - 1$ имеют одинаковый знак.

В результате интегрирования уравнения (V.36) получаем

или

$$\zeta(\theta) = \zeta_2 \frac{1 - e^{-\lambda\theta}}{1 - (\zeta_2/\zeta_1) e^{-\lambda\theta}}$$

$$\lambda = (K - 1)(\zeta_1 - \zeta_2) = \{K^2[1 - 4\beta(1 - \beta)] + 4K\beta(1 - \beta)\}^{1/2} \quad (\text{V.39})$$

Отсюда видно, что при увеличении θ величина ζ возрастает от нуля до равновесного значения ζ_2 — ср. с уравнением (III.54). На рис. V.3 представлена зависимость θ от ζ/ζ_2 при $\beta = \frac{1}{2}$ и различных значениях K . Исследуя взаимосвязь между рис. V.3, в котором отсутствует параметр p , и рис. IV.7, где скорость реакции зависит от p явным образом, следует помнить, что безразмерное время на самом деле зависит от температуры, так как

$$\theta = k'(c_{10} + c_{20})t = A'(c_{10} + c_{20})t \exp[-(1 + p)/\tau]$$

где

$$\tau = RT/(-\Delta H)$$

Упражнение V.8. Покажите, что кривые рис. V.3 определяются уравнением

$$\frac{\zeta}{\zeta_2} = \frac{\lambda + 1}{\lambda + \text{cth}(\lambda\theta/2)}$$

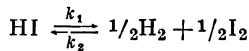
где $\lambda = K^{1/2}$.

Исходя отсюда, покажите, что в случае малого K $\zeta = 0,99\zeta_2$ при $\theta \approx 5,3 K^{1/2}$. Покажите также, что в общем случае этому значению ζ/ζ_2 соответствует $\theta = K^{-1/2} \ln [(201 + K^{1/2})/(1 + K^{1/2})]$.

Упражнение V.9. Найдите из рис. V.3 время, необходимое для достижения 90%-го превращения в реакции второго порядка при следующих значениях параметров: $c_{10} = c_{20} = 1$ моль/л; $A = 10^3$; $A' = 2 \cdot 10^2$; $E = 15\,000$ кал/моль; $E' = 20\,000$ кал/моль; температура T равна 300, 400 и 500° К.

Упражнение V.10. Рассмотрите обратимую реакцию второго порядка $2A \rightleftharpoons B + C$ и сформулируйте дифференциальное уравнение для концентрации a вещества A . Решите это уравнение для случая $a_0 = 1$, $b_0 = c_0 = 0$.

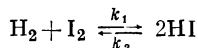
Упражнение V.11. Разложение водородного газа представляет собой обратимую реакцию, идущую по второму порядку в обоих направлениях:



Сосуд емкостью 2 л наполнен чистым HI при давлении 1,24 атм и температуре 683° К. Реакция разложения HI контролируется фотометрически путем измерения поглощения света иодом, образующимся в результате реакции. Оптическая плотность пропорциональна концентрации иода. Непосредственно после последнего измерения сосуд был резко охлажден, так что реакция прекратилась, и было найдено, что он содержит 1,17 г иода. Покажите, что приведенные ниже данные согласуются со схемой реакции, и оцените значения k_1 и k_2 в л/(моль·мин):

| | | | | | | | |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Время, мин | 42 | 118 | 230 | 397 | 680 | 770 | 940 |
| Оптическая плотность | 0,81 | 2,13 | 3,66 | 5,04 | 6,00 | 6,18 | 6,21 |

Упражнение V.12. Для реакции



найдите время, необходимое для образования одного моля HI в сосуде емкостью 1 л при 550° С, если исходная смесь состояла из двух молей водорода и одного моля йода. При этой температуре константы скорости реакции второго порядка k_1 и k_2 равны $1,25 \cdot 10^{-4}$ и $0,25 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·сек), соответственно.

Упражнение V.13. В ходе реакции превращения трипсиногена в трипсин измерялась концентрация последнего (в произвольных единицах). Получены следующие данные:

| | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|-------|-----|---|-----|----|-----|----|------|----|----|------|-----|----------|
| Время, ч | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4,5 | 5 | 5,5 | 6 | 7 | 7,5 | 8,5 | ∞ |
| Концентрация | Следы | 1,5 | 3 | 7,5 | 16 | 20 | 27 | 40,5 | 47 | 67 | 68,5 | 69 | 75 |

Определите, согласуются ли эти данные с предположением, что рассматриваемая реакция — автокаталитическая и ее скорость определяется выражением:

$$-\frac{da}{dt} = kab$$

где a — концентрация трипсиногена;

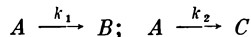
b — концентрация трипсина.

Упражнение V.14. Обратимая реакция второго порядка $A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3 + A_4$ протекает изотермически со скоростью $r = 9c_3c_4 - c_1c_2$ (где c_j — концентрация вещества A_j). Смесь, состоящая из равных количеств A_3 и A_4 , начинает реагировать в момент $t = 0$, и к моменту t_μ концентрация вещества A_1 достигает доли μ от своего равновесного значения. Покажите, что

$$\frac{t_{3/4} - t_{1/4}}{t_{1/2}} = \frac{\ln 15 - \ln 7}{\ln 15 - \ln 10}$$

V.5. Параллельные реакции первого порядка

Рассмотрим простейшую пару параллельных реакций необратимой диссоциации вещества A по двум различным путям. В результате этих реакций образуются два набора продуктов B и C , например, спирт $C_nH_{2n+1}OH$ диссоциирует на альдегид $C_nH_{2n}O$ и водород или на олефин C_nH_{2n} и воду. Модель такого типа, хотя и весьма проста, но может оказаться полезной при анализе более сложных систем. Так, A может быть высококипящей фракцией сырой нефти, B — низкокипящей фракцией, а C — смолистым отходом. При определенных условиях чрезвычайно сложные процессы, происходящие в этой системе, укладываются в простую схему:



Поскольку обе реакции необратимы и имеют первый порядок по веществу A , то

$$\frac{da}{dt} = -(k_1 + k_2)a \quad (V.40)$$

$$\frac{db}{dt} = k_1a; \quad \frac{dc}{dt} = k_2a \quad (V.41)$$

Уравнение (V.40) сразу интегрируется, откуда

$$a = a_0 e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (V.42)$$

После этого легко проинтегрировать и остальные два уравнения:

$$\begin{aligned} b &= b_0 + \frac{a_0 k_1}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2) t}) \\ c &= c_0 + \frac{a_0 k_2}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2) t}) \end{aligned} \quad (\text{V.43})$$

Таким образом, прирост концентрации продуктов B и C пропорционален k_1 и k_2 , соответственно. Концентрации всех трех веществ изменяются со временем, как показано на рис. V.4.

Если реакции обратимы, наблюдается примерно та же картина, но решить уравнения несколько труднее. В этом случае имеем:

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= -(k_1 + k_2) a + k'_1 b + k'_2 c \\ \frac{db}{dt} &= k_1 a - k'_1 b; \quad \frac{dc}{dt} = k_2 a - k'_2 c \end{aligned} \quad (\text{V.44})$$

Очевидно, что сумма $a + b + c$ является инвариантом реакции, и путем соответствующего выбора единиц измерения всегда можно добиться того, что эта сумма будет равна единице. Тогда в равновесных условиях должны выполняться соотношения:

$$b_e = K_1 a_e; \quad c_e = K_2 a_e; \quad a_e + b_e + c_e = 1 \quad (\text{V.45})$$

где $K_i = k_i/k'_i$ ($i = 1, 2$).

Таким образом

$$a_e = \frac{1}{1 + K_1 + K_2}; \quad b_e = \frac{K_1}{1 + K_1 + K_2}; \quad c_e = \frac{K_2}{1 + K_1 + K_2} \quad (\text{V.46})$$

и

$$\begin{aligned} 0 &= -(k_1 + k_2) a_e + k'_1 b_e + k'_2 c_e \\ 0 &= k_1 a_e - k'_1 b_e; \quad 0 = k_2 a_e - k'_2 c_e \end{aligned} \quad (\text{V.47})$$

Вычитая соотношения (V.47) из уравнений (V.44) и полагая $x = a - a_e$, $y = b - b_e$, $z = c - c_e$, получаем систему уравнений, в точности совпадающую с (V.44), но с заменой переменных a , b и c на x , y и z , соответственно. Так как $a + b + c$ — инвариант, $x + y + z = 0$, подстановка $x = -(y + z)$ в последние два уравнения дает:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= -(k_1 + k'_1) y - k_1 z \\ \frac{dz}{dt} &= -k_2 y - (k_2 + k'_2) z \end{aligned} \quad (\text{V.48})$$

Эта система совпадает с уравнениями типа IV, рассмотренными в разделе V.1. Согласно данному там методу решения, функции y

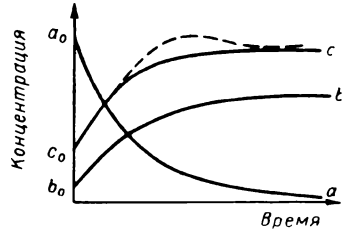


Рис. V.4. Изменение концентраций со временем в ходе параллельных реакций $A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$.

и z зависят от времени экспоненциально с константами m_1 и m_2 , определяемыми из решения уравнения:

$$m^2 + (k_1 + k'_1 + k_2 + k'_2) m + (k_1 k'_2 + k_2 k'_1 + k'_1 k'_2) = 0 \quad (\text{V.49})$$

Корни этого квадратного уравнения действительны, и так как их сумма отрицательна, а произведение положительно, оба они должны быть отрицательны.

Положим $b_0 - b_e = -\beta$ и $c_0 - c_e = -\gamma$, так что β и γ будут положительны, если реакция идет в сторону образования веществ B и C . Тогда уравнения (V.48) должны решаться с начальными условиями $y = -\beta$, $z = -\gamma$ при $t = 0$. Но из формулы (V.11) следует (после замены x на t), что

$$y = A_1 e^{m_1 t} + A_2 e^{m_2 t}$$

и, согласно уравнению (V.48), $\frac{dy}{dt} = (k_1 + k'_1) \beta + k_1 \gamma$ при $t = 0$. Таким образом, постоянные A_1 и A_2 определяются из соотношений

$$A_1 + A_2 = -\beta$$

$$A_1 m_1 + A_2 m_2 = (k_1 + k'_1) \beta + k_1 \gamma$$

откуда

$$A_1 = \frac{(k_1 + k'_1 + m_2) \beta + k_1 \gamma}{m_1 - m_2}$$

$$A_2 = \frac{-(k_1 + k'_1 + m_1) \beta - k_1 \gamma}{m_1 - m_2}$$

Искомое решение, таким образом, имеет вид:

$$\begin{aligned} b = & b_e + (b_e - b_0) \frac{(k_1 + k'_1 + m_2) e^{m_1 t} - (k_1 + k'_1 + m_1) e^{m_2 t}}{m_1 - m_2} + \\ & + (c_e - c_0) \frac{k_1}{m_1 - m_2} (e^{m_1 t} - e^{m_2 t}) \\ c = & c_e + (b_e - b_0) \frac{k_2}{m_1 - m_2} (e^{m_1 t} - e^{m_2 t}) + \\ & + (c_e - c_0) \frac{(k_2 + k'_2 + m_2) e^{m_1 t} - (k_2 + k'_2 + m_1) e^{m_2 t}}{m_1 - m_2} \end{aligned} \quad (\text{V.50})$$

Характер изменения концентраций во времени примерно такой же, как и в случае необратимой реакции (см. рис. V.4); асимптотами кривых служат горизонтальные линии, соответствующие равновесным концентрациям a_e , b_e , c_e . В случае обратимой реакции существует, однако, возможность перехода одной из концентраций за равновесное значение (как показывает пунктирная линия на рис. V.4). Вопрос о том, осуществится ли эта возможность, зависит от конкретных значений констант скорости и начальных условий, однако вещественность корней m_1 и m_2 обеспечивает существование не более, чем одного максимума или минимума на кривых $b(t)$ и $c(t)$.

Упражнение V.15. Докажите, что корни уравнения (V.49) действительны.

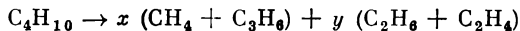
Упражнение V.16. Покажите, что функция $c(t)$ имеет экстремум, если

$$\frac{-m_2 - (k_2 - k_2')}{k_2} < \frac{b_0 - b_0}{c_0 - c_0} < \frac{k_2 + k_2'}{k_2}$$

Упражнение V.17. Исследуйте параллельные необратимые реакции
 $A \xrightarrow{k_1} B$, $A \xrightarrow{k_2} C$ при следующих значениях порядков обеих реакций p_1 и p_2 :

| | | | | |
|-------|---|---|---|---|
| p_1 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| p_2 | 2 | 2 | 3 | 3 |

Упражнение V.18. Пиролиз бутана — гомогенная реакция, описываемая стехиометрическим уравнением



Отношение x/y не зависит от начального давления бутана и степени полноты реакции при постоянной температуре. При 520° С были сделаны следующие измерения.

| Начальное давление бутана, мм рт. ст. | Давление метана (в мм рт. ст.), образовавшегося за время t сек | | | |
|--|---|------|-------|-------|
| | 50 | 130 | 420 | 695 |
| 50.1 | 0.55 | 1.45 | 4.45 | 7.32 |
| 70.7 | 1.05 | 2.48 | 7.50 | 12.40 |
| 99.7 | 1.58 | 3.95 | 12.35 | 20.40 |
| 145.0 | 2.56 | 6.55 | 20.85 | 34.35 |

Определите отсюда порядок реакции по бутану при данной температуре. Какими общими свойствами обладают реакции этого порядка?

V.6. Последовательные реакции первого порядка

Последовательная (консекутивная) реакция $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ является простейшим представителем важного класса процессов. При исследовании этой реакции снова удобно использовать в качестве зависимых переменных концентрации a , b и c , уравнения для которых имеют вид

$$\frac{da}{dt} = -k_1 a \tag{V.51}$$

$$\frac{db}{dt} = k_1 a - k_2 b \tag{V.52}$$

$$\frac{dc}{dt} = k_2 b \tag{V.53}$$

причем $a = a_0$, $b = b_0$, $c = c_0$ при $t = 0$. Первое из этих уравнений нам уже знакомо. Его решение дает:

$$a(t) = a_0 e^{-k_1 t} \quad (\text{V.54})$$

Подставляя выражение (V.54) в формулу (V.52), получаем линейное уравнение [тип II из раздела (V.1)] вида (V.6):

$$\frac{db}{dt} + k_2 b = k_1 a_0 e^{-k_1 t} \quad (\text{V.55})$$

Согласно методу решения уравнения (V.8), данному в разделе V.1.

$$b(t) = b_0 e^{-k_2 t} + \frac{a_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (\text{V.56})$$

Интегрирование уравнения (V.53) теперь дает:

$$c(t) = c_0 + b_0 (1 - e^{-k_2 t}) + a_0 \left[\frac{1}{k_1} (1 - e^{-k_1 t}) - \frac{1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}) \right] / \left(\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2} \right) \quad (\text{V.57})$$

Для случая $b_0 = c_0 = 0$ можно взять инвариант $a + b + c = a_0 = 1$; тогда форма кривых будет такой, как показано на рис. V.5. Здесь $k = k_2/k_1$ и $\tau = k_1 t$ — безразмерное время, так что

$$a = e^{-\tau}; \quad b = (e^{-\tau} - e^{-k\tau}) / (k - 1) \quad (\text{V.58})$$

(кривые для концентрации a исходного вещества одинаковы при любом значении k , поэтому на рис. V.5 такая кривая показана не везде).

Функция $b(t)$ обязательно должна иметь максимум, так как промежуточный продукт B отсутствует в начале процесса, а по окончании необратимой реакции этого вещества не должно остаться. Дифференцируя уравнение (V.58), мы видим, что максимум достигается при

$$\tau = \tau_{\max} = \frac{\ln k}{k - 1} \quad (\text{V.59})$$

и максимальное значение b равно

$$b_{\max} = k^{k/(1-k)} \quad (\text{V.60})$$

Из рис. V.5 видно, что с увеличением k величины τ_{\max} и b_{\max} уменьшаются и пик концентрации b становится относительно более крутым.

На этом примере можно также проиллюстрировать метод, часто используемый для получения приближенных решений. Здесь мы будем иметь дело с гипотезами того же типа, с которым мы сталкивались в разделе IV.5. Однако в рассматриваемом случае, когда мы располагаем элементарным точным решением, появляется благоприятная возможность проверить степень достоверности приближенного решения. Если $k \gg 1$ (так что вторая реакция идет гораздо

быстрее первой), то можно ожидать, что вещество B будет распадаться почти сразу же после своего образования и его концентрация всегда будет очень мала. Предположим, что концентрация вещества B мала и постоянна; тогда из уравнения (V.52) следует, что ее значение будет равно a/k . Конечно, величина a изменяется, поэтому, предполагая, что величина b строго постоянна и одновременно составляет постоянную малую долю от a , мы допускаем противоречие. Однако из рис. V.5 видно, что при больших значениях k концентрация вещества B быстро достигает максимума, а затем уменьшается со временем примерно по такому же закону, как и концентрация вещества A . Поэтому можно надеяться, что наша гипотеза будет выполняться с хорошим приближением в течение большей части периода реакции. Если эта гипотеза верна, то

$$\frac{dc}{dt} = k_2 b = k_1 a = k_1 e^{-k_1 t}$$

откуда $c = 1 - e^{-k_1 t}$ (при $c_0 = 0$). Вводя безразмерное время τ , получаем следующую формулу для приближенного значения $\bar{c}(\tau)$ концентрации c :

$$\bar{c}(\tau) = 1 - e^{-\tau}$$

Эту формулу надо сравнить с точным решением

$$c(\tau) = 1 - \frac{ke^{-\tau} - e^{-k\tau}}{k-1}$$

Разность $\bar{c} - c = (e^{-\tau} - e^{-k\tau})/(k-1)$ равна значению b из уравнения (V.58). Отсюда ясно, что наша гипотеза приведет к хорошим результатам при $k \gg 1$, но будет ошибочной при $k > 1$.

Уравнения (V.51)–(V.53) можно решить и другим способом, разыскав подходящую линейную комбинацию первых двух уравнений. Положим $g = a + \lambda b$ и прибавим к уравнению (V.51) уравнение (V.52), умноженное на λ . Тогда

$$\frac{dg}{dt} = -k_1(1-\lambda)a - k_2\lambda b = -k_2g$$

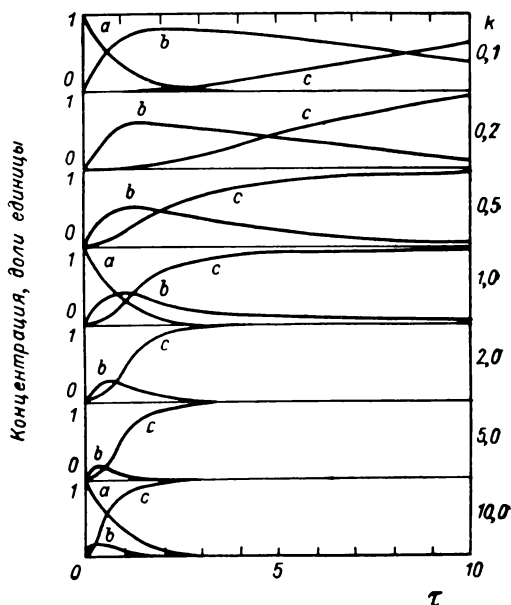


Рис. V.5. Зависимость концентраций от безразмерного времени для последовательной реакции первого порядка $A \rightarrow B \rightarrow C$.

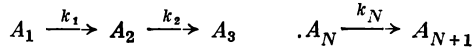
если $\lambda = 1 - k$. Следовательно

$$a = a_0 e^{-k_1 t}; \quad g = g_0 e^{-k_2 t}$$

где $g_0 = a_0 + (1 - k) b_0$.

Отсюда легко получить решение в форме (V.54), (V.56). Если положить $f = a + b + c$, то $\frac{df}{dt} = 0 = 0 \cdot f$, и формула (V.57) непосредственно выводится из предыдущих с помощью соотношения $c = a_0 + b_0 + c_0 - b - c$.

Последовательность нескольких реакций первого порядка исследуется тем же способом; здесь основная задача — не запутаться в алгебре. Рассмотрим систему



и обозначим через c_n концентрацию вещества A_n . Тогда

$$\frac{dc_n}{dt} = k_{n-1} c_{n-1} - k_n c_n \quad (n=1, 2, \dots, N+1) \quad (V.61)$$

где $k_0 = k_{N+1} = 0$.

Если $c_{10} = 1$, $c_{20} = \dots = c_{N+1,0} = 0$, то

$$c_1 = e^{-k_1 t} \quad (V.62)$$

и, согласно формуле (V.8)

$$c_n(t) = k_{n-1} \int_0^t c_{n-1}(t') e^{-k_n(t-t')} dt' \quad (V.63)$$

Судя по нашему опыту, можно ожидать, что функция $c_n(t)$ будет линейной комбинацией экспонент $e^{-k_1 t}, \dots, e^{-k_n t}$. Пусть

$$c_n(t) = \sum_{r=1}^n a_{nr} e^{-k_r t} \quad (V.64)$$

Подставляя это выражение в формулу (V.63) и приравнявая члены уравнения с одинаковыми $e^{-k_r t}$, имеем:

$$\begin{aligned} a_{nr} &= k_{n-1} a_{n-1, r} / (k_n - k_r) \quad (r=1, 2, \dots, n-1) \\ a_{nn} &= k_{n-1} \sum_1^{n-1} a_{n-1, r} / (k_r - k_n) \end{aligned} \quad (V.65)$$

Учитывая, что $a_{11} = 1$, нетрудно вывести отсюда, что

$$a_{nr} = \frac{k_r}{k_n} \prod_{p=1}^n{}' \frac{k_p}{k_p - k_r} \quad (V.66)$$

где символ \prod' означает, что перемножаются все сомножители, кроме соответствующего $p = r$.

Именно вследствие необратимости реакций приведенные выше уравнения можно последовательно интегрировать одно за другим. Если первая реакция идет по n -му порядку, уравнения по-прежнему разрешимы, однако в том случае, когда одна из промежуточных реакций имеет порядок, отличный от первого, аналитического решения, вообще говоря, не существует. Для обратимых реакций вопрос несколько более запутан. Мы рассмотрим его в следующем разделе, применив метод анализа систем реакций первого порядка, предложенный Уэйем и Претером.

Упражнение V.19. Найдите предельную форму уравнений (V.56)—(V.60) при $k \rightarrow 1$.

Упражнение V.20. Покажите, что для последовательности реакций $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow \dots \rightarrow A_{N+1}$ в случае, когда $c_{p0} = 1$ — единственная ненулевая начальная концентрация ($p = 1, 2, \dots, N$), решение может быть представлено в виде (V.64) и отличается только тем, что все члены с k_n ($n < p$) в нем отсутствуют. Найдите решение для случая, когда все начальные концентрации $c_n(0) = c_{n0}$ отличны от нуля.

Упражнение V.21. Если в последовательности реакций, приведенной в упражнении V.20, $k_1 = k_2 = \dots = k_N = k$ и $c_{10} = 1$, $c_{n0} = 0$ при $n > 1$, покажите, что

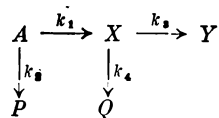
$$c_n(t) = \frac{(kt)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-kt}$$

Докажите, что в этом (практически невероятном) случае максимумы концентраций любых двух последовательных веществ находятся на равном расстоянии один от другого.

Упражнение V.22. Рассмотрите систему $A \rightarrow B \rightarrow C$, где первая реакция идет по второму порядку, и выразите концентрации с помощью комбинации рациональных функций и интегральной экспоненциальной функции

$$\text{Ei}(y) = \int_{-\infty}^y e^t dt/t$$

Упражнение V.23. Найдите концентрации веществ X , Y , P и Q как функции времени для системы реакций Денбига



Все реакции — необратимые, первого порядка.

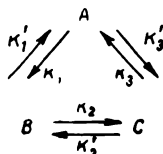
Упражнение V.24. Реакции $A + B \rightarrow C + E$, $A + C \rightarrow D + E$ — обе второго порядка, и их скорости равны $k_1 ab$ и $k_2 ac$, соответственно. Покажите, что, если $a = a_0$, $b = b_0$, $c = d = e = 0$ при $t = 0$ и $1 + k = k_2/k_1$, то

$$c = \frac{b}{k} \left[1 - \left(\frac{b}{b_0} \right)^k \right]; \quad a = a_0 + \frac{1+2k}{k} (b - b_0) + \frac{b_0}{k} \left[1 - \left(\frac{b}{b_0} \right)^k \right]^{k+1}$$

(Указание: исследуйте уравнение для $\frac{dc}{db}$).

V.7. Системы реакций первого порядка

Подробное изложение метода анализа систем реакций первого порядка, который был предложен Уэйем и Претером, связано с применением довольно сложного аппарата матричной алгебры и потому выходит за рамки настоящей книги. Однако основные моменты общего метода можно проиллюстрировать на примере трехкомпонентной системы, состояние которой изображается с помощью треугольной диаграммы. Рассмотрим систему реакций:



которая может описывать, например, процесс изомеризации. Эти реакции не все независимы, так как реакция $C \rightarrow A = 0$, очевидно, является суммой реакций $B \rightarrow A = 0$ и $C \rightarrow B = 0$. Их константы скорости также не являются независимыми, поскольку, согласно принципу микроскопической обратимости, для каждой из реакций должны независимо выполняться условия равновесия. Таким образом, если $K_i = k_i/k'_i$, то при равновесии

$$\frac{b}{a} = K_1; \quad \frac{c}{b} = K_2; \quad \frac{a}{c} = K_3$$

т. е.

$$K_1 K_2 K_3 = 1$$

или

$$k_1 k_2 k_3 = k'_1 k'_2 k'_3 \quad (\text{V.67})$$

Сохраним, однако, симметрию задачи и будем рассматривать все три реакции вместе. Так как сумма $a + b + c$ постоянна, ее можно принять за единицу концентрации. Тогда равновесные концентрации будут равны:

$$a_e = (1 + K_1 + K_1 K_2)^{-1}; \quad b_e = (1 + K_2 + K_2 K_3)^{-1}; \quad c_e = (1 + K_3 + K_3 K_1)^{-1} \quad (\text{V.68})$$

На рис. V.6 показана треугольная диаграмма, изображающая состояние системы. Координатами a , b , c точки P служат длины перпендикуляров, опущенных из этой точки на стороны треугольника, лежащие против углов BAC , ABC и ACB , соответственно. Так как $a + b + c = 1$, высота треугольника равна единице. Точки A , B и C изображают чистые вещества A , B и C ; E — равновесная точка. Путь реакции изображается на треугольной диаграмме некоторой кривой, например $AP E$, представляющей изменение состава в ходе реакции, начавшейся с чистого вещества A и идущей вплоть до достижения равновесного состава E . Время — параметр, меняющийся вдоль пути реакции, так что каждому моменту времени может быть сопоставлена определенная точка кривой $AP E$.

Изменение концентраций a , b , c во времени описывается системой уравнений:

$$\frac{da}{dt} = -(k_1 + k'_3) a + k'_1 b + k_3 c \quad (\text{V.69})$$

$$\frac{db}{dt} = k_1 a - (k'_1 + k_2) b + k'_2 c \quad (\text{V.70})$$

$$\frac{dc}{dt} = k'_3 a + k_2 b - (k'_2 + k_3) c \quad (\text{V.71})$$

Теперь можно задать вопрос, аналогичный тому, что мы задавали, исследуя необратимую реакцию $A \rightarrow B \rightarrow C$: можно ли найти такую линейную комбинацию концентраций a , b и c , чтобы уравнения, описывающие процесс, стали значительно проще? В частности, можно ли найти такие числа α , β и γ , что если

$$g = \alpha a + \beta b + \gamma c \quad (\text{V.72})$$

то

$$\frac{dg}{dt} = \lambda g \quad (\text{V.73})$$

Мы уже знаем одну такую комбинацию, $\alpha = \beta = \gamma = 1$, для которой $\lambda = 0$. Было бы целесообразно найти и другие, так как решение уравнения (V.73), $g(t) = g_0 e^{\lambda t}$, элементарно. Подставим g из формулы (V.72) в уравнение (V.73). Учитывая уравнения (V.69) — (V.71), мы видим, что константы α , β , γ и λ должны удовлетворять соотношениям

$$\begin{aligned} -\alpha(k_1 + k'_3) + \beta k_1 + \gamma k'_3 &= \lambda \alpha \\ \alpha k'_1 - \beta(k'_1 + k_2) + \gamma k_2 &= \lambda \beta \\ \alpha k_3 + \beta k'_2 - \gamma(k'_2 + k_3) &= \lambda \gamma \end{aligned} \quad (\text{V.74})$$

представляющим собой систему линейных однородных уравнений для α , β , γ . Эта система имеет отличное от нуля (нетривиальное) решение в том и только в том случае, если определитель, составленный из ее коэффициентов, равен нулю, т. е.

$$\begin{vmatrix} \lambda + k_1 + k'_3 & -k_1 & -k'_3 \\ -k'_1 & \lambda + k'_1 + k_2 & -k_2 \\ -k_3 & -k'_2 & \lambda + k'_2 + k_3 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{V.75})$$

Это — кубическое уравнение относительно λ , которое можно записать в виде:

$$\lambda(\lambda^2 + K\lambda + M) = 0 \quad (\text{V.76})$$

где

$$K = k_1 + k'_1 + k_2 + k'_2 + k_3 + k'_3$$

$$M = (k_2 k_3 + k_2 k'_3 + k'_2 k'_3) + (k_3 k_1 + k_3 k'_1 + k'_3 k'_1) + (k_1 k_2 + k_1 k'_2 + k'_1 k'_2)$$

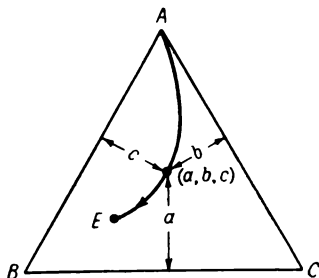


Рис. V.6. Путь реакции на треугольной диаграмме.

Таким образом, $\lambda = 0$, или $\lambda = -\lambda_1$, или $\lambda = -\lambda_2$ (где λ_1 и λ_2 — положительные действительные числа). После того как λ_1 и λ_2 найдены, решением любых двух уравнений из системы (V.74) можно найти два набора величин α , β , γ , или, точнее говоря, их отношений. Таким образом, имеем:

$$\begin{aligned} g_1 &= \alpha_1 a + \beta_1 b + \gamma_1 c & g_{10} e^{-\lambda_1 t} \\ g_2 &= \alpha_2 a + \beta_2 b + \gamma_2 c & -g_{20} e^{-\lambda_2 t} \\ g_3 &= a + b + c = 1 \end{aligned} \quad (\text{V.77})$$

Уравнения (V.77) можно решить относительно a , b и c . Найденные решения должны иметь вид

$$\begin{aligned} a(t) &= a_0 + A_1 e^{-\lambda_1 t} + A_2 e^{-\lambda_2 t} \\ b(t) &= b_0 + B_1 e^{-\lambda_1 t} + B_2 e^{-\lambda_2 t} \\ c(t) &= c_0 + C_1 e^{-\lambda_1 t} + C_2 e^{-\lambda_2 t} \end{aligned} \quad (\text{V.78})$$

так как концентрации достигают своих равновесных значений при $t \rightarrow \infty$. Шесть констант A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , C_1 , C_2 определяются через начальные значения a_0 , b_0 и c_0 решением системы (V.77). Примем исходный состав таким, что $\alpha_2 a_0 + \beta_2 b_0 + \gamma_2 c_0 = 0$. Тогда $g_{20} = 0$ и $\alpha_2 a + \beta_2 b + \gamma_2 c = 0$ в любой момент времени. В этом случае в решении не может быть $e^{-\lambda_2 t}$, и уравнение имеет вид $a = a_0 + A_1 e^{-\lambda_1 t}$ и т. д. Но это означает, что точка (a, b, c) движется в ходе реакции по прямой линии, так как $\alpha_2 a + \beta_2 b + \gamma_2 c = 0$ является уравнением прямой линии в координатах a, b, c .

Аналогично, если начальные условия таковы, что $\alpha_1 a + \beta_1 b + \gamma_1 c = 0$, то $g_{10} = 0$ и $g_1 = 0$, так что путь реакции снова представляет собой прямую линию. Эти линии должны проходить через равновесную точку E , и, кроме них, среди решений уравнений (V.69)—(V.71) нет ни одного прямолинейного пути. Для всех остальных решений уравнения кривых, пробегаемых точкой, изображающей состав (a, b, c) , можно получить, исключая время из соотношений (V.77). Поскольку $g_{i0} = \alpha_i a_0 + \beta_i b_0 + \gamma_i c_0$ ($i = 1, 2$), мы получаем при этом

$$\left(\frac{\alpha_1 a + \beta_1 b + \gamma_1 c}{\alpha_1 a_0 + \beta_1 b_0 + \gamma_1 c_0} \right)^{\lambda_2} = \left(\frac{\alpha_2 a + \beta_2 b + \gamma_2 c}{\alpha_2 a_0 + \beta_2 b_0 + \gamma_2 c_0} \right)^{\lambda_1} \quad (\text{V.79})$$

Эти пути показаны на рис. V.7. Все они сходятся к равновесной точке E ; LEM и PEQ — два прямолинейных пути, описываемые уравнениями $\alpha_i a + \beta_i b + \gamma_i c = 0$ ($i = 1, 2$). Если $\lambda_1 < \lambda_2$, то при больших значениях времени величина $e^{-\lambda_2 t}$ будет много меньше, чем $e^{-\lambda_1 t}$, и последние члены в правой части уравнений (V.78) будут пренебрежимо малы. Поэтому вблизи E точки, изображающие состав смеси, будут лежать на прямой LEM ($\alpha_2 a + \beta_2 b + \gamma_2 c = 0$). Другими словами, прямая LEM касательна в точке E ко всем путям реакции, за исключением прямолинейных путей PE и QE , для которых коэффициенты A_1 , B_1 и C_1 точно равны нулю.

Это обстоятельство можно использовать для разработки точного метода определения констант скорости реакций. Предположим вначале, что реакция начинается с чистого вещества A . В различные моменты времени определяется состав реагирующей смеси, который наносится на диаграмму типа рис. V.7. Проведя касательную к пути реакции в точке E , мы можем сделать вывод, что точка D должна лежать на прямолинейном пути реакции. Пусть точка D соответствует смеси веществ A и C в пропорции 4 : 1. Начав реакцию с этого состава, мы снова получим криволинейный путь реакции, однако теперь в нашем распоряжении будет больше данных о ходе реакции вблизи равновесия, что позволит нам сделать более точное предположение (F) об исходном составе (M), приводящем к прямолинейному пути реакции. После нескольких подобных проб (некоторые из них могут дать и «перелет» — точку G) мы найдем точное положение точки M и подтвердим его, начав реакцию из точки L , лежащей на пересечении прямой ME и стороны AB треугольника. Если теперь данные, полученные в опытах с начальным составом L или M , представить в виде графика зависимости $\ln |a - a_0|$, $\ln |b - b_0|$ и $\ln |c - c_0|$ от времени t , мы получим три параллельных линии с наклоном λ_1 .

Отношения β_i/α_i и γ_i/α_i ($i = 1, 2$) можно найти из уравнений прямолинейных путей; их абсолютные значения определить таким образом нельзя, так как уравнения $\alpha_i a + \beta_i b + \gamma_i c = 0$ однородны. Зная эти четыре отношения и две величины λ_i , можно следующим образом найти значения шести констант скорости реакций. Первое уравнение из системы (V.74) можно записать при $i = 1$ или $i = 2$ в виде

$$\left(\frac{\beta_i}{\alpha_i} - 1\right) k_1 + \left(\frac{\gamma_i}{\alpha_i} - 1\right) k'_3 = \lambda_i \quad (i = 1, 2) \quad (\text{V.80})$$

Это — система двух уравнений относительно k_1 и k'_3 ; можно показать, что определитель, составленный из ее коэффициентов, не равен нулю. Аналогично из второго и третьего уравнений системы (V.74) определяются k_2 , k'_1 и k_3 , k'_2 , соответственно. Полученный ответ можно проверить с помощью соотношений (V.67) и (V.68).

Рассмотренный способ лишь один из методов обработки экспериментальных данных. Полный анализ этого вопроса приведен в работе Уэйя и Претера (см. библиографию, стр. 118). Там же дано детальное исследование общего случая n реагирующих веществ.

Упражнение V.25. Покажите для системы реакций $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons A$, что если три начальных состава лежат на прямой линии, то во все последующие моменты времени соответствующие составы также будут лежать на одной прямой.

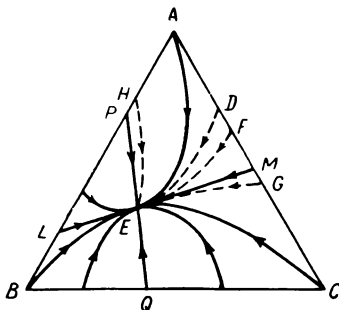


Рис. V.7. Пути реакции для системы реакций первого порядка $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons A$.

Упражнение V.26. Покажите, что условие разрешимости уравнений (V.80) относительно k_1 и k'_3 совпадает с условием разрешимости системы (V.77) относительно a , b и c .

Упражнение V.27. Начертите треугольную диаграмму и пути реакции для необратимой последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$.

Упражнение V.28. Покажите, что корни $-\lambda_1$ и $-\lambda_2$ уравнения (V.76) вещественны и отрицательны.

V.8. Реакции полимеризации

Полное изучение кинетики реакций полимеризации невозможно в пределах настоящей книги. Полезно, однако, исследовать простую модель процесса полимеризации, чтобы уяснить, какого рода уравнения встречаются в этой области. Некоторые полимеры образуются путем постепенного присоединения молекул мономеров, которые, будучи активированы катализатором, присоединяют к себе новые молекулы, увеличивая длину полимерной цепи. Обозначим через M_1 мономер, а через P_1 — активированный мономер. Стадия иницирования записывается тогда в виде:



где k_i — константа скорости реакции иницирования.

Обозначим через P_n полимер степени полимеризации n , т. е. состоящий из n мономерных звеньев. Этот полимер образуется путем последовательных реакций $P_1 + M_1 \rightarrow P_2$, $P_2 + M_1 \rightarrow P_3$ и т. д. Вообще



где зачастую разумно предполагать, что константа скорости реакции развития цепи k_p не зависит от степени полимеризации n . Неактивный полимер степени полимеризации n (обозначаемый через M_n) может образоваться различными способами, из которых мы будем учитывать только один — инактивацию мономером. Согласно этому механизму, $P_n + M_1$ могут дать неактивный полимер M_{n+1} вместо активного P_{n+1} . Эта реакция имеет вид



причем константа скорости реакции обрыва цепи k_t не зависит от n .

Если обозначать концентрации веществ соответствующими строчными буквами, то

$$\frac{dm_1}{dt} = -k_i m_1 - (k_p + k_t) m_1 \sum_n p_n \quad (\text{V.84})$$

$$\frac{dp_1}{dt} = k_i m_1 - (k_p + k_t) m_1 p_1 \quad (\text{V.85})$$

$$\frac{dp_n}{dt} = k_p m_1 p_{n-1} - (k_p + k_t) m_1 p_n \quad (\text{V.86})$$

$$\frac{dm_n}{dt} = k_t m_1 p_{n-1} \quad (n > 1) \quad (\text{V.87})$$

Концентрация m_1 входит в эту систему как общий множитель в правой части всех уравнений. Если ввести величину, выполняющую функцию времени, соотношением

$$\mu = k_t \int_0^t m_1(t') dt' \quad (\text{V.88})$$

то

$$\frac{d}{dt} = k_t m_1 \frac{d}{d\mu}$$

$$\frac{dm_1}{d\mu} = -1 - (K_p + K_t) \sum_n p_n \quad (\text{V.89})$$

$$\frac{dp_1}{d\mu} = 1 - (K_p + K_t) p_1 \quad (\text{V.90})$$

$$\frac{dp_n}{d\mu} = K_p p_{n-1} - (K_p + K_t) p_n \quad (\text{V.91})$$

где $K_p = k_p/k_i$; $K_t = k_t/k_i$.

Складывая уравнения (V.90) и (V.91) при $n \geq 2$ (и предполагая, что эта сумма сходится), имеем:

$$\frac{d}{d\mu} \sum_n p_n = 1 - K_t \sum_n p_n \quad (\text{V.92})$$

Если первоначально в системе присутствует только мономер, то можно принять $m_{10} = M$, $p_{n0} = 0$, и потому $\sum p_{n0} = 0$. Тогда, согласно формуле (V.8)

$$\sum p_n = \int_0^\mu e^{K_t(\mu' - \mu)} d\mu' = \frac{1}{K_t} (1 - e^{-K_t \mu}) \quad (\text{V.93})$$

и

$$\begin{aligned} m_1 &= M - \int_0^\mu \left[\left(2 + \frac{K_p}{K_t} \right) - \left(1 + \frac{K_p}{K_t} \right) e^{-K_t \mu'} \right] d\mu' = \\ &= M - \left(2 + \frac{K_p}{K_t} \right) \mu + \frac{1}{K_t} \left(1 + \frac{K_p}{K_t} \right) (1 - e^{-K_t \mu}) \end{aligned} \quad (\text{V.94})$$

Но уравнение (V.88) можно записать в виде

$$\frac{d\mu}{dt} = k_t m_1$$

так что

$$k_t t = \int_0^{\mu} \frac{d\mu}{m_1} \quad (\text{V.95})$$

где m_1 определено формулой (V.94).

Путем численного интегрирования уравнения (V.95) можно найти соотношение между фиктивным временем μ и истинным временем t . После этого из уравнения (V.94) определяется функция $m_1(t)$.

Удобно ввести безразмерные переменные

$$\left. \begin{aligned} x_n &= K_t m_n = k_t m_n / k_i; & y_n &= K_t p_n; & z &= K_t \mu \\ \tau &= k_t t; & X &= K_t M; & k &= K_p / K_t = k_p / k_t \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.96})$$

Тогда

$$x_1(z) = X - (2+k)z + (1+k)(1-e^{-z}) \quad (\text{V.97})$$

$$\tau = \int_0^z \frac{dz}{x_1(z)} \quad (\text{V.98})$$

$$\sum_n y_n = 1 - e^{-z} \quad (\text{V.99})$$

Мы можем теперь найти безразмерные концентрации активных и неактивных полимеров различной степени полимеризации y_n и x_n . Из

$$\frac{dy_1}{dz} = 1 - (1+k)y_1$$

следует

$$y_1 = [1 - e^{-(1+k)z}] / (1+k) \quad (\text{V.100})$$

Аналогичным образом находим:

$$y_n = \frac{k^{n-1}}{(1+k)^n} \left[1 - e^{-(1+k)z} \sum_0^{n-1} \frac{(1+k)^r z^r}{r!} \right] = \frac{k^{n-1}}{(1+k)^n} \sum_n^{\infty} \frac{(1+k)^r z^r}{r!} e^{-(1+k)z} \quad (\text{V.101})$$

Заметим, что

$$\gamma(\zeta, r) = \int_0^{\zeta} \frac{t^r}{r!} e^{-t} dt \quad (\text{V.102})$$

есть табулированная функция, известная как неполная γ -функция. Интегрируя по частям, имеем:

$$\gamma(\zeta, r) = 1 - e^{-\zeta} \sum_0^r \zeta^r / r! \quad (\text{V.103})$$

Следовательно, если положить $\zeta = (1+k)z$, то

$$(1+k)y_n = \left(\frac{k}{1+k}\right)^{n-1} \gamma(\zeta, n-1) \quad (\text{V.104})$$

Дальнейшее интегрирование дает:

$$(1+k^2)x_n = \left(\frac{1}{1+k}\right)^{n-1} [\zeta \gamma(\zeta, n-1) - n\gamma(\zeta, n)] \quad (\text{V.105})$$

Отсюда можно найти важные общие характеристики распределения длины полимерных цепей. Одна из таких характеристик — полное количество активного полимера — уже известна из формулы (V.99). Другую суммарную величину — полное количество неактивного полимера — легче всего найти, интегрируя уравнения (V.87), предварительно просуммировав их по n . В безразмерных переменных имеем:

$$\sum_2^{\infty} x_n = \int_0^z \sum_1^{\infty} y_n dz = z - 1 + e^{-z} \quad (\text{V.106})$$

Мы можем также определить моменты распределения длины цепей, воспользовавшись формулой суммирования неполных γ -функций:

$$\sum_{r=0}^{\infty} \frac{r!}{(r-s)!} \left(\frac{k}{1+k}\right)^r \gamma(\zeta, r) = s! k^s (1+k) \gamma(z, s) \quad (s=0, 1, \dots, n) \quad (\text{V.107})$$

Так как молекулярная масса полимера M_n равна молекулярной массе мономера, умноженной на n , то массовая доля полимера M_n равна:

$$w_n = \frac{nm_n}{\sum_n m_n} = \frac{nx_n}{\sum_n x_n}$$

и, согласно уравнениям (V.105) и (V.107)

$$\sum_n nx_n = (1+k)z - (1+2k)(1-e^{-z}) \quad (\text{V.108})$$

Средняя мольная степень полимеризации составляет:

$$\frac{\sum_n nx_n}{\sum_n x_n} = \frac{(1+k)z - (1+2k)(1-e^{-z})}{z - (1-e^{-z})} = \frac{1+k}{1-F(z)} \left[1 - \frac{1+2k}{1+k} F(z)\right] \quad (\text{V.109})$$

где

$$F(z) = (1-e^{-z})/z = \gamma(z, 0)/z$$

Используя алгебраические преобразования, можно вычислить и остальные интересующие нас моменты распределения. Но в данном случае достаточно ограничиться приведенным примером.

V.9. Численные методы

Все проблемы, рассмотренные в этой главе, сводятся к решению обыкновенных дифференциальных уравнений. Мы уже замечали, что в некоторых случаях аналитическое решение невозможно, и решать задачу приходится численными методами. Существуют стандартные программы решения уравнений такого типа на вычислительных машинах. Тем не менее, знакомство с численными методами интегрирования уравнений полезно химику-технологу по двум важным причинам. Во-первых, вопреки распространенному мнению, вычислительная машина не умеет «думать», и потому небезопасно давать ей задание, не имея понятия о том, как она его будет выполнять. Во-вторых, иногда возможно и даже желательно проводить вычисления вручную. Метод, который мы сейчас рассмотрим, применим к решению любой системы обыкновенных дифференциальных уравнений, включая уравнения, описывающие неизотермические процессы. Проиллюстрируем этот метод на примере одного уравнения и системы двух уравнений.

Рассмотрим дифференциальное уравнение

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad (\text{V.110})$$

с начальным условием

$$y = b \quad (\text{при } x = a) \quad (\text{V.111})$$

В окрестности начальной точки имеем:

$$\begin{aligned} y(x) &= y(a) + (x-a)y'(a) + \frac{1}{2}(x-a)^2 y''(a) + \dots \\ &= b + (x-a)f(a, b) + \frac{1}{2}(x-a)^2 (f_x + ff_y) + \dots \end{aligned}$$

Самым грубым приближением к $y(x+h)$ было бы $b + hf(a, b)$. Для более точной квадратичной аппроксимации нужно вычислять частные производные функции $f(x, y)$ в точке (a, b) . Это, однако, неудобно. Поэтому обычно пользуются другим методом, известным как метод Рунге — Кутты, позволяющий аппроксимировать $y(x+h)$ с точностью до первых четырех членов ряда Тейлора путем вычисления производной $\frac{dy}{dh}$ в нескольких определенным образом выбранных точках. Обозначим через k_1 первое приближение к $y(a+h) - y(a)$:

$$k_1 = hf(a, b) \quad (\text{V.112})$$

Средней точкой интервала будет в этом приближении $x = a + \frac{1}{2}h$, $y = b + \frac{1}{2}k_1$. Вычисляя производную в данной точке, имеем:

$$k_2 = hf\left(a + \frac{1}{2}h, b + \frac{1}{2}k_1\right) \quad (\text{V.113})$$

Повторяя ту же процедуру с новым значением k_2 , имеем:

$$k_3 = hf \left(a + \frac{1}{2} h, b + \frac{1}{2} k_2 \right) \quad (\text{V.114})$$

Наконец, вычислим производную в конце интервала:

$$k_4 = hf (a + h, b + k_3) \quad (\text{V.115})$$

Тогда

$$y (a + h) = b + k$$

где

$$k = \frac{1}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (\text{V.116})$$

причем допускаемая при этом ошибка пропорциональна h^5 . Если требуется найти решение в интервале (a, c) , то удобно разбить этот интервал на N равных частей длиной $h = (c - a)/N$. Положим $x_0 = a, y_0 = b, x_n = a + nh, y_n = y(a + nh)$. Тогда приведенные выше формулы применимы к каждому интервалу, и, как будет показано в дальнейшем, вычисления можно представить в виде таблицы.

Так как ошибка, допускаемая при каждом шаге, пропорциональна h^5 , а число шагов $1/h$, то общая ошибка, допускаемая на интервале (a, c) , будет порядка h^4 . Таким образом, можно написать:

$$y(c) = y_{N, h} + Fh^4 \quad (\text{V.117})$$

где $y_{N, h}$ — значение $y(c)$, вычисленное за N шагов длины h ;

F — константа, связанная со средним значением высших производных на интервале интегрирования.

Если такие же вычисления выполнены при двойном числе шагов половинной длины, то

$$y(c) = y_{2N, h/2} + (F'h^4/16) \quad (\text{V.118})$$

Разумно предположить, что новая константа F' не слишком отличается от прежней. Если принять их одинаковыми, то

$$y(c) = \frac{1}{15} (16y_{2N, h/2} - y_{N, h}) \quad (\text{V.119})$$

Таким образом, сравнение двух вычислений позволяет оценить достигнутую точность расчета и показывает, достаточно ли малым выбран шаг h .

Очень часто вычисления удобно представлять в виде таблицы, как показано ниже на примере задачи интегрирования системы двух уравнений:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y, z); \quad \frac{dz}{dx} = g(x, y, z)$$

| x | y | $hf(x, y, z)$ | z | $hg(x, y, z)$ |
|---------------------|---------------------|--|---------------------|--|
| x_n | y_n | $k_1 = hf(x_n, y_n, z_n)$ | z_n | $m_1 = hg(x_n, y_n, z_n)$ |
| $x_n + 1/2h$ | $y_n + 1/2k_1$ | $k_2 = hf(x_n + 1/2h, y_n + 1/2k_1, z_n + 1/2m_1)$ | $z_n + 1/2m_1$ | $m_2 = hg(x_n + 1/2h, y_n + 1/2k_1, z_n + 1/2m_1)$ |
| $x_n + 1/2h$ | $y_n + 1/2k_2$ | $k_3 = hf(x_n + 1/2h, y_n + 1/2k_2, z_n + 1/2m_2)$ | $z_n + 1/2m_2$ | $m_3 = hg(x_n + 1/2h, y_n + 1/2k_2, z_n + 1/2m_2)$ |
| $x_n + h$ | $y_n + k_3$ | $k = 1/6(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$ | $z_n + m_3$ | $m = 1/6(m_1 + 2m_2 + 2m_3 + m_4)$ |
| $x_{n+1} = x_n + h$ | $y_{n+1} = y_n + k$ | и т. д. | $z_{n+1} = z_n + m$ | и т. д. |

Метод Рунге — Кутта, конечно, не является единственным методом численного решения, но на его примере видны характерные черты всех методов. Более подробное изложение вопроса можно найти в руководствах по численным методам (некоторые из них упомянуты в библиографии в конце главы).

Важный вопрос о соответствии значений констант скорости реакций экспериментальным данным вынесен в этой главе в упражнения. Сделано так потому, что, с одной стороны, этот вопрос относится скорее к области чистой, чем прикладной кинетики, и, с другой стороны, его решающее значение для всей проблемы расчета химических реакторов не вызывает сомнений. Если кинетические зависимости изображаются прямыми линиями, как на логарифмическом графике для реакции первого порядка в упражнении V.2, то оценка точности найденных значений констант скорости реакций может быть получена из отклонения экспериментальных данных от прямой линии, наилучшим образом описывающей ход процесса. Если дифференциальные уравнения, описывающие систему реакций, должны с самого начала интегрироваться численно, то провести оценку значений констант скорости и их точности значительно труднее. В простейших случаях уравнения можно решать с помощью аналоговой вычислительной машины, где константы скорости представляются переменными сопротивлениями. Эти сопротивления можно изменять вручную, пока не будет достигнуто наилучшее возможное соответствие между расчетными и экспериментальными данными. Если решение проводится на цифровой вычислительной машине, следует использовать метод проб и ошибок. Предположим,

что модель процесса включает две независимые реакции и четыре константы скорости, и изменение двух степеней полноты реакции ξ_1 и ξ_2 во времени описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\xi_i}{dt} = f_i(\xi_1, \xi_2; k_1, k_2, k_3, k_4) \quad (i = 1, 2)$$

Задавшись любым набором констант, например, $\bar{k}_1, \dots, \bar{k}_4$, можно найти решение этих уравнений, скажем, $\bar{\xi}_1(t)$ и $\bar{\xi}_2(t)$. Предположим, что из опыта известны значения степеней полноты реакции ξ_{1n}, ξ_{2n} в различные моменты времени $t = t_n$ ($n = 1, 2, \dots, N$). Тогда разумно считать «наилучшими» оценками k_1, \dots, k_4 те значения этих величин, для которых принимает наименьшее значение сумма:

$$S = \sum_1^N [W_{1n} (\xi_{1n} - \xi_1(t_n))^2 + W_{2n} (\xi_{2n} - \xi_2(t_n))^2]$$

характеризующая отклонение расчетных данных от экспериментальных. Здесь W_{1n} и W_{2n} — весовые множители, которые могут зависеть от сравнительной точности различных измерений. Для отыскания минимума этой суммы применяются различные поисковые методы, включая методы крутого спуска и направленного случайного поиска. Подробности можно найти в работах, упомянутых в библиографии (см. стр. 118).

Обозначения

В этой главе нет общей системы обозначений. Обозначения варьируются от раздела к разделу, согласуясь, вообще говоря, с системой обозначений предыдущих глав. Часто строчные буквы обозначают концентрации веществ, обозначены соответствующей заглавной буквой. Константы скорости реакций обозначаются обычно буквой k с различными индексами.

Литература

Раздел V.1. Вопросы интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений изложены во многих учебниках, например:

E. L. Ince, *Integration of Ordinary Differential Equations*, Edinburgh, 1946.
E. A. Coddington, *An Introduction to Ordinary Differential Equations*, Engelwood Cliffs, N. J., 1961.

[В. Степанов, Курс дифференциальных уравнений, Гостехиздат, 1959.]

В большинстве руководств по теории реакторов и химической кинетике есть разделы, посвященные интегрированию кинетических уравнений. Особенно удачен этот раздел в книге:

О. Левеншпиль, Инженерное оформление химических реакций, Изд. «Химия»,

[Интегралы многих кинетических уравнений можно найти в обзоре: Р. Заградник, Кинетические уравнения гомогенных реакций, Усп. хим., 30, 1272 (1961).]

Раздел V.6. Последовательно-параллельная система реакций в упражнении V.23 взята из статьи Денбига в сборнике: *Chemical Reaction Engineering*, London, 1957.

Полное обсуждение последовательной (консекутивной) реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$ при всех комбинациях нулевого, первого и второго порядка обеих реакций можно найти в статье:

H. A. G. Chermin, D. W. van Krevelen, Selectivity in Consecutive Reactions, Chem. Eng. Sci., 14, 58 (1961).

Вычисления на рис. V.5. взяты из отчета:

D. D. Kowalow, J. E. Blair, J. O. Hirschfelder, F. Daniels, Solutions for Complex Systems of Chemical Reactions, Pt. I, Wright Air Development Center, Technical Note, August, 1959, p. 59.

Раздел V.7. Полный анализ этой проблемы с интересными приложениями к другим вопросам дан в статье:

Дж. Уэй, Ч. Претер, Структура и анализ сложных реакционных систем, Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. Изд. «Мир», 1965, стр. 68—280.

Раздел V.8. Структура различных типов реакций полимеризации описана в статье:

N. R. Amundson, Shean—Lin Liu, Analysis of Polymerisation Kinetics and the Use of a Digital Computer, Rubber Chem. a. Technol., 34, 995 (1961).

Раздел V.9. Относительно вопросов численного решения дифференциальных уравнений см.

L. Collatz, Numerische Behandlung von Differentialgleichungen, Berlin, 1951.

В. Э. Милн, Численное решение дифференциальных уравнений, ИЛ, 1955.

Техника оценки кинетических параметров описана в работах:

G. E. P. Vox, G. A. Coutie, Application of Digital Computers in the Exploration of Functional Relationships, Proc. Inst. E. E. (London) 103B, 100 (1956).

[И. И. Иоффе, Л. М. Письмен, Статистические методы исследования кинетики химических процессов, сб. «Моделирование и оптимизация каталитических процессов», Изд. «Наука», 1965.

А. М. Бродский, И. В. Гирсанов, Е. А. Фейгин, О количественном критерии достоверности механизма реакции, ДАН СССР (в печати).
L. Lapidus, T. I. Peterson, Analysis of Heterogeneous Catalytic Reactions by Nonlinear Estimation, Am. Inst. Chem. J., 11, 891 (1965).]



**Квазигомогенные
кинетические
зависимости****Понятие
определяющей
стадии****Внешняя
массопередача****Внутренняя
диффузия****Взаимодействие
различных стадий
процесса****Влияние изменения
температуры**

Вопросы, рассматриваемые в этой главе, излагаются более подробно и на более высоком уровне в книге Петерсена «Анализ химических реакций» (см. библиографию, стр. 147). Здесь мы сможем только обсудить простейшие случаи и указать их связь с общей проблемой анализа химических реакторов. В предыдущих главах для описания процесса мы использовали функцию $r(\xi, T)$, которая определяет скорость реакции в единице объема реактора. Применение этой функции, безусловно, оправдано в случае гомогенного процесса. Однако было бы желательно сохранить тот же способ описания и при расчете гетерогенных процессов, таких, как каталитические газофазные реакции в неподвижном слое таблетированного катализатора. В разделе VI.1 обсуждаются связанные с этим вопросом трудности и ограничения. Многих затруднений можно избежать, введя понятие об определяющей стадии (раздел VI.2). В последующих разделах будут исследованы некоторые характеристики процессов адсорбции (раздел VI.2), внешней массопередачи (раздел VI.3) и внутренней диффузии (раздел VI.4). Затем мы постараемся обобщить эти явления (раздел VI.5) и вкратце остановимся на некоторых эффектах, связанных с конечной скоростью теплопередачи (раздел VI.6). Структура главы показана на рис. VI.1.

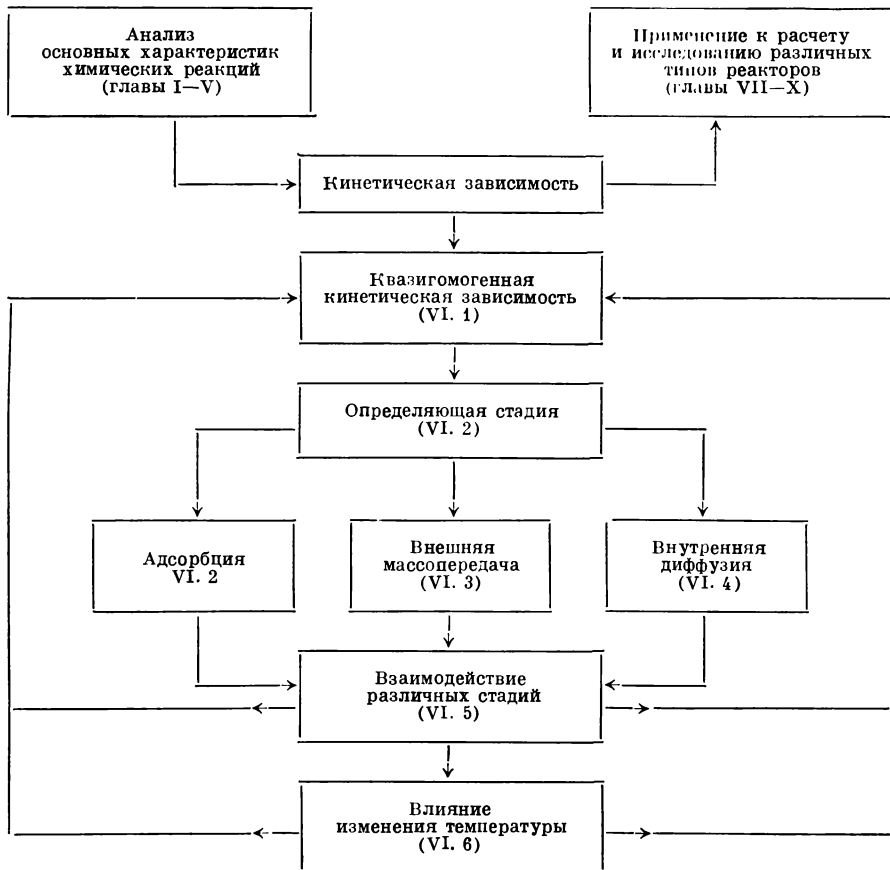


Рис. VI.1. Структура главы VI.
Цифры на рисунке — номера разделов.

VI.1. Квазигомогенные кинетические зависимости

Зная кинетическую зависимость $r(\xi, T)$, можно сразу же найти скорость образования или превращения данного вещества в определенной точке реактора. Так, если $r(\xi, T)$ — скорость реакции $\sum_j \alpha_j A_j = 0$, выраженная в молях на единицу объема в единицу времени, то скорость образования вещества A_j в элементе объема dV равна $\alpha_j r(\xi, T) dV$ молей в единицу времени, где ξ и T определяют локальный состав и температуру реагирующей смеси. Многие реакции, имеющие большое практическое значение, протекают не в объеме, а на поверхности твердого катализатора. В этом случае скорость образования вещества A_j в реакции $\sum_j \alpha_j A_j = 0$ будет по-прежнему

пропорциональна его стехиометрическому коэффициенту α_j , однако теперь будет правильнее выражать скорость реакции \hat{r} в молях на единицу поверхности катализатора в единицу времени, так что скорость образования вещества A_j на элементе поверхности dS будет равна $\alpha_j \hat{r} dS$. Но функция \hat{r} должна зависеть от концентраций \hat{c}_j реагирующих веществ на самой поверхности катализатора. Эти концентрации могут отличаться от концентраций c_j в объеме газового или жидкого потока по следующим причинам.

1. Механизм реакции может быть таким, что величины \hat{c}_j , входящие в кинетическое выражение, будут концентрациями адсорбированного вещества, а не концентрациями в объеме у активной поверхности. При этом возникают вопросы, связанные с кинетикой и равновесием процесса адсорбции веществ на поверхности катализатора.

2. Если даже \hat{c}_j — концентрация в газовой или жидкой фазе у поверхности катализатора, она может отличаться от концентрации в ядре потока из-за недостаточной скорости массопередачи к внешней поверхности частицы катализатора.

3. Если даже внешняя массопередача протекает достаточно быстро, реагенты могут достигнуть активной поверхности, находящейся внутри пористой таблетки, только проделав длинный извилистый путь в порах катализатора.

Все эти факторы влияют на соотношение между \hat{c}_j и c_j , но если это соотношение найдено, то скорость, реакции на поверхности \hat{r} может быть представлена как функция не поверхностных концентраций \hat{c}_j , а наблюдаемых концентраций в объеме жидкости или газа c_j . Аналогичные рассуждения применимы к соотношению между температурой поверхности \hat{T} , влияющей на скорость реакции \hat{r} , и температурой в объеме T . Таким образом, всегда надо стремиться выразить \hat{c}_j и \hat{T} через T и c_j . Можно сразу заметить, что наличие внутренней диффузии вносит в расчет большие осложнения, так как условия в различных точках внутри частицы будут различными, поэтому возникает необходимость в некотором методе усреднения.

Пусть подстановка соотношений между \hat{c}_j , \hat{T} и c_j , T в кинетическую зависимость $\hat{r}(\hat{c}_j, \hat{T})$ дает эффективную кинетическую функцию $\hat{r}^*(c_j, T)$. Тогда скорость реакции в единице объема $r(\xi, T)$ можно найти следующим образом.

Пусть S_g — поверхность катализатора, отнесенная к единице массы частиц, ρ_b — плотность частиц катализатора и ϵ — доля свободного объема реактора. В единице объема реактора объем $1 - \epsilon$ занят катализатором, масса которого равна $(1 - \epsilon)\rho_b$, а поверхность $(1 - \epsilon)\rho_b S_g$. Следовательно, функция

$$r(\xi, T) = (1 - \epsilon)\rho_b S_g \hat{r}^*(c_{j0} + a_j \xi, T) \quad (\text{VI.1})$$

выражает скорость реакции в молях на единицу объема реактора в единицу времени.

Зависимости \hat{c}_j и \hat{T} от c_j и T могут быть очень сложны. Если \hat{c}_j и \hat{T} изменяются в масштабах, меньших размера частицы, то необходимо проводить усреднение. Пусть P — некоторая точка внутри частицы и dV_p — окружающий эту точку элемент объема, содержащий активную поверхность площадью dS_p , $\rho_b S_p dV_p$. Значения \hat{c} и \hat{T} в данной точке будут функциями ее положения: $\hat{c}_j(P)$, $\hat{T}(P)$. Эти функции определяются как решение некоторой системы дифференциальных уравнений в частных производных, граничными условиями для которых являются величины c_j , T . Тогда функция \hat{r}^* из формулы (VI. 1) определяется соотношением:

$$\hat{r}^* = \frac{1}{V_p} \int \int \int \hat{r}[\hat{c}_j(P), \hat{T}(P)] dV_p \quad (\text{VI.2})$$

где интегрирование проводится по всему объему V_p .

В некоторых простых случаях отношение

$$\hat{r}^*/\hat{r} = \eta \quad (\text{VI.3})$$

для определенного класса реакций оказывается зависящим только от физических свойств частицы катализатора. Величина η называется фактором эффективности. При отсутствии точных данных эта величина часто используется для оценки скорости реакции в единице объема по формуле:

$$r(c_j, T) = \eta(1 - \epsilon) \rho_b S_p \hat{r}^*(c_j, T) \quad (\text{VI.4})$$

Все указанные эффекты нуждаются в более детальном анализе.

VI.2. Понятие определяющей стадии

Рассмотрим реакцию $A \rightleftharpoons B$ на поверхности твердого катализатора. Молекула вещества A должна адсорбироваться на подходящем участке поверхности катализатора, после чего она может превратиться в молекулу вещества B . Этот процесс состоит из следующих стадий (рис. VI.2).

1. Диффузия вещества A из ядра потока через пограничный слой к внешней поверхности частицы катализатора.

2. Диффузия вещества A внутрь частицы сквозь поры. Если диаметр пор велик по сравнению со средней длиной свободного пробега молекул, это будет молекулярная диффузия, а если диаметр пор мал — кнудсеновская диффузия. В последнем случае молекула сталкивается со стенками поры чаще, чем с другими молекулами; при каждом столкновении со стенкой она мгновенно адсорбируется (без реакции) и вновь десорбируется под случайным углом.

3. Адсорбция вещества A на активной поверхности.

4. Химическое превращение вещества A в вещество B .

5. Десорбция вещества B .

6. Диффузия вещества B сквозь поры к внешней поверхности частицы.

7. Диффузия вещества B через пограничный слой в ядро потока.

Несмотря на очевидную симметрию этих стадий относительно стадии 4 — химической реакции, анализировать такой процесс очень трудно. Так, скорость стадии 1 зависит от концентрации вещества A в ядре потока c_A и у внешней поверхности частицы c_{As} . При анализе стадии 2 величина c_{As} является граничным условием, а концентрация внутри пор катализатора \hat{c}_{As} — зависимой переменной. Стадия 3 зависит от \hat{c}_{As} и концентраций адсорбированных веществ A и B \hat{c}_A и \hat{c}_B , а стадия 4 — только от концентраций \hat{c}_A и \hat{c}_B . Для описания остальных стадий необходимо знать соответствующие концентрации вещества B . Если процесс протекает в стационарном режиме, скорости всех стадий должны быть одинаковы. Из семи уравнений, описывающих все стадии процесса, надо исключить c_{As} , \hat{c}_{As} , \hat{c}_A , \hat{c}_B , \hat{c}_{Bs} и c_{Bs} , чтобы выразить скорость реакции только через концентрации в ядре потока c_A и c_B . Это, однако, трудная задача, и потому обычно предполагают, что одна из стадий процесса (или

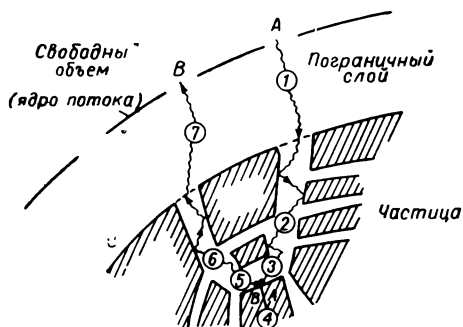


Рис. VI.2. Стадии гетерогенно-каталитического процесса.

симметричная пара стадий) идет гораздо медленнее, чем все остальные, и, таким образом, лимитирует скорость всего процесса. В этом случае остальные стадии описываются равновесными соотношениями.

Простейший способ продемонстрировать такой метод — это ограничиться рассмотрением только трех стадий процесса — 3, 4 и 5. Этому случаю соответствует реакция на непористом катализаторе в условиях, когда внешняя массопередача идет достаточно эффективно так что $\hat{c}_{As} = c_A$ и $\hat{c}_{Bs} = c_B$. Одни активные центры поверхности катализатора могут быть заняты молекулами вещества A , адсорбированными, но еще не вступившими в реакцию, другие — молекулами вещества B , которые образовались в результате реакции, но еще не десорбировались, а третьи будут вакантными. Мы можем обозначить концентрации первых через \hat{c}_A , а вторых — через \hat{c}_B ; обе эти величины должны измеряться в молях на единицу поверхности катализатора. Если \hat{c}_0 — общее число молей, которое может адсорбироваться на единице поверхности катализатора, то концентрация вакантных мест будет равна:

$$\hat{c}_v = \hat{c}_0 - \hat{c}_A - \hat{c}_B \quad (\text{VI.5})$$

Скорость адсорбции вещества A , равная $k_a c_A \hat{c}_v$, пропорциональна концентрации этого вещества у поверхности и числу вакантных мест. Десорбция без реакции — самопроизвольный процесс, скорость которого пропорциональна концентрации адсорбированного вещества A и равна $k_d \hat{c}_A$. Общая скорость стадии 3 равна разности скоростей адсорбции и десорбции:

$$r_3 = k_a c_A \hat{c}_v - k_d \hat{c}_A = k_a c_A (\hat{c}_0 - \hat{c}_A - \hat{c}_B) - k_d \hat{c}_A \quad (\text{VI.6})$$

Аналогично можно определить суммарную скорость десорбции вещества B :

$$r_5 = k'_d c'_B - k'_a c'_B (\hat{c}_0 - \hat{c}_A - \hat{c}_B) \quad (\text{VI.7})$$

Здесь k_a и k_d — константы, зависящие от природы катализатора и вещества A , а также от температуры, а k'_a и k'_d аналогичным образом зависят от природы вещества B . Хотя эти константы могут быть весьма велики, их отношение конечно, и мы можем написать:

$$\begin{aligned} r_3 &= k_d [K_A c_A (\hat{c}_0 - \hat{c}_A - \hat{c}_B) - \hat{c}_A] \\ r_5 &= k'_d [\hat{c}_B - K_B c'_B (\hat{c}_0 - \hat{c}_A - \hat{c}_B)] \end{aligned} \quad (\text{VI.8})$$

где

$$K_A = k_a/k_d; \quad K_B = k'_a/k'_d \quad (\text{VI.9})$$

Если скорости r_3 и r_5 конечны при больших k_a и k'_a , то выражения в квадратных скобках должны быть очень малы и в пределе стремиться к нулю. Исходя из этого условия, можно получить равновесные соотношения;

$$\hat{c}_A = K_A \hat{c}_0 c_A / (1 + K_A c_A + K_B c_B) \quad (\text{VI.10})$$

$$\hat{c}_B = K_B \hat{c}_0 c'_B / (1 + K_A c_A + K_B c_B) \quad (\text{VI.11})$$

Будем считать, что стадия 4 — превращение вещества A в вещество B на поверхности катализатора — это реакция первого порядка, скорость которой определяется концентрациями адсорбированных веществ A и B , т. е. \hat{c}_A и \hat{c}_B . Таким образом

$$r_4 = \hat{k}_1 \hat{c}_A - \hat{k}_2 \hat{c}_B = \hat{k}_2 (K \hat{c}_A - \hat{c}_B) \quad (\text{VI.12})$$

где \hat{k}_1 , \hat{k}_2 — константы скорости реакции;
 K — константа равновесия реакции.

Если реакция протекает очень быстро ($k_2 \rightarrow \infty$), то адсорбированные вещества A и B находятся в равновесии и их концентрации связаны соотношением:

$$\hat{c}_B = K \hat{c}_A \quad (\text{VI.13})$$

Здесь возможны два предельных случая.

I. Скорость адсорбции и десорбции гораздо больше, чем скорость реакции. В этом случае, подставляя равновесные соотношения (VI.10) и (VI.11) в кинетическую зависимость (VI.12), находим:

$$\hat{r}^* = r_d = \hat{c}_0 \frac{\hat{k}_1 K_A c_A - \hat{k}_2 K_B c_B}{1 + K_A c_A + K_B c_B} \quad (\text{VI.14})$$

Мы выразили таким образом, скорость реакции на поверхности через объемные концентрации c_A и c_B . Функция (VI.14) отличается от кинетической зависимости для реакции первого порядка в объеме только знаменателем $1 + K_A c_A + K_B c_B$, который отражает ограниченность числа активных центров на поверхности катализатора. Квазигомогенную кинетическую зависимость можно теперь записать так:

$$r = \frac{K_1 c_A - K_2 c_B}{1 + K_A c_A + K_B c_B} \quad (\text{VI.15})$$

где

$$\begin{aligned} K_1 &= (1 - \varepsilon) \rho_b S_g \hat{c}_0 \hat{k}_1 K_A \\ K_2 &= (1 - \varepsilon) \rho_b S_g \hat{c}_0 \hat{k}_2 K_B \end{aligned} \quad (\text{VI.16})$$

Следует отметить, что константа равновесия K_1/K_2 не совпадает с константой равновесия реакции на поверхности $K = \hat{k}_1/\hat{k}_2$, если только K_A не равно K_B .

II. Скорость реакции гораздо больше, чем скорость адсорбции и десорбции. Если реакция протекает очень быстро, то всегда выполняется равновесное соотношение (VI.13) между поверхностными концентрациями \hat{c}_A и \hat{c}_B . Лимитировать скорость процесса могут либо обе адсорбционно-десорбционных стадии, либо одна из них. Предположим, что $k'_d \gg k_d$, так что вещество B адсорбируется и десорбируется гораздо быстрее, чем вещество A . Тогда, поскольку величина r_b должна оставаться конечной при $k'_d \rightarrow \infty$, выражение в квадратных скобках в формуле (VI.8) должно обращаться в нуль. Следовательно

$$K_B c_B \hat{c}_A + (1 + K_B c_B) \hat{c}_B = K_B c_B \hat{c}_0 \quad (\text{VI.17})$$

Из уравнений (VI.13) и (VI.17) находим:

$$\hat{c}_B = c_B K K_B \hat{c}_0 / [K + (1 + K) K_B c_B]$$

$$\hat{c}_A = c_B K_B \hat{c}_0 / [K + (1 + K) K_B c_B]$$

Таким образом

$$r = \hat{c}_0 \frac{K k_a c_A - k_d K_B c_B}{K + (1 + K) K_B c_B} \quad (\text{VI.18})$$

В данном случае числитель тот же, что и для гомогенной реакции первого порядка, но определяющими константами скорости

являются константы скорости адсорбции и десорбции k_a и k_d вещества. Аналогичное выражение можно получить в случае, когда лимитирующей стадией является адсорбция и десорбция вещества B (см. упражнение VI.2).

Если обе адсорбционно-десорбционные стадии протекают медленно по сравнению с реакцией, то $r_3 = r_5$, и, используя равновесное соотношение (VI.13), можно определить поверхностные концентрации, а затем и скорость процесса как функцию c_A и c_B . Легче всего найти эффективную скорость реакции, записав уравнения (VI.8) и (VI.9) в виде:

$$\begin{aligned} (\hat{r}^* - k_d K_A \hat{c}_0 c_A) + k_d (1 + K_A c_A) \hat{c}_A + k_d K_A c_A \hat{c}_B &= 0 \\ -K \hat{c}_A + \hat{c}_B &= 0 \\ (\hat{r}^* - k'_d K_B \hat{c}_0 c_B) + k'_d K_B c_B \hat{c}_A + k'_d (1 + K_B c_B) \hat{c}_B &= 0 \end{aligned}$$

и исключив из этой системы \hat{c}_A и \hat{c}_B . При этом получаем:

$$\hat{r}^* = \frac{\hat{c}_0 (K K_A c_A - K_B c_B)}{\left(\frac{K}{k_d} + \frac{1}{k'_d} \right) + (K+1) \left(\frac{K_A}{k'_d} c_A + \frac{K_B}{k_d} c_B \right)} \quad (\text{VI.19})$$

Третий случай, который можно исследовать аналогичным образом, — это ситуация, когда нет определяющей стадии. Тогда надо найти \hat{r}^* , приравняв r_3 , r_4 и r_5 и исключив \hat{c}_A и \hat{c}_B . При этом решается система уравнений

$$\begin{aligned} (\hat{r}^* - k_d K_A \hat{c}_0 c_A) + k_d (1 + K_A c_A) \hat{c}_A + k_d K_A c_A \hat{c}_B &= 0 \\ \hat{r}^* - \hat{k}_2 K \hat{c}_A + \hat{k}_2 \hat{c}_B &= 0 \\ (\hat{r}^* - k'_d K_B \hat{c}_0 c_B) + k'_d K_B c_B \hat{c}_A + k'_d (1 + K_B c_B) \hat{c}_B &= 0 \end{aligned}$$

откуда

$$\hat{r}^* = \frac{\hat{c}_0 (K K_A c_A - K_B c_B)}{\left(\frac{1}{\hat{k}_2} + \frac{K}{k_d} + \frac{1}{k'_d} \right) + \left(\frac{1}{\hat{k}_2} + \frac{K+1}{k'_d} \right) K_A c_A + \left(\frac{1}{\hat{k}_2} + \frac{K+1}{k_d} \right) K_B c_B} \quad (\text{VI.20})$$

Все предыдущие кинетические зависимости выводятся из этой как частные случаи.

Таким образом, мы смогли получить простые результаты благодаря линейности кинетических зависимостей для реакции первого порядка. Если определяющей стадией является химическое превращение, то равновесные адсорбционные соотношения можно ввести в любой нелинейный кинетический закон. Однако в других случаях при этом нельзя найти явного выражения для эффективной скорости \hat{r}^* .

Упражнение VI.1. Покажите, что в случае, когда определяющей стадией является химическое превращение, ход реакции во времени определяется уравнением:

$$(K_1 + K_2)t = \frac{K_1(1 + K_A) + K_2(1 + K_B)}{K_1 + K_2} \ln \frac{K_1}{K_1 - (K_1 + K_2)\xi} + (K_A - K_B)\xi$$

где $\xi = c_B = 1 - c_A$, $\xi = 0$ при $t = 0$ и константы K_1 и K_2 определены формулой (VI.16).

Упражнение VI.2. Покажите, что если реакция и адсорбция A протекают гораздо быстрее, чем десорбция B , то

$$\hat{r}^* = \hat{c}_0 \frac{k'_a K K_A c_A - k'_a c_B}{1 + (1 + K) K_A c_A}$$

Упражнение VI.3. Покажите, что из формулы (VI.20) можно получить правильные кинетические выражения для предельных случаев I и II (см. стр. 125). Каков смысл всех этих выражений, если все три величины \hat{k}_2 , k_a и k'_a стремятся к бесконечности?

Упражнение VI.4. Пусть четыре вещества A , B , C и D конкурируют за места на активной поверхности, так что скорость адсорбции вещества A пропорциональна $K_A c_A (\hat{c}_0 - \hat{c}_A - \hat{c}_B - \hat{c}_C - \hat{c}_D) - c_A$ и т. д. Покажите, что если скорость адсорбции достаточно велика, то выполняются равновесные соотношения:

$$\hat{c}_A = \hat{c}_0 K_A c_A / (1 + K_A c_A + K_B c_B + K_C c_C + K_D c_D) \text{ и т. д.}$$

Покажите отсюда, что если реакция второго порядка $A + B \rightleftharpoons C + D$ является лимитирующей стадией процесса, то квазигомогенная кинетическая зависимость имеет вид:

$$r = \frac{K_1 c_A c_B - K_2 c_D c_C}{(1 + K_A c_A + K_B c_B + K_C c_C + K_D c_D)^2}$$

VI.3. Внешняя массопередача

Внешняя массопередача определяет соотношение между концентрациями в ядре потока c_A и c_B и концентрациями у внешней поверхности частицы c_{A_s} и c_{B_s} . Различие между этими концентрациями и конечность скорости массопередачи связаны с тем, что у поверхности частицы возникает пограничный слой, внутри которого жидкость или газ почти неподвижны, а перенос вещества осуществляется главным образом путем молекулярной диффузии. Толщина пограничного слоя зависит от гидродинамики потока. Будем считать, что на расстояниях порядка размера частицы концентрации реагентов в ядре потока постоянны. Скорость массопередачи из ядра потока к внешней поверхности частицы пропорциональна коэффициенту молекулярной диффузии D данного вещества и градиенту концентрации. Если принять за меру градиента разность концентраций $c - c_s$, деленную на некоторую эффективную толщину пограничного

слоя, то скорость массопередачи можно выразить в виде $k_c (c - c_s)$. Коэффициент массопередачи описывает пространственно распределенный процесс переноса вещества через пограничный слой. Так как конвективная массопередача в ядре потока не зависит от коэффициента молекулярной диффузии, а граница между областями с преобладанием конвективного и диффузионного переноса не является резкой, то неудивительно, что k_c оказывается пропорциональным дробной степени D . Коэффициент массопередачи зависит также от толщины пограничного слоя, а следовательно, от гидродинамики потока. Для корреляции значений коэффициента массопередачи обычно используют число Нуссельта

$$\text{Nu} = k_c d_p / D \quad (\text{VI.21})$$

где d_p — эффективный диаметр частицы.

Если S_x — площадь внешней поверхности частицы, то полный поток на одну частицу будет равен $k_c S_x (c - c_s)$. В единице объема реактора с долей свободного объема ϵ находится $(1 - \epsilon)/V_p$ частиц, так что скорость массопередачи на единицу объема равна

$$r_1 = (1 - \epsilon) \frac{S_x}{V_p} k_c (c - c_s) = (1 - \epsilon) \text{Nu} D \frac{S_x}{V_p d_p} (c - c_s) \quad (\text{VI.22})$$

За эффективный диаметр частицы часто принимают диаметр сферы, имеющей ту же площадь поверхности, т. е.

$$\pi d_p^2 / 4 = S_x \quad (\text{VI.23})$$

Рассмотрим зависимость числа Нуссельта от чисел Рейнольдса и Шмидта:

$$\text{Re} = d_p G / \mu; \quad \text{Sc} = \mu / (\rho D) \quad (\text{VI.24})$$

где G — массовая скорость потока;
 μ — динамический коэффициент вязкости потока;
 ρ — плотность потока.

Было найдено, что в широком диапазоне гидродинамических условий и физических свойств потока отношение $\text{Nu}/\text{Sc}^{1/3}$ зависит только от числа Рейнольдса. На рис. VI.3 представлена экспериментальная зависимость фактора массопередачи

$$j_D = \text{Nu}/\text{Sc}^{1/3} \text{Re} \quad (\text{VI.25})$$

от числа Рейнольдса. Эта зависимость получена Годосом путем обработки большого числа экспериментальных данных по массопередаче в неподвижном слое твердых частиц. Уравнение кривой, представленной на рис. VI.3, имеет вид:

$$j_D = 0,725 / (\text{Re}^{0,41} - 0,15) \quad (\text{VI.26})$$

В случае идеальных газов парциальное давление и концентрация связаны соотношением $c = p/RT$, и скорость массопередачи на единицу поверхности часто выражается в виде:

$$k_g(p - p_s)$$

где p , p_s — парциальные давления соответственно в ядре потока и у внешней поверхности частицы.

Коэффициент k_g определяется из той же экспериментальной зависимости (V.25), так как

$$j_D = k_g \bar{p} \bar{m} Sc^{2/3} / G \quad (VI.27)$$

где \bar{P} — полное давление;

\bar{m} — средняя молекулярная масса смеси.

Скорость массопередачи на единицу объема реактора можно выразить через фактор j_D :

$$r_1 = (1 - \varepsilon) \frac{S_x}{V_p} \cdot \frac{G}{\rho} j_D \frac{Re}{Sc^{2/3}} (c - c_s) = (1 - \varepsilon) \frac{S_x}{V_p} \cdot \frac{RTG}{P\bar{m}} j_D \frac{Re}{Sc^{2/3}} (p - p_s) \quad (VI.28)$$

Посмотрим, как влияет процесс внешней массопередачи на квазигомогенную кинетическую зависимость. Скорости стадий 1 и 7 (см. раздел VI.2) равны соответственно:

$$r_1 = (1 - \varepsilon) \frac{S_x}{V_p} k_{cA} (c_A - c_{As})$$

$$r_7 = (1 - \varepsilon) \frac{S_x}{V_p} k_{cB} (c_{Bs} - c_B) \quad (VI.29)$$

Если адсорбция и реакция протекают очень быстро и нет ограничений, связанных с диффузией в порах, то концентрации c_{As} и c_{Bs} определяются равновесным соотношением $KK_A c_{As} = K_B c_{Bs}$, соответствующим обращению в нуль кинетического уравнения (VI.20). Используя это соотношение и приравняв r_1 и r_7 с находим их общую величину:

$$r = (1 - \varepsilon) \frac{S_x}{V_p} (KK_A c_A - K_B c_B) \left/ \left(\frac{KK_A}{k_{cA}} + \frac{K_B}{k_{cB}} \right) \right. \quad (VI.30)$$

Это обычное выражение для скорости реакции первого порядка вида

$$r = (1 - \varepsilon) \frac{S_x}{V_p} (K_1 c_A - K_2 c_B)$$

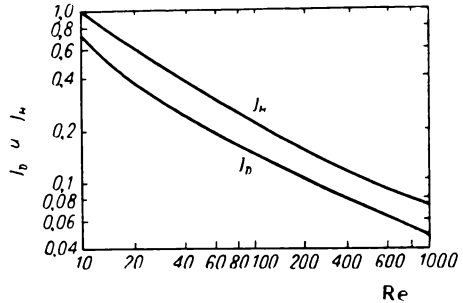


Рис. VI.3. Зависимость факторов массопередачи j_D и теплопередачи j_H от числа Рейнольдса.

с константами K_1 и K_2 , которые определяются соотношениями:

$$\frac{KK_A}{K_1} = \frac{K_B}{K_2} = \frac{KK_A}{k_{cA}} + \frac{K_B}{k_{cB}} \quad (\text{VI.31})$$

Если реакция, адсорбция и десорбция протекают с конечной скоростью, то результаты будут более сложными (см. упражнение VI.5).

Упражнение VI.5. Покажите, что если реакция, адсорбция, десорбция и внешняя массопередача идут со сравнимыми скоростями, то квазигомогенная кинетическая зависимость имеет вид:

$$r = (1 - \epsilon) \frac{S_x}{V_p} (\sqrt{L^2 + 4MN} - L) / 2N$$

где

$$L = \left(\frac{1}{\hat{k}_2} + \frac{k}{k_d} + \frac{1}{k'_d} + v \frac{KK_A}{k_{cA}} + v \frac{K_B}{k_{cB}} \right) +$$

$$+ \left(\frac{1}{\hat{k}_2} + \frac{K+1}{k'_d} \right) c_A + \left(\frac{1}{\hat{k}_2} + \frac{K+1}{k'_d} \right) c_B$$

$$M = v (KK_A c_A - K_B c_B); \quad v = \rho_b S_g V_p \hat{c}_0 / S_x$$

$$N = \frac{K_B}{k_{cB}} \left(\frac{1}{\hat{k}_2} + \frac{K+1}{k'_d} \right) - \frac{K_A}{k_{cA}} \left(\frac{1}{\hat{k}_2} + \frac{K+1}{k'_d} \right)$$

VI.4. Внутренняя диффузия

Диффузия реагентов и продуктов реакции в порах катализатора — наиболее трудная для исследования стадия, так как здесь мы имеем дело с пространственно распределенным процессом. Рассмотрим только простейшие случаи, отсылая читателя к другим источникам для более подробного изучения вопроса (см. библиографию, стр. 147).

Предположим, что температура постоянна по всему объему пористого зерна катализатора. Структура пор зерна очень сложна и может быть описана только статистически. Поры — это извилистые пересекающиеся ходы различного размера. Если считать их цилиндрическими, то можно говорить о распределении размера пор, понимая под ним долю порового пространства, приходящуюся на поры с диаметром, лежащим внутри данного интервала. Это распределение определяется путем прецизионных адсорбционных измерений и в некоторых случаях (например, когда таблетки катализатора прессуются из мелких пористых частиц) оказывается, что в катализаторе имеются два класса пор резко различного размера. Так, в частицах глинозема, исследованных Ротфельдом и Ватсоном, имеется одна группа пор с диаметром $\sim 1,25$ мк и другая — с диаметром $\sim 0,012$ мк. На поры меньшего диаметра приходится 65% свободного объема внутри частицы и 99% внутренней поверхности.

Когда поры настолько велики, что молекулы сталкиваются между собой чаще, чем со стенками пор, механизм диффузии тот же, что и в объеме газа или жидкости. Если D — коэффициент молекулярной диффузии, то мы можем определить эффективный коэффициент диффузии в порах как

$$D_e = \hat{\varepsilon} D / \tau \quad (\text{VI.32})$$

так что поток на единицу поверхности будет равен $-D \frac{\partial c}{\partial n} \left(\frac{\partial c}{\partial n} \right.$ — градиент концентрации по направлению нормали к поверхности).

Здесь $\hat{\varepsilon}$ — доля свободного объема внутри пористой частицы, которая вводится таким образом, что мы можем рассчитывать поток на полную поверхность, зная, что доля $\hat{\varepsilon}$ от нее приходится на свободное поровое пространство. Величина τ — коэффициент извилистости — учитывает то обстоятельство, что направление пор, вдоль которого диффундирует вещество, может составлять некоторый угол с направлением нормали к поверхности; поэтому градиент концентрации вдоль поры равен $\frac{1}{\tau} \cdot \frac{\partial c}{\partial n}$. Доля свободного объема $\hat{\varepsilon}$ варьируется в пределах от $\sim 0,3$ до $\sim 0,8$, а коэффициент извилистости — от 0,3 до 6; отношение $\hat{\varepsilon}/\tau$ лежат в пределах от 0,05 до 0,95. Величины τ , меньшие единицы, не имеют смысла; они появляются только при попытке описать простой моделью гораздо более сложную систему.

Если коэффициенты молекулярной диффузии неизвестны, приближенные их значения можно найти с помощью методов, которые рассматриваются в литературе, приведенной в библиографии (см. стр. 147). Коэффициент молекулярной диффузии в газах пропорционален $T^{3/2}/P$, причем коэффициент пропорциональности является медленно возрастающей функцией температуры. Мы не будем здесь углубляться в теорию многокомпонентной диффузии. Примем коэффициент диффузии вещества A_j в смеси равным D_j . Хорошее приближение величины D_j можно получить по формуле, связывающей D_j с коэффициентами диффузии D_{ij} для каждой пары веществ A_i, A_j :

$$\frac{1-x_j}{D_j} = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^S \frac{x_i}{D_{ij}} \quad (\text{VI.33})$$

где x_j — мольная доля вещества A_j .

В очень узких порах молекулы сталкиваются со стенками чаще, чем между собой. При столкновении молекула мгновенно адсорбируется на стенке и тут же десорбируется, отлетая под углом, не зависящим от угла, под которым она подлетела к стенке. В этом случае, как и раньше, суммарный поток вещества можно представить в виде произведения коэффициента диффузии на градиент концентрации.

Такой режим диффузии называется кнудсеновским. Согласно кинетической теории газов, коэффициент диффузии D_K определяется выражением:

$$D_K = \frac{2\delta'}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi m}} \quad (\text{VI.34})$$

где δ' — диаметр прямой цилиндрической поры;
 m — молекулярная масса.

Очевидно, что в кнудсеновском режиме вещества диффундируют независимо друг от друга и величины D_{Kj} пропорциональны $m_j^{-1/2}$. Если δ' выражен в сантиметрах, а T — в градусах Кельвина, то $D_{Kj} = 4850\delta' \sqrt{T/m_j}$.

Так как поры не являются прямыми цилиндрами, то δ' следует заменить некоторой эффективной величиной. Обычно δ' принимают таким, чтобы отношение объема к поверхности для цилиндрической и реальной пор было одинаковым, т. е.

$$\frac{\pi\delta'^2 L}{4\pi\delta' L} = \frac{\delta'}{4} = \frac{\hat{\varepsilon}V_p}{V_p\rho_b S_g}$$

откуда

$$\delta' = 4\hat{\varepsilon}/\rho_b S_g \quad (\text{VI.35})$$

Тогда

$$D_K = \frac{8\hat{\varepsilon}}{3\rho_b S_g} \sqrt{\frac{2RT}{\pi m}} \quad (\text{VI.36})$$

Модифицируя это выражение, можно получить эффективный коэффициент диффузии

$$D_{Ke} = \hat{\varepsilon}D_K/\tau \quad (\text{VI.37})$$

который используется при описании диффузии в зерне моделью сплошной среды.

Очевидно, что, если один из двух коэффициентов диффузии (D или D_K) во много раз больше другого, то последний не надо принимать во внимание. Однако существует переходная область, для которой должны быть учтены и D и D_K . Бозанке предположил, что коэффициент диффузии должен быть гармоническим средним этих двух величин; такая аппроксимация является достаточно точной (см. работу Полларда и Презента, указанную в библиографии, стр. 147). Следовательно, если D_s — эффективный коэффициент диффузии в пористой частице, то

$$D_s = \frac{\hat{\varepsilon}}{\tau} \left(\frac{1}{D} + \frac{1}{D_K} \right)^{-1} \quad (\text{VI.38})$$

Существуют более сложные аппроксимации. Наша же цель — только установить, что каждому веществу, диффундирующему внутри пористой частицы, может быть приписан некоторый эффективный коэффициент диффузии, и этой цели мы достигли.

Рассмотрим необратимую каталитическую реакцию $A_1 \rightarrow A_2$, протекающую внутри плоской частицы катализатора с запечатанными краями (рис. VI.4). В этом случае достаточно рассмотреть одномерную задачу. Пусть толщина пластины равна $2a$; площадь внешней поверхности S_x , через которую может происходить перенос вещества, обозначим через $2A$; тогда $V_p = 2aA = aS_x$. Если x — расстояние от центральной плоскости и $c(x)$ — концентрация вещества A_1 в плоскости с данным значением x , то поток в направлении от центра пластины равен $-AD_s \frac{dc}{dx}$. Если \hat{k} — константа скорости реакции первого порядка, отнесенная к единице поверхности катализатора, и адсорбция не играет роли, то скорость исчезновения вещества A_1 в результате реакции в элементе объема $A dx$ равна $\hat{k} (\rho_b S_g A dx) c$, поскольку $\rho_b S_g A dx$ — полная площадь поверхности катализатора в элементе объема.

Составим материальный баланс для данного элемента объема:

$$AD_s \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x+dx} = AD_s \left(\frac{dc}{dx} \right)_x + A \rho_b S_g \hat{k} c dx$$

В пределе $dx \rightarrow 0$ получаем:

$$\frac{d^2c}{dx^2} = \lambda^2 c \quad (\text{VI.39})$$

где

$$\lambda^2 = \rho_b S_g \hat{k} / D_s \quad (\text{VI.40})$$

На внешней поверхности (при $x = \pm a$) концентрация вещества A_1 равна c_s , и функция $c(x)$ должна быть симметрична относительно центральной плоскости $x = 0$. Поэтому уравнение (VI.39) надо решать с граничными условиями

$$\begin{aligned} c &= c_s & (\text{при } x = a) \\ \frac{dc}{dx} &= 0 & (\text{при } x = 0) \end{aligned} \quad (\text{VI.41})$$

Решение этого уравнения элементарно. Находим:

$$c(x) = c_s \frac{\text{ch } \lambda x}{\text{ch } \lambda a} \quad (\text{VI.42})$$

Полная скорость исчезновения вещества в результате реакции, протекающей по всему объему частицы, равна

$$A \rho_b S_g \hat{k} \int_{-a}^a c(x) dx$$

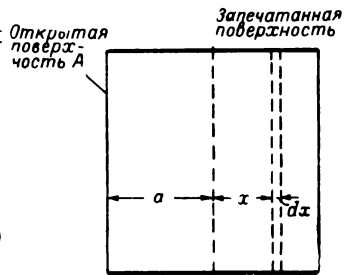


Рис. VI.4. Геометрия прямоугольной пластины.

Если бы на всей поверхности катализатора $2a\rho_b S_g$ была та же концентрация c_s , что и на внешней поверхности частицы, то скорость реакции равнялась бы $2a\rho_b S_g \hat{k} c_s$. Отношение этих величин называется фактором эффективности:

$$\eta = \frac{1}{2ac_s} \int_{-a}^a c(x) dx = \frac{\text{th } \lambda a}{\lambda a} \quad (\text{VI.43})$$

Фактор эффективности служит удобной мерой сравнительной доступности внутренней поверхности катализатора. Из графика функции $\eta(\lambda a)$ видно, что при малых λa значения η очень близки к единице (рис. VI.5). В этом случае скорость диффузии (пропорциональная D_g/a^2) много больше скорости реакции (пропорциональной $k\rho_b S_g$) и внутридиффузионных ограничений нет. Когда величина λa достигает 5, $\text{th } \lambda a = 0,9999$, и можно пользоваться приближенной формулой $\eta = 1/\lambda a$. В этих условиях внутренняя диффузия полностью контролирует скорость процесса. Величина

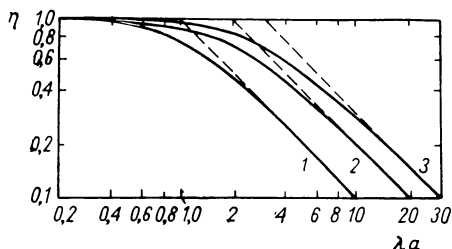


Рис. VI.5. Фактор эффективности для пластины (1), цилиндра (2) и сферы (3).

называется модулем Тиле для плоской пластины. В рассматриваемом простом случае

$$h = \lambda a = \frac{V_p}{S_x} \sqrt{\frac{\rho_b S_g \hat{k}}{D_g}} \quad (\text{VI.44})$$

называется модулем Тиле для плоской пластины. В рассматриваемом простом случае

$$\eta = \frac{\text{th } h}{h} \quad (\text{VI.45})$$

Можно показать (см. упражнения VI.6 и VI.7), что для цилиндра радиусом a с запечатанными торцами и сферы радиусом a факторы эффективности равны соответственно:

$$\eta = \frac{2}{\lambda a} \cdot \frac{I_1(\lambda a)}{I_0(\lambda a)} \quad (\text{VI.46})$$

и

$$\eta = \frac{3}{\lambda a} \cdot \frac{\lambda a \text{cth } \lambda a - 1}{\lambda a} \quad (\text{VI.47})$$

Зависимости (VI.46) и (VI.47) представлены на рис. VI.5. Заметим, что эти кривые имеют асимптоты $\eta = 2/\lambda a$ и $\eta = 3/\lambda a$, а соответствующие значения V_p/S_x равны $a/2$ и $a/3$. Это наводит на мысль, что, если определить модуль Тиле как

$$h = \frac{V_p}{S_x} \sqrt{\frac{\rho_b S_g \hat{k}}{D_g}} \quad (\text{VI.48})$$

то все три кривые будут лежать близко друг к другу поскольку их асимптоты совпадут, а при малых h $\eta = 1$ независимо от формы зерна.

Действительно, функции $(\text{th } h)/h$, $I_1(2h)/hI_0(2h)$ и $(3h \text{cth } 3h - 1)/3h^2$ совпадают с точностью до 10%. Усредненная кривая показана на рис. VI.6.

Можно показать, что при $h \rightarrow \infty$ величина $\eta \approx h^{-1}$ для частиц любой формы, и это не случайно. Если h велико, реакция протекает настолько быстрее диффузии, что все вещество A_1 превращается в A_2 на малом расстоянии от внешней поверхности. Таким образом, область, где протекает реакция, очень тонка, и ее кривизна не существенна. Поэтому при большом h частицу любой формы можно рассматривать как плоскую пластину с полутолщиной, равной V_p/S_x .

В некоторых других случаях также можно получить аналитические выражения, для которых асимптоты кривых можно совместить путем соответствующего переопределения модуля Тиле. Так, Петерсен вывел зависимость фактора эффективности от модуля Тиле $h_n = \frac{V_p}{S_x} \sqrt{\rho_b S_g \hat{k} c_s^{n-1} / D_s}$ для необратимой реакции n -го порядка $A_1 \rightarrow A_2$. Асимптотическое поведение кривых описывается функцией $\eta = \sqrt{2/h_n} \sqrt{(n+1)}$, и если определить модуль Тиле как

$$h = \frac{V_p}{S_x} \sqrt{\frac{n+1}{2} \cdot \frac{\rho_b S_g \hat{k} c_s^{n-1}}{D_s}} \quad (\text{VI.49})$$

то кривые для всех порядков будут лежать близко друг к другу. Определив модуль Тиле таким образом, можно с хорошей точностью использовать усредненную кривую, показанную на рис. VI.6, для расчета реакций не слишком высокого порядка. В случае $n = 0$ кривая, однако, несколько отличается от усредненной; она составлена при этом из двух прямых $\eta = 1$ при $h < 1$ и $\eta = h^{-1}$ при $h > 1$. Использование усредненных зависимостей фактора эффективности от модуля Тиле оправдано тем, что допускаемая при этом ошибка едва ли превышает неточности в оценке параметров, входящих в этот модуль. Конечно, чтобы не забывать об этом, следовало бы изображать усредненную зависимость в виде размытой полосы, а не в виде единственной кривой, создающей иллюзию точности.

Общий подход к расчету простых изотермических реакций типа $A_1 \rightarrow A_2$ используется и в более сложных случаях. Пусть $\hat{r}(c)$ — скорость реакции на единицу поверхности катализатора; тогда уравнение материального баланса для плоской пластины имеет вид:

$$\frac{d^2c}{dx^2} = \frac{\rho_b S_g}{D_s} \hat{r}(c) \quad (\text{VI.50})$$

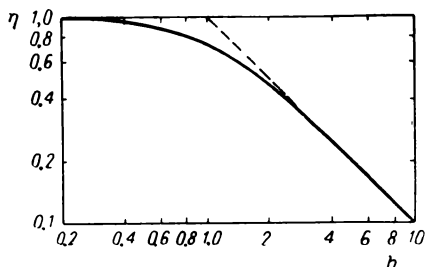


Рис. VI.6. Средний фактор эффективности для частиц произвольной формы.

Граничные условия:

$$\begin{aligned} c &= c_s & \text{при } x \\ \frac{dc}{dx} &= 0 & \text{при } x = 0 \end{aligned} \quad (\text{VI.51})$$

Положим $\zeta = x/a$; $\gamma = c/c_s$; $\hat{R}(\gamma) = \hat{r}(\gamma c_s)/\hat{r}(c_s)$. Тогда

$$\frac{d^2\gamma}{d\zeta^2} = h^2 \hat{R}(\gamma) \quad (\text{VI.52})$$

$$\begin{aligned} \gamma &= 1 & \text{при } \zeta = 1 \\ \frac{d\gamma}{d\zeta} &= 0 & \text{при } \zeta = 0 \end{aligned} \quad (\text{VI.53})$$

где

$$h^2 = a^2 \frac{\rho_b S_g}{D_s} \cdot \frac{\hat{r}(c_s)}{c_s} \quad (\text{VI.54})$$

Если ввести обозначение $w = d\gamma/d\zeta$, то

$$\frac{d^2\gamma}{d\zeta^2} = \frac{dw}{d\zeta} = \frac{dw}{d\gamma} \cdot \frac{d\gamma}{d\zeta} = w \frac{dw}{d\gamma}$$

так что

$$w \frac{dw}{d\gamma} = h^2 \hat{R}(\gamma)$$

и

$$w^2 = 2h^2 \int_{\gamma_0}^{\gamma} \hat{R}(\gamma') d\gamma' = h^2 [P(\gamma) - P(\gamma_0)] \quad (\text{VI.55})$$

поскольку $w = d\gamma/d\zeta = 0$ при $\zeta = 0$, где $\gamma = \gamma_0$. Конечно, мы еще не знаем величины γ_0 , так как второе граничное условие пока не учтено. Функция

$$P(\gamma) = 2 \int_0^{\gamma} \hat{R}(\gamma') d\gamma' \quad (\text{VI.56})$$

может быть найдена, если это необходимо, путем численного интегрирования. Уравнение (VI.55) можно записать в виде

$$\frac{d\gamma}{d\zeta} = h \sqrt{P(\gamma) - P(\gamma_0)} \quad (\text{VI.57})$$

откуда

$$\zeta = \frac{1}{h} \int_{\gamma_0}^{\gamma} \frac{d\gamma'}{\sqrt{P(\gamma') - P(\gamma_0)}} \quad (\text{VI.58})$$

Величина γ_0 должна быть определена из условия:

$$1 = \frac{1}{h} \int_{\gamma_0}^1 \frac{d\gamma'}{\sqrt{P(\gamma') - P(\gamma_0)}} \quad (\text{VI.59})$$

Мы можем теперь найти η , вычислив либо полную скорость реакции, либо, что то же самое, поток вещества A_1 на внешнюю поверхность частицы.

Поток на единицу внешней поверхности равен

$$D_s \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=a} = \frac{D_s c_s}{a} \left(\frac{d\gamma}{d\zeta} \right)_{\zeta=1} \frac{D_s c_s}{a} h \sqrt{P(1) - P(\gamma_0)}$$

Но скорость реакции в отсутствие внутридиффузионного торможения была бы равна $\rho_b S_g a \hat{r}(c_s)$, так что фактор эффективности равен

$$\eta = \frac{1}{h} \sqrt{P(1) - P(\gamma_0)} \quad (\text{VI.60})$$

При большом h реакция завершается вблизи внешней поверхности и $\gamma_0 = 0$, так что

$$\eta = \frac{1}{h} \sqrt{P(1)} \quad (\text{VI.61})$$

Введем модифицированный модуль Тиле

$$\hat{h} = h / \sqrt{P(1)} \quad (\text{VI.62})$$

Тогда

$$\eta = \frac{1}{\hat{h}} \sqrt{1 - \frac{P(\gamma_0)}{P(1)}} \quad (\text{VI.63})$$

где γ_0 удовлетворяет условию

$$\hat{h} = \frac{1}{\sqrt{P(1)}} \int_{\gamma_0}^1 \frac{d\gamma'}{\sqrt{P(\gamma') - P(\gamma_0)}} \quad (\text{VI.64})$$

При численных расчетах удобнее всего вычислять η и \hat{h} как функции γ_0 с помощью двух последних уравнений, комбинация которых дает

$$\eta = \sqrt{P(1) - P(\gamma_0)} \left/ \int_{\gamma_0}^1 \frac{d\gamma'}{\sqrt{P(\gamma') - P(\gamma_0)}} \right. \quad (\text{VI.65})$$

При этом мы получаем уравнение кривой $\eta(\hat{h})$ в параметрической форме.

Упражнение VI.6. Составив уравнение материального баланса типа (VI.39) для кольцевого элемента, заключенного между радиусами x и $x + dx$ цилиндра радиусом a , покажите, что в случае необратимой реакции первого порядка концентрация $c(x)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{x} \cdot \frac{d}{dx} \left(x \frac{dc}{dx} \right) = \lambda^2 c$$

с граничными условиями:

$$c = c_s \quad \text{при} \quad x = a; \quad \frac{dc}{dx} = 0 \quad \text{при} \quad x = 0$$

Известно, что модифицированная функция Бесселя нулевого порядка $I_0(z)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^2 I_0}{dz^2} + \frac{1}{z} \cdot \frac{dI_0}{dz} - I_0 = 0$$

и

$$\frac{dI_0}{dz} = I_1(z) = 0 \text{ при } z=0$$

Покажите, что

$$c(x) = c_s I_0(\lambda x) / I_0(\lambda a)$$

Выведите отсюда, что для цилиндрического зерна $\eta = 2I_1(\lambda a) / \lambda a I_0(\lambda a)$.

Упражнение VI.7. Решите ту же задачу (см. упражнение VI.6) для сферы радиусом a , получив уравнение

$$\frac{1}{x^2} \cdot \frac{d}{dx} \left(x^2 \frac{dc}{dx} \right) = \lambda^2 c$$

с подходящими граничными условиями. Подставив сюда $c(x) = \frac{1}{x} C(x)$, решите полученное таким образом уравнение для C и найдите решение исходного уравнения в виде:

$$c(x) = c_s \operatorname{sh} \lambda x / x \operatorname{sh} \lambda a$$

Выведите отсюда формулу (VI.47) для фактора эффективности. Убедитесь, что утверждения, высказанные о поведении этой функции в предельных случаях $\lambda a \rightarrow 0$ и $\lambda a \rightarrow \infty$, правильны.

Упражнение VI.8. Примените изложенный выше общий метод к случаю необратимой реакции n -го порядка, $\hat{r} = \hat{k}c^n$, $n \neq 0$.

Упражнение VI.9. Тщательно исследуйте необходимые модификации общего метода в случае реакции нулевого порядка и найдите форму зависимости η (h).

Упражнение VI.10. Покажите, что h возрастает с температурой, и если кажущаяся константа скорости $\eta \hat{k}$ принята за истинную \hat{k} , то эксперимент, предназначенный для определения энергии активации E путем измерения скорости реакции при различных температурах, даст кажущееся значение энергии активации, изменяющееся в пределах от E до $1/2 E$ по мере повышения температуры. Покажите это на примере реакции первого порядка.

Упражнение VI.11. При расчете обратимой реакции $A_1 \rightleftharpoons A_2$ нельзя пользоваться в качестве зависимой переменной степенью полноты реакции, если только коэффициенты диффузии обоих веществ не равны. Пусть $\hat{r} = \hat{k}_1 c_1 - \hat{k}_2 c_2$ и эффективные коэффициенты диффузии равны соответственно D_{1s} и D_{2s} . Покажите, что для плоской пластины

$$D_{1s} \frac{d^2 c_1}{dx^2} = -D_{2s} \frac{d^2 c_2}{dx^2} = \rho_b S_g (\hat{k}_1 c_1 - \hat{k}_2 c_2)$$

Интегрируя первое уравнение и используя граничные условия, покажите, что $D_{1s} [c_{1s} - c_1(x)] = D_{2s} [c_2(x) - c_{2s}]$, а затем решите уравнение для $[c_1]$. Выведите отсюда, что

$$\eta = \frac{\operatorname{th} \lambda a}{\lambda a}$$

где

$$\lambda = \sqrt{\rho_b S_g \left(\frac{\hat{k}_1}{D_{1s}} + \frac{\hat{k}_2}{D_{2s}} \right)}$$

Упражнение VI.12. Пусть константы скорости последовательных гетерогенно-каталитических реакций $A \rightarrow B \rightarrow C$ равны \hat{k}_1 и \hat{k}_2 , соответственно. Если эффективные коэффициенты диффузии одинаковы и $\lambda_i = \sqrt{\hat{k}_i \rho_b S_g / D_s}$, $\eta_i = \text{th } \lambda_i a / \lambda_i a$; $\eta^* = (\hat{k}_1 \eta_1 - \hat{k}_2 \eta_2) / (\hat{k}_1 - \hat{k}_2)$, покажите, что фактор эффективности для скорости превращения вещества B равен

$$\eta = (\hat{k}_1 a_s \eta^* - \hat{k}_2 b_s \eta_2) / (\hat{k}_1 a_s - \hat{k}_2 b_s)$$

где a_s и b_s — концентрации веществ A и B на внешней поверхности пластины толщиной $2a$.

VI.5. Взаимодействие различных стадий процесса

Мы уже убедились, что легче всего проводить исследование в тех случаях, когда одна из стадий протекает гораздо медленнее остальных и потому лимитирует скорость процесса. Однако мы рассматривали и случаи, когда две или больше стадий имеют сравнимые скорости. Так было в разделе VI.2, где учет взаимодействия стадий адсорбции, реакции и десорбции привел к кинетическому выражению (VI.20), и в упражнении VI.5, где было принято, что внешняя массопередача, адсорбция, десорбция и реакция идут со сравнимыми скоростями. Исследовали мы и взаимодействие процессов внутренней диффузии и реакции (раздел VI.4), получив наиболее простые результаты $\eta \approx 1$ и $\eta \approx h^{-1}$ в случае, когда одна из стадий была лимитирующей.

Нетрудно также исследовать взаимодействие процессов внешней и внутренней диффузии. Рассмотрим для этого простейший случай реакции первого порядка на плоской пластине. Снова используем уравнение (VI.39)

$$\frac{d^2 c}{dx^2} = \lambda^2 c$$

и граничное условие

$$\frac{dc}{dx} = 0 \quad (\text{при } x=0)$$

Второе граничное условие теперь изменится, так как c_s не будет совпадать с c_1 — концентрацией вещества A_1 в ядре потока. Можно, однако, утверждать, что в стационарном режиме внешнелимиффузионный поток вещества на внешнюю поверхность равен внутридиффузионному потоку внутрь частицы. Поэтому при $x = a$

$$D_s \frac{dc}{dx} = k_c (c_1 - c_s); \quad c_s = c(a)$$

Используя полутолщину пластины в качестве характерного линейного размера, входящего в число Био

$$N_s = k_c a / D_s \tag{VI.66}$$

записываем граничное условие в виде

$$\frac{a}{N_s} \cdot \frac{dc}{dx} + c = c_1 \quad \text{при } x = a \tag{VI.67}$$

Заметим, что число N_s не совпадает с числом Нуссельта (VI.21), определенным через коэффициент молекулярной диффузии и эффективный диаметр частицы (см. упражнение VI.13)¹.

Решение уравнения (VI.39), удовлетворяющее граничному условию при $x = 0$, имеет вид $c = B \operatorname{ch} \lambda x$. Чтобы определить постоянную B , подставим это решение в граничное условие (VI.67):

$$\frac{c_1}{B} = \frac{\lambda a}{N_s} \operatorname{sh} \lambda a + \operatorname{ch} \lambda a$$

Следовательно

$$c(x) = c_1 \frac{\operatorname{ch} \lambda x}{\operatorname{ch} \lambda a + (\lambda a/N_s) \operatorname{sh} \lambda a} \quad (\text{VI.68})$$

и

$$\frac{dc}{dx} = \lambda c_1 \left(\operatorname{cth} \lambda a + \frac{\lambda a}{N_s} \right) \quad (\text{VI.69})$$

при $x = a$. Вновь определяя фактор эффективности как отношение истинной скорости реакции к той, которая наблюдалась бы, если бы концентрация вещества A_1 во всем объеме частицы равнялась концентрации в ядре потока c_1 , имеем:

$$\eta = \frac{\operatorname{th} \lambda a}{\lambda a} \left/ \left(1 + \frac{\lambda a}{N_s} \operatorname{th} \lambda a \right) \right. \quad (\text{VI.70})$$

Формулу (VI.70) удобно переписать в виде:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_0} + \frac{\lambda^2 a^2}{N_s} = \frac{1}{\eta_0} + \frac{\hat{k} S_g \rho_b a}{k_c} \quad (\text{VI.71})$$

где η_0 — фактор эффективности в отсутствие внешнедиффузионного торможения процесса.

Очевидно, величину обратную η , можно интерпретировать как сопротивление; тогда из формулы (VI.71) видно, что полное сопротивление равно сумме внутреннего сопротивления $1/\eta_0$ и внешнего сопротивления $\hat{k} S_g \rho_b a / k_c$. При исследовании зерен другой формы можно заменить a на V_p / S_x . Тогда безразмерное внешнее сопротивление $\hat{k} S_g \rho_b V_p c_1 / S_x k_c c_1$ будет равняться отношению скорости реакции в условиях, когда вся внутренняя поверхность доступна, к скорости массопередачи через пограничный слой при бесконечно быстром протекании реакции.

¹ Так как для частицы, омываемой потоком, $k_c = D/\delta$ (δ — толщина пограничного слоя у поверхности частицы), $\delta \ll a$ и $D_s \leq D$, то всегда $N_s = \frac{a}{\delta} \frac{D}{D_s} \gg 1$. Это означает, что внешнедиффузионное сопротивление всегда меньше внутридиффузионного и не может начать сказываться раньше его. Обсуждение этого вопроса можно найти в статье В. Г. Левича, Ю. И. Харкача и Л. М. Письмена, указанной в библиографии (стр. 148). — *Прим. перев.*

Исследовать внутреннюю диффузию при конечной скорости адсорбции гораздо труднее, поскольку мы сразу же сталкиваемся с нелинейными дифференциальными уравнениями. Общий метод, описанный в конце предыдущего раздела, можно применить к решению уравнений с кинетическими зависимостями типа (VI.20). Получить какие-либо общие результаты здесь, однако, трудно, вследствие большого числа параметров, входящих в кинетическую зависимость, и необходимости численного интегрирования.

Мы не рассмотрели процессы, связанные с изменением объема в ходе реакции. Если в результате реакции объем уменьшается, то перенос вещества к активной поверхности облегчается благодаря «всасывающему» эффекту реакции. Обратный эффект наблюдается в случае реакций, идущих с увеличением объема.

Упражнение VI.13. Покажите, пользуясь формулами (VI.38), (VI.21), (VI.23) и (VI.66), что для пластины толщиной $2a$ с двумя пористыми гранями площадью A

$$N_s = Nu \frac{a}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2A}} \frac{\tau}{\varepsilon} \left(1 + \frac{D}{D_K}\right)$$

Упражнение VI.14. Покажите, что при решении задачи общим методом, описанным в разделе VI.4, граничное условие для $\gamma = \gamma_s$ при $\zeta = 1$ имеет вид:

$$\sqrt{P(\gamma_s) - P(\gamma_0)} = N_s (1 - \gamma_s) / h$$

и что

$$h = \int_{\gamma_0}^{\gamma_s} \sqrt{P(\gamma') - P(\gamma)} d\gamma'$$

Покажите также, что если h велико, так что $P(\gamma_0)$ можно принять равным нулю, и $1 - \gamma_s$ мало, то

$$\frac{1}{\eta} = \frac{h}{P(1)} + \frac{2\hat{R}(1)}{P(1)} \frac{h^2}{N_s}$$

VI.6. Влияние изменения температуры

До сих пор мы не затрагивали эффектов, связанных с образованием перепада температур между ядром потока и внешней поверхностью частицы, а также внутри самого пористого зерна катализатора.

При обработке экспериментальных данных по внешней теплопередаче в неподвижном слое используется фактор теплопередачи j_H , аналогичный фактору j_D (см. раздел VI.3). Тепловой поток между поверхностью с температурой T_s и ядром потока с температурой T равен

$$q = U(T - T_s) \quad (\text{VI.72})$$

где $U = c_p G j_H \text{Pr}^{-2/3}$ — коэффициент теплопередачи;

c_p — удельная теплоемкость реагирующей смеси;

$\text{Pr} = c_p \mu / k$ — число Прандтля;

μ — динамический коэффициент вязкости реагирующей смеси;

k — коэффициент теплопроводности реагирующей смеси.

Зависимость фактора j_H от числа Рейнольдса представлена на рис. VI.3; аналитически она выражается уравнением:

$$j_H = 1,10 / (\text{Re}^{0,41} - 0,15) \quad (\text{VI.73})$$

Теплопередача внутри пористого зерна катализатора определяется некоторым эффективным коэффициентом теплопроводности так же, как диффузия — эффективным коэффициентом диффузии данного вещества. Конечно, перенос тепла идет в основном через твердую фазу, в то время как перенос вещества — только через поры. Вопрос о том, как связана эффективная теплопроводность со структурой пор и свойствами твердой фазы, обсуждается в главе 5 книги Петерсена (см. библиографию, стр. 147); здесь мы только отметим, что коэффициент теплопроводности k_e может быть определен таким образом, что тепловой поток через единичную площадку внутри частицы будет пропорционален градиенту температуры по направлению нормали к этой площадке с коэффициентом пропорциональности k_e .

Рассмотрим общую задачу расчета реакции $\sum_j \alpha_j A_j = 0$ на пористой пластине, форма которой показана на рис. VI.4. Если $r(c_1, \dots, c_s, T)$ — скорость реакции, отнесенная к единице объема зерна и выраженная через средние концентрации веществ и температуру в данном элементе объема (r имеет вид $\hat{r} \rho_b S_g$, где \hat{r} — скорость реакции, отнесенная к единице поверхности катализатора), то уравнение материального баланса для вещества A_j имеет вид:

$$D_{js} \frac{d^2 c_j}{dx^2} + \alpha_j r(c_i, T) = 0 \quad (\text{VI.74})$$

Баланс тепловых потоков дает:

$$k_e \frac{d^2 T}{dx^2} + (-\Delta H) r(c_i, T) = 0 \quad (\text{VI.75})$$

где ΔH — теплота реакции.

Отсюда следует, что

$$\frac{D_{js}}{\alpha_j} \cdot \frac{d^2 c_j}{dx^2} = \frac{k_e}{-\Delta H} \cdot \frac{d^2 T}{dx^2}$$

и так как вследствие симметрии все производные должны обращаться на центральной плоскости в нуль, мы можем выразить концентрации всех веществ c_j через c_{js} — их значения на внешней поверхности — и температуру T :

$$\begin{aligned} c_j &= c_{js} + \beta_j (T - T_s) \\ \beta_j &= \alpha_j k_e / (-\Delta H) D_{js} \end{aligned} \quad (\text{VI.76})$$

Следовательно, формулу (VI.75) можно записать как уравнение для единственной переменной — температуры:

$$\frac{d^2T}{dx^2} = \frac{\Delta H}{k_e} r [c_{js} + \beta_j (T - T_s), T] \quad (\text{VI.77})$$

Уравнение (VI.77) решается тем же способом, что и в разделе VI.4. Положим $\zeta = x/a$; $\theta = T/T_s$; $R(\theta) = [(-\Delta H)a^2/k_e T_s] r$; тогда

$$\frac{d^2\theta}{d\zeta^2} = R(\theta) \quad (\text{VI.78})$$

$$\begin{aligned} \theta = 1 & \quad \text{при} \quad \zeta = 1 \\ d\theta/d\zeta = 0 & \quad \text{при} \quad \zeta = 0 \end{aligned} \quad (\text{VI.79})$$

Величина

$$-k_e \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=a} = -\frac{k_e T_s}{a} \left(\frac{d\theta}{d\zeta} \right)_{\zeta=1}$$

представляет собой тепловой поток из частицы через ее внешнюю поверхность. Этот поток надо сравнить с величиной

$$(-\Delta H) ar (c_{js}, T_s) = -(k_e T_s/a) R(1)$$

т. е. со скоростью тепловыделения в условиях, когда на всей поверхности $T = T_s$ и $c_j = c_{js}$. Их отношение назовем фактором эффективности

$$\eta = \frac{1}{R(1)} \left(\frac{d\theta}{d\zeta} \right)_{\zeta=1} \quad (\text{VI.80})$$

как и раньше

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\theta}{d\zeta} \right)^2 &= 2 \int_{\theta_0}^{\theta} R(\theta') d\theta' = Q(\theta_0) - Q(\theta) \\ Q(\theta) &= 2 \int_{\theta}^1 R(\theta') d\theta' \end{aligned} \quad (\text{VI.81})$$

и θ_0 определяется из условия

$$1 = \int_{\theta_0}^1 \frac{d\theta}{\sqrt{Q(\theta_0) - Q(\theta)}} \quad (\text{VI.82})$$

Тогда

$$\eta = \frac{1}{R(1)} \sqrt{Q(\theta_0)} \quad (\text{VI.83})$$

и предыдущие уравнения дают (в параметрической форме) зависимость фактора эффективности η от $(-\Delta H)a^2/k_e T_s$ и β_j . Естественно, что задача в целом весьма сложна и мы можем привести лишь простейшие результаты.

Результаты расчета для необратимой реакции первого порядка на пористой пластине приведены на рис. VI.7. Модуль Тиле определяется как

$$h = \frac{V_p}{S_x} \sqrt{\frac{\rho_b S_g \hat{k}_s}{D_s}} \quad (\text{VI.84})$$

где \hat{k}_s — константа скорости реакции при температуре поверхности.

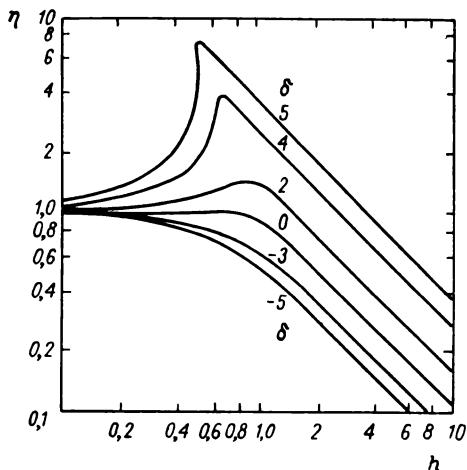


Рис. VI.7. Фактор эффективности для неизотермической реакции первого порядка на пористой пластине.

два параметра например E/RT_s и $(-\Delta H)D_s c_s / k_s T_s$, дополнительно к модулю Тиле h .

Интересно отметить, что при слабом внутридиффузионном торможении процесса и сильном сопротивлении отводу тепла реакции (т. е. малом k_s) и больших значениях энергии активации E и теплоты реакции $-\Delta H$ должны наблюдаться гораздо большие скорости реакции, чем при других условиях. Это объясняется тем, что тепло реакции «запирается» внутри частицы, повышая там температуру и таким образом сильно увеличивая скорость реакции². Такой эффект

Другой параметр

$$\delta = \frac{E(-\Delta H)D_s c_s}{RT_s^2 k_s} \quad (\text{VI.85})$$

введен путем аппроксимации аррениусовской температурной зависимости экспоненциальной функцией:

$$\exp(-E/RT) \approx \exp(-E/RT_s)$$

$$\exp[E(T - T_s)/RT_s^2] \quad (\text{VI.86})$$

Такая аппроксимация оправдана, если T не слишком сильно отличается от T_s ¹. Здесь она необходима для нас потому, что позволяет рассматривать

только один дополнительный параметр, описывающий неизотермические эффекты. При более точном анализе требуются уже

¹ Эта аппроксимация была предложена Д. А. Франк-Каменецким в его известной монографии (см. библиографию, стр. 147). Следует отметить, что она оправдана при $T - T_s \ll T_s$, т. е. в условиях, когда можно пренебречь тепловым расширением газа. Так как последний эффект никогда не учитывается в такого рода расчетах, можно не вводить поправку к температурной зависимости константы скорости реакции, имеющую тот же порядок малости. — *Прим. перев.*

² Из рис. VI.7 видно, что при больших значениях параметра δ фактор эффективности может принимать различные значения при фиксированных расчетных параметрах процесса. Этому соответствует существование нескольких стационарных режимов процесса на пористой частице катализатора, некоторые из которых могут оказаться неустойчивыми. Анализ этих явлений проводится в работах, указанных в библиографии (стр. 147). Аналогичные явления могут возникать и под влиянием внешнидиффузионного торможения процесса (см. раздел IX.7). Определение устойчивости дано в разделе VII.4.

резко проявляется в случае необратимой реакции; для обратимой реакции может быть достигнуто некоторое увеличение скорости, однако разогрев внутри частицы не может стать очень большим из-за смещения равновесия реакции. Если решать неизотермическую задачу, не прибегая к аппроксимации аррениусовской температурной зависимости экспоненциальной функцией, может оказаться, что ошибка, связанная с этой аппроксимацией, не превышает ошибки в оценке параметров процесса. Экспоненциальная аппроксимация позволяет снизить число параметров и поэтому дает практически ценное описание взаимодействия химических и физических процессов в ситуациях, когда более точный анализ едва ли оправдан, даже если он осуществим.

Обозначения

- A — площадь внешней поверхности пористой пластины катализатора.
 A_j — j -е химическое вещество.
 a — полутолщина пластины, радиус цилиндра или сферы.
 c, c_A, c_B, c_j — концентрация (вещества A, B или A_j) в свободном объеме.
 c_{As}, c_{Bs}, c_{js} — концентрация (вещества A, B или A_j) у внешней поверхности частицы.
 $\hat{c}_s, \hat{c}_{As}, \hat{c}_{Bs}, \hat{c}_{js}$ — концентрация (вещества A, B или A_j) внутри пористой частицы.
 $\hat{c}, \hat{c}_A, \hat{c}_B, \hat{c}_j$ — концентрация адсорбированного вещества (A, B или A_j).
 \hat{c}_0 — общая концентрация адсорбированных веществ при полном заполнении поверхности.
 c_p — удельная теплоемкость реагирующей смеси.
 D_j — коэффициент молекулярной диффузии вещества A_j .
 D_{ij} — коэффициент диффузии вещества A_j в веществе A_i .
 D_e — эффективный коэффициент молекулярной диффузии внутри пористой частицы.
 D_K, D_{Kj} — Кнудсеновский коэффициент диффузии (вещества A_j).
 D_s, D_{js} — эффективный коэффициент диффузии внутри пористой частицы (для вещества A_j).
 d_p — диаметр частицы.
 E — энергия активации.
 G — массовая скорость потока, отнесенная к единице поперечного сечения реактора.
 h — модуль Тиле (определенный различным образом формулами VI. 36 и VI. 37).
 $\hat{h} = h/\sqrt{P(1)}$ — модифицированный модуль Тиле.
 $j_D = \text{Nu}/\text{Sc}^{1/3}/\text{Re}$ — фактор массопередачи.
 j_H — фактор теплопередачи (уравнение VI.72).
 $K = \hat{k}_1/\hat{k}_2$.
 $K_A = k_a/k_d$.
 $K_B = k_a'/k_d'$.
 $K_1 = (1-\varepsilon)\rho_b S_g c_0 \hat{k}_1 K_A, K_2 = (1-\varepsilon)\rho_b S_g c_0 \hat{k}_2 K_B$.
 k — коэффициент теплопроводности реагирующей смеси.
 \hat{k} — константа скорости реакции, отнесенная к единице поверхности.

- \hat{k}_1, \hat{k}_2 — константы скорости прямой и обратной реакции на поверхности катализатора.
 k_a, k_b — константа скорости адсорбции веществ A, B .
 k'_a, k'_b — константа скорости десорбции веществ A, B .
 k_0 — коэффициент массопередачи.
 k_s — эффективный коэффициент теплопроводности.
 k_s — константа скорости при температуре поверхности.
 m, \bar{m}_j — молекулярная масса (вещества A_j).
 \bar{m} — средняя молекулярная масса.
 n — порядок необратимой реакции.
 P — полное давление.
 Pr — число Прандтля.
- $$P(\gamma) = 2 \int_0^{\gamma} \hat{R}(\gamma') d\gamma'$$
- p — парциальное давление.
 p_s — парциальное давление у поверхности частицы.
- $$Q(\theta) = 2 \int_0^1 R(\theta') d\theta'$$
- q — тепловой поток.
 $R(\theta) = (-\Delta H) a^{2r} / k_s T_s$.
 $\hat{R}(\gamma) = \hat{r}(c_s \gamma) / \hat{r}(c_s)$.
 Re — число Рейнольдса.
 R — газовая постоянная.
 r — скорость реакции, отнесенная к единице объема.
 \hat{r} — скорость реакции на единицу поверхности, выраженная через концентрации на поверхности.
 \hat{r}^* — скорость реакции на единицу поверхности, выраженная через концентрации в объеме.
 r_i — скорости различных стадий ($i = 1, \dots, 7$).
 Sc — число Шмидта.
 S_g — поверхность катализатора, отнесенная к единице массы.
 S_z — внешняя поверхность частицы катализатора.
 \hat{T} — температура в свободном объеме.
 \hat{T} — температура внутри пористой частицы.
 T_s — температура на внешней поверхности частицы.
 U — коэффициент теплопередачи.
 V_p — объем частицы катализатора.
 x — расстояние от центра пластины.
 x_j — мольная доля вещества A_j .
 α_i — стехиометрический коэффициент вещества A_j .
 $\beta_j = \alpha_j k_s / (-\Delta H) D_{js}$.
 $\gamma = c(x) / c_s$.
 $\gamma_0 = c(0) / c_s$.
 ΔH — теплота реакции.
 $\delta = E(-\Delta H) D_s c_s / R T_s^2 k_s$.
 $\delta' = 4\hat{\epsilon} / \rho_b S_g$ — эквивалентный диаметр поры.
 ϵ — доля свободного объема слоя.
 $\hat{\epsilon}$ — доля свободного объема внутри пористой частицы.
 $\zeta = x/a$ — безразмерная координата.
 η, η_0 — фактор эффективности (в отсутствие внешнедиффузионного торможения).
 $\theta = T / T_s$.
 $\lambda = \sqrt{\rho_b S_g \hat{k} / D_s}$.

- μ — динамический коэффициент вязкости реагирующей смеси.
 $v = \rho_b S_g V_p \hat{c}_0 / S_x$.
 ρ — плотность реагирующей смеси.
 ρ_b — плотность частицы.
 τ — коэффициент извилистости.

Литература

- Общие руководства по вопросам, рассматриваемым в этой главе:
 E. E. Petersen, Chemical Reaction Analysis, Englewood Cliffs, N. J., 1965.
 C. N. Satterfield, T. K. Sherwood, The Role of Diffusion in Catalysis, Reading, Mass., 1963.
 [Материал этой главы изложен также в главе 3 книги:
 И. И. Иоффе, Л. М. Письмен, Инженерная химия гетерогенного катализа, Изд. «Химия», 1965.]
 Первоклассный обзор рассматриваемых здесь проблем дан в работе:
 O. A. Hougen, Engineering Aspects of Solid Catalysis, Ind, Eng. Chem., 53, 509 (1961).
 [Основополагающая монография в этой области, сохранившая до сих пор свое значение:
 Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, 1947.]
 Раздел VI.1. Здесь рассматриваются только простейшие адсорбционные явления. Тщательный анализ процессов адсорбции проводится в монографиях:
 С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИЛ, 1948.
 Я. де Бур, Динамический характер адсорбции, ИЛ, 1962.
 [См. также главы 1 и 2 книги И. И. Иоффе и Л. М. Письмена и монографию С. Л. Кипермана, указанную в библиографии к главе IV.]
 Раздел VI.3. Многочисленные работы по внешней массопередаче обобщены в статье:
 J. de Asetis, G. Thodos, Flow of Gases through Spherical Packings, Ind. Eng. Chem., 52, 1003 (1960).
 См. также
 J. J. Carberry, A Boundary Layer Model of Fluid Particle Mass Transfer in Fixed Beds, Am. Inst. Chem. Eng. J., 6, 460 (1960).
 [Гидродинамические основы процессов массопередачи изложены в книге В. Г. Левиц, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, 1959.]
 Вопросы, рассматриваемые в этом разделе, более подробно изложены в главе 6 книги Петерсена и в главе 2 книги Саттерфилда и Шервуда.
 Раздел VI.4. Здесь содержится лишь очень краткое описание затронутых проблем. Более детальный анализ можно найти в указанной выше книге Петерсена. Фактор эффективности впервые был введен в работе:
 E. W. Thiele, Relation between Catalytic Activity and Size of Particle, Ind, Eng. Chem., 31, 916 (1939).
 См. также
 Э. Уилер, Скорость и селективность реакции в порах катализатора, об. «Катализ, вопросы теории и методы исследования», ИЛ, 1955, стр. 479.
 W. C. Pollard, R. D. Present, On Gaseous Self-diffusion in Long Capillary Tubes, Phys. Rev., 73, 762 (1948).
 L. B. Rothfeld, Gaseous Counter Diffusion in Catalyst Pellets, Am. Inst. Chem. Eng. J., 9, 19 (1963).
 Прекрасное изложение теории диффузии и оценку коэффициентов диффузии можно найти в статье:
 R. B. Bird, Theory of Diffusion, Advances in Chemical Engineering, Vol. 1, York, 1956.
 См. также.
 Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961.

Раздел VI.5. Вычисление фактора эффективности в случае, когда скорость процесса определяется кинетическими и адсорбционными факторами, проводится в статье:

C. Chu, O. A. Hougen, The Effect of Adsorption on the Effectiveness Factor of Catalyst Pellets, Chem. Eng. Sci., 17, 167 (1962).

Раздел VI. 6. Многочисленные ссылки даны в главах 4 и 6 книги Петерсена.

[Отметим, например, вычисления фактора эффективности для неизотермической реакции первого порядка, проведенные в работе:

P. V. Weisz, J. S. Hicks, The Behaviour of Porous Catalyst Particles in View of Internal Mass and Heat Diffusion, Chem. Eng. Sci., 17, 262 (1962).

Интересная экспериментальная работа, посвященная проверке теоретических расчетов:

R. A. Cunningham, J. J. Carberry, J. M. Smith, Effectiveness Factors in a Nonisothermal Reaction System, Am. Inst. Chem. Eng. J., 11, 636 (1965).

Качественный анализ неизотермической реакции дробного порядка проводится в работе:

В. Г. Левич, Ю. И. Харкац, Ю. А. Чизмаджев, О работе пористого зерна катализатора при реакции дробного порядка в неизотермическом случае, ДАН СССР, 167, 147 (1966).]

Критерий изотермичности частицы катализатора дан в статье:

J. V. Anderson, Chem. Eng. Sci., 18, 147 (1963).

[В связи с множественностью режимов неизотермического пористого зерна возникают вопросы устойчивости стационарных режимов, анализ которых проводится в статьях:

N. R. Amundson, N. D. Raymond, Stability in Distributed Parameter Systems, Am. Inst. Chem Eng. J., 11, 339 (1965).

Л. М. Письмен, Ю. И. Харкац, Существование и устойчивость стационарных режимов пористой частицы катализатора, ДАН СССР, 168, № 3 (1966).

Анализ неизотермического процесса на пористой частице с учетом внутри- и внешнедиффузионного торможения проводится в работе:

В. Г. Левич, Ю. И. Харкац, Л. М. Письмен, Влияние внешнедиффузионного торможения на процесс в пористом катализаторе, ДАН СССР, 171, № 2 (1966).



Реакторы идеального смешения

Уравнения материального баланса

Тепловой баланс

Расчет одиночного реактора

Устойчивость стационарного режима

Регулирование стационарного режима

Последователь- ности реакторов

Оптимальные последователь- ности реакторов

Природа смешения в реакторе

Двухфазные процессы

Распространенный тип реакторов представляет собой сосуд, в который подаются реагенты и из которого удаляются продукты реакции, а содержимое сосуда перемешивается так, чтобы состав и температура реагирующей смеси были как можно более постоянными по всему его объему. Далее слово «реактор» будет употребляться без уточняющих определений применительно к тому типу реакторов, который разбирается в этой главе; реакторы других типов будут именоваться полностью. Прежде всего мы выведем основные уравнения для простейшей модели реактора и покажем, как с их помощью решаются задачи проектирования реактора. Некоторые экономические вопросы, связанные с проектированием, приведут нас к задачам оптимизации и управления реактором. Задачи управления потребуют исследования поведения процесса в нестационарном режиме. В конце главы будут рассмотрены недостатки простой модели идеального смешения в реакторе и вопросы расчета двухфазных процессов.

Схема главы представлена на рис. VII.1.

VII.1. Уравнения материального баланса

На рис. VII.2 показана схема реактора. Так как реакторы такого типа используются в основном для проведения жидкофазных процессов, идущих

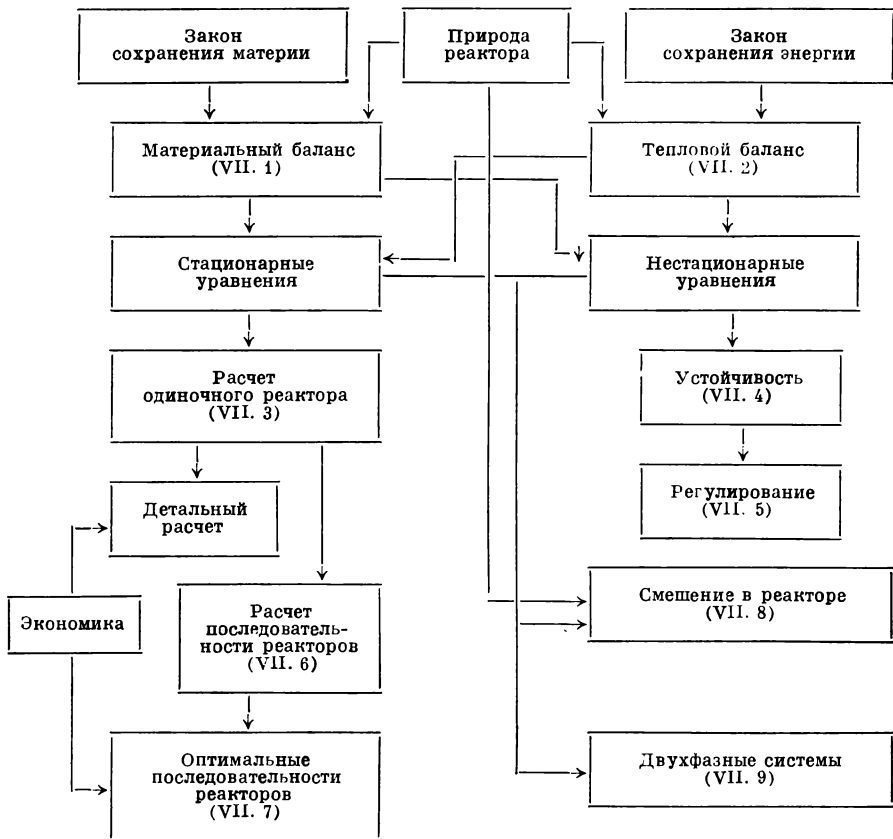


Рис. VII.1. Структура главы VII
Цифры на рисунке — номера разделов.

с незначительным изменением объема, удобно принять за меру концентрации число молей вещества A_j в единице объема, т. е. c_j , а за меру степени полноты реакции — соответствующую переменную ξ . Полную объемную скорость вытекающего в реактор потока (включая реагенты и различного рода инертные вещества и разбавители) будем обозначать через q , а объем реагирующей смеси в реакторе — через V . В обычных условиях объем будет постоянным, и объемная скорость потока, вытекающего из реактора, также будет равняться q . Отношение $V/q = \theta$ называется временем пребывания в реакторе, или временем контакта; далее будет показано, что в действительности эта величина представляет собой среднее значение времени, проводимого в реакторе каждой молекулой вещества. Если объем V не постоянен, то можно объемную скорость вытекающего потока обозначить

через q , а вытекающего — через q_f ; тогда скорость изменения V , очевидно, равна разности этих двух величин:

$$\frac{dV}{dt} = q_f - q \quad (\text{VII.1})$$

Реагенты могут втекать в реактор через несколько различных труб (может быть и так, что каждый реагент втекает через отдельную трубу), но величину q_f мы всегда будем относить к полному потоку, а состав исходной смеси описывать таким образом, как будто все реагенты смешаны заранее (см. упражнение VII.1). Пусть

$c_{j,f}(t)$ — концентрация вещества A_j в исходной смеси и $c_j(t)$ — его концентрация в реакторе в момент t . Так как содержимое реактора перемешивается, концентрация вещества A_j в потоке, выходящем из реактора, также будет равна c_j . В течение малого промежутка времени

δt в реактор входит объем $q_f \delta t$ исходной смеси, содержащий $q_f c_{j,f}(t) \delta t$ молей вещества A_j , и выходит объем $q \delta t$, содержащий $q c_j(t) \delta t$ молей A_j . Если в реакторе идет одна реакция $\sum_j \alpha_j A_j = 0$, скорость которой, отнесенная к единице объема, равна $r(c_1, \dots, c_S, T, P)$, то вещество A_j образуется со скоростью $\alpha_j r$ молей на единицу объема, и в течение того же малого промежутка времени образуется $V \alpha_j r \delta t$ молей A_j . Таким образом, мы можем составить для каждого вещества A_j следующее уравнение материального баланса:

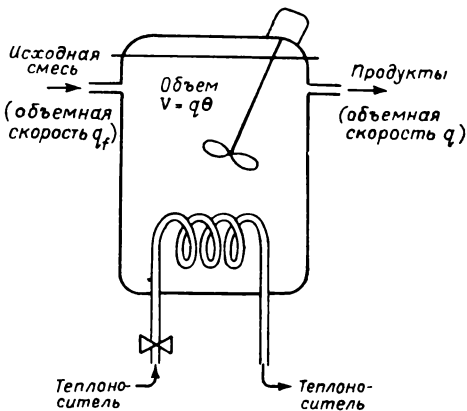


Рис. VII.2. Реактор идеального смешения.

$$\left[\begin{array}{l} \text{Прирост числа} \\ \text{молей } A_j \\ \text{в реакторе} \\ \text{за время} \\ (t, t + \delta t) \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Количество} \\ \text{молей } A_j, \\ \text{входящих} \\ \text{с исходной} \\ \text{смесью} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Количество} \\ \text{молей } A_j, \\ \text{выходящих} \\ \text{с потоком} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Количество} \\ \text{молей } A_j, \\ \text{образующихся} \\ \text{в результате} \\ \text{реакции} \end{array} \right]$$

или

$$\frac{d}{dt} (V c_j) \delta t = q_f c_{j,f} \delta t - q c_j \delta t + V \alpha_j r \delta t$$

В пределе $\delta t \rightarrow 0$ получаем отсюда дифференциальное уравнение:

$$\frac{d}{dt} (V c_j) = q_f c_{j,f} - q c_j + V \alpha_j r(c_1, \quad c_S, T, P) \quad (\text{VII.2})$$

Если объем V постоянен, так что $q_f = q$, то

$$\theta \frac{dc_j}{df} = c_{jf} - c_j + \alpha_j \theta r (c_1, \dots, c_S, T, P) \quad (\text{VII.3})$$

Если, однако, объем не постоянен, то, используя уравнение (VII.1), получаем:

$$V \frac{dc_j}{dt} = q_f (c_{jf} - c_j) + \alpha_j V r (c_1, \dots, c_S, T, P) \quad (\text{VII.4})$$

Такое уравнение можно написать для каждого вещества A_j . При этом получается система S дифференциальных уравнений, для решения которой надо знать S начальных условий — значения c_j при $t = 0$. В наиболее общем случае, когда все величины c_{jf} изменяются независимо, необходимы все S уравнений. Их можно проинтегрировать, если температура T и давление P либо постоянны, либо являются известными функциями времени. Во многих важных случаях, однако, эти уравнения не независимы, так что достаточно решить меньшее число уравнений.

Прежде всего, допустим, что состав исходной смеси постоянен, $c_{jf}(t) = c_{jf}$, и что в момент $t = 0$

$$c_j(0) = c_j^0 = c_{jf} + \alpha_j \xi_0 \quad (\text{VII.5})$$

Уравнение (VII.5) означает, что начальный состав c_j^0 мог бы получиться из состава исходной смеси c_{jf} в результате реакции, проведенной до некоторой степени полноты ξ_0 . Тогда можно утверждать, что состав реагирующей смеси в любой момент времени может быть выражен в виде

$$c_j(t) = c_{jf} + \alpha_j \xi(t) \quad (\text{VII.6})$$

Это утверждение правильно при $t = 0$, когда $\xi(0) = \xi_0$, и оно останется правильным для любого момента времени, если только система уравнений типа (VII.3) эквивалентна уравнению для единственной переменной ξ . Чтобы убедиться в этом, достаточно подставить уравнение (VII.6) в формулу (VII.3). Тогда величина α_j будет множителем при каждом члене уравнения, а так как она не равна нулю, то ее можно сократить. В результате получим;

$$\theta \frac{d\xi}{dt} = -\xi + \theta r (c_{1f} + \alpha_1 \xi, \dots, c_{Sf} + \alpha_S \xi, T, P) = -\xi + \theta r (\xi, T, P) \quad (\text{VII.7})$$

Таким образом, единственного уравнения с начальным условием $\xi(0) = \xi_0$ достаточно, если 1) протекает только одна реакция; 2) состав исходной смеси постоянен и 3) начальный состав совместим с составом исходной смеси в смысле соотношения (VII.5) или если рассматривается только стационарный режим.

При стационарном режиме начальные условия не учитываются и, так как c_j и ξ перестают зависеть от времени, дифференциальные уравнения заменяются алгебраическими:

$$c_j - c_{jf} = \alpha_j \theta r(c_1, c_S, T, P) \quad (\text{VII.8})$$

$$\xi = \theta r(c_{1f} + \alpha_1 \xi, c_{Sf} + \alpha_S \xi, T, P) \quad (\text{VII.9})$$

Предположим, однако, что условие 3 или уравнение (VII.5) не выполняется. Это может случиться, если в начале процесса реактор заполнен смесью реагентов в пропорциях, отличных от стационарного состава смеси, поступающей в реактор в дальнейшем. Тогда соотношение (VII.6) не будет выполняться, так как нельзя найти такого значения ξ_0 , чтобы оно выполнялось при $t = 0$. Если $c_j(0) = c_j^0$, положим

$$c_j(t) = c_{jf} + \alpha_j \xi(t) + (c_j^0 - c_{jf}) \zeta(t) \quad (\text{VII.10})$$

Тогда можно удовлетворить начальным условиям, приняв

$$\xi(0) = 0; \quad \zeta(0) = 1 \quad (\text{VII.11})$$

Подставляя соотношение (VII.10) в уравнение (VII.3) и деля на α_j , получаем:

$$\theta \left(\frac{d\xi}{dt} + \xi + \theta r \right) + \frac{c_j^0 - c_{jf}}{\alpha_j} \left(\theta \frac{d\zeta}{dt} + \zeta \right) = 0 \quad (\text{VII.12})$$

Уравнение (VII.12) справедливо при любом $j = 1, 2, \dots, S$, но величина $(c_j^0 - c_{jf})/\alpha_j$ не может быть одинаковой при любом j , так как иначе можно было бы найти ξ_0 , удовлетворяющее уравнению (VII.5). Выберем любые два значения j , для которых $(c_j^0 - c_{jf})/\alpha_j$ различны, и вычтем соответствующие уравнения типа (VII.12) одно из другого. Тогда первые члены в скобках взаимно уничтожатся, а перед вторым членом в скобках будет стоять ненулевой множитель. Отсюда следует, что

$$\theta \frac{d\zeta}{dt} + \zeta = 0 \quad (\text{VII.13})$$

Если это так, то подстановка уравнения (VII.13) в формулу (VII.12) дает:

$$\theta \frac{d\xi}{dt} = -\xi + \theta r \quad (\text{VII.14})$$

Формула (VII.14) формально совпадает с уравнением (VII.7), но надо помнить, что концентрации c_j в выражении для скорости реакции r являются теперь функциями не только ξ , а ξ и ζ . Однако уравнение (VII.13) сразу решается

$$\zeta = \exp(-t/\theta) \quad (\text{VII.15})$$

так что $r(\xi, \zeta, T, P)$ можно рассматривать как функцию ξ , t , T и P и для решения задачи снова достаточно одного уравнения. Интересно, что формула (VII.15) показывает, насколько быстро

исчезает несоответствие между начальным составом и составом исходной смеси. В течение каждого промежутка времени, равного времени контакта θ , переменная ξ уменьшается в $e^{-2,71828}$ раз. Таким образом, по прошествии времени 3θ она уменьшается до 5% своего первоначального значения. Заметим, что при отсутствии реакции, т. е. при $r = 0$, уравнения (VII.13) и (VII.14) совпадают. Таким образом, если ξ (степень полноты реакции) — «химическая» переменная, изменение которой определяется скоростью реакции, то ξ (мера несовместности) — «физическая» переменная, и она «вымывается» из реактора так, как если бы реакции не было. Это разделение эффектов позволяет проникнуть в существо происходящих в реакторе процессов.

Посмотрим теперь, какую форму принимают уравнения в случае, когда одновременно протекают R химических реакций $\sum_{j=1}^S \alpha_{ij} A_j = 0$. Приведенный выше способ вывода уравнений материального баланса остается в силе, но теперь последний член уравнения должен учитывать образование вещества A_j во всех реакциях. Таким образом, мы можем (как это уже делалось в главе II) заменить $\alpha_j r$ в уравнении (VII.2) на $\sum_{i=1}^R \alpha_{ij} r_i$ вместо уравнения (VII.2) получим:

$$\frac{d}{dt} (Vc_j) = q_f c_{jf} - qc_j + V \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} r_i (c_1, \dots, c_S, P, T) \quad (\text{VII.16})$$

или

$$\theta \frac{dc_j}{dt} = c_{jf} - c_j + \theta \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} r_i \quad (\text{VII.17})$$

Снова в наиболее общем случае необходимо решать все S уравнений такого типа, однако можно показать, что достаточно только R уравнений, если 1) протекает R независимых реакций; 2) состав исходной смеси постоянен и 3) начальный состав и состав исходной смеси совместимы в том смысле, что можно найти такие R значений $\xi_{i,0}$, чтобы

$$c_j^0 = c_{jf} + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \xi_{i,0} \quad (\text{VII.18})$$

а также если рассматривается только стационарный режим. Действительно, подставляя

$$c_j(t) = c_{jf} + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \xi_i(t) \quad (\text{VII.19})$$

в уравнение (VII.17), получаем

$$\sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \left(\theta \frac{d\xi_i}{dt} + \xi_i - \theta r_i \right) = 0 \quad (\text{VII.20})$$

при любом $j = 1, 2, \dots, S$. Из определения независимости реакций (II.8) следует, что не существует такого набора констант λ_j , чтобы $\sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \lambda_i = 0$, за исключением тривиального набора $\lambda_i = 0$ ($i = 1, 2, \dots, R$). Следовательно, уравнение (VII.20) может выполняться только в том случае, если

$$\theta \frac{d\xi_i}{dt} = -\xi_i + \theta r_i \quad (\text{VII.21})$$

Это — система R уравнений и, если вспомнить, что концентрации c_j , входящие в выражение для скорости реакции, связаны с ξ_i соотношениями (VII.19), видно, что эта система является полной. В стационарном режиме получаем систему R алгебраических уравнений:

$$\xi_i = \theta r_i \left(c_{jf} + \sum_k \alpha_{kj} \xi_k, T, P \right) \quad (\text{VII.22})$$

Если условие 3 не выполняется и $\xi(0) = \xi_0$ не удовлетворяет начальным условиям, то следует написать

$$c_j(t) = c_{jf} + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \xi_i(t) + (c_j^0 - c_{jf}) \zeta(t) \quad (\text{VII.23})$$

и подстановка в уравнение (VII.17) дает:

$$\sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \left(\theta \frac{d\xi_i}{dt} + \xi_i - \theta r_i \right) + (c_j^0 - c_{jf}) \left(\theta \frac{d\zeta}{dt} + \zeta \right) = 0 \quad (\text{VII.24})$$

Теперь мы утверждаем, что невозможно найти такой нетривиальный набор констант λ_1, λ_R и λ , что

$$\sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \lambda_i + (c_j^0 - c_{jf}) \lambda = 0$$

при любом $j = 1, 2, \dots, S$. Действительно, если бы это было возможно, то c_j^0 можно было бы представить в виде (VII.18) с $\xi_{i0} = -\lambda_i/\lambda$ и условие 3 было бы выполнено. Из формулы (VII.23) теперь следует, что можно снова получить R уравнений (VII.21) и одно дополнительное уравнение

$$\theta \frac{d\zeta}{dt} + \zeta = 0$$

Таким образом, в данном случае для расчета необходимо $R + 1$ уравнений.

Общее правило о минимально необходимом числе уравнений следующее: необходимо одно уравнение для каждой независимой реакции и одно уравнение для каждого из составов, независимых один от другого и несовместных со средним составом исходной смеси. Если состав исходной смеси постоянен, он совпадает со своим средним значением, так что это правило применимо к несовместным вариациям состава исходной смеси (см. приложение VII.3).

Упражнение VII.1. Реагенты A_j ($j = 1, 2, \dots, S$) подаются в реактор через отдельные трубы с объемными скоростями q_j . Если ρ_j — плотность вещества A_j и m_j — его молекулярная масса, покажите, что

$$q = \sum_{j=1}^S q_j \quad \text{и} \quad c_{jf} = q_j \rho_j / q m_j$$

Упражнение VII.2. Проводится реакция первого порядка $A_1 - A_2 = 0$, п в момент $t = 0$ реактор пуст. Если в реактор подается чистое вещество A_2 и температура поддерживается постоянной, найдите выражение для состава смеси в реакторе для времен, меньших θ , при $t = \theta$ и для времен, превышающих θ , зная концентрацию c_0 чистого вещества A_2 и константу скорости реакции первого порядка k .

Упражнение VII.3. Реакция $\sum_j \alpha_j A_j = 0$ проводится в реакторе с начальным составом, несовместным с составом исходной смеси. Дополнительно к этому, одна из концентраций, c_{1f} , изменяется во времени предписанным образом. Покажите, что для определения состава реагирующей смеси дополнительно к ξ и ζ надо ввести третью переменную. Если \bar{c}_{jf} — среднее значение c_{jf} (и, кроме $j = 1$, $\bar{c}_{jf} = \bar{c}_{jf}$), это можно сделать с помощью уравнения

$$c_j(t) = \bar{c}_{jf} + \alpha_j \xi(t) + \delta_{1j} \eta(t) + (c_j^0 - c_{jf}) \zeta(t)$$

где $\delta_{1j} = 1$ при $j = 1$ и равно нулю в остальных случаях. Найдите и решите уравнение для $\eta(t)$.

Упражнение VII.4. Необратимое разложение вещества A катализируется веществом B . При проведении реакции в замкнутом сосуде было найдено время $t_{1/2}$, необходимое для 50%-го превращения при различных начальных концентрациях:

| | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Начальная концентрация вещества A , моль/л | 1,0 | 1,0 | 2,0 | 2,0 |
| Концентрация вещества B , моль/л | 0,001 | 0,002 | 0,003 | 0,004 |
| $t_{1/2}$, мин | 17,0 | 12,0 | 9,8 | 8,5 |

Определите по этим данным порядок реакции по A и B и константу скорости реакции при температуре опыта.

Было предложено вести разложение вещества A в растворе, при концентрации катализатора B 0,002 моль/л, в реакторе идеального смешения с постоянным объемом 10 000 л. Какова может быть объемная скорость потока, если продукт не должен содержать более 5% первоначального количества вещества A ? Если при запуске реактор быстро заполняется раствором реагентов, а затем поток пропускается с выбранной стационарной объемной скоростью, то спустя какое время концентрация вещества A в выходящем из реактора потоке составит 6% от его концентрации в исходной смеси?

Упражнение VII.5. Раствор вещества A с концентрацией c_0 подается с объемной скоростью v в реактор идеального смешения с постоянным объемом V . Вещество A вступает в последовательную реакцию первого порядка $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Найдите объемную скорость потока, при которой выход вещества B в стационарных условиях будет максимальным. Каков этот максимальный выход, если $k_2 = 2,25k_1$?

VII.2. Тепловой баланс

Обозначим, как и раньше, через h_j парциальную мольную энтальпию вещества A_j , являющуюся функцией температуры, давления и состава. Температуру исходной смеси и содержимого реактора обозначим через T_f и T , соответственно; давление будем считать

постоянным. Энтальпия реагирующей смеси, находящейся в реакторе, равна $\sum_j V c_j h_j(T)$, поскольку там имеется $V c_j$ молей каждого из веществ A_j , а температура равна T . В течение малого промежутка времени δt в реактор входит объем $q_f \delta t$ с энтальпией на единицу объема $\sum_j c_{jf} h_j(T_f)$; в то же время из реактора выходит объем $q \delta t$ с энтальпией на единицу объема $\sum_j c_j h_j(T)$. Если скорость теплоотвода равна Q^* , то за время δt от реактора отводится количество тепла, равное $Q^* \delta t$. Суммируя эти величины, получаем уравнение теплового баланса:

$$\frac{d}{dt} \left(V \sum_j c_j h_j(T) \right) = q_f \sum_j c_{jf} h_j(T_f) - q \sum_j c_j h_j(T) - Q^* \quad (\text{VII.25})$$

Следует заметить, что в уравнение (VII.25) не включен член, описывающий тепловыделение в результате реакции. На самом деле тепловыделение здесь учтено, так как выделение или поглощение тепла в ходе реакции выражается в изменении энтальпии с изменением состава, и поэтому уравнение VII.25 правильно отображает тепловой баланс реактора.

Используя уравнение (VII.1) для производной V , имеем в общем случае

$$V \frac{d}{dt} \left(\sum_j c_j h_j(T) \right) = q_f \left(\sum_j c_{jf} h_j(T_f) - \sum_j c_j h_j(T) \right) - Q^* \quad (\text{VII.26})$$

Если объем V постоянен, то $q_f = q = V/\theta$ и

$$\theta \frac{d}{dt} \sum_j c_j h_j(T) = \sum_j c_{jf} h_j(T_f) - \sum_j c_j h_j(T) - Q^*/q \quad (\text{VII.27})$$

Заметим теперь, что

$$\frac{d}{dt} \sum_j c_j h_j(T) = \sum_j \frac{dc_j}{dt} h_j(T) + \frac{dT}{dt} \sum_j c_j \frac{\partial h_j}{\partial T} + \sum_j \sum_k c_j \frac{\partial h_j}{\partial c_k} \frac{dc_k}{dt} \quad (\text{VII.28})$$

где последний член уравнения появляется вследствие учета зависимости парциальных молярных энтальпий от состава. Но, как было показано в главе III, сумма $\sum_j c_j \frac{\partial h_j}{\partial c_k}$ равна нулю, так что это громоздкое выражение исчезает. Сумма во втором члене правой части уравнения (VII.28) равна теплоемкости единицы объема реагирующей смеси $C_P = \sum_j c_{Pj} c_j$, а первый член можно представить с помощью уравнения (VII.3) или (VII.17) в виде

$$\sum_{j=1}^S \frac{dc_j}{dt} h_j(T) = \frac{1}{\theta} \sum_{j=1}^S (c_{jf} - c_j) h_j(T) + \sum_{i=1}^R \sum_{j=1}^S \alpha_{ij} h_j(T) r_i$$

Но сумма $\sum_j \alpha_{ij} h_j$ равна теплоте i -й реакции ΔH_i . Подставляя эти соотношения в уравнение (VII.27), имеем:

$$\theta C_p \frac{dT}{dt} = \sum_j c_{j,f} [h_j(T_f) - h_j(T)] + \theta \sum_{i=1}^R (-\Delta H_i) r_i - Q^*/q \quad (\text{VII.29})$$

В случае, когда можно пренебречь зависимостью C_p от температуры и состава, первый член правой части уравнения (VII.29) можно записать в виде:

$$\sum_j c_{j,f} c_{p,j} (T_f - T) = C_p (T_f - T)$$

Тогда, разделив уравнение (VII.29) на C_p , получаем:

$$\theta \frac{dT}{dt} = T_f - T + \theta \sum_{i=1}^R J_i r_i - Q \quad (\text{VII.30})$$

где

$$J_i = (-\Delta H_i)/C_p; \quad Q = Q^*/qC_p \quad (\text{VII.31})$$

Вспомним, что скорости реакций r_i являются функциями степеней полноты реакции ξ_{1, \dots, ξ_R} и температуры; при расчете стационарного режима может оказаться необходимым ввести параметр несовместимости типа ζ (см. раздел VII.1) или, что то же самое, сделать скорости реакции функциями времени. В любом случае уравнение теплового баланса (VII.30) вместе с R уравнениями (VII.21) дают систему $R + 1$ уравнений для R степеней полноты реакции и температуры T .

В стационарном режиме уравнение (VII.30) принимает вид:

$$T_f - T + \theta \sum_i J_i r_i - Q = 0 \quad (\text{VII.32})$$

Температура входит в выражение для скорости реакции через нелинейную аррениусовскую зависимость константы скорости реакции. Поэтому очень трудно решить это уравнение относительно T при заданных параметрах реактора T_f , θ и Q . Гораздо легче решить его относительно T_f или Q при заданных θ и T , ответив тем самым на вопрос, какова должна быть температура исходной смеси или скорость теплоотвода, чтобы поддерживать реактор при температуре T .

Мы выбрали наиболее элементарный метод вывода основных уравнений материального и теплового балансов реактора. Другой способ, который мы могли бы использовать, состоит в том, чтобы начать с дифференциальных уравнений в частных производных, описывающих процесс в элементе объема реактора, проинтегрировать их по всему объему и усреднить по турбулентным флуктуациям; в результате мы получим те же обыкновенные дифференциальные уравнения.

VII.3. Расчет одиночного реактора

Основной этап расчета реактора состоит в решении стационарных уравнений при заданном состоянии исходной смеси или требуемом составе продуктов реакции. После нахождения значений основных переменных необходимо дополнительно исследовать динамические свойства процесса. Здесь мы займемся решением стационарных уравнений.

Рассмотрим сначала случай одной реакции. При этом следует решать два уравнения:

$$-\xi + \theta r(c_{jf} + \alpha_j \xi, T) = 0 \quad (\text{VII.33})$$

$$T_f - T + J\theta r(c_{jf} + \alpha_j \xi, T) = 0 \quad (\text{VII.34})$$

Обычно задан состав исходной смеси; стехиометрические коэффициенты α_j , термостатический параметр J и параметры кинетической зависимости предполагаются известными. Так как уравнения (VII.33) и (VII.34) содержат пять переменных T_f , ξ , T , θ и Q , значения трех переменных надо выбрать, а двух остальных — вычислить из этих уравнений. Переменная T_f связана с исходной смесью; в одних случаях она задана, а в других — может быть поставлен вопрос, нуждается ли исходная смесь в предварительном подогреве или охлаждении. Переменные T и ξ связаны с продуктом процесса и, хотя температура продукта может не играть особой роли, достигнутая в процессе степень полноты реакции имеет решающее значение, поскольку она определяет скорость образования продукта, получение которого является целью всего процесса. Переменные θ и Q связаны с конструкцией реактора и выбираются относительно свободно. Время контакта θ равно отношению V/q , и если q задано исходя из требуемой производительности процесса, то θ определяет необходимый объем реактора V . Если же необходимо использовать определенный реактор с заданным объемом V , значение θ определяет объемную скорость потока q .

Скорость тепловыделения Q зависит от температуры в реакторе T и способа отвода тепла реакции. Можно указать три основные конструкции реактора с теплообменником. Первая из них — реактор с рубашкой (рис. VII.3, а). Если скорость прокачки теплоносителя достаточно велика, так что температура теплоносителя в рубашке T_c постоянна, то

$$Q^* = hA(T - T_c) \quad (\text{VII.35})$$

где A — площадь охлаждаемой поверхности;

h — коэффициент теплопередачи от реагирующей смеси к теплоносителю, учитывающий конечную скорость конвективной теплопередачи на внешней и внутренней сторонах стенки реактора и теплопроводности через стенку.

Сама рубашка может рассматриваться как реактор идеального смешения, и если q_c , T_{cf} и C_{Pc} обозначают соответственно объемную скорость, исходную температуру и теплоемкость теплоносителя, то

$$Q^* = q_c C_{Pc} (T_c - T_{cf}) \quad (\text{VII.36})$$

Исключая T_c из уравнений (VII.35) и (VII.36), получаем:

$$Q^* = \frac{hAq_c C_{Pc}}{hA + q_c C_{Pc}} (T - T_{cf}) \quad (\text{VII.37})$$

Другая конструкция — реактор со змеевиком — показана на рис. VII.3, б. Здесь температура теплоносителя изменяется по длине

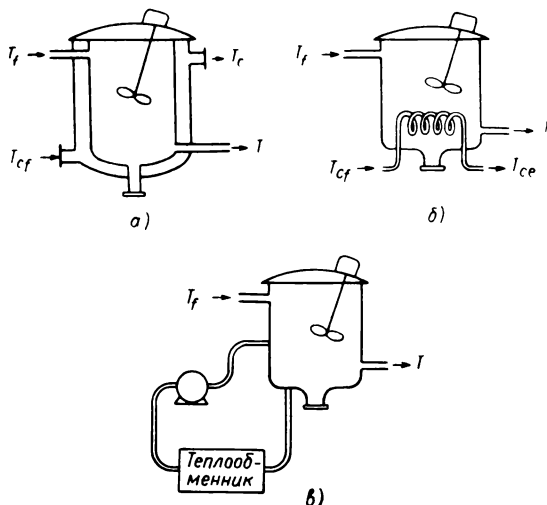


Рис. VII.3. Основные методы охлаждения реактора идеального смешения:

а — реактор с рубашкой; б — реактор со змеевиком; в — реактор с внешним теплообменником.

змеевика, и при расчете следует использовать среднюю логарифмическую разность температур. Если L — длина змеевика и a — площадь его внешней поверхности, отнесенная к единице длины, а температура теплоносителя на входе в змеевик равна T_{cf} , то

$$Q^* = q_c C_{Pc} [1 - \exp(-haL/q_c C_{Pc})] (T - T_{cf}) \quad (\text{VII.38})$$

В некоторых случаях оказывается более удобным прокачивать реагирующую смесь по замкнутому контуру через внешний теплообменник (рис. VIII.3, в). Эта система, конечно, не является реактором идеального смешения в чистом виде и представляет собой сочетание реактора идеального смешения с трубчатым реактором, охлаждаемым или нагреваемым со стенки. Если, однако, скорость цир-

куляции велика, а объем внешнего теплообменника мал по сравнению с V , то эту систему можно рассматривать как реактор идеального смешения. Преимущества такой схемы: 1) возможность заменять теплообменники при переходе на другой теплоноситель и 2) удобство очистки от загрязнений. Существенно также то, что в схеме VII.3, а площадь охлаждающей поверхности лимитируется размером и формой реактора, в схеме VII.3, б нет возможности создать слишком большую охлаждающую поверхность (так как при этом возрастает объем реактора и ухудшается перемешивание), а в схеме VII.3, в поверхность теплообменника ничем не лимитируется, а его объем включается в реакционный. Так как температура во внешнем теплообменнике может быть гораздо ниже температуры в основном объеме реактора, надежней не включать при расчете процесса объем реагирующей смеси во внешнем теплообменнике в объем V , полагая, что реакция как бы выключается на время быстрой прокачки реагирующей смеси по внешнему контуру. Тип внешнего теплообменника (противоточный или прямоточный) также может быть выбран произвольно.

Рассмотрим теперь некоторые задачи расчета реактора.

1. Если θ , T_f и Q заданы и требуется определить T и ξ , мы сталкиваемся фактически с задачей расчета существующего реактора или реактора, который по некоторым соображениям предполагается существующим. В этом случае следует решить систему уравнений (VII.33), (VII.34) относительно ξ и T . Уравнение (VII.33) — алгебраическое относительно ξ (может быть, оно включает квадратный корень или некоторую дробную степень ξ , от которой можно избавиться), но трансцендентное относительно T . В простейших случаях его можно решить относительно ξ в явном виде, а затем подставить найденное выражение для ξ в формулу (VII.34) и получить единственное уравнение для T . Рассмотрим реакцию первого порядка $A_1 - A_2 = 0$, для которой

$$r = k(c_{2f} - \xi) - k'(c_{1f} + \xi) \quad (\text{VII.39})$$

Тогда

$$\xi = (\theta k c_{2f} - \theta k' c_{1f}) / (1 + \theta k + \theta k') \quad (\text{VII.40})$$

и если уравнение (VII.33) выполнено, то уравнение (VII.34) принимает вид:

$$T - T_f + Q = J \frac{\theta k c_{2f} - \theta k' c_{1f}}{1 + \theta k + \theta k'} \quad (\text{VII.41})$$

Любое из приведенных выражений для Q пропорционально разности $T - T_{cf}$. Пусть

$$Q = \kappa (T - T_{cf}) \quad (\text{VII.42})$$

Тогда левая часть уравнения (VII.41), очевидно, будет линейной функцией T и можно написать

$$\frac{1+\kappa}{J}(T-T_c^*) = \frac{\theta k c_{2f} - \theta k' c_{1f}}{1 + \theta k + \theta k'} \quad (\text{VII.43})$$

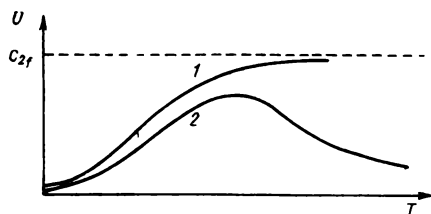


Рис. VII.4. Зависимость скорости тепло-выделения от температуры: 1 — необратимая или обратимая эндотермическая реакция; 2 — обратимая экзотермическая реакция.

растет. Если реакция эндотермическая, то эта величина возрастает и в дальнейшем, так как k увеличивается с повышением температуры быстрее, чем k' . То же самое происходит и в случае необратимой реакции ($k' = 0$). В обоих случаях правая часть уравнения монотонно возрастает до величины, близкой к c_{2f} . Если реакция экзотермическая, то $E' > E$ и k' увеличивается быстрее, чем k , так что правая часть уравнения (VII.43) сначала будет увеличиваться, а затем уменьшится до $(k/k') c_{2f}$. Все эти случаи представлены на рис. VII.4 [по оси ординат отложены значения U — правой части уравнения (VII.43)]. Пропорции и форма кривых зависят от кинетических параметров и времени контакта θ . На рис. VII.5, а показано изменение формы кривой с ростом θ для необратимой реакции; в этом случае производная $\theta k / (1 + \theta k)$ по θ всегда положительна.

На рис. VII.5, б и VII.5, в показаны изменения левой части уравнения (VII.43) с изменением ее параметров. С ростом T_f или T_{cf} прямые сдвигаются вправо параллельно друг другу. При увеличении $(1 + \kappa)/J$ возрастает наклон прямых и точка их пересечения с осью абсцисс сдвигается от T_f до T_{cf} ; на самом деле линии

где

$$T_c^* = \frac{T_f + \kappa T_{cf}}{1 + \kappa} \quad (\text{VII.44})$$

Вид функции в правой части уравнения (VII.43) легче всего проследить в случае, когда исходная смесь содержит только вещество A_2 , т. е. $c_{1f} = 0$. Тогда при повышении температуры, начиная от малых T , когда θk мало, величина $\theta k / (1 + \theta k + \theta k')$ вначале воз-

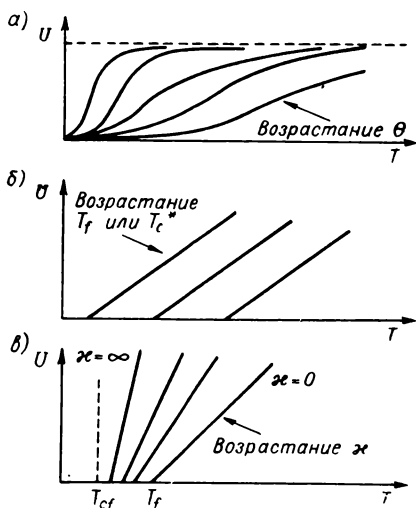


Рис. VII.5. Изменения кривых тепло-выделения и теплоотода с изменением параметров процесса.

вращаются относительно точки с абсциссой T_{cf} и ординатой $(T_{cf} - T_f)/J$. Из графиков левой и правой части уравнения (VII.43) видно, что оно может иметь до трех различных решений. В случае эндотермической реакции величина J отрицательна, и потому отрицателен наклон прямых линий. В этом случае решение единственно. Вопрос о числе и характере решений мы еще обсудим при анализе устойчивости стационарного режима; здесь же будет полезно сделать ряд замечаний относительно методов решения уравнения (VII.43). Это сложное уравнение удобно решать с помощью последовательных приближений. Так как правую часть уравнения трудно разрешить относительно T , мы можем высказать некоторое предположение о значении T и вычислить это выражение. Пусть $T = T_1$ — пробное значение температуры и U_1 — соответствующее значение правой части уравнения (VII.43). Значение T , при котором левая часть равна U_1 , очевидно, равно $T_2 = T_c^* + \frac{JU_1}{1+\kappa}$. Если случится, что эта температура совпадает с T_1 , то уравнение решено. Это маловероятно, но T_2 может быть лучшим приближением к решению, чем T_1 . Возьмем T_2 в качестве нового пробного значения и вычислим соответствующее значение правой части уравнения U_2 . Приравнявая этой величине левую часть уравнения, найдем $T_3 = T_c^* + JU_2/(1+\kappa)$. Можно ожидать, что итеративный процесс, определенный рекуррентными формулами

$$U_n = \frac{c_{2f}\theta k(T_n) - c_{1f}\theta k'(T_n)}{1 + \theta k(T_n) + \theta k'(T_n)}; \quad T_{n+1} = T_c^* + \frac{JU_n}{1+\kappa} \quad (\text{VII.45})$$

сойдется к истинному решению.

Проследим ход итераций на рис. VII.6. Вычислив U_1 , мы нашли ординату кривой при $T = T_1$. Тогда T_2 — абсцисса точки на прямой линии с той же ординатой. Таким образом, мы приходим к стационарному решению T_{s3} через последовательность точек A, B, C, D и т. д. Если, однако, T_1 выбрано меньшим, чем T_{s2} , то мы приходим к другому стационарному решению T_{s1} через последовательность точек A', B', C', D' и т. д. Ни в одном случае итеративный процесс не приведет нас к средней точке T_{s2} , также являющейся стационарным решением. Так как величина T_{s2} заранее неизвестна, никогда нельзя сказать, находится ли пробное значение T_1 выше или ниже этой точки. Очевидно, чтобы убедиться в том, что все решения найдены, необходимы дальнейшие исследования, если только нет способа показать, что найденное решение единственно

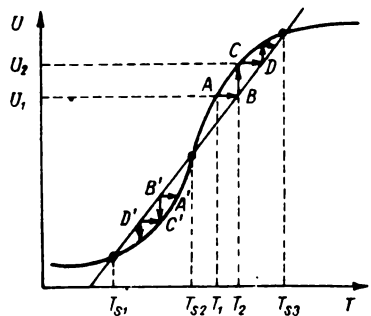


Рис. VII.6. Итеративное решение стационарных уравнений.

(см. упражнение VII.9). Мы еще вернемся к этому вопросу при исследовании устойчивости стационарных режимов.

Характерные особенности, которые мы проследили на примере простой реакции первого порядка, сохраняются и в более сложных случаях. Если уравнение (VII.33) выполнено, $\xi = \theta r(\xi, T) = 0$ определяет ξ как функцию T : $\xi = \xi_s(T)$. Дифференцируя, находим:

$$\frac{d\xi_s}{dT} = \theta \frac{\partial r}{\partial T} / \left(1 - \theta \frac{\partial r}{\partial \xi}\right) \quad (\text{VII.46})$$

Мы знаем, что величина $\frac{\partial r}{\partial \xi}$ всегда отрицательна, следовательно, знаменатель правой части уравнения (VII.46) всегда положителен. В случае необратимой или обратимой эндотермической реакции величина $\frac{\partial r}{\partial T}$ всегда положительна, а в случае обратимой экзотермической реакции — сначала положительна, а затем отрицательна. Таким образом, график зависимости $\xi = \theta r(\xi, T)$ будет иметь ту же форму, что и на рис. VII.4. Заметим, что, когда T велико (или θ велико), уравнение (VII.46) будет выполнено только в том случае, когда эта кривая лежит вблизи равновесной, поскольку величина ξ_s в экзотермической реакции уменьшается и не может быть большой. Поэтому $\theta r(\xi, T)$ не должно быть велико. При большом же T это возможно только в том случае, если $\xi_s(T)$ близко к равновесной степени полноты реакции $\xi_e(T)$. Аналогично, если T фиксировано, то изменение ξ_s с θ определяется формулой:

$$\frac{\partial \xi_s}{\partial \theta} = r(\xi, T) / \left(1 - \theta \frac{\partial r}{\partial \xi}\right)$$

Так как знаменатель положителен, ξ_s всегда увеличивается с ростом θ и характер зависимости тот же, что на рис. VII.5, а. Уравнение (VII.34) с функцией $Q(T)$ вида (VII.42) может быть записано следующим образом:

$$\frac{1+\kappa}{J} (T - T_c^*) = \xi_s(T) \quad (\text{VII.47})$$

При изменении параметров левая часть уравнения (VII.47) изменяется так же, как раньше (см. рис. VII.5, б и VII.5, в). Следовательно, все характерные черты реакции с произвольной кинетикой сохраняются в случае реакции первого порядка, и мы можем использовать этот простой случай для изучения общих качественных закономерностей рассматриваемого процесса.

Интересно проследить, как сдвигается стационарное состояние при изменении параметров процесса θ , T_f , κ и T_{cf} . Очень медленное увеличение скорости потока, при котором режим все время остается стационарным, представлено на рис. VII.7 семейством кривых, соответствующих последовательному уменьшению времени контакта θ . Если T_f , κ и T_{cf} сохраняются постоянными, положение прямой

теплоотода остается неизменным. В последовательности кривых A, B, C, D, E на рис. VII.7 объемная скорость потока q возрастает, а время контакта θ уменьшается. Предположим, что мы начинаем процесс с некоторого малого значения q (кривая A), при котором имеется только одно пересечение кривой тепловыделения с прямой теплоотода при высокой температуре T_9 . Такой стационарный режим обычно благоприятен, так как температура, а вместе с ней и скорость реакции велики. По мере увеличения q (кривые B и C) стационарная температура слегка уменьшается до значений T_8 и T_7 , соответственно. Хотя для кривой C возможны уже три стационарных режима с температурами T_3, T_5 и T_7 , нет причин опасаться, что в отсутствие сильных возмущений стационарная температура не будет плавно изменяться

с ростом q . Кривая D проведена так, что она касается прямой теплоотода; при этой скорости потока стационарная температура падает до T_6 . Очевидно, что здесь мы встречаемся с критической ситуацией, так как малейшее увеличение скорости потока приводит к кривой типа E , пересекающейся с прямой теплоотода только в одной точке; соответствующая стационарная температура T_1 меньше, чем T_2 , и значительно отличается от T_6 .

Зависимость стационарной температуры от q изображается на рис. VII.8 кривыми со стрелками, направленными вправо. При большой скорости потока (кривая E) конверсия очень мала и реакция почти прекращается. Можно сказать, что слишком быстрая подача реагентов «гасит» реакцию, поскольку тепла реакции в этих условиях не хватает для нагревания реагентов до температуры, при которой реакция идет с заметной скоростью. Это явление аналогично гашению пламени при слишком быстрой подаче топлива.

Если скорость потока постепенно уменьшается, мы проходим последовательность кривых от E к A . Стационарная температура повышается от T_1 до T_2 и T_3 , и хотя здесь возможны стационарные режимы с более высокой температурой, они могут быть достигнуты только в результате сильного возмущения. Однако по прохождении кривой B температура скачком повышается от T_4 до T_8 , а затем медленно возрастает до T_9 . Интересно отметить, что температуры, лежащие между T_4 и T_6 (например, T_5) никогда не реализуются при изменении q . Можно поэтому предположить, что стационарные режимы, соответствующие этому интервалу температур, неустойчивы.

Аналогичным образом можно исследовать изменение стационарной температуры в случае, когда θ фиксировано, а T_f , x или T_{cf}

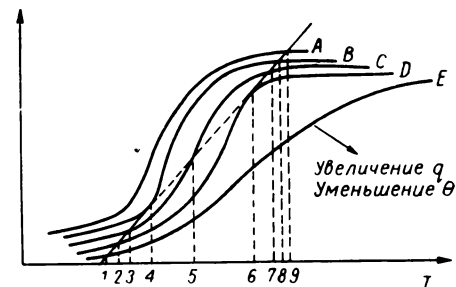


Рис. VII.7. Влияние изменения времени контакта или объемной скорости потока на стационарный режим.

изменяются. Эти случаи настолько подобны друг другу, что мы проиллюстрируем их все, изучив влияние увеличения или уменьшения температуры исходной смеси T_f . Этот случай представлен на рис. VII.9, где теперь фиксирована кривая тепловыделения, а прямые теплоотвода A, \dots, E соответствуют пяти значениям T_f (обозначаемым через T_A, \dots, T_E). Если T_f мало, например равно T_A , то существует только один стационарный режим с температурой T_1 , лишь незначительно превышающей T_A . По мере увеличения T_f от T_A до T_D стационарная температура повышается от T_1 до T_4 . Напомним, что изменение T_f предполагается настолько медленным, что все время сохраняется стационарный режим, и в системе нет больших возмущений, которые могли бы перевести процесс в другой

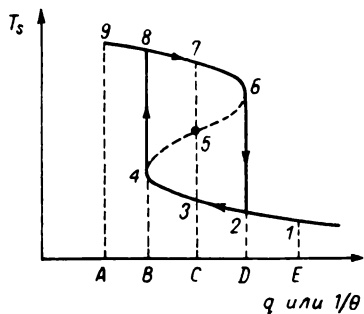


Рис. VII.8. Гистерезис стационарного режима при изменении скорости потока.

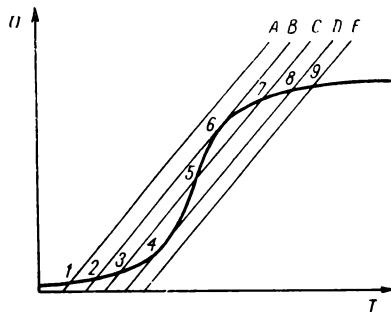


Рис. VII.9. Влияние изменения исходной температуры на стационарный режим.

стационарный режим. Если, однако, T_f становится несколько большим, чем T_D , стационарных температур, близких к T_4 , больше не существует. Поэтому температура резко поднимается до T_8 и затем медленно повышается до T_9 (рис. VII.10). Реакция «зажигается». При уменьшении T_f от T_E до T_B стационарная температура снижается от T_9 до T_6 . При $T_f < T_B$ нет стационарных режимов с температурой, близкой к T_6 ; поэтому температура резко падает до T_2 и затем медленно уменьшается до T_1 . Реакция «гасится». Снова мы замечаем, что температуры, лежащие в интервале от T_4 до T_6 , никогда не реализуются; это подтверждает предположение о неустойчивости соответствующих стационарных режимов (см. раздел VII.4).

2. Рассмотрим теперь задачу расчета реактора, поставленную в иной форме. Пусть требуется получить один из продуктов реакции, скажем, A_1 в заданной концентрации γ_1 . Тогда степень полноты реакции $\xi = (\gamma_1 - c_{1f})/\alpha_1$ фиксирована. Если температура процесса также задана, то задача тривиальна, так как формулы

$$\theta = \xi/r(\xi, T); \quad Q - T_f = J\xi - T \quad (\text{VII.48})$$

немедленно дают значения времени контакта и скорости тепловыделения, необходимые для поддержания заданного режима при любой фиксированной температуре исходной смеси T_f . Если T_f и исходная температура теплоносителя T_{cf} заданы, из уравнения (VII.42) можно найти требуемое значение κ :

$$\kappa = (J\xi - T + T_f) / (T - T_{cf}) \quad (\text{VII.49})$$

На этой основе можно провести расчет охлаждающей системы.

3. Предположим теперь, что задана не концентрация, а скорость образования вещества A_1 в молях на единицу времени:

$$P_1 = qc_1$$

Если q тоже задано, мы, разумеется, возвращаемся к предыдущей задаче с $\gamma_1 = P_1/q$. Если же q не задано, то ξ будет функцией q :

$$\xi = (P_1 - c_{1f}q) / \alpha_1 q$$

Так как продукт реакции в исходной смеси обычно отсутствует, c_{1f} можно приравнять к нулю. Тогда

$$P_1 = \alpha_1 V r (P_1 / \alpha_1 q, T) \quad (\text{VII.50})$$

Из этого уравнения можно определить q как функцию V и T . Если при некоторых выбранных V и T значение q найдено, то из уравнения (VII.34) определяется скорость теплоотвода.

Очевидно, что в практике могут встретиться другие способы постановки задачи расчета и проектирования реактора.

В случае сложного процесса, включающего несколько одновременно протекающих реакций, трудно провести исследование столь же полно, как и для одной реакции. Часто бывает полезно использовать тот же метод решения стационарных уравнений, т. е. решить R уравнений материального баланса

$$\theta_i = \xi r_i (\xi_1, \dots, \xi_R, T) \quad (\text{VII.51})$$

а затем подставить найденные функции $\xi_i = \xi_{is}(T)$ в уравнение теплового баланса

$$(1 + \kappa)(T - T_c^*) = \sum_{i=1}^R J_i \xi_{is}(T) \quad (\text{VII.52})$$

Производная правой части этого уравнения по T определяется из решения системы уравнений

$$\left(1 - \theta \frac{\partial r_i}{\partial \xi_i}\right) \frac{\partial \xi_{is}}{\partial T} - \theta \sum_{p=1}^R \frac{\partial r_i}{\partial \xi_p} \frac{\partial \xi_{ps}}{\partial T} = \theta \frac{\partial r_i}{\partial T} \quad (\text{VII.53})$$

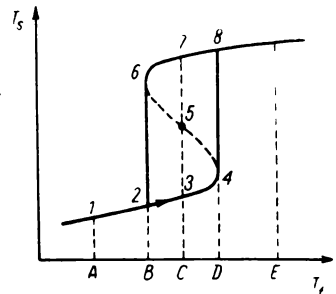


Рис. VII.10. Гистерезис стационарного режима с изменением температуры исходной смеси.

где Σ' обозначает суммирование по всем индексам, кроме $p = i$. Найдя из уравнений (VII.53) производные $\frac{\partial \xi_{i,p}}{\partial T}$, можно вычислить сумму $\sum_i J_i \frac{\partial \xi_{i,p}}{\partial T}$. Поскольку в общем случае нет информации о производных $\frac{\partial r_i}{\partial \xi_p}$ при $p \neq i$, мало что можно сказать о форме результирующей кривой тепловыделения. В некоторых случаях она может иметь ту же форму, что и раньше, но, возможно, обладать большим числом изгибов.

Чтобы проиллюстрировать случай двух реакций, рассмотрим последовательные необратимые реакции первого порядка $A \rightarrow B \rightarrow C$. Если использовать в качестве зависимых переменных концентрации веществ вместо степеней полноты реакции и считать, что в реактор подается с исходной смесью только вещество A , то уравнения материального и теплового баланса принимают вид:

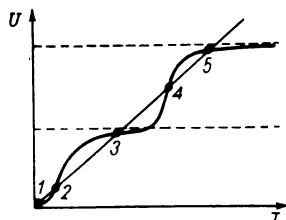


Рис. VII.11. Возможные стационарные режимы последовательной реакции.

$$\begin{aligned} 1 - (1 + \theta k_1) a &= 0 \\ \theta k_1 a - (1 + \theta k_2) b &= 0 \\ T_f - T + \theta J_1 k_1 a + \theta J_2 k_2 b - Q &= 0 \end{aligned} \quad (\text{VII.54})$$

Отсюда

$$a = \frac{1}{1 + \theta k_1}; \quad b = \frac{\theta k_1}{(1 + \theta k_1)(1 + \theta k_2)} \quad (\text{VII.55})$$

и

$$(1 + \kappa)(T - T_c^*) = J_1 \frac{\theta k_1}{1 + \theta k_1} \left(1 + \frac{J_2}{J_1} \cdot \frac{\theta k_2}{1 + \theta k_2} \right) \quad (\text{VII.56})$$

Каждая кривая $\theta k_i / (1 + \theta k_i)$ имеет, как мы видели в случае одной необратимой реакции, S-образную форму, и если параметры подобраны так, что $\theta k_1 / (1 + \theta k_1)$ выходит на насыщение раньше, чем $\theta k_2 / (1 + \theta k_2)$ начинает быстро возрастать, то форма графика зависимости правой части уравнения (VII.56) от T будет такой, как на рис. VII.11. В этом случае возможны уже пять стационарных режимов.

Упражнение VII.6. Как влияют пропорции цилиндрического реактора с рубашкой (рис. VII.3, а) на скорость теплоотвода? Насколько совместимы хорошее перемешивание и хороший теплообмен?

Упражнение VII.7. Выведите уравнение (VII.38) из анализа процесса теплообмена.

Упражнение VII.8. Используя обозначения, данные в разделе IV.3, и упражнение IV.10, покажите, что если $\varphi = A' \vartheta (c_{10} + c_{20})$ — безразмерное время контакта, то в реакторе идеального смешения достигается безразмерная степень полноты реакции

$$\xi_s(\tau) = [(1 + \varphi B) - \sqrt{(1 + \varphi B)^2 - 4\beta(1 - \beta)\varphi^2 B(B - C)}] / 2\varphi(B - C)$$

Покажите, что стационарная температура определяется решение уравнения

$$\lambda(\tau - \tau_c^*) = \xi_s(\tau)$$

где

$$\lambda = (1 + \kappa) C_P / R (c_{10} + c_{20})$$

Упражнение VII.9. Если в реакторе идеального смешения с временем контакта θ проводится необратимая реакция первого порядка ($k' = 0$), уравнение (VII.43) может быть записано в виде:

$$\beta(\tau - \tau_c^*) = \frac{\alpha e^{-1/\tau}}{1 + \alpha e^{-1/\tau}} = \nu$$

где $\tau = RT/E$; $\alpha = A\theta$; $\beta = E(1 + \kappa)/R J c_{2f}$.

Покажите, что

$$\sigma = \frac{d\nu}{d\tau} = \nu(1 - \nu)/\tau^2$$

и величина σ принимает наибольшее значение при $\nu + \tau = 0,5$. Покажите, что эта точка перегиба кривой $\nu(\tau)$ имеет абсциссу τ при

$$\alpha = \frac{1 - 2\tau}{1 + 2\tau} e^{1/\tau}$$

и что значение σ в этой точке равно $(2\tau)^{-2} - 1$. Выведите отсюда, что при $\tau_c^* > 0,5$ или при

$$\alpha < \frac{\sqrt{1 + \beta} - 1}{\sqrt{1 + \beta} + 1} e^{2/\sqrt{1 + \beta}}$$

существует не более одного стационарного режима.

Упражнение VII.10. Какой из стационарных режимов, показанных на рис. VII.11, можно найти с помощью метода итераций (VII.45)?

Упражнение VII.11. Покажите, что если от реактора требуется максимальная производительность (т. е. наибольшее значение $q\xi$), то кривая тепловыделения должна проходить через наивысшую точку кривой $\xi = \xi_s(T)$.

VII.4. Устойчивость стационарного режима

У нас уже был случай заметить, что средний из трех возможных стационарных режимов процесса (в условиях, когда имеется три режима) несколько отличается от двух остальных. Чтобы понять, в чем на самом деле состоит это различие, поставим следующий вопрос. Пусть ξ_s и T_s определяют стационарный режим данной реакции и реактор работает в этом стационарном режиме. Вернется ли он снова в этот режим, будучи выведен из него случайным возмущением? Мы не будем точно определять понятие устойчивости, как это делают математики, но критерии устойчивости, которые мы получим, будут математически строгими. Вопросу устойчивости стационарных режимов реакторов идеального смешения посвящено много работ, с тех пор как Ван Хирден (1953 г.) впервые поставил

эту задачу и Амундсон (1955 г.) дал ее общее решение. Здесь мы сможем лишь показать важность этой проблемы и подробно исследовать случай, когда протекает только одна реакция.

Вернемся к рис. VII.6 и посмотрим, какой физический смысл имеют диаграммы такого типа. В случае адиабатического процесса стационарные уравнения записываются следующим образом:

$$\xi = \theta r(\xi, T) \quad (\text{VII.57})$$

$$(T - T_f)/J = \theta r(\xi, T) \quad (\text{VII.58})$$

Обозначим через $\xi_s(T)$ решение уравнения (VII.57), выражающее ξ как функцию T при фиксированном θ . Мы видели, что в общем случае эта зависимость имеет вид кривой Γ на рис. VII.12.

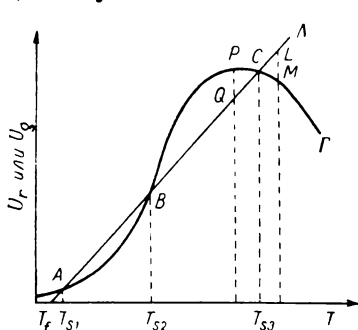


Рис. VII.12. Кривые тепловыделения и теплоотвода для обратимой экзотермической реакции.

Левая часть уравнения (VII.58) изображается прямой и точки пересечения A , B и C определяют три стационарных режима ξ_s, T_s . Если умножить обе части этого уравнения на q ($-\Delta H$), получим:

$$\begin{aligned} U_r &= q C_p (T - T_f) = \\ &= (-\Delta H) v r(\xi, T) = U_g \quad (\text{VII.59}) \end{aligned}$$

Ясно, что обе части уравнения (VII.58) определяют скорости тепловыделения и теплоотвода. Стационарное уравнение (VII.58) или (VII.59) выражает, таким образом, тот физически очевидный факт, что

скорость тепловыделения в результате реакции U_g равна скорости поглощения тепла U_r при нагревании реагирующей смеси от исходной температуры T_f до температуры T . В случае неадиабатического процесса к U_r следует добавить Q^* .

Предположим теперь, что реактор работает в высокотемпературном режиме C . Если температура повышается несколько выше своего стационарного значения в точке C , т. е. T_{s3} , то скорость тепловыделения (точка M на кривой Γ) становится меньше скорости теплоотвода (точка L на прямой Λ). Отсюда следует, что должно наблюдаться суммарное поглощение тепла и температура снизится. Если же температура падает ниже значения T_{s3} , то скорость тепловыделения (точка P) будет превышать скорость теплоотвода (точка Q), и суммарное выделение тепла приведет к тому, что температура примет прежнее стационарное значение T_{s3} . В этом смысле стационарный режим C является устойчивым. Те же рассуждения можно повторить и в случае низкотемпературного режима A .

Рассматривая промежуточный стационарный режим B , мы видим, что увеличение температуры выше стационарного значения T_{s2} приводит в область, где скорость тепловыделения превышает скорость теплоотвода, и температурное возмущение будет нарастать.

Случайный же сдвиг температуры ниже $T_{s,2}$ приводит в область, где должно наблюдаться суммарное поглощение тепла, и температура будет продолжать понижаться. Таким образом, стационарный режим B неустойчив.

Именно такие аргументы приводил в своей ранней работе Ван Хирден, и, хотя его подход к решению задачи можно подвергнуть критике, в адиабатическом случае он правилен. Приведенные рассуждения очень полезны и ясно показывают, в каких случаях стационарный режим неустойчив, однако вывод об устойчивости режима нельзя при этом делать столь решительно. Считая, что скорость тепловыделения определяется кривой Γ , мы фактически предполагаем, что температурному возмущению δT сопутствует возмущение $\delta \xi$, равное $(d\xi_s/dT) \delta T$. Это очень специальное условие, и, если стационарный режим действительно устойчив, реактор должен возвращаться к нему после любого возмущения ($\delta \xi$, δT), а не только после такого возмущения, при котором $\delta \xi$ и δT связаны особым соотношением. Поэтому для устойчивости стационарного режима необходимо, чтобы наклон прямой был больше наклона кривой Γ , но это условие не является достаточным.

Наклон кривой $\xi_s(T)$ определяется формулой (VII.46); поэтому из уравнения (VII.58) следует, что критерий неустойчивости стационарного режима имеет вид:

$$\frac{1}{J} \leq \frac{\theta \frac{\partial r}{\partial T}}{1 - \theta \frac{\partial r}{\partial \xi}}$$

или

$$1 - \theta \frac{\partial r}{\partial \xi} \leq J \theta \frac{\partial r}{\partial T} \quad (\text{VII.60})$$

Частные производные $\frac{\partial r}{\partial \xi}$ и $\frac{\partial r}{\partial T}$ следует, разумеется, вычислять при стационарных условиях (ξ_s , T_s). В неадиабатическом случае уравнение (VII.58) принимает вид

$$\frac{1 + \kappa}{J} (T - T_c^*) = \theta r(\xi, T) \quad (\text{VII.61})$$

и сравнение наклонов линий Γ и Λ показывает, что стационарный режим неустойчив, если

$$(1 + \kappa) \left(1 - \theta \frac{\partial r}{\partial \xi} \right) \leq J \theta \frac{\partial r}{\partial T} \quad (\text{VII.62})$$

где производные снова вычисляются в стационарных условиях. Если скорость тепловода не является линейной функцией T , как это может быть в случае, когда температура контролируется особым регулятором, то уравнение теплового баланса имеет вид

$$T - T_f + Q(T) = J \theta r(\xi, T) \quad (\text{VII.63})$$

Этому уравнению соответствует диаграмма того же типа, что и на рис. VII.12, с той лишь разницей, что линия Λ теперь будет искривлена. Здесь с помощью тех же рассуждений, что и раньше, можно показать, что стационарный режим неустойчив, если наклон кривой Γ превышает наклон линии Λ , т. е. если выполнено неравенство:

$$\left(1 + \frac{dQ}{dT}\right) \left(1 - \theta \frac{\partial r}{\partial \xi}\right) \leq J\theta \frac{\partial r}{\partial T} \quad (\text{VII.64})$$

Чтобы подчеркнуть, что эти рассуждения строго доказывают только неустойчивость режима, мы записали все приведенные выше неравенства как условия неустойчивости. Если неравенства (VII.60), (VII.62) или (VII.64) нарушены, то стационарный режим может быть устойчивым, но не обязательно.

Найдем теперь необходимое и достаточное условие устойчивости. Сначала вернемся к нестационарным уравнениям, так как только с их помощью можно описать произвольные возмущения ξ и T . Согласно уравнениям (VII.7) и VII.30)

$$\theta \frac{d\xi}{dt} = -\xi + \theta r(\xi, T) \quad (\text{VII.65})$$

$$\theta \frac{dT}{dt} = T_f - T + J\theta r(\xi, T) - Q(T) \quad (\text{VII.66})$$

Вычтем из этих формул уравнения, описывающие исследуемый стационарный режим, т. е.

$$\begin{aligned} 0 &= -\xi_s + \theta r(\xi_s, T_s) \\ 0 &= T_f - T_s + J\theta r(\xi_s, T_s) - Q(T_s) \end{aligned}$$

В результате получим:

$$\theta \frac{d}{dt} (\xi - \xi_s) = -(\xi - \xi_s) + \theta [r(\xi, T) - r(\xi_s, T_s)] \quad (\text{VII.67})$$

$$\theta \frac{d}{dt} (T - T_s) = -(T - T_s) + J\theta [r(\xi, T) - r(\xi_s, T_s)] - [Q(T) - Q(T_s)] \quad (\text{VII.68})$$

Так как ξ_s и T_s постоянны, их производные по времени равны нулю. Уравнения (VII.67), (VII.68) правильны для возмущений произвольной величины. Предположим теперь, что возмущения

$$x = \xi - \xi_s; \quad y = T - T_s \quad (\text{VII.69})$$

малы. Нелинейные разности в квадратных скобках можно тогда вычислить, разложив их в ряд Тейлора

$$\begin{aligned} r(\xi, T) - r(\xi_s, T_s) &= x \left(\frac{\partial r}{\partial \xi} \right)_s + y \left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_s + O_2 \\ Q(T) - Q(T_s) &= y \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_s + O_2 \end{aligned}$$

где индекс s означает, что производные вычисляются в стационарных условиях (ξ_s, T_s) , и O_2 обозначает члены порядка x^2, xy, y^2 и более высокого порядка малости по x и y . Подставляя эти выражения в формулы (VII.67), (VII.68) и опуская O_2 , находим:

$$\begin{aligned}\theta \frac{dx}{dt} &= - \left[1 - \theta \left(\frac{\partial r}{\partial \xi} \right)_s \right] x + \left[\theta \left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_s \right] y \\ \theta \frac{dy}{dt} &= \left[J \theta \left(\frac{\partial r}{\partial \xi} \right)_s \right] x - \left[1 + \left(\frac{dQ}{dT} \right)_s - J \theta \left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_s \right] y\end{aligned}$$

Для простоты последующих формул введем три параметра устойчивости:

$$L = 1 - \theta \left(\frac{\partial r}{\partial \xi} \right)_s; \quad M = 1 + \left(\frac{dQ}{dT} \right)_s; \quad N = J \theta \left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_s \quad (\text{VII.70})$$

Тогда уравнения принимают вид:

$$\theta \frac{dx}{dt} = -Lx + \frac{N}{J} y \quad (\text{VII.71})$$

$$\theta \frac{dy}{dt} = J(1-L)x - (M-N)y \quad (\text{VII.72})$$

С решением такого рода уравнений мы встречались в разделе V.1. Сравнивая их с уравнениями (V.13) и (V.15), мы видим, что решением их служит комбинация экспоненциальных функций вида $e^{mt/\theta}$, где m — корень квадратного уравнения

$$m^2 + (L+M-N)m + (LM-N) = 0 \quad (\text{VII.73})$$

Сумма и произведение двух корней m_1 и m_2 сразу выражаются через параметры L, M и N :

$$m_1 + m_2 = -(L+M-N); \quad m_1 m_2 = LM-N \quad (\text{VII.74})$$

Условием того, что m_1 и m_2 действительны, будет:

$$L^2 + M^2 + N^2 - 2MN - 2NL - 2LM + 4N > 0 \quad (\text{VII.75})$$

Тогда решение уравнений (VII.71), (VII.72) может иметь форму одной из кривых, представленных на рис. VII.13. Кривые A, B и C соответствуют случаю, когда оба корня m_1 и m_2 отрицательны. Если отвлечься от возможности появления максимума или минимума (кривые A и C), все они ведут себя, в общем, одинаково, стремясь к нулю при достаточно больших временах. Это означает, что возмущения $x = \xi - \xi_s$ и $y = T - T_s$ затухают с течением времени, и мы можем с полным правом сказать, что стационарный режим устойчив. Если теперь m_1 и m_2 действительны и отрицательны, то их сумма будет отрицательна, а произведение положительно, т. е.

$$L+M > N; \quad LM > N \quad (\text{VII.76})$$

Условие (VII.76) — критерий устойчивости в случае, когда корни действительны. Кривая D соответствует одному отрицательному

и одному нулевому корню; это означает, что стационарный режим устойчив в том ограниченном смысле, что возмущения остаются малыми, хотя и не спадают до нуля. Мы не будем считать это достаточным условием устойчивости, требуя, чтобы в устойчивом режиме возмущения спадали с течением времени до нуля (математики называют это асимптотической устойчивостью). Кривые E и F соответ-

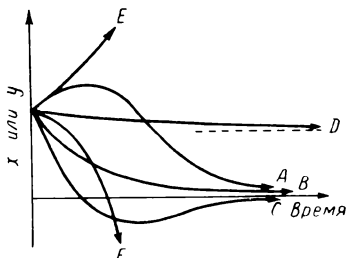


Рис. VII.13. Форма решения уравнений (VII.71) и (VII.72) при действительных значениях корней.

ствуют случаю, когда один или оба корня m_1 и m_2 положительны. Здесь возмущение нарастает со временем, указывая на неустойчивость режима. Если один из корней положителен, а другой отрицателен, их произведение отрицательно и второе из условий (VII.76) нарушается. Если оба корня положительны, то положительна их сумма и нарушается первое условие. С другой стороны, если корни не являются действительными, они будут комплексно сопряженными, и их произведение всегда будет положительно. В этом случае вид решения иллюстрируется кривыми, изображенными на рис. VII.14. Кривая A , изображающая затухающие колебания, соответствует случаю, когда действительная часть m_1 и m_2 отрицательна. Очевидно, в этом случае режим устойчив, так как возмущения затухают. Но сумма двух комплексно сопряженных чисел равна их удвоенной действительной части, так что действительные части будут отрицательны, если отрицательна сумма $m_1 + m_2$. Это совпадает с первым из условий (VII.76), а второе условие выполняется автоматически. Кривая B на рис. VII.14 соответствует случаю, когда действительная часть m_1 и m_2 равна нулю. При этом x и y колеблются с постоянной амплитудой и, хотя возмущение остается ограниченным, такая форма устойчивости не считается достаточной. Кривая C соответствует корням с положительной действительной частью и дает колебания с неограниченно возрастающей амплитудой (это, конечно, пример неустойчивости).

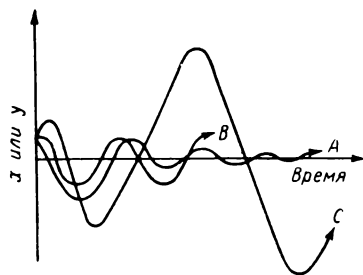


Рис. VII.14. Форма решения уравнений (VII.71), (VII.72) при комплексных значениях корней.

Таким образом, условия (VII.76) являются как необходимыми, так и достаточными. В теории нелинейных дифференциальных уравнений существует теорема, утверждающая, что если уравнения, линеаризованные в окрестности стационарного состояния, имеют устойчивые решения, то нелинейные уравнения имеют решения, возвращающиеся к стационарному состоянию, е с л и в о з м у

щения достаточно малы. Условия (VII.76) являются поэтому необходимыми и достаточными условиями локальной устойчивости стационарного режима. Сравнивая формулы (VII.70) и (VII.76) с неравенством (VII.64), написанным для наклонов линий Γ и Λ , мы видим, что если условие $LM > N$ удовлетворено, то наклон линии Λ превышает наклон кривой Γ . Следовательно, рассуждения, основанные на изучении наклона кривых тепловыделения и теплоотвода дают только один из двух критериев устойчивости и в общем случае не являются достаточными (см. упражнение (VII.12)). Физический смысл другого критерия менее очевиден. Мы видели, что если возвращение к стационарному режиму имеет колебательный характер, то первое из условий (VII.76) показывает, являются ли эти колебания затухающими.

Найденные критерии устойчивости не дают, однако, никакой информации о величине возмущений, которые будут затухать. Возможно, что после сильного возмущения реактор перейдет в другой стационарный режим. Чтобы исследовать поведение реактора при больших возмущениях, необходимо проинтегрировать нелинейные уравнения. Это связано с трудоемкими вычислениями, и сколь угодно полное исследование может быть выполнено только с помощью вычислительной машины. Прежде чем дать некоторые примеры расчета, полезно привести эвристические рассуждения Амундсона и Билоуса, указывающие качественное поведение решений нелинейных уравнений.

Запишем уравнения, которые нам предстоит решать, в виде

$$\theta \frac{d\xi}{dt} = -\xi + \theta r(\xi, T) \equiv F(\xi, T) \quad (\text{VII.77})$$

$$\theta \frac{dT}{dt} = T_f - T + J\theta r(\xi, T) - Q(T) \equiv G(\xi, T) \quad (\text{VII.78})$$

где F и G обозначают правые части соответствующих уравнений в плоскости с координатами ξ, T , которую мы будем называть фазовой плоскостью (термин, заимствованный из нелинейной механики), выделим полосу, идущую от низких температур к высоким и ограниченную снизу линией $\xi = 0$ и сверху линией $\xi = \xi_{\max}$ (где ξ_{\max} — степень полноты реакции, при которой исчерпывается лимитирующий реагент). Кривая $F(\xi, T) = 0$ есть не что иное, как кривая $\xi = \xi_s(T)$, со свойствами которой мы уже знакомы. Эта кривая показана на рис. VII.15, где она имеет форму, характерную для обратной экзотермической реакции. Заметим теперь, что $F(0, T) > 0$, так как на оси $\xi = 0$ величина $r > 0$. Следовательно, кривая $F = 0$ делит фазовую плоскость на две области, причем снизу от кривой F положительно (т. е. $\frac{d\xi}{dt} > 0$ и ξ растет), а сверху F отрицательно (т. е. ξ уменьшается). Поскольку $r(\xi, T) = 0$ на равновесной кривой $\xi = \xi_s(T)$, кривая $F(\xi, T) = 0$ должна лежать ниже равновесной. Кривая $G(\xi, T) = 0$, конечно, пересекается с $F(\xi, T) = 0$ в стационарной точке (ξ_s, T_s) . Существенную

информацию о форме этой кривой мы можем получить в случае $Q(T) = \kappa(T - T_{c,j})$. Кривая $G(\xi, T) = 0$ пересекается с равновесной кривой при $T = T_c^*$, т. е. в низкотемпературном конце области, где $\xi = \xi_c(T)$ довольно велико. Наклон кривой $G = 0$ в этой точке отрицателен, и если он остается отрицательным все время, как показано на рис. VII.15, то возможно не более, чем одно пересечение и соответственно только одно стационарное решение. Кривая $G = 0$ обязательно пересекает ось $\xi = 0$, поскольку функция $J\theta_r(0, T)$ с увеличением температуры может стать очень большой, но остается ограниченной, в то время как $(1 + \kappa)(T - T_c^*)$ неограниченно возрастает. Предположим, что кривая $G = 0$ имеет форму, показанную на рис. VII.15, и существует только один стационарный режим S . Кривая $G = 0$ делит рассматриваемую полосу фазовой

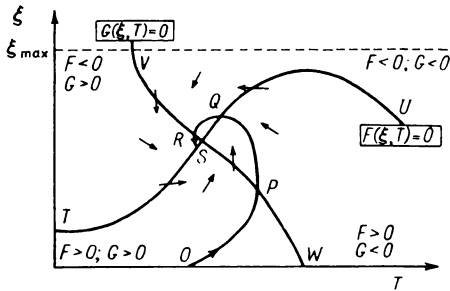


Рис. VII.15. Фазовая плоскость при единственном стационарном режиме.

и меньших значений T . Когда изображающая состояние реактора точка попадает на линию SU , $F = 0$ и степень полноты реакции стационарна, но $G < 0$, так что температура продолжает уменьшаться. Направление стрелок показывает, что решение должно закручиваться по спирали вокруг стационарной точки T ; типичное решение дает кривая $OPQRS$. Эта кривая представляет ход решения нестационарных уравнений в фазовой плоскости, причем время t служит параметром, изменяющимся вдоль кривой.

Если изобразить зависимость ξ и T от времени, функции $\xi(t)$ и $T(t)$ будут такими, как на рис. VII.16. Здесь O — начальная точка ($\xi(0)$, $T(0)$), и как температура, так и степень полноты реакции сначала возрастают. Температура достигает максимума в точке P , а степень полноты реакции увеличивается вплоть до точки Q , после чего начинает падать. Тем временем скорость падения температуры снижается и температура достигает минимума в точке R . Таким образом, ξ и T приближаются к стационарному состоянию путем затухающих колебаний. Такому поведению решений должно соответствовать устойчивое стационарное состояние с комплексно сопряженными корнями. В других случаях, когда корни действительны, приближение к стационарному режиму не будет колебательным.

Приведенные рассуждения показывают качественный характер

плоскости на две области, причем слева от нее G положительно (т. е. $\frac{dT}{dt} > 0$, и T возрастает), а справа $G < 0$ (T уменьшается).

Стрелки на рис. VII.15 указывают общее направление, в котором перемещаются решения нестационарных уравнений. Например, в области WSU $F > 0$ и $G < 0$; поэтому состояние реактора должно смещаться в сторону больших значений ξ

поведения решений нестационарных уравнений. Количественные результаты для частного случая необратимой реакции первого порядка приведены на рис. VII.17. В этом так называемом «фазовом портрете» даны результаты большого числа расчетов нестационарного процесса при различных начальных условиях. Рис. VII.17 не очень детализирован, так как на нем проведено только 12 кривых,

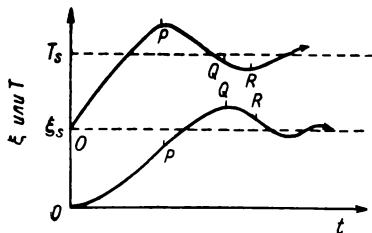


Рис. VII.16. Приближение к стационарному режиму во времени.

но в случае необходимости можно с хорошей точностью провести промежуточные кривые путем интерполяции. Из рис. VII.17 видно, например, что процесс, начавшийся с $\xi = 0$ и $T = 340^\circ \text{K}$ — температуры, весьма близкой к стационарной $T_s = 337^\circ \text{K}$, — пройдет через резкий температурный максимум: реактор разогреется почти до 365°K , прежде чем вернуться к стационарному режиму. Иногда очень важно знать, как протекают такого рода переходные процессы.

В случае, когда имеется три стационарных режима, кривые $F = 0$ и $G = 0$ должны пересекаться три раза. Так как приведенные рассуждения о форме кривой $F = 0$ и положении конечных точек V и W кривой $G = 0$ сохраняют силу в любом случае, единственный способ обеспечить три пересечения — это провести кривую $G = 0$ так, как на рис. VII.18, где S_1, S_2, S_3 — три стационарных режима. Снова F отрицательно сверху от кривой $ZS_1S_2S_3U$ и положительно снизу от нее, а G положительно слева от $VS_1S_2S_3W$ и отрицательно справа от этой кривой.

Рисуя, как и раньше, стрелки, указывающие направление, в котором перемещается нестационарное решение, видим, что траектории закручиваются вокруг точек S_1 и S_3 , но не вокруг точки S_2 . Изогнутые стрелки, проведенные вблизи S_2 , показывают, что решения удаляются от этой точки. В действительности имеются две и только две траектории, которые входят в точку S_2 : линия XS_2 , идущая сверху, и линия YS_2 , идущая снизу. Они, конечно, физически нереализуемы, так как малейшее возмущение отклонит траекторию решения в сторону точек S_1 или S_3 . Линия XS_2Y является сепаратрисой, так что процесс, начавшийся с любого исходного состояния, лежащего слева от нее, приходит к стационарной точке S_1 , а справа — к точке S_3 .

Знать сепаратрису очень важно при пуске реактора; если, например, требуется вывести реактор в высокотемпературный

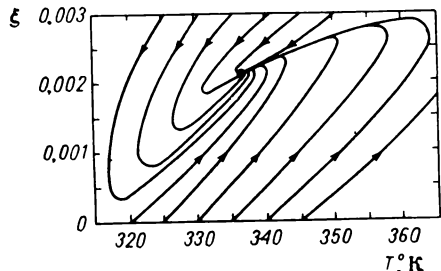


Рис. VII.17. Фазовый портрет реактора с единственным стационарным режимом.

стационарный режим, то для этого иногда необходим предварительный подогрев. Это можно продемонстрировать на рис. VII.19, где снова изображен фазовый портрет экзотермической необратимой реакции

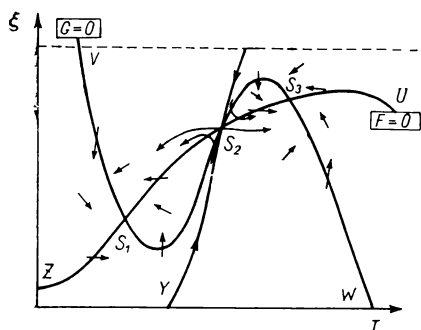


Рис. VII.18. Фазовая плоскость в случае трех стационарных режимов.

первого порядка с тремя стационарными режимами A , B и C ; линия DBE — сепаратриса. Пусть требуется вывести реактор в стационарный режим C . Рассмотрим следующую процедуру пуска. Сначала реактор наполняется так медленно, что реакция идет почти до конца. Затем температура повышается до значения, совпадающего со стационарной температурой в режиме C , после чего в реактор подаются со стационарной скоростью холодные реагенты. Такой процедуре пуска соответствует начальная точка I . Решение нестационарных уравнений с этими начальными условиями приводит к невыгодному стационарному режиму A , так как реагенты расходуются настолько быстро, что тепла реакции не хватает на подогрев исходной смеси. Однако небольшой дополнительный подогрев до точки I' уже будет достаточен для выведения процесса в режим C , хотя сначала температура будет падать. С другой стороны, если начать с нулевой степени полноты реакции и стационарной температуры (точка K), скорость реакции будет настолько велика, что температура резко подскочит, прежде чем вернуться к своему стационарному значению. Масштабом температуры здесь служит параметр J , так что прирост температуры на величину порядка $J/4$ может иметь для некоторых реакций катастрофические последствия.

Читатель может заметить, что наше утверждение о том, что мы учитываем произвольные возмущения стационарного режима, не-

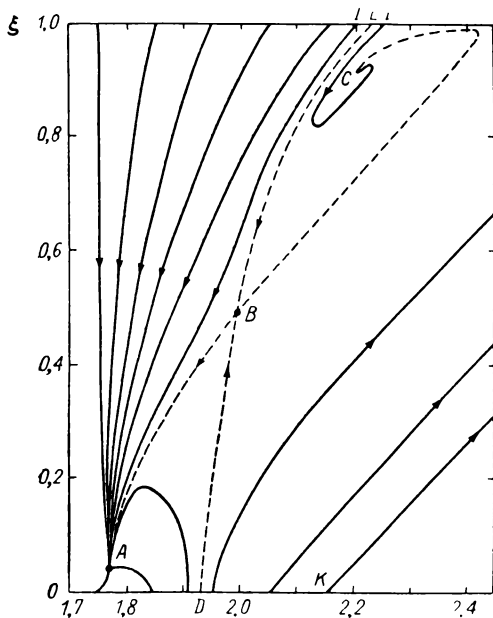


Рис. VII.19. Фазовый портрет реактора с тремя стационарными режимами.

сколько неверно. Мы критиковали физические рассуждения относительно наклона линий на рис. VII.12 на том основании, что возмущения ξ и T здесь слишком жестко связаны соотношением $\xi - \xi_s = \left(\frac{d\xi_s}{dT}\right)(T - T_s)$. Исследуя линеаризованные нестационарные уравнения, мы получили возможность учесть любые возмущения $x = \xi - \xi_s$ и $y = T - T_s$. Но, учитывая возмущение степени полноты реакции, мы фактически накладываем на возмущения концентрации условие $c_j - c_{j_s} = (\xi - \xi_s) \alpha_j$. Предположим, однако, что имеется возмущение концентрации, несовместное с возмущением степени полноты реакции (см. раздел VII.1). Тогда надо добавить к уравнениям для ξ и T уравнение для переменной несовместности ζ (VII.13). Теперь нам надо линеаризовать в окрестности стационарного режима три уравнения и получить три линейных уравнения для $x = \xi - \xi_s$, $y = T - T_s$, $z = \zeta$ ($\zeta_s = 0$). Можно показать, что внутренняя устойчивость уравнения (VII.13) приводит к тому, что условия устойчивости (VII.76) остаются и в этом случае необходимыми и достаточными. Способ доказательства указан в упражнении VII.14.

Мы не будем вдаваться в вывод условий устойчивости для R одновременно протекающих реакций. Достаточно сказать, что в этом случае должны быть удовлетворены $R + 1$ условий, из которых только одно можно получить с помощью физических рассуждений о наклоне кривых тепловыделения и теплоотвода.

Упражнение VII.12. Покажите, что в случае адиабатического реактора или эндотермической реакции условие $LM > N$, выведенное из сравнения наклонов линий Γ и Δ , является необходимым и достаточным.

Упражнение VII.13. Покажите, что, когда производительность реактора $q\xi$ максимальна, его стационарный режим устойчив (см. упражнение VII.11).

Упражнение VII.14. Линеаризуйте уравнения (VII.13), (VII.14) и (VII.30) при $R = 1$. Разыскивая решения вида $e^{mt/\theta}$, покажите, что кубическое уравнение для m имеет вид:

$$(m+1)[m^2 + (L+M-N)m + (LM-N)] = 0$$

Выведите отсюда, что критерий устойчивости (VII.76) является необходимым и достаточным при любых отклонениях c_1, \dots, c_s и T от стационарного режима.

Упражнение VII.15. Дайте физическую интерпретацию параметров L, M и N .

VII.5. Регулирование стационарного режима

Мы лишь вкратце коснемся вопросов регулирования и управления стационарным режимом реактора, поскольку полный анализ этой проблемы выходит за рамки этой книги. Прежде всего, мы покажем, что даже в случае простого регулирования с обратной связью возможны неожиданные затруднения, и величину, отклонения которой от стационарного значения воздействуют на регулятор, следует выбирать с осторожностью. Далее мы заметим, что линейные регуляторы в случае достаточно сильных возмущений оказы-

ваются неэффективными. Наконец, важные проблемы возникают в связи с конечным временем срабатывания регулятора.

Если условия $L + M > N$ и $LM > N$ удовлетворяются лишь с небольшим запасом, то можно ожидать, что возмущения будут затухать очень медленно, хотя стационарный режим и будет устойчивым. Поэтому может оказаться желательным усилить устойчивость с помощью надлежащей системы регулирования. В других случаях некоторые обстоятельства, например, необходимость использовать имеющуюся в наличии аппаратуру, могут заставить нас вести процесс в неустойчивом стационарном режиме и пытаться поддерживать его с помощью автоматического регулятора.¹ Самый простой способ регулирования — это измерять температуру в реакторе и изменять скорость теплоносителя в зависимости от отклонения температуры от стационарного значения. В этом случае κ будет зависеть от T и скорость теплоотвода не будет больше линейной функцией температуры. Пусть T_s — стационарная температура, которую мы хотим поддерживать, а скорость теплоотвода определяется уравнением (VII.37)

$$Q^* = \frac{hAq_c C_{Pc}}{hA + q_c C_{Pc}} (T - T_{cf})$$

Это выражение написано для реактора с рубашкой; предполагая, что оно всегда определяет скорость теплоотвода, мы тем самым допускаем, что переходные процессы в стенке реактора и в рубашке протекают намного быстрее, чем переходные процессы в реакторе. Предположим теперь, что q_{cs} — стационарная объемная скорость теплоносителя, необходимая для поддержания стационарной температуры $T = T_s$, т. е.

$$\kappa = \frac{q_{cs} C_{Pc}}{q C_P} \left| \left(1 + \frac{q_{cs} C_{Pc}}{hA} \right) \right. \quad (\text{VII.79})$$

Если положить

$$q_c = q_{cs} + \mu^* (T - T_s) \quad (\text{VII.80})$$

то мы имеем простейшую форму пропорционального регулирования без запаздывания, при которой скорость теплоносителя мгновенно возрастает пропорционально приросту температуры $T - T_s$. Тогда

$$Q(T) = \frac{q_{cs} C_{Pc}}{q C_P} \cdot \frac{[1 + \mu^* (T - T_s) / q_{cs}] (T - T_{cf})}{1 + (q_{cs} C_{Pc} / hA) [1 + \mu^* (T - T_s) / q_{cs}]} \quad (\text{VII.81})$$

¹ Часто оказывается, что скорость реакции в низкотемпературном режиме слишком мала, а проведение процесса в высокотемпературном режиме нежелательно из-за потери избирательности или технологических затруднений, связанных со слишком высокой температурой реагирующей смеси. При этом наилучшие показатели процесса могли бы быть достигнуты в неустойчивом среднем режиме, и задача стабилизации этого режима имеет важное практическое значение. — *Прим. перев.*

Следовательно

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_s \kappa + \mu \quad (\text{VII.82})$$

где

$$\mu = \mu^* \frac{(T_s - T_{cf}) C_{Pc}}{q C_P (1 + q_{cs} C_{Pc} / hA)^2} \quad (\text{VII.83})$$

Величина μ пропорциональна μ^* — константе пропорциональности регулятора. Если $\mu^* = 0$, т. е. регулирование не осуществляется, то, согласно уравнениям (VII.70), параметр M_0 стационарного режима равен $1 + \kappa$. Значение M в регулируемом процессе, которое мы обозначим через M_c , равно $1 + \kappa + \mu$; таким образом, M_c связан с соответствующим параметром для нерегулируемого процесса M_0 соотношением:

$$M_c = M_0 + \mu \quad (\text{VII.84})$$

Условиями устойчивости теперь будут

$$L + M_c - N = (L + M_0 - N) + \mu > 0 \quad (\text{VII.85})$$

и

$$LM_c - N = (LM_0 - N) + L\mu > 0 \quad (\text{VII.86})$$

Так как $L > 0$, всегда можно удовлетворить этим условиям, сделав μ достаточно большим. Рассмотренная схема соответствует идеальному пропорциональному регулированию и не очень реалистична. Тем не менее, наши рассуждения показывают, что всегда можно сделать неустойчивый режим устойчивым и усилить устойчивость, когда она слаба.

Если вместо отклонения температуры измеряется отклонение концентрации, регулировать неустойчивый режим невозможно. При таком способе регулирования надо положить

$$q_c = q_{cs} + \mu^* (\xi - \xi_s) \quad (\text{VII.87})$$

В этом случае M остается неизменным, так как $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_s = \kappa$, как и раньше; в нестационарных уравнениях появляется только новый член $\left(\frac{\partial Q}{\partial \xi}\right)_s = \mu$. Линеаризованные уравнения, аналогичные (VII.71) и (VII.72), принимают теперь вид

$$\begin{aligned} \theta \frac{dx}{dt} &= -Lx + \frac{N}{J} y \\ \theta \frac{dy}{dt} &= [J(1-L) - \mu] x - (M-N) y \end{aligned} \quad (\text{VII.88})$$

и условия устойчивости имеют вид:

$$\begin{aligned} L + M - N &> 0 \\ LM - N + \mu N / J &> 0 \end{aligned} \quad (\text{VII.89})$$

Мы видим, что μ входит только во второе условие, так что, если в нерегулируемом процессе первое условие не выполнено, то

такого типа регулирование никогда не сделает стационарный режим устойчивым. Оно даже не усилит слабоустойчивый режим, поскольку константа затухания при колебательном приближении к стационарному режиму равна $\frac{1}{2}(L + M - N)$ и не зависит от μ .

Существенное значение имеет изменение фазового портрета при увеличении параметра μ . Предположим, что стационарный режим устойчив при μ , большем некоторого критического значения μ' , но обладает некоторыми нежелательными особенностями при $\mu < \mu'$.

Конечно, мы спроектируем регулятор с $\mu > \mu'$, но неожиданная всхватка одного из реагентов может вернуть систему в область нежелательного поведения.

На рис. VII.20 показаны фазовые портреты при различных значениях μ для системы, поведение которой при отсутствии регулятора иллюстрируется рис. VII.19. Для среднего стационарного режима при отсутствии регулятора $L + M - N = LM - N = -2,25$. Параметр L равен 2, так что уравнения (VII.85), (VII.86) принимают вид:

$$-2,25 + \mu > 0 \quad (\text{VII.90})$$

$$-2,25 + 2\mu > 0 \quad (\text{VII.91})$$

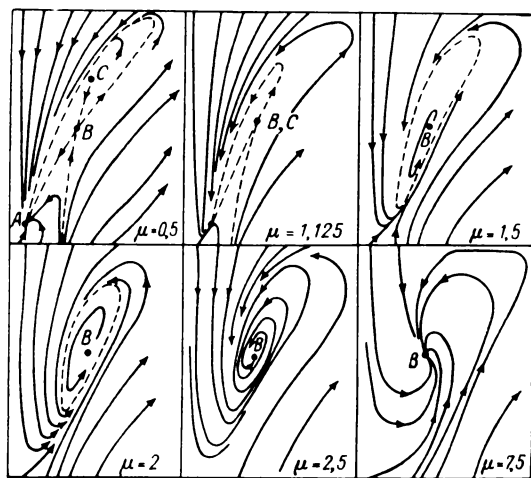


Рис. VII.20. Эволюция фазовой плоскости при усилении регулирования.

Стационарный режим не станет устойчивым вплоть до $\mu = \mu' = 2,25$. Другие стационарные режимы с увеличением μ будут менять свое положение и характер, и в конце концов исчезнут. При $\mu = 0,5$ сепаратриса перестает пересекаться с границей области, а стационарный режим C становится неустойчивым, так что все траектории приводят к стационарному режиму A . Эта ситуация сохраняется вплоть до $\mu = 1,125$, когда режим A находится на грани неустойчивости. Затем остается только один стационарный режим B , который по-прежнему неустойчив. Поскольку все траектории определенно входят внутрь полосы $0 \leq \xi \leq 1$, $0 \leq T < \infty$, а в точку B они входить не могут, возникает вопрос, к какому же состоянию приближается реактор с течением времени. Ответ состоит в том, что траектории приближаются по спирали к предельному циклу, охватывающему точку B . Таким образом, стационарное поведение системы соответствует режиму нелинейных колебаний, что, разумеется, крайне неудовлетворительно с технологической точки зрения.

С увеличением μ размер предельного цикла уменьшается (рис. VII.21), но даже при $\mu = 2,25$, когда стационарный режим B , наконец, должен стабилизироваться, предельный цикл не совсем исчезает. Чрезвычайно нелинейный характер колебаний при движении по предельному циклу виден из рис. VII.22. Резкие пики на кривых объясняются быстрым изменением скорости реакции при движении по верхней части предельного цикла. На рис. VII.20 приведены также фазовые портреты при $\mu = 2,5$ и $\mu = 7,5$, дающие представления о том, как улучшается регулирование с увеличением μ .

Тот факт, что предельный цикл исчезает при $\mu = \mu'$, следует обсудить несколько подробнее. Хотя в рассматриваемом частном случае предельный цикл мал и существует только до $\mu = 2,258$, в других случаях при этом может возникнуть крайне неприятная ситуация. Это явление совершенно необъяснимо в рамках линейной теории (как, впрочем, и само понятие предельного цикла), и мы можем здесь описать его лишь качественно. Предположим, что $\mu > \mu'$, так что стационарный режим становится устойчивым, когда

устойчивый предельный цикл еще не исчез. Такая ситуация представлена на рис. VII.23, где B — устойчивое стационарное состояние и L_2 — устойчивый предельный цикл, стягивающийся в точку B с увеличением μ . Так как режим B устойчив, решения нестационарных уравнений, начинающиеся вблизи B , должны входить в точку B . Но, с другой стороны, так как предельный цикл L_2 устойчив, решения, начинающиеся вне L_2 или внутри L_2 близко к нему, должны приближаться к L_2 по суживающейся или расширяющейся спирали. Единственный способ согласовать эти два утверждения — допустить, что внутри L_2 находится неустойчивый предельный

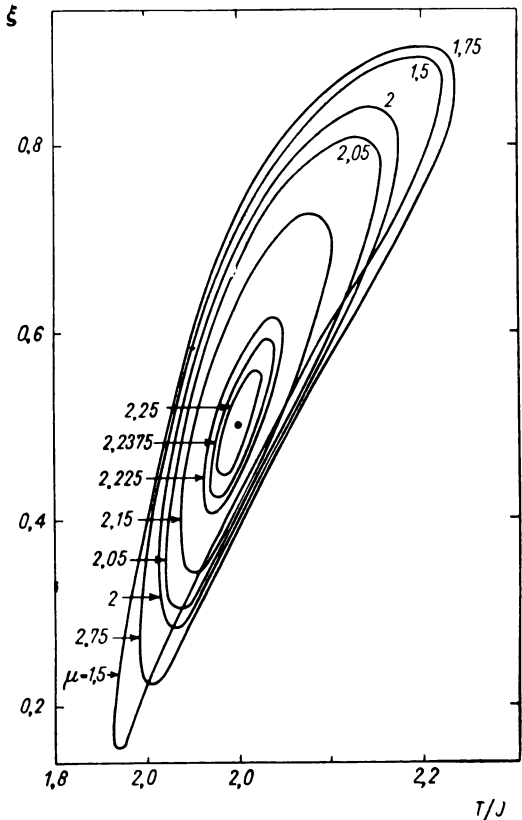


Рис. VII.21. Эволюция предельного цикла при усилении регулирования.

цикл L_1 , охватывающий точку B . Тогда любое решение, начавшееся внутри L_1 , войдет в B , а любое решение, начавшееся вне L_1 , выйдет на предельный цикл L_2 . Это означает, что, хотя регулирование сделало режим B устойчивым, область, внутри которой эффективно осуществляется регулирование, ограничивается областью внутри кривой L_1 , что может быть совершенно неудовлетворительно. Химик-технолог должен сознавать, что такие явления возможны, хотя мы не хотим сказать, что они обычны или встречаются довольно часто.

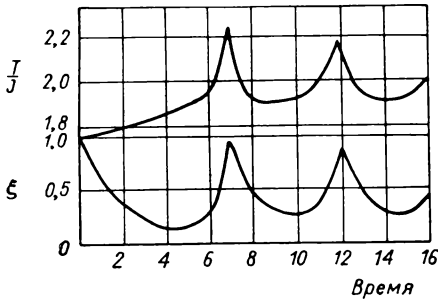


Рис. VII.22. Изменение состояния во времени при движении по предельному циклу.

является, конечно, практически, применяют регуляторы с изменением контрольной переменной пропорционально линейной комбинации отклонения x (или y), его производной и интеграла. Каждый из этих трех способов управления может давать или не давать возможности стабилизировать неустойчивый режим (см. приведенную ниже таблицу). Если же используется их комбинация, то существуют ограничения для значений констант пропорциональности, указывающие, вообще говоря, на то, что константы пропорциональности не могут быть слишком велики, когда существенно запаздывание регулятора. В таблице приведены три характеристики для каждого способа регулирования: I — в стационарном режиме нарушено условие $L + M > N$, но условие $LM > N$ выполнено; II — нарушено условие $LM > N$, но не $L + M > N$; III — оба условия в стационарном режиме нарушены. Знак плюс обозначает возможность стабилизации неустойчивого режима с помощью данного способа регулирования, а знак минус — невозможность.

Реальный регулятор можно описать, введя в уравнения время запаздывания. Это будет означать, что величина x в момент t будет пропорциональна не $y(t)$, а $y(t - \delta)$, где δ — время запаздывания. Мы не будем проводить полного анализа этой системы, но отметим

еще один вопрос, который мы хотим вкратце обсудить, — это влияние неидеальности регулятора. Пропорциональное регулирование, при котором x пропорционально отклонению температуры в тот же момент, неосуществимым.

Часто применяют регуляторы с изменением контрольной переменной пропорционально линейной комбинации отклонения x (или y), его производной и интеграла. Каждый из этих трех способов управления может давать или не давать возможности стабилизировать неустойчивый режим (см. приведенную ниже таблицу). Если же используется их комбинация, то существуют ограничения для значений констант пропорциональности, указывающие, вообще говоря, на то, что константы пропорциональности не могут быть слишком велики, когда существенно запаздывание регулятора. В таблице приведены три характеристики для каждого способа регулирования: I — в стационарном режиме нарушено условие $L + M > N$, но условие $LM > N$ выполнено; II — нарушено условие $LM > N$, но не $L + M > N$; III — оба условия в стационарном режиме нарушены. Знак плюс обозначает возможность стабилизации неустойчивого режима с помощью данного способа регулирования, а знак минус — невозможность.

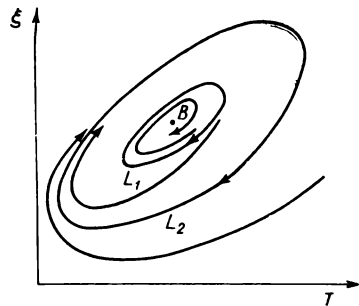


Рис. VII.23. Фазовая плоскость с двумя предельными циклами.

следующее: 1) величина δ накладывает ограничения на константу пропорциональности и может не позволить сделать ее настолько большой, чтобы стационарный режим стабилизировался; 2) хотя

| Способ регулирования | Тип стационарного режима | Возможность стабилизации | |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------|
| | | контроль x | контроль y |
| Пропорциональный | I | — | + |
| | II | + | + |
| | III | — | + |
| По производной | I | | + |
| | II | — | + |
| | III | — | + |
| Интегральный | I | — | — |
| | II | — | — |
| | III | — | — |

мы можем решить уравнения при $\delta > 0$ и устремить δ к нулю, предельное решение не обязательно совпадет с решением уравнений при $\delta = 0$. При этом анализ поведения идеального регулятора ($\delta = 0$) не даст условий устойчивости, справедливых при наличии хотя бы малейшего запаздывания.

VII.6. Последовательности реакторов

До сих пор мы рассматривали вопросы расчета только одиночного реактора. Посмотрим теперь, каков принципиальный недостаток реакторов идеального смешения и как от него можно хотя бы частично избавиться. Этим недостатком является необходимость большого времени контакта, так как реакция проводится в условиях, когда ее скорость мала из-за большой степени полноты реакции. Например, для необратимой реакции первого порядка со скоростью $r(\xi, T) = k(1 - \xi)$ время контакта, необходимое для достижения степени полноты реакции ξ , равно

$$\theta = \frac{\xi}{r(\xi, T)} = \frac{1}{k} \cdot \frac{\xi}{1 - \xi} \quad (\text{VII.92})$$

Если реакция проводится периодически при той же температуре, то она описывается уравнением

$$\frac{d\xi}{dt} = k(1 - \xi)$$

где степень полноты реакции в исходной смеси обозначена через ξ_f (вместо $\xi = 0$), а степень полноты реакции в смеси продуктов через ξ_p . Кривая, выражающая зависимость $1/r(\xi, T)$ от ξ при постоянной температуре, должна быть такой, как на рис. VII.25, поскольку $\frac{\partial r}{\partial \xi}$ всегда отрицательна и $r(\xi, T) = 0$ при $\xi = \xi_e(T)$.

Из уравнения (VII.96) видно, что время t равно площади под этой кривой между ординатами ξ_f и ξ_p , т. е. площади фигуры $ABCD$. Значение же θ равно площади прямоугольника $AECD$. Более того, мы видели в разделе IV.3, что вблизи равновесия все реакции идут по первому порядку; поэтому при $\xi \rightarrow \xi_e$ значение t увеличивается как $-\ln(\xi_e - \xi)$, в то же время θ увеличивается как $(\xi_e - \xi)^{-1}$. Следовательно, отношение θ/t всегда становится неограниченным при приближении степени полноты реакции к равновесной.

Однако, из рис. VII.25 видно также, как преодолеть указанный недостаток реакторов идеального смешения. Проведем реакцию от степени полноты ξ_f до степени полноты ξ_p с помощью двух реакторов, в первом из которых ξ растет от ξ_f до ξ' , а во втором — от ξ' до ξ_p . Тогда время контакта в первом реакторе будет равно площади прямоугольника $AFGH$, а во втором — площади прямоугольника $HJCD$. Очевидно, суммарное время контакта для двух реакторов будет меньше, чем для одиночного, потому что первый реактор теперь работает в условиях, когда скорость реакции выше. Если теперь использовать несколько реакторов, мы получим несколько таких прямоугольников с правыми верхними углами, лежащими на кривой. Чем больше число стадий, тем меньше суммарное время контакта, и в пределе мы достигнем площади под кривой, т. е. времени периодической реакции.

Исследование и проектирование последовательностей реакторов идеального смешения имеет, таким образом, важное практическое значение. Начиная с работ Денбига (см. библиографию на стр. 213), было предложено много графических методов расчета последовательностей реакторов. Например, с помощью рис. VII.26 удобно вести расчет последовательностей реакторов с равными временами контакта и температурой.

Если ξ_{n-1} — степень полноты реакции в смеси, входящей в n -й реактор, и ξ_n — степень полноты реакции в смеси, выходящей из него, то материальный баланс n -го реактора дает:

$$\xi_{n-1} = \xi_n - \theta r(\xi_n, T) \quad (\text{VII.98})$$

На рис. VII.26 даны зависимости ξ_{n-1} от ξ_n и прямая с единичным наклоном. Начав с ξ_0 (степень полноты реакции в исходной смеси), сразу же получаем из кривой степень полноты реакции в первом реакторе ξ_1 . Затем, проводя восходящую ступенчатую линию между кривой и прямой линиями, как это часто делается в различных технологических расчетах, последовательно получаем значения ξ_2 , ξ_3 и т. д. При различных T и θ кривые будут различными;

точка пересечения кривой и прямой линии соответствует равновесной степени полноты реакции при данной температуре.

Если поставить вопрос, при какой температуре степень превращения в одиночном реакторе с фиксированным временем контакта будет максимальной, то сразу напрашивается ответ, что этой температурой должна быть $T_m(\xi)$, т. е. температура, при которой скорость реакции максимальна. Это действительно так, поскольку

$$\xi_f - \xi + \theta r(\xi, T) = 0 \quad (\text{VII.99})$$

и следовательно

$$\frac{d\xi}{dT} = \theta \frac{\partial r}{\partial T} \left/ \left(1 - \theta \frac{\partial r}{\partial \xi} \right) \right. \quad (\text{VII.100})$$

Это выражение может обратиться в нуль только при $\frac{\partial r}{\partial T} = 0$, т. е. $T = T_m(\xi)$ и $r = r_m(\xi)$. Если для температуры имеются ограниче-

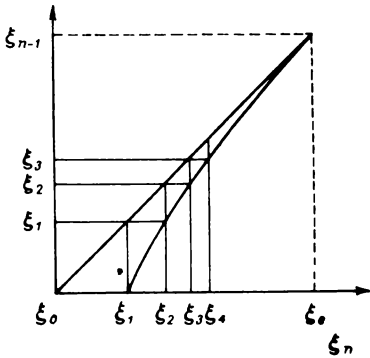


Рис. VII.26. Графическое построение степени полноты реакции в последовательно соединенных одинаковых реакторах.

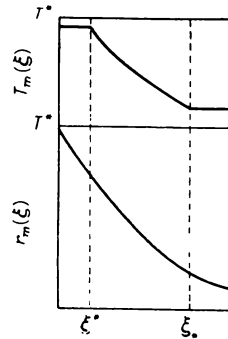


Рис. VII.27. Зависимость оптимальной температуры и максимальной скорости реакции от степени полноты реакции.

ния, например, $T_* \leq T \leq T^*$, то по-прежнему $r(\xi, T)$ надо сделать как можно большим в пределах этих ограничений. Мы видели в п. IV.2, что величина $T_m(\xi)$ становится очень большой при малых ξ , так что ограничение температуры сверху имеет существенное значение. Если величина $T_m(\xi)$, определяемая формулой (IV.24), превышает T^* , то r максимально при $T = T^*$ и $r_m(\xi) = r(\xi, T^*)$ при всех $\xi \leq \xi^*$ (где $T^* = T_m(\xi^*)$). Если $T_* \leq T \leq T^*$, т. е. $\xi^* \leq \xi \leq \xi_*$ (где $T_* = T_m(\xi_*)$), то $r_m(\xi)$ определяется формулой (IV.24). Если $\xi \geq \xi_*$, то $r_m(\xi) = r(\xi, T_*)$. Результирующая кривая для максимальной скорости реакции показана на рис. VII.27. Эта кривая имеет разрывную вторую производную при $\xi = \xi^*$ и $\xi = \xi_*$. Далее мы будем всегда предполагать, что в выражении для $r_m(\xi)$ учтены температурные ограничения.

Для необратимой или обратимой эндотермической реакции $T_m(\xi) = T^*$ при любом значении ξ , так что следует неизменно вести процесс при максимально допустимой температуре. Однако в случае обратимой экзотермической реакции оптимальная температура будет зависеть от степени полноты реакции и можно ожидать, что последовательность реакторов с понижающейся по ходу потока температурой даст наибольший выход продукта. Легко предположить и нетрудно доказать, что температура в каждом реакторе должна быть такова, чтобы скорость реакции была максимальной. Читатель должен осознать, что это предположение нуждается в доказательстве, так как аналогичная гипотеза в случае двух реакций оказывается неверной.

Упражнение VII.16. Выведите формулу (VII.95).

Упражнение VII.17. Скорость обратимой реакции первого порядка $r = k_1(c_{20} - \xi) - k_2(c_{10} + \xi)$ при постоянной температуре можно представить в виде $r = (k_1 + k_2)(\xi_e - \xi)$. Покажите, что, если ξ увеличивается от ξ_{n-1} до ξ_n в n -м реакторе последовательности, то время контакта в этом реакторе определяется соотношением

$$1 + (k_1 + k_2) \theta_n = (\xi_e - \xi_{n-1}) / (\xi_e - \xi_n)$$

Выведите отсюда, что задача отыскания последовательности θ_n ($n = 1, 2, \dots, N$) с $\sum \theta_n = \Theta$, для которой ξ_N максимально, эквивалентна задаче отыскания набора чисел x_n ($n = 1, 2, \dots, N$), для которого среднее арифметическое задано, а среднее геометрическое должно быть максимальным. Что вы знаете о классической задаче элементарной математики, которая позволяет немедленно решить поставленную задачу? Если вы ничего не знаете о соотношении между средним арифметическим и средним геометрическим, то попытайтесь найти его и тем самым докажете, что $\theta_n = \Theta/N$ и

$$\xi_N = \xi_e - (\xi_e - \xi_0) [1 + (k_1 + k_2) \Theta/N]^{-N}$$

Упражнение VII.18. Предполагается провести реакцию $2A \rightleftharpoons P + Q$ в одном или нескольких реакторах идеального смешения при постоянной объемной скорости потока $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$. Исходная концентрация вещества A равна $40 \text{ кмоль}/\text{м}^3$, веществ P и Q — нулю; константа скорости прямой реакции $0,9 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$, а константа равновесия 16. Каков должен быть размер сосуда, чтобы конечные концентрации веществ P и Q составляли 85% от равновесных? Если можно использовать сосуды емкостью 5% от емкости одиночного реактора, то сколько нужно малых сосудов, чтобы получить ту же степень превращения в последовательности реакторов?

Упражнение VII.19. Процесс получения вещества X из веществ A и B с помощью реакции $A + B \rightarrow X$ проводится в двух последовательно соединенных реакторах идеального смешения. Реакция идет по второму порядку и оба реагента подаются в эквимольных количествах. Если необходимо достичь 90%-го превращения, найдите отношение объемов реакторов, при котором суммарный объем будет минимальным.

Упражнение VII.20. Непрерывный процесс омыления проводится в двух последовательно соединенных реакторах идеального смешения. Реакция идет по второму порядку. Эфир и щелочь подаются в виде раствора с одинаковой постоянной молярной концентрацией, и общий объем системы сохраняется постоянным. Найдите, при каком отношении объемов реакторов выход продукта на единицу объема системы будет наибольшим, если суммарная степень превращения близка к 100%.

VII.7. Оптимальные последовательности реакторов

При исследовании оптимальных последовательностей реакторов введем систему обозначений, которая может показаться неестественной, но в действительности дает возможность лучше понять метод расчета, который мы применим. Эти обозначения даны на рис. VII.28, где последовательность N реакторов пронумерована в обратном порядке. При этом ξ_n и T_n обозначают степень полноты реакции и температуру в n -м реакторе, считая от конца, а ξ_{n+1} (не ξ_{n-1}) — степень полноты реакции в смеси, поступающей в этот реактор. В соответствии с этим степень полноты реакции в исходной смеси, поступающей во всю систему, обозначается через ξ_{N+1} . Эта величина может равняться нулю, но пока мы не будем полагать $\xi_{N+1} = 0$. Такая система обозначений оправдана тем, что мы будем исследовать реакторы последовательности, начиная от конца к началу, сначала рассчитывая один реактор, последний по ходу потока,

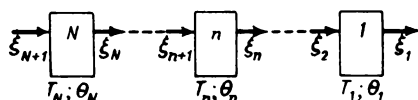


Рис. VII.28. Последовательность реакторов.

затем два последних и т. д. Иначе нам пришлось бы характеризовать n -й реактор как числом n (его номером, считая от начала последовательности), так и общим числом реакторов в последовательности N .

В принятой системе обозначений стационарное уравнение материального баланса n -го реактора, в котором протекает единственная реакция $\sum_j \alpha_j A_j = 0$, имеет вид:

$$\xi_{n+1} - \xi_n + \theta_n r(\xi_n, T_n) = 0 \quad (\text{VII.101})$$

Поставим теперь задачу выбора таких значений θ_n и T_n ($n = 1, 2, \dots, N$), чтобы производительность процесса была максимальной. Решение этой задачи зависит, конечно, от того, что мы понимаем в данном случае под производительностью. Разумно потребовать, чтобы скорость выработки некоторого продукта — скажем, A_1 ($\alpha_1 > 0$), — отнесенная к полному объему системы, была максимальной. Общая для всех реакторов объемная скорость потока равна q , так что в единицу времени производится $\alpha_1 q (\xi_1 - \xi_{N+1})$ молей вещества A_1 . Полный объем системы равен $q \sum_{n=1}^N \theta_n$, следовательно, величина, которую мы хотим сделать максимальной, пропорциональна

$$(\xi_1 - \xi_{N+1}) / \sum_n \theta_n$$

Как мы увидим далее, это можно сделать различными способами.

Пусть требуется, чтобы концентрация вещества A_1 в смеси продуктов реакции была не ниже некоторой минимальной. Тогда

значение ξ_1 фиксировано, и при заданной величине ξ_{N+1} задача состоит в том, чтобы минимизировать $\sum_n \theta_n$. Другой способ разумно поставить задачу — это предположить, что стоимость системы, вообще говоря, зависит от ее объема и потому при заданной степени превращения оптимальным будет тот вариант, при котором полный объем системы минимален. Любым из этих способов мы ставим следующую задачу. Пусть ξ_1 задано; тогда как надо выбрать θ_n и T_n ($n = 1, 2, \dots, N$), чтобы при заданном ξ_{N+1} сумма $\sum_{n=1}^N \theta_n$ была минимальной? Запишем это минимальное значение как функцию N и ξ_{N+1} :

$$f_N(\xi_{N+1}) = \min \sum_{n=1}^N \theta_n \quad (\text{VII.102})$$

Заметим, в первую очередь, что на самом деле только $2N - 1$ величин подлежат свободному выбору. Действительно, при заданном ξ_{N+1} и любых выбранных $\theta_N, T_N, \theta_{N-1}, \dots, \theta_2, T_2$ мы можем последовательно вычислить $\xi_N, \xi_{N-1}, \dots, \xi_2$ с помощью уравнений (VII.101). Но для последнего реактора

$$\theta_1 = \frac{\xi_1 - \xi_2}{r(\xi_1, T_1)} \quad (\text{VII.103})$$

так что если T_1 выбрано, то θ_1 однозначно определяется тем, что должна быть достигнута заданная степень полноты реакции ξ_1 , и обе эти величины нельзя выбрать независимо. Это наводит на мысль, что было бы более естественно поставить вопрос об оптимальном выборе N температур T_n и $N - 1$ промежуточных степеней полноты реакции $\xi_2, \xi_3, \dots, \xi_N$. Такая постановка задачи имеет два преимущества. Во-первых, последовательность значений ξ_n упорядочена, что делает их отыскание более легким:

$$\xi_{N+1} \leq \xi_N \leq \xi_{N-1} \leq \dots \leq \xi_1$$

Во-вторых, уравнение (VII.101) гораздо легче разрешить относительно θ_n при заданном ξ_n , чем наоборот:

$$\theta_n = \frac{\xi_n - \xi_{n+1}}{r(\xi_n, T_n)} \quad (\text{VII.104})$$

Действительно, как только мы запишем суммарное время контакта в виде

$$\Theta_N = \sum_{n=1}^N \frac{\xi_n - \xi_{n+1}}{r(\xi_n, T_n)} \quad (\text{VII.105})$$

становится ясным, что если температуры в каждом из реакторов выбраы оптимальными ($T_n = T_n^0$), то скорость реакции должна быть максимальной в каждом реакторе последовательности. При любом выборе величин ξ_n каждый член в сумме (VII.105) можно минимизировать по отдельности, приняв

$$T_n^0 = T_m(\xi_n) \quad (\text{VII.106})$$

Это справедливо при любом выборе величин ξ_n , в том числе и при оптимальном выборе. Теперь мы можем учесть этот оптимальный выбор температур, заменив в уравнении (VII.105) величину $r(\xi_n, T_n)$ на $r_m(\xi_n)$ и написав

$$\Theta_N = \sum_{n=1}^N \frac{\xi_n - \xi_{n+1}}{r_m(\xi_n)} \quad (\text{VII.107})$$

Остается только выбрать ξ_2, \dots, ξ_N .

При $N = 1$ выбора не остается. В этом случае имеем:

$$f_1(\xi_2) = \frac{\xi_1 - \xi_2}{r_m(\xi_1)} \quad (\text{VII.108})$$

На рис. VII.29 проведена кривая Γ , отвечающая уравнению $z = 1/r_m(\xi)$. Так, как ξ_1 фиксировано, мы можем провести ординату AB и горизонтальную линию Γ_1 , проходящую через точку B . Уравнение (VII.108)

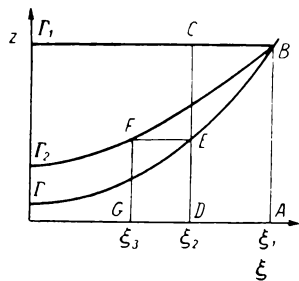


Рис. VII.29. Графическое построение оптимального режима.

получает тогда непосредственную графическую интерпретацию, так как при заданном ξ_2 нам остается только провести соответствующую ординату DC до пересечения с прямой Γ_1 , и $f_1(\xi_2)$ равно площади прямоугольника $ABCD$. Мы можем проградуировать кривую Γ значениями $T_m(\xi)$, а прямую Γ_1 — значениями $f_1(\xi_2)$; тогда оптимальное время контакта θ_1^0 берется из левого верхнего угла C , а оптимальная температура T_1^0 — из правого верхнего угла построенного нами прямоугольника.

Рассмотрим теперь случай, когда $N = 2$ и ξ_3 фиксировано (точка G на рис. VII.29). Нам надо выбрать ξ_2 , чтобы свести к минимуму

$$\Theta_2 = \frac{\xi_2 - \xi_3}{r_m(\xi_2)} + \frac{\xi_1 - \xi_2}{r_m(\xi_1)} \quad (\text{VII.109})$$

Очевидно, что $\xi_2^0(\xi_3)$ — оптимальное значение ξ_2 — лежит строго между ξ_1 и ξ_3 . Действительно, если положить ξ_2 равным ξ_1 или ξ_3 , то одна из стадий исчезает, и мы возвращаемся к процессу в одиночном реакторе. Но мы уже знаем (рис. VII.25), что всегда можно уменьшить суммарное время контакта, заменив одну стадию двумя, так что неравенство $\xi_3 < \xi_2 < \xi_1$ является стро-

гим. Следовательно, мы можем найти ξ_2^0 , дифференцируя Θ_2 по ξ_2 и полагая производную равной нулю. При этом получаем:

$$\frac{1}{r_m(\xi_2)} - \frac{r'_m(\xi_2)}{r_m^2(\xi_2)}(\xi_2 - \xi_3) - \frac{1}{r_m(\xi_1)} = 0 \quad (\text{VII.110})$$

На других примерах мы видели, что часто бывает полезно переосмыслить уравнение. В данном случае предельно просто выразить ξ_3 через ξ_2 :

$$\xi_3 = \xi_2 + \frac{r_m^2(\xi_2)}{r'_m(\xi_2)} \left[\frac{1}{r_m(\xi_1)} - \frac{1}{r_m(\xi_2)} \right] \quad (\text{VII.111})$$

Нанесем на рис. VII.29 кривую Γ_2 , точки которой имеют абсциссу ξ_3 , вычисленную по уравнению (VII.111), и ординату $1/r_m(\xi_2)$. Если вычислить ξ_3 при нескольких значениях ξ_2 , можно легко провести плавную кривую. Мы теперь утверждаем, что, начав с точки $(\xi_3, 0)$ — точка G на рис. VII.29 — и проведя вертикальную линию GF до пересечения с кривой Γ_2 , горизонтальную линию FE до пересечения с Γ , вертикальную линию EC до пересечения с Γ_1 и горизонтальную линию CB до пересечения с Θ , мы построим оптимальное решение. Так как ξ_3 и ξ_2 связаны соотношением (VII.111), то $\xi_2 = \xi_2^0(\xi_3)$; отсюда следует, что θ_2 и θ_1 равны площади прямоугольников $GFED$ и $DCBA$, соответственно, а их сумма принимает наименьшее возможное значение. Кривая Γ_2 может быть проградирована значениями $f_2(\xi_3)$; тогда $f_2(\xi_3)$ берется из верхнего левого угла прямоугольника, так же, как T_2^0 — из верхнего правого угла.

Покажем, теперь, что

$$\frac{df_n(\xi_{n+1})}{d\xi_{n+1}} = - \frac{1}{r_m(\xi_n^0(\xi_{n+1}))} \quad (\text{VII.112})$$

Заметим сразу, что это равенство справедливо при $n = 1$ и $n = 2$. Для $n = 1$ мы получаем его немедленно, дифференцируя уравнение (VII.108). Чтобы доказать его в случае $n = 2$, продифференцируем сумму (VII.109) по ξ_3 , учитывая функциональную зависимость ξ_2 от ξ_3 :

$$\frac{d\Theta_2}{d\xi_3} = \frac{\partial\Theta_2}{\partial\xi_3} + \frac{\partial\Theta_2}{\partial\xi_2} \cdot \frac{d\xi_2}{d\xi_3}$$

Однако, если $\xi_2 = \xi_2^0(\xi_3)$, то, согласно определению минимума, $\frac{\partial\Theta}{\partial\xi_2} = 0$, так что второе слагаемое равно нулю. При $\xi_2 = \xi_2^0(\xi_3)$ $\Theta_2 = f_2$, откуда сразу следует равенство (VII.112).

Для случая $n = 3$ используем так называемый принцип оптимальности, сформулированный Беллманом для систем рассматриваемого типа. Мы можем написать:

$$\Theta_3 = \frac{\xi_3 - \xi_4}{r_m(\xi_3)} + \left[\frac{\xi_2 - \xi_3}{r_m(\xi_2)} + \frac{\xi_1 - \xi_2}{r_m(\xi_1)} \right] \quad (\text{VII.113})$$

Чтобы найти $f_3(\xi_4)$, надо выбрать оптимальные значения ξ_2 и ξ_3 . Предположим, что мы выбрали ξ_3 некоторым образом, может быть, не наилучшим. Тогда нам, очевидно, не останется ничего лучшего, чем выбрать ξ_2 равным $\xi_2^0(\xi_3)$, так как при любом другом выборе ξ_2 сумма, данная в уравнении VII.13 в квадратных скобках, будет больше. При этом выборе ξ_2 правая часть уравнения (VII.113) принимает вид

$$\frac{\xi_3 - \xi_4}{r_m(\xi_3)} + f_2(\xi_3)$$

и теперь следует только выбрать ξ_3 так, чтобы привести это выражение к минимуму. Если мы найдем наилучшее значение ξ_3 , обозначаемое через $\xi_3^0(\xi_4)$, то

$$f_3(\xi_4) = \min \left[\frac{\xi_3 - \xi_4}{r_m(\xi_3)} + f_2(\xi_3) \right] \quad (\text{VII.114})$$

Используемый здесь принцип состоит в том, что, каково бы ни было первое решение (в данном случае ξ_3), последующие решения (в данном случае только ξ_2) должны быть оптимальными по отношению к результату первого решения.

Те же рассуждения, что и выше, показывают, что $\xi_4 < \xi_3 < \xi_2$, и мы можем найти минимум, дифференцируя правую часть уравнения (VII.114) по ξ_3 . Выполняя это и используя формулу (VII.112), находим:

$$\frac{1}{r_m(\xi_3)} - \frac{r'_m(\xi_3)}{r_m^2(\xi_3)} (\xi_3 - \xi_4) - \frac{1}{r_m(\xi_2^0(\xi_3))} = 0 \quad (\text{VII.115})$$

Уравнение (VII.115) трудно разрешить относительно ξ_3 , но оно сразу дает:

$$\xi_4 = \xi_3 + \frac{r_m^2(\xi_3)}{r'_m(\xi_3)} \left[\frac{1}{r_m(\xi_2^0)} - \frac{1}{r_m(\xi_3)} \right] \quad (\text{VII.116})$$

При различных значениях ξ_3 по формуле (VII.116) можно вычислить и построить кривую Γ_3 , точки которой имеют абсциссу ξ_4 и ординату $1/r_m(\xi_3)$. Проводя, как и раньше, вертикальные и горизонтальные линии, мы можем построить оптимальное решение для последовательности из трех реакторов.

В общем случае N -стадийной последовательности можно предположить, что $f_{N-1}(\xi_N)$ уже вычислено. Тогда

$$\Theta_N = \frac{\xi_N - \xi_{N+1}}{r_m(\xi_N)} + \left[\sum_{n=1}^{N-1} \frac{\xi_n - \xi_{n+1}}{r_m(\xi_n)} \right] \quad (\text{VII.117})$$

и, согласно принципу оптимальности Беллмана, каков бы ни был выбор ξ_N , величина в квадратных скобках будет наименьшей, если ξ_{N-1} , ξ_2 выбраны оптимальными. Но тогда эта величина будет равна $f_{N-1}(\xi_N)$, и если затем ξ_N выбрано оптимальным, то $\Theta_N = f_N(\xi_{N+1})$ и

$$f_N(\xi_{N+1}) = \min_{\{\xi_N\}} \left[\frac{\xi_N - \xi_{N+1}}{r_m(\xi_N)} + f_{N-1}(\xi_N) \right] \quad (\text{VII.118})$$

Дифференцируя это выражение по ξ_N и используя формулу (VII.112) с $n = N - 1$, получаем уравнение

$$\frac{1}{r_m(\xi_N)} - \frac{r'_m(\xi_N)}{r_m^2(\xi_N)} (\xi_N - \xi_{N+1}) - \frac{1}{r_m(\xi_{N-1}^0)} = 0 \quad (\text{VII.119})$$

которое снова преобразуется к виду

$$\xi_{N+1} = \xi_N + \frac{r_m^2(\xi_N)}{r'_m(\xi_N)} \left[\frac{1}{r_m(\xi_{N-1}^0)} - \frac{1}{r_m(\xi_N)} \right] \quad (\text{VII.120})$$

Отсюда следует, что можно построить последовательность кривых $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_N$ и последовательность чередующихся вертикальных

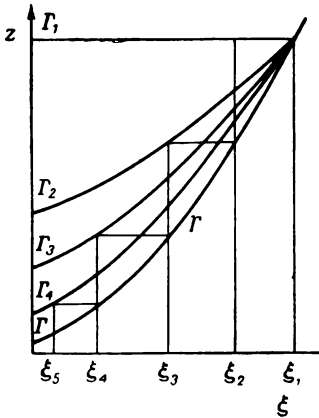


Рис. VII.30. Графическое построение оптимального режима.

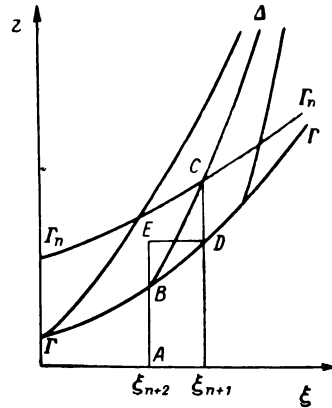


Рис. VII.31. Графическое построение кривых Γ_n .

и горизонтальных линий, идущих от точки $(\xi_{N+1}, 0)$ к $\Gamma_N, \Gamma, \Gamma_{N-1}, \Gamma, \Gamma_1, \Gamma$ и быстро построить таким образом оптимальное решение.

На рис. VII.30 показан случай для $N=4$. Заметим, что, поскольку в построении участвуют только вертикальные и горизонтальные линии, оно останется верным при произвольном изменении масштабов на координатных осях. В этом случае кривые надо градуировать, так как площади прямоугольников больше не будут равны θ_n . Недостаток этого построения заключается в том, что все кривые Γ_n примыкают к Γ в точке с абсциссой ξ_1 . Если требуется изменить ξ_1 , то все вычисления надо проделывать заново.

Можно, однако, указать способ графического построения кривой Γ_{n+1} из Γ_n с помощью системы фиксированных кривых, не зависящих от ξ_1 . Вспомним, что кривая Γ_n представляет собой график функции $z = g(\xi) = 1/r_m(\xi^0(\xi))$. Рассмотрим теперь семейство кривых Δ :

$$z = \frac{1}{r_m(\xi)} - \frac{r'_m(\xi)}{r_m^2(\xi)} (\xi - \xi') = h(\xi, \xi') \quad (\text{VII.121})$$

Эти кривые различаются значениями ξ' (рис VII.31). Действительно, ξ' является абсциссой точки пересечения кривой $z = h(\xi, \xi')$ с Γ , так как при $\xi = \xi'$ второй член в уравнении (VII.21) обращается в нуль. Предположим теперь, что Γ_n известно и мы хотим построить Γ_{n+1} , т. е.

$$1/r_m(\xi_{n+1}(\xi))$$

При любом ξ_{n+2} уравнение для $\xi_{n+1}^0(\xi_{n+2})$ имеет вид:

$$h(\xi_{n+1}, \xi_{n+2}) = g(\xi_{n+1}^0) \quad (\text{VII.122})$$

[см. уравнение (VII.119)]. Графически это означает, что мы проводим вертикаль из точки A на рис. VII.31 с координатами ξ_{n+2} и 0 до пересечения с кривой Γ в точке B , затем переходим на кривую из семейства Δ , начинающуюся в этой точке (BC), и идем по ней до пересечения с кривой Γ_n в точке C . Согласно уравнению (VII.122), абсцисса этой точки равна $\xi_{n+1}^0(\xi_{n+2})$. Но Γ_{n+1} представляет собой график функции $z = 1/r_m(\xi_{n+1}^0(\xi))$, и если мы опустимся по вертикали на кривую Γ (точка D), а затем переместимся по горизонтали до пересечения с продолжением вертикали AB , то точка пересечения E будет лежать на кривой Γ_{n+1} . Теперь Γ_1 можно провести сразу, так как она является просто горизонтальной прямой линией, и, начав с нее, можно построить Γ_2, Γ_3 и т. д. Последовательность кривых Γ_n , очевидно, монотонно сходится к Γ .

Мы потратили довольно много времени на этот простой пример, но, как бы он ни был прост, он иллюстрирует характер проблем, возникающих при оптимальном расчете. Мы ставили задачу в форме поиска минимального значения суммарного времени контакта при фиксированной степени превращения, но это эквивалентно задаче достижения максимальной степени превращения при фиксированном суммарном времени контакта. В обоих случаях должно иметься ограничение, поскольку, если бы требуемая конечная степень полноты реакции не была задана, мы могли бы сделать время контакта равным нулю, положив $\xi_1 = \xi_{N+1}$, а если бы во втором случае не было задано суммарное время контакта, мы могли бы достичь полного превращения, устремив Θ_N к бесконечности. Чтобы убедиться в эквивалентности обеих задач, решим задачу минимизации Θ_N при фиксированных N и $\xi_{N+1} = 0$, но при переменном ξ_1 . Мы получим зависимость минимального суммарного времени контакта Θ_N от ξ_1 , подобную той, которая изображена на рис. VII.32. Очевидно, Θ_N возрастает с увеличением требуемой степени полноты реакции ξ_1 и равно нулю при $\xi_1 = \xi_{N+1} = 0$. Оптимальная кривая служит границей между областями возможных и невозможных значений Θ_N , поскольку очень легко, выбрав температуры и промежуточные степени полноты реакции неоптимальным образом, получить значения Θ_N , большие минимального, но получить Θ_N , меньшие минимального значения, невозможно. Отыскивая минимум Θ_N при фиксированном ξ_1 , мы приближаемся по вертикали AB к точке A на оптимальной

кривой. Но к этой же самой точке можно прийти по горизонтали CA , что будет означать разыскание максимума ξ_1 при фиксированном θ_N . Граница между областями возможных и невозможных состояний должна быть единственной, и оба подхода дают один и тот же результат (см. упражнение VII.23).

В более сложных задачах оптимизации, возникающих на практике, нашей целью может быть сведение к минимуму стоимости последовательности реакторов, зависящей некоторым, иногда весьма сложным образом от параметров процесса. При этом может оказаться необходимым учитывать уравнение теплового баланса, поскольку расходы на ведение процесса, очевидно, будут зависеть от температуры в реакторах и количества теплоты, которое следует отвести. Таким образом, расходы на ведение процесса и капитальные затраты будут некоторой функцией варьируемых параметров $C_n(\xi_n, \xi_{n+1}, T_n, T_{n+1})$, так как уравнения материального и теплового баланса

$$\begin{aligned} \xi_{n+1} - \xi_n + \theta_n r(\xi_n, T_n) &= 0 \\ T_{n+1} - T_n + J\theta_n r(\xi_n, T_n) - Q_n &= 0 \end{aligned} \quad (\text{VII.123})$$

определяют θ_n и Q_n , а следовательно, и величину C_n . Задача состоит в сведении суммарных расходов к минимуму надлежащим выбором θ_N , θ_1 и

T_N , T_1 . Минимальное значение $\sum_{n=1}^N C_n$ будет зависеть от температуры и состава исходной смеси, так что мы можем написать:

$$f_N(\xi_{N+1}, T_{N+1}) = \min_{n=1}^N C_n \quad (\text{VII.124})$$

В этой задаче мы должны выбрать оптимальные значения $2N-1$ величин; так как сделать это одновременно очень трудно, полезно применить принцип оптимальности. При этом мы учитываем, что, каково бы ни было решение на первой стадии, последующие решения должны быть оптимальными и, следовательно

$$f_N(\xi_{N+1}, T_{N+1}) = \min [C_N + f_{N-1}(\xi_N, T_N)] \quad (\text{VII.125})$$

Здесь минимум достигается только оптимальным выбором ξ_N и T_N . С помощью формулы (VII.125) можно последовательно вычислять f_1 , f_2 и т. д. Такого рода техника хорошо приспособлена для расчетов с помощью вычислительных машин. Более подробное обсуждение этого вопроса можно найти в работах, приведенных в библиографии к этой главе (см. стр. 213).

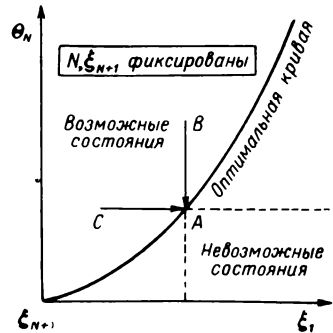


Рис. VII.32. Эквивалентность задач оптимизации.

Упражнение VII.21. Уравнение (VII.112) было доказано для случая $n = 2$. Дайте доказательство для произвольного n , используя ту же основную идею.

Упражнение VII.22. Скорость обратимой реакции первого порядка $A_1 \rightarrow A_2 = 0$ при $c_{20} = 0$, $c_{20} \neq 0$ равна

$$r(\xi, T) = A e^{-E/RT} (c_{20} - \xi) - A' e^{-E'/RT} \xi$$

Введя безразмерные переменные $\xi = c_{20} \zeta$, $\tau = RT/(E' - E)$, $\kappa = E'A'/EA$, $\sigma = E'/E$, покажите, что в отсутствие температурных ограничений

$$\tau_m(\zeta) = 1 / [\ln \zeta / (1 - \zeta) + \ln \kappa]$$

$$\rho_m(\zeta) = [(1 - \zeta)^\sigma / \zeta]^{1/(\sigma - 1)}$$

где $\rho_m = r_m [A^\sigma (\sigma - 1)^{\sigma - 1} / A' \sigma^\sigma]^{-1/(\sigma - 1)}$.

Найдите вид функций g и h (VII.121), с помощью которых строится оптимальное решение.

Упражнение VII.23. Покажите с помощью рис. VII.32, что показанная там оптимальная кривая определяет также максимум ξ_1/θ_N и $\xi_1 - \lambda\theta_N$ ($\lambda > 0$) при заданном ξ_{N+1} .

Упражнение VII.24. Покажите, что все рассчитанные в этом разделе оптимальные режимы устойчивы.

VII.8. Природа смешения в реакторе

Предполагая, что состав и температура реагирующей смеси постоянны во всем объеме реактора, мы предъявляем очень строгие требования к скорости перемешивания реагирующей смеси. Интересно, однако, попытаться учесть влияние неидеальности смешения на ход процесса. Мы не будем глубоко вдаваться в изучение этого вопроса, который гораздо более тщательно исследован в указанной в конце главы литературе, но только постараемся проиллюстрировать основные идеи.

Прежде всего ясно, что не все молекулы, входящие в реактор с временем контакта $\theta = V/q$, проведут в нем одинаковое время θ . Вследствие интенсивного перемешивания некоторые из них пройдут реактор почти мгновенно. Именно из-за того, что такие молекулы вносят очень малый вклад в химическое превращение, объем реактора идеального смешения приходится делать большим. Чтобы найти функцию распределения времени пребывания в реакторе, можно поставить следующий эксперимент. В момент $t = 0$ в реактор впрыскивается короткий импульс нейтрального трассирующего вещества и измеряется концентрация этого вещества в выходящем из реактора потоке. Если концентрация в момент t равна $c(t)$, то количество молекул, выходящих из реактора в течение малого промежутка времени от t до $t + dt$, будет пропорционально $c(t) dt$. Общее число молекул, вышедших из реактора, пропорционально $\int_0^\infty c(t) dt$ с той же константой пропорциональности. Таким образом, величина

$$p(t) dt = c(t) dt / \int_0^\infty c(t) dt \quad (\text{VII.126})$$

равна доле молекул, выходящих из реактора за интервал $(t, t + dt)$. Если все трассирующее вещество введено в реактор в момент $t = 0$, то $p(t) dt$ равно вероятности того, что молекула проводит в реакторе время от t до $t + dt$. Найдем эту вероятность.

Если трассирующее вещество не вступает в реакцию, его концентрация определяется уравнением (VII.3) с $r = 0$ (индекс j опускаем):

$$\theta \frac{dc}{dt} + c = c_f(t) \quad (\text{VII.127})$$

Мы можем решить уравнение (VII.127) при любой концентрации в исходной смеси. Если $c(0) = 0$, решение имеет вид:

$$c(t) = \frac{1}{\theta} \int_0^t c_f(s) e^{-(t-s)/\theta} ds \quad (\text{VII.128})$$

Предположим, что единичное количество трассирующего вещества введено в течение очень короткого периода $(0, t_1)$, т. е. $c_f(t) = 0$ при $t > t_1$ и

$$\int_0^{\infty} c_f(t) dt = \int_0^{t_1} c_f(t) dt = 1 \quad (\text{VII.129})$$

Тогда, согласно теореме о среднем:

$$c(t) = \frac{1}{\theta} e^{-(t-t_2)/\theta} \int_0^{t_1} c_f(s) ds = \frac{1}{\theta} e^{-(t-t_2)/\theta}$$

где $0 < t_2 < t_1$.

Однако, если все вещество введено мгновенно, то в пределе t_1 , а следовательно, и t_2 стремятся к нулю и

$$c(t) = \frac{1}{\theta} e^{-t/\theta} \quad (\text{VII.130})$$

Легко убедиться, что $\int_0^{\infty} c(t) dt = 1$ — это является следствием равенства (VII.129), так что уравнение (VII.130) одновременно определяет $p(t)$, т. е. плотность вероятности времени пребывания t .

Среднее время пребывания равно

$$\mu_t = \int_0^{\infty} t p(t) dt = \theta \int_0^{\infty} \left(\frac{t}{\theta}\right) e^{-t/\theta} d\left(\frac{t}{\theta}\right) = \theta \quad (\text{VII.131})$$

так как $\int_0^{\infty} x e^{-x} dx = 1$. Таким образом, номинальное время контакта θ является также средним временем пребывания в реакторе. Как видно из рис. VII.33, распределение времени пребывания в реакторе сильно размыто. Его дисперсия равна

$$\sigma_t^2 = \int_0^{\infty} (t - \mu_t)^2 p(t) dt = \theta^2 \int_0^{\infty} (x - 1)^2 e^{-x} dx = \theta^2 \quad (\text{VII.132})$$

Таким образом, стандартное отклонение σ_t равно среднему значению.

Предположим теперь, что мгновенное введение трассирующего вещества невозможно, но можно измерять $c_f(t)$ так же, как $c(t)$. Оказывается, что и в этом случае мы можем вычислить моменты распределения времени пребывания в реакторе. Чтобы убедиться в этом, введем характеристическую функцию

$$P(\omega) = \int_0^{\infty} e^{i\omega t} p(t) dt \quad (\text{VII.133})$$

Если все моменты существуют, мы можем разложить экспоненту в ряд и провести почленное интегрирование. Тогда

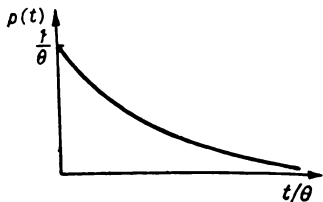
$$P(\omega) = \int_0^{\infty} p(t) dt + i\omega \int_0^{\infty} t p(t) dt - \frac{\omega^2}{2} \int_0^{\infty} t^2 p(t) dt + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} m_n \frac{(i\omega)^n}{n!} \quad (\text{VII.134})$$

где
$$m_n = \int_0^{\infty} t^n p(t) dt \quad (\text{VII.135})$$

Так как $c(0) = 0$ и $c(t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$, то, интегрируя уравнение (VII.127) от 0 до ∞ , имеем:

$$\begin{aligned} \theta \int_0^{\infty} \frac{dc}{dt} dt + \int_0^{\infty} c(t) dt &= \\ = \int_0^{\infty} c(t) dt &= \int_0^{\infty} c_f(t) dt \quad (\text{VII.136}) \end{aligned}$$

Рис. VII.33. Распределение времени пребывания в одиночном реакторе.



Соотношение (VII.136) выражает тот факт, что все введенное в реактор трассирующее вещество, в конце концов, выходит из него. Если нормировать этот интеграл на единицу, как в уравнении (VII.129), то $c(t) \equiv p(t)$.

Умножим теперь уравнение (VII.127) на $e^{i\omega t}$ и проинтегрируем его от 0 до ∞ . Интегрирование первого члена по частям дает

$$\theta \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \frac{dc}{dt} dt = [\theta e^{i\omega t} c(t)]_0^{\infty} - i\omega\theta \int_0^{\infty} e^{i\omega t} c(t) dt$$

причем первый член в правой части равен нулю.

Таким образом, находим:

$$(1 - i\omega\theta) P(\omega) = P_f(\omega) \quad (\text{VII.137})$$

где

$$P_f(\omega) = \int_0^{\infty} e^{i\omega t} c_f(t) dt = \sum_{n=0}^{\infty} m_{nf} \frac{(i\omega)^n}{n!}$$

Величины m_{nf} можно рассматривать как моменты распределения в исходной смеси. Из уравнений (VII.137) и (VII.134) следует, что

$$\sum_{n=0}^{\infty} m_n \frac{(i\omega)^n}{n!} = (1 - i\omega\theta)^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} m_{nf} \frac{(i\omega)^n}{n!} \quad (\text{VII.138})$$

и, приравнивая члены с одинаковыми степенями $i\omega$, мы получаем соотношение между моментами распределения на входе и выходе реактора. Получить общую формулу нетрудно (см. упражнение VII.25), но нас больше всего интересуют первые два момента, и мы займемся только ими. Очевидно, при $n = 0$ $m_0 = m_{0f} = 1$, что по существу то же самое, что уравнение (VII.136). При $n = 1$ и $n = 2$ имеем:

$$\begin{aligned} m_1 &= m_{1f} + \theta \\ m_2 &= m_{2f} + 2\theta m_{1f} + 2\theta^2 \end{aligned}$$

Но m_1 как раз совпадает с μ_f (средним значением t). Опустим индекс t и будем обозначать через μ и μ_f среднее значение t в потоке, соответственно входящем и выходящем из реактора. Тогда

$$\mu - \mu_f = \theta \quad (\text{VII.139})$$

равно среднему времени пребывания в реакторе, и если положить $\mu_f = 0$, то мы получим, как и раньше, $\mu = \theta$. Величина m_2 — момент относительно начала отсчета, в то время как дисперсия σ^2 — второй момент относительно среднего значения μ . Положим поэтому $\sigma^2 = m_2 - m_1^2$ и $\sigma_f^2 = m_{2f} - m_{1f}^2$. Тогда вторая формула дает:

$$\sigma^2 - \sigma_f^2 = \theta^2 \quad (\text{VII.140})$$

Предположим теперь, что имеется n последовательно соединенных реакторов идеального смешения и в первый из них подается мгновенный импульс ($\mu_f = \sigma_f^2 = 0$) трассирующего вещества.¹

Среднее время пребывания и дисперсия для потока, выходящего из последнего реактора, определяется как

$$\mu_n = \int_0^{\infty} t c_n(t) dt; \quad \sigma_n^2 = \int_0^{\infty} (t - \mu_n)^2 c_n(t) dt \quad (\text{VII.141})$$

Но, согласно уравнениям (VII.139) и (VII.140), на каждой стадии величина μ_n увеличивается на θ , а σ_n^2 — на θ^2 . Следовательно

$$\mu_n = n\theta; \quad \sigma_n^2 = n\theta^2 \quad (\text{VII.142})$$

Если суммарное время контакта фиксировано

$$n\theta = \Theta \quad (\text{VII.143})$$

¹ Здесь мы уже отказались от обратной нумерации реакторов, введенной в предыдущем разделе. — *Прим. авт.*

а n возрастает, то

$$\sigma_n^2 = \Theta^2/n \quad (\text{VII.144})$$

так что дисперсия времени пребывания в реакторе спадает до нуля при $n \rightarrow \infty$. Это согласуется с нашим представлением о том, что бесконечная последовательность реакторов идеального смешения с бесконечно малыми временами контакта эквивалентна реактору идеального вытеснения. В этом случае время пребывания одинаково для всех молекул и равно Θ , так что $p(t) = 0$ при $t \neq \Theta$.

Поучительно убедиться, что $p(t)$ действительно стремится к нулю при $n \rightarrow \infty$ повсюду, кроме точки $t = \Theta$. Это можно показать следующим образом.

Рассмотрим цепочку уравнений

$$\theta \frac{dp_n}{dt} + p_n = p_{n-1}$$

$p_n(0) = 0$, $p_0 = \delta(t)$, что соответствует мгновенному импульсу на входе. Тогда

$$p_1(t) = \frac{1}{\theta} e^{-t/\theta}$$

как и раньше, и, как легко можно показать путем индукции

$$p_n(t) = \frac{t^{n-1}}{(n-1)! \theta^n} e^{-t/\theta} \quad (\text{VII.145})$$

Положим теперь $\theta = \Theta/n$ и $t = \tau \Theta$, т. е. зафиксируем суммарное время контакта и выразим t как долю этой величины. Тогда уравнение (VII.145) дает

$$\Theta p_n = \frac{\tau^{n-1} n^n}{(n-1)!} e^{-n\tau} \quad (\text{VII.146})$$

При большом n , согласно известной формуле Стирлинга

$$n! \approx n^n e^{-n} (2\pi n)^{-1/2}$$

Умножая числитель и знаменатель уравнения (VII.146) на n и подставляя выражение для $n!$, имеем:

$$\Theta p_n \approx (2\pi)^{1/2} n^{3/2} \tau^{-1} \exp[-n(\tau - 1 - \ln \tau)]$$

Величина $\tau - 1 - \ln \tau$ положительна при любом τ , за исключением $\tau = 0$, когда она равна нулю. Поэтому повсюду, кроме точки $\tau = 1$, $p_n \sim n^{3/2} e^{-an}$ (где $a > 0$), и, очевидно, $p_n \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$. Таким образом, в пределе $p_n(\tau) = 0$ повсюду, кроме точки $\tau = 1$, т. е. $t = \Theta$, и плотность вероятности того, что время пребывания молекулы в реакторе отлично от Θ , обращается в нуль.

Последовательность функций p_n показана на рис. VII.34. В главе IX мы увидим, что трубчатый реактор с продольной диффу-

зией может рассматриваться как последовательность большого, но конечного числа реакторов идеального смешения.

Мы получили функцию распределения времени пребывания в реакторе идеального смешения, и можно ожидать, что неидеальность смешения в реакторе приведет к отклонению распределения от экспоненциального закона. Были предложены различные модели неполного смешения в реакторе. Шолетт, Бланше и Клутье исследовали такие модели и показали на различных примерах, как изменяется степень превращения в реакторе при отклонении от режима идеального смешения. Можно предположить, что зона интенсивного перемешивания находится вблизи точки подачи сырья в реактор, а вблизи выхода реагирующая смесь движется в режиме идеального вытеснения. В этой модели реактор неполного смешения рассматривается как реактор идеального смешения с последующим реактором идеального вытеснения. В другом предельном случае реагенты могут сперва двигаться в режиме идеального вытеснения, прежде чем попасть в область идеального смешения. В такой модели реактор идеального вытеснения предшествует реактору идеального смешения. Обе модели, называемые соответственно СВ и ВС, являются частными случаями модели, представленной на рис. VII.35, где реактор идеального вытеснения с временем контакта $(1 - \mu_1 - \mu_2)\theta$ заключен между двумя реакторами идеального смешения с временами контакта $\mu_1\theta$ и $\mu_2\theta$. Распределение времени пребывания в такой системе определяется формулами:

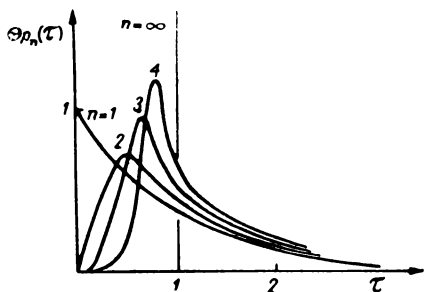


Рис. VII.34. Распределение времени пребывания в последовательности одинаковых реакторов.

Распределение времени пребывания в такой системе определяется формулами:

$$P(t) = 0 \quad (\text{при } t < \mu\theta) \quad (\text{VII.147})$$

$$p(t) = \frac{1}{(\mu_2 - \mu_1)\theta} (e^{-(t-\mu\theta)/\mu_2\theta} - e^{-(t-\mu\theta)/\mu_1\theta}) \quad (\text{при } t \geq \mu\theta)$$

При $\mu_2 = 0$ мы получаем модель СВ, а при $\mu_1 = 0$ — модель ВС. Для необратимой реакции первого порядка $A \rightarrow \text{продукты}$ со скоростью $r = kc$ имеем

$$\frac{c_1}{c_0} = \frac{1}{1 + \mu_1 k\theta}; \quad \frac{c_2}{c_1} = e^{-\mu_2 k\theta}; \quad \frac{c_3}{c_2} = \frac{1}{1 + \mu_2 k\theta}$$

так что

$$\frac{c_3}{c_0} = \frac{e^{-(1-\mu_1-\mu_2)\theta}}{(1 + \mu_1 k\theta)(1 + \mu_2 k\theta)} \quad (\text{VII.148})$$

Это выражение симметрично относительно μ_1 и μ_2 , и потому в данном случае между моделями ВС и СВ нет никакой разницы. Однако для реакции второго порядка

$$\frac{c_1}{c_0} = \frac{\sqrt{1+2\kappa_1}-1}{\kappa_1}; \quad \frac{c_2}{c_0} = \frac{c_1}{c_0} \left(1 - \frac{1}{\kappa_1} \times \frac{c_1}{c_0}\right) \quad (\text{VII.149})$$

$$\frac{c_3}{c_0} = \frac{1}{\kappa_2} \left(\sqrt{1+2\kappa_2 \frac{c_2}{c_0}} - 1 \right)$$

где $\kappa_1 = 2\mu_1 k\theta c_0$; $\kappa = 2(1 - \mu_1 - \mu_2) k\theta c_0$; $\kappa_2 = 2\mu_2 k\theta c_0$.

В окончательную формулу для c_3/c_0 величины μ_1 и μ_2 входят уже не симметрично, так что модели ВС и СВ приводят к неодинаковой степени превращения в реакторе.

В общем случае можно сказать, что всегда, за исключением реакций первого и нулевого порядка, существенно взаимное расположение зон идеального смешения и идеального вытеснения. Отсюда

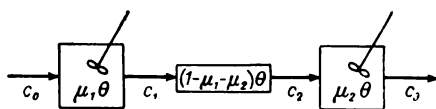


Рис. VII.35. Модель реактора неполного смешения.

следует, что функция распределения времени пребывания не определяет степени превращения в реакторе однозначно, поскольку из формулы (VII.147) видно, что функция распределения симметрична относительно μ_1 и μ_2 .

Были предложены и другие модели реакторов неполного смешения, например, модель реактора с байпасом части реагирующей смеси и модель параллельно включенных реакторов с различными временами контакта. С помощью таких моделей можно объяснить функции распределения времени пребывания в реакторе, определяемые экспериментально в опытах с трассирующим веществом. Эти функции распределения можно использовать при расчете реакций первого порядка. Как мы уже видели, в случае реакций с порядком, отличным от первого, недостаточно знать только функцию распределения времени пребывания в реакторе. Однако в отсутствие более полной информации о процессе можно и в этом случае использовать при расчете полученную функцию распределения, если доказано, что результат расчета сравнительно мало зависит от изменений неизвестных параметров. Этот вопрос подробно рассмотрен в книге Левеншиля, упомянутой в библиографии (см. стр. 213).

Знание одной только функции распределения времени пребывания не только недостаточно для расчета процесса в последовательности реакторов, но и не позволяет оценить всей сложности процессов перемешивания потока внутри одиночного реактора идеального смешения. На это впервые указал Данквертс (см. библиографию на стр. 213), выделивший два предельных режима — полного сме-

шения на молекулярном уровне и полного разделения. Основное уравнение материального баланса

$$c_{jf} - c_j + \alpha_j r(c_k, T) = 0 \quad (\text{VII.150})$$

сформулировано исходя из предположения, что в реакторе достигается полное смешение реагентов вплоть до молекулярного уровня. Это означает, что в окрестности любой выделенной молекулы распределение «возраста» соседних молекул такое же, как и во всем реакторе. Режим же полного разделения достигается в том случае, когда все соседние молекулы имеют одинаковый «возраст». Это могло бы случиться, если бы реагенты находились в диспергированной фазе и не происходило дробления и слияния капель. Капли могли бы быть хорошо перемешаны во всем объеме реактора, и одни из них находились бы в реакторе меньше, а другие — больше время, так что функция распределения времени пребывания в реакторе описывала бы теперь поведение капель. Однако каждая капля представляла бы собой в этом случае маленький периодический реактор, в котором реакция протекает при температуре реактора в течение периода времени, который проводит в реакторе эта капля. Уравнение периодической реакции в замкнутом объеме имеет вид

$$\frac{d\xi}{dt} = r(\xi, T) \quad \{(\text{VII.151})$$

и если $\xi = 0$ при $t = 0$, то степень полноты реакции в момент t можно обозначить через $\xi(t, T)$. Поскольку доля капель $p(t) dt$ проводит в реакторе время от t до $t + dt$, среднее значение степени полноты реакции в потоке, выходящем из аппарата, равно

$$\bar{\xi} = \int_0^{\infty} p(t) \xi(t, T) dt \quad (\text{VII.152})$$

Величина $\bar{\xi}$ зависит от температуры и параметров функции распределения времени пребывания в реакторе.

Для реактора идеального смешения имеем:

$$\bar{\xi} = \frac{1}{\theta} \int_0^{\infty} e^{-t/\theta} \xi(t, T) dt \quad (\text{VII.153})$$

так что $\bar{\xi}$ является функцией T и θ . В режиме полного смешения на молекулярном уровне ξ определяется как решение уравнения

$$\xi = \theta r(\xi, T) \quad (\text{VII.154})$$

и ξ и $\bar{\xi}$ не обязательно совпадают. Для реакции первого порядка $A_2 \rightarrow A_1 = 0$ со скоростью $r = r_0 - k\xi$ ($k = k_1 + k_2$; $r_0 = k_1 c_{10} - k_2 c_{20}$) имеем

$$\xi(t) = \frac{r_0}{k} (1 - e^{-kt})$$

и

$$\bar{\xi} = r_0 \theta / (1 + k\theta) \quad (\text{VII.155})$$

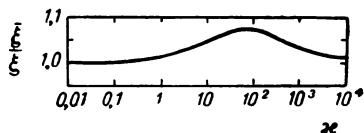
В этом случае уравнение (VII.149), очевидно, дает ту же самую степень полноты реакции и различие между режимами полного смешения и полного разделения не проявляется, так как реакция первого порядка представляет собой по существу самопроизвольный процесс, не зависящий от состояния окружающих молекул. Реакция же второго порядка происходит при соударении двух соседних молекул, и в этом случае различие между режимами должно проявиться.

Рассмотрим необратимую реакцию второго порядка, скорость которой равна

$$r = k(c_0 - \xi)^2$$

Тогда в случае полного смешения на молекулярном уровне

$$\xi = \theta k(c_0 - \xi)^2$$



или

$$\frac{\bar{\xi}}{c_0} = 1 - \frac{\sqrt{1-2\kappa}-1}{\kappa} \quad (\text{VII.156})$$

где

$$\kappa = 2k\theta c_0 \quad (\text{VII.157})$$

Рис. VII.36. Влияние неполноты смешения на молекулярном уровне на реакцию второго порядка.

Но при полном разделении

$$\frac{\bar{\xi}(t)}{c_0} = \frac{\kappa t / \theta}{2 + \kappa t / \theta} \quad (\text{VII.158})$$

После несложных выкладок находим:

$$\frac{\bar{\xi}(t)}{c_0} = 1 + \frac{2}{\kappa} e^{2/\kappa} \text{Ei} \left(-\frac{2}{\kappa} \right) \quad (\text{VII.159})$$

где

$$-\text{Ei}(-x) = \int_x^{\infty} e^{-t} dt/t \quad (\text{VII.160})$$

есть интегральная экспоненциальная функция.

Зависимость отношения $\bar{\xi}/\xi$ от κ показана на рис. VII.36. Наибольшее значение этого отношения равно 1,075, так что эффект разделения никогда не превышает 7,5%.

Упражнение VII.25. Найдите из уравнения (VII.138) общее соотношение между моментами m_n и m_{n-1} .

Упражнение VII.26. Покажите, что максимум величины $\Theta p_n(\tau)$, определяемой уравнением (VII.146), равен $n(n-1)^{n-1}e^{-(n-1)}/(n-1)!$ и достигается при $\tau = 1 - n^{-1}$. Используя формулу Стирлинга, покажите, что асимптотическое значение максимума равно $\sqrt{2\pi n^2(n-1)}$.

Упражнение VII.27. Выведите формулу (VII.147).

Упражнение VII.28. Покажите, что при малом κ отношение $\bar{\xi}/\xi$, определяемое формулами (VII.156) и (VII.159), равно приблизительно

$$\left(1 - \kappa + \frac{3}{2}\kappa^2 + \dots\right) / \left(1 - \kappa + \frac{5}{4}\kappa^2 + \dots\right)$$

Упражнение VII.29. Исследуйте модель, в которой исходная смесь делится на две части λ и $1 - \lambda$ и входит в два параллельных реактора, объемы которых относятся как $\mu/(1 - \mu)$. Найдите функцию распределения времени пребывания в такой системе, среднее время пребывания и дисперсию. Покажите, что в случае реакции первого порядка отношение концентрации исходного вещества на выходе из такой системы к его концентрации на выходе из реактора идеального смешения с тем же средним временем пребывания θ равно

$$\frac{(1 + \kappa) [1 + \kappa (M + N - 1)]}{(1 + M) (1 + N)}$$

где $M = \mu/\lambda$; $N = (1 - \mu)/(1 - \lambda)$; $\kappa = k\theta$.

Упражнение VII.30. Исследуйте последовательную (консекутивную) реакцию первого порядка $A \rightarrow B \rightarrow C$, протекающую в реакторе неполного смешения, используя две модели: описанную в предыдущем упражнении и показанную на рис. VII.35.

Упражнение VII.31. Найдено, что функция распределения времени пребывания в реакторе с временем контакта θ имеет вид

$$p_1(t) = \frac{t}{\theta^2} e^{-t/\theta}$$

Покажите, что для n таких реакторов, соединенных последовательно

$$p_n(t) = t^{2n-1} \theta^{-2n} e^{-t/\theta} / (2n - 1) !$$

Если один такой реактор дает степень превращения в некоторой реакции первого порядка, равную 60%, то сколько реакторов надо последовательно соединить, чтобы получить степень превращения 99%?

VII.9. Двухфазные процессы

Многие промышленные процессы, такие, как сульфирование и нитрование, зависят от взаимной растворимости двух фаз. В некоторых случаях можно добиться значительных преимуществ, введя в реактор вторую фазу, экстрагирующую продукт реакции и таким образом подавляющую обратную реакцию. Мы не пытаемся дать полное математическое описание такого рода процессов, так как эта проблема трудна и еще не вполне исследована, а лишь обсудим основные идеи расчета.

Пусть индексы α и β обозначают две фазы. Тогда V_α и V_β — объемы двух фаз, а общий объем равен $V = V_\alpha + V_\beta$; q_α и q_β — объемные скорости двух фаз потока, а $q = q_\alpha + q_\beta$ — суммарная объемная скорость. Если предположить, что в непрерывной фазе достигается идеальное перемешивание, а быстрое дробление и коалесценция капель диспергированной фазы обеспечивает ее однородность, то процесс определяется только двумя наборами концентраций $c_{j\alpha}$ и $c_{j\beta}$. Скорость реакции в обеих фазах определяется кинетическими выражениями $r_\alpha(c_{j\alpha}, T_\alpha)$ и $r_\beta(c_{j\beta}, T_\beta)$, поскольку из-за различной природы фаз параметры кинетических зависимостей могут быть различными. Средняя скорость реакции равна

$$\bar{r} = [V_\alpha r_\alpha(c_{j\alpha}, T_\alpha) + V_\beta r_\beta(c_{j\beta}, T_\beta)] / V \quad (\text{VII.161})$$

Суммарный материальный баланс обеих фаз дает:

$$\frac{dV}{dt} = q_f - q \quad (\text{VII.162})$$

где $q_f = q_{f\alpha} + q_{f\beta}$ — суммарная объемная скорость исходной смеси.

Отдельно для каждой из фаз имеем:

$$\frac{dV_\alpha}{dt} = q_{f\alpha} - q_\alpha; \quad \frac{dV_\beta}{dt} = q_{f\beta} - q_\beta \quad (\text{VII.163})$$

Очевидно, каждую фазу можно характеризовать средним временем пребывания в ней

$$\theta_\alpha = V_\alpha / q_{f\alpha}; \quad \theta_\beta = V_\beta / q_{f\beta}; \quad \theta_\alpha = \varepsilon \theta_\beta \quad (\text{VII.164})$$

В стационарном режиме отношение средних времен пребывания ε близко к единице, если только на выходе из реактора не ставится особых препятствий удалению одной из фаз. Но при $\varepsilon \neq 1$ средний состав смеси, выходящей из реактора, не будет совпадать со средним составом в реакторе. Так, если

$$\rho = V_\beta / V_\alpha \quad (\text{VII.165})$$

то среднее по объему реактора значение некоторой величины Q , отнесенное к единице объема реактора, составит

$$\bar{Q} = \frac{V_\alpha Q_\alpha + V_\beta Q_\beta}{V_\alpha + V_\beta} = \frac{Q_\alpha + \rho Q_\beta}{1 + \rho} \quad (\text{VII.166})$$

в то время как ее среднее значение в выходящем из реактора потоке равно

$$\bar{Q}_e = \frac{q_\alpha Q_\alpha + q_\beta Q_\beta}{q_\alpha + q_\beta} = \frac{Q_\alpha + \varepsilon \rho Q_\beta}{1 + \varepsilon \rho} \quad (\text{VII.167})$$

Если в реакторе протекает реакция $\sum \alpha_j A_j = 0$, то материальный баланс вещества A_j в обеих фазах дает:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (V_\alpha c_{j\alpha}) &= q_{f\alpha} c_{j f\alpha} - q_\alpha c_{j\alpha} + \alpha_j V_\alpha r_\alpha - s_{j\alpha\beta} \\ \frac{d}{dt} (V_\beta c_{j\beta}) &= q_{f\beta} c_{j f\beta} - q_\beta c_{j\beta} + \alpha_j V_\beta r_\beta + s_{j\alpha\beta} \end{aligned} \quad (\text{VII.168})$$

где $s_{j\alpha\beta}$ — скорость переноса вещества A_j из фазы α в фазу β .

В суммарном уравнении баланса

$$\theta \frac{d\bar{c}_j}{dt} = \bar{c}_{j f} - \bar{c}_{j e} + \alpha_j \theta \bar{r} \quad (\text{VII.169})$$

член, учитывающий скорость межфазного переноса, отсутствует.

Здесь $\theta = \frac{V}{q}$ — среднее время контакта:

$$\theta = \theta_\alpha \frac{1 + \rho}{1 + \varepsilon \rho} = \theta_\beta \frac{\varepsilon + \rho}{1 + \varepsilon \rho} \quad (\text{VII.170})$$

Можно высказать обычное предположение, что скорость межфазного переноса пропорциональна поверхности раздела фаз и разности между концентрацией $c_{j\beta}$ и равновесной концентрацией $c_{j\beta}^*$ ($c_{j\alpha}$):

$$s_{j\alpha\beta} = h_j [c_{j\beta}^*(c_{j\alpha}) - c_{j\beta}] \quad (\text{VII.171})$$

Если равновесное соотношение линейно, то

$$c_{j\beta}^* = K_j c_{j\alpha} \quad (\text{VII.172})$$

где константа равновесия K_j является функцией температуры.

Коэффициент массопередачи h_j определяется экспериментально, причем результаты измерений оформляются в виде соотношений между безразмерными параметрами, как в разделе VI.3. Если коэффициент межфазной массопередачи достаточно велик, устанавливается равновесие между фазами. Тогда

$$c_{j\beta} = K_j c_{j\alpha} \quad (\text{VII.173})$$

и

$$\bar{c}_j = c_{j\alpha} \frac{1 + \rho K_j}{1 + \rho}; \quad \bar{c}_{j\theta} = c_{j\alpha} \frac{1 + \varepsilon \rho K_j}{1 + \varepsilon \rho} \quad (\text{VII.174})$$

Предполагая, что при этом достигается и температурное равновесие, т. е. $T_\alpha = T_\beta$, имеем

$$\bar{r} = [r_\alpha(c_{j\alpha}, T) + \rho r_\beta(K_j c_{j\alpha}, T)] / (1 + \rho) \quad (\text{VII.175})$$

и концентрации $c_{j\alpha}$ можно определить из решения уравнений (VII.169). За исключением тривиальных случаев, например, когда все K_j одинаковы, не удастся уменьшить число уравнений, введя степень полноты реакции. Если сопротивлением межфазному переносу нельзя пренебречь, надо ввести поправку к кинетической зависимости, учитывающую изменение скорости процесса под влиянием изменения гидродинамических условий в реакторе.

Если скорость межфазного теплообмена настолько велика, что температура обеих фаз одинакова, то уравнение теплового баланса имеет вид:

$$\theta \frac{dT}{dt} = \bar{T}_f - \gamma T + \bar{J} \theta \bar{r} - \kappa (T - T_c) \quad (\text{VII.176})$$

где

$$\bar{T}_f = \frac{c_\alpha T_{\alpha f} + \rho c_\beta T_{\beta f}}{c_\alpha + \rho c_\beta}; \quad \gamma = \frac{c_\alpha + \varepsilon \rho c_\beta}{c_\alpha + \rho c_\beta};$$

$$\bar{J} = \frac{(-\Delta H)(1 + \rho)}{c_\alpha + \rho c_\beta}$$

где c_α , c_β — теплоемкости фаз.

Если скорость теплопередачи между фазами считается конечной, необходимо учитывать как межфазную теплопередачу, так и перенос энthalпии между фазами, связанный с переносом вещества.

В качестве примера преимуществ, достигаемых при проведении экстрактивных реакций, рассмотрим обратимую реакцию $A_1 - A_2 = 0$, протекающую только в фазе α , причем ее продукт A_1 экстрагируется фазой β . Если межфазное равновесие не нарушается, то

$$c_{1\beta} - K_1 c_{1\alpha}; \quad \text{и} \quad K_1 = K_2 \quad (\text{VII.177})$$

и, так как $r_2 = 0$, то

$$\bar{r} = \frac{r_\alpha}{1 + \rho} = \frac{k_1 c_{2\alpha} - k_2 c_{1\alpha}}{1 + \rho} \quad (\text{VII.178})$$

В стационарном режиме и при отсутствии продукта реакции в исходной смеси имеем:

$$\bar{c}_{1e} = \frac{0}{1 + \rho} (k_1 c_{2\alpha} - k_2 c_{1\alpha}) \quad (\text{VII.179})$$

$$\bar{c}_{2e} - \bar{c}_{2f} = -\frac{\theta}{1 + \rho} (k_1 c_{2\alpha} - k_2 c_{1\alpha}) \quad (\text{VII.180})$$

Но, согласно уравнению (VII.174)

$$\bar{c}_{1e} = c_{1\alpha} \frac{1 + \varepsilon \rho K_1}{1 + \varepsilon \rho}; \quad \bar{c}_{2e} = c_{2\alpha} \frac{1 + \varepsilon \rho K_2}{1 + \varepsilon \rho}$$

так что

$$(1 + \kappa_2) \bar{c}_{1e} - \kappa_1 \bar{c}_{2e} = 0 \quad (\text{VII.181})$$

$$-\kappa_2 \bar{c}_{1e} + (1 + \kappa_1) \bar{c}_{2e} = \bar{c}_{2f}$$

где

$$\kappa_1 = \frac{\theta k_1 (1 + \varepsilon \rho)}{(1 + \rho) (1 + \varepsilon \rho K_2)}; \quad \kappa_2 = \frac{\theta k_2 (1 + \varepsilon \rho)}{(1 + \rho) (1 + \varepsilon \rho K_1)} \quad (\text{VII.182})$$

Таким образом, средняя концентрация продукта реакции на выходе равна

$$\bar{c}_{1e} = \frac{\bar{c}_{2f} \kappa_1}{1 + \kappa_1 + \kappa_2} \quad (\text{VII.183})$$

При $\rho = 0$ значения κ_i совпадают с θk_i , и мы приходим к однофазной системе. Чтобы сравнить эффективность одно- и двухфазного процессов, примем $\varepsilon = 1$ и обозначим концентрацию на выходе однофазного реактора через c_1 . Тогда

$$\frac{c_{1e}}{c_1} = \frac{1}{1 + \rho K_2} \cdot \frac{(1 + \theta k_1 + \theta k_2)}{1 + \frac{\theta k_1}{1 + \rho K_2} + \frac{\theta k_2}{1 + \rho K_1}} = \frac{1 + \theta k_1 + \theta k_2}{1 + \theta k_1 + \rho K_2 + \frac{1 + \rho K_2}{1 + \rho K_1} \theta k_2} \quad (\text{VII.184})$$

Производительность двухфазного процесса будет больше, если числитель в уравнении (VII.184) больше знаменателя, т. е. если

$$\theta k_2 > \frac{K_2}{K_1 - K_2} (1 + \rho K_1) \quad (\text{VII.185})$$

Отсюда видно, что преимущество двухфазной системы проявится в случае, если обратная реакция идет с заметной скоростью и раз-

ность $K_1 - K_2$, служащая мерой избирательности экстракции продукта реакции, достаточно велика. При двухфазном процессе, более эффективном, чем однофазный, оптимальное значение ρ равно

$$\rho_m = \frac{1}{K_1} \left[\sqrt{\theta k_2 \left(\frac{K_1}{K_2} - 1 \right)} - 1 \right] \quad (\text{VII.186})$$

Упражнение VII.32. Выведите формулу (VII.186) и покажите, что максимальное значение разности $\bar{c}_{1e} - c_1$ определяется соотношением:

$$\frac{\bar{c}_{1e} - c_1}{c_1} (1 + \theta k_1 + \theta k_2) = \frac{K_2}{K_1} \left[1 - \sqrt{\theta k_2 \left(\frac{K_1}{K_2} - 1 \right)} \right]^2$$

Обозначения

- A — поверхность теплообмена.
 A_j — j -е химическое вещество.
 a — внешняя поверхность змеевика, отнесенная к единице длины.
 C_P, C_{Pc} — теплоемкость единицы объема реагирующей смеси и теплоносителя, соответственно.
 c, c_j — концентрация (вещества A_j).
 c_j^0 — начальная концентрация вещества A_j в реакторе.
 c_{Pj} — молярная теплоемкость вещества A_j .
 $f_N (\bar{\xi}_{N+1})$ — минимальное необходимое суммарное время контакта при исходной степени полноты реакции $\bar{\xi}_{N+1}$.
 ΔH — теплота реакции.
 h — коэффициент теплопередачи.
 h_j — парциальная молярная энтальпия вещества A_j .
 $J = (-\Delta H) C_P$.
 R_j — константа равновесия межфазного обмена.
 k, k' — константа скорости реакции.
 L — длина змеевика.
 L, M, N — параметры устойчивости.
 M_c, M_0 — значение M в регулируемом и нерегулируемом процессах, соответственно.
 $m_n = \int_0^{\infty} t_p^n(t) dt$ — n -й момент функции распределения времени пребывания в реакторе.
 q — объемная скорость потока.
 r — скорость реакции.
 $r_m(\bar{\xi})$ — максимальная скорость реакции при данном значении $\bar{\xi}$.
 T — температура.
 T_*, T^* — предельные значения температуры.
 T^* — эффективная температура теплоносителя.
 $T_m(\bar{\xi})$ — температура, при которой скорость реакции максимальна.
 t — время (в разделе VII.6 — время периодической реакции).
 U — скорость тепловыделения или теплоотвода.
 V — объем реактора.
 $x = x - x_s$.
 $y = T - T_s$.
 α_j, α_{ij} — стехиометрический коэффициент вещества A_j .
 $\varepsilon = \theta_\alpha / \theta_\beta$.
 ζ — мера несовместности в разделе VII.1; безразмерная степень полноты реакции.
 Θ — суммарное время контакта в последовательности реакторов.

- θ — время контакта.
 $\kappa = Q/(T - T_{cf})$ — коэффициент теплопередачи.
 κ_1, κ_2 — параметры в модели реактора неполного смешения.
 μ — параметр регулятора, пропорциональный μ^* .
 $\mu^* = (q_c - q_{cs})/(T - T_s)$.
 μ_t — среднее время пребывания в реакторе.
 μ_1, μ_2 — параметры модели реактора неполного смешения.
 ξ_{∞} — степень полноты реакции.
 ξ_s — средняя степень полноты реакции.
 ξ_p — конечная степень полноты реакции.
 $\xi_s(T)$ — стационарная степень полноты реакции при температуре T .
 $\rho = V_\beta/V_\alpha$.
 σ_t^2 — дисперсия времени пребывания в реакторе.
 $\tau = t/\theta$ (или t/Θ) — безразмерное время.

Индексы

- | | |
|------------------------|--|
| c — теплоноситель. | n — n -й реактор последовательности. |
| f — исходная смесь. | 0 — исходное состояние. |
| i — i -я реакция. | s — стационарное состояние. |
| j — j -е вещество. | α, β — фазы двухфазной системы. |

Литература

Вопросы расчета реакторов идеального смешения излагаются во всех общих монографиях по теории химических реакторов, указанных в библиографии к главе 1. Ниже приводится литература по отдельным частным вопросам.

Раздел VII.3. Более детальное обсуждение вопросов теплопередачи в реакционных аппаратах можно найти в статье:

J. M. Coulson, J. F. Richardson, *Chemical Engineering*, Vol. 1, London, 1954, p. 200.

Раздел VII.4. Основополагающие ранние работы по теории устойчивости реакторов идеального смешения:

C. van Heerden. *Autothermic Processes*, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1242 (1953).

O. Vilous, N. R. A. Mundsön, *Chemical Reactor Stability and Sensitivity*, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 1, 513 (1955).

Случай сложных реакций подробно разобран в статье:

K. R. Westertep, *Maximum Allowable Temperature in Chemical Reactors*, *Chem. Eng. Sci.*, 17, 423 (1962).

См. также

D. B. Spralding, *The Stability of Steady Exothermic Reactions in Simple Non-adiabatic Systems*, *Chem. Eng. Sci.*, 11, 53 (1959).

[Исследование фазовой плоскости проводится в работе:

Б. В. Вольтер, И. Е. Сальников, *Исследование фазовой плоскости проточного химического реактора*, сб. «Моделирование и оптимизация каталитических процессов», Изд. «Наука», 1965, стр. 138].

В некоторых ранних работах параметры L , M и N связаны с числами Дамкелера. Поздние работы посвящены в основном анализу устойчивости реактора при наличии сильных возмущений и связаны с применением более сложного математического аппарата.

Раздел VII.5. Этот вопрос подробно исследован в статье:

N. R. A. Mundsön, R. Aris, *An Analysis of Chemical Reactor Stability and Control*, Pt. I—III, *Chem. Eng. Sci.*, 7, 121 (1958); Pt. IV, *Chem. Eng. Sci.*, 11, 199 (1958).

См. также

W. Oppelt, E. Wicke, *Grundlagen der chemischen Prozessregelung*, München, 1964.

E. D. Gilles, H. Hofmann, *Bemerkung zu der Arbeit «An Analysis of Chemical Reactor Stability and Control»*, *Chem. Eng. Sci.*, 15, 328 (1961).

A. S. Foss, Chemical Reaction System Dynamics, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 55, № 25, 47 (1959).

L. Lapidus, On the Dynamics of Chemical Reactors, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 57, № 36, (1961).

Раздел VII.6. Расчет последовательностей реакторов идеального смешения проводится в работах:

K. G. Denbigh, Velocity and Yield in Continuous Reaction Systems, Trans. Faraday Soc., 40, 352 (1944).

P. J. Trambouze, E. L. Piret, Continuous Stirred Tank Reactors. Design for Maximum Conversions of Raw Material to Desired Product, Am. Inst. Chem. Eng. J., 5, 384 (1959).

W. F. Grütter, B. H. Messikomer, Systematische Ausbeuteberechnung für isotherme Reaktoren im Falle zusammengesetzter Reaktionen, Chem. Eng. Sci., 14, 231 (1961).

Раздел VII.7. Вопросы оптимального расчета последовательностей реакторов идеального смешения подробно изложены в книге:

P. Ариc, Оптимальное проектирование химических реакторов, ИЛ, 1963. [и в главе 6 книги:

И. И. Иоффе, Л. М. Письмен, Инженерная химия гетерогенного катализа, Изд. «Химия», 1965.]

См. также

F. Horn, Über das Problem des optimalen Rührkesselkaskade für Chemische Reaktionen, Chem. Eng. Sci., 15, 176 (1961).

D. W. van Krevelen, P. J. Hoflyzer, Process Optimisation, Trans. Inst. Chem. Eng., 40, 37 (1962).

Метод динамического программирования изложен в книге:

Р. Беллман, Динамическое программирование, ИЛ, 1960.

См. также

R. Bellman, S. E. Dreyfus, Applied Dynamic Programming, Princeton, 1962.

R. Aris, Discrete Dynamic Programming, New York, 1964.

Раздел VII.8. Эти вопросы хорошо изложены в книге:

О. Левеншпиль, Инженерное оформление химических реакций, Изд. «Химия».

См. также

P. V. Dankschwertz, The Effect of Incomplete Mixing on Homogeneous Reactions, Chem. Reaction Eng., p. 93, London, 1957; Chem. Eng. Sci., 8, 93 (1958); 2, 1 (1953).

T. N. Zwietering, The Degree of Mixing in Continuous Flow Systems, Chem. Eng. Sci., 11, 1 (1959).

J. G. van de Vusse, A New Model for the Stirred Tank Reactors, Chem. Eng. Sci., 17, 507 (1962).

Результаты многочисленных расчетов представлены в статье:

A. Cholette, J. Blanchet, L. Cloutier, Performance of Flow Reactors at Various Levels of Mixing, Can. J. Chem. Eng., 38, 1 (1960); 37, 105 (1959).

Раздел VII.9. Серия работ по расчету двухфазных систем:

R. A. Schmitz, N. R. Amundson, Chem. Eng. Sci., 18, 265, 397, 415, 447 (1963).

В этих работах проводится детальный анализ динамики ряда моделей двухфазного потока и приводится обширная библиография. См. также статьи:

P. J. Trambouze, E. L. Piret, Am. Inst. Chem. Eng. J., 6, 394, 574 (1960); 7, 138 (1961).

Адиабатические реакторы идеального смешения

Расчет адиабатических трубчатых и периодических реакторов

Аналитические результаты для необратимых реакций

Оптимальные адиабатические реакторы с промежуточными теплообменниками

Оптимальные адиабатические реакторы с промежуточной подачей холодного сырья

Комбинация различных типов адиабатических реакторов

Устойчивость и контроль

Исследование адиабатических реакторов дает естественный переход от реакторов идеального смешения, рассмотренных в предыдущей главе, к трубчатым и периодическим реакторам, которым посвящены последующие главы. Назвать реактор адиабатическим значит определить способ проведения процесса, но ничего не сказать о типе реактора. Как реакторы идеального смешения (в этом мы уже имели случай убедиться), так и трубчатые реакторы могут работать в адиабатических условиях, т. е. без подвода или отвода тепла. В этой главе мы воспользуемся результатами, полученными нами для реакторов идеального смешения, и введем только простейшую модель трубчатого реактора.

Мы видели, что в случае обратимой экзотермической реакции повышение температуры ведет к неблагоприятному сдвигу равновесия. Однако при адиабатическом проведении экзотермической реакции температура будет увеличиваться, а в случае эндотермической реакции — уменьшаться. Это, конечно, — проявление принципа Ле Шателье; для нас же важно то, что это приводит к необходимости использовать для адиабатических процессов многостадийные реакторы. Посмотрим на рис. III.4 (стр. 54). Из него следует, что равновесная степень полноты реакции для адиабатического процесса, начавшегося при некоторой температуре, значительно меньше той, которая была бы достигнута, если бы все время сохранялась начальная температура. Если, однако, остановить

реакцию в некоторой точке вблизи равновесия и изменить температуру (в экзотермической реакции температуру надо снизить, а в эндотермической — повысить), то реакция может продолжаться снова

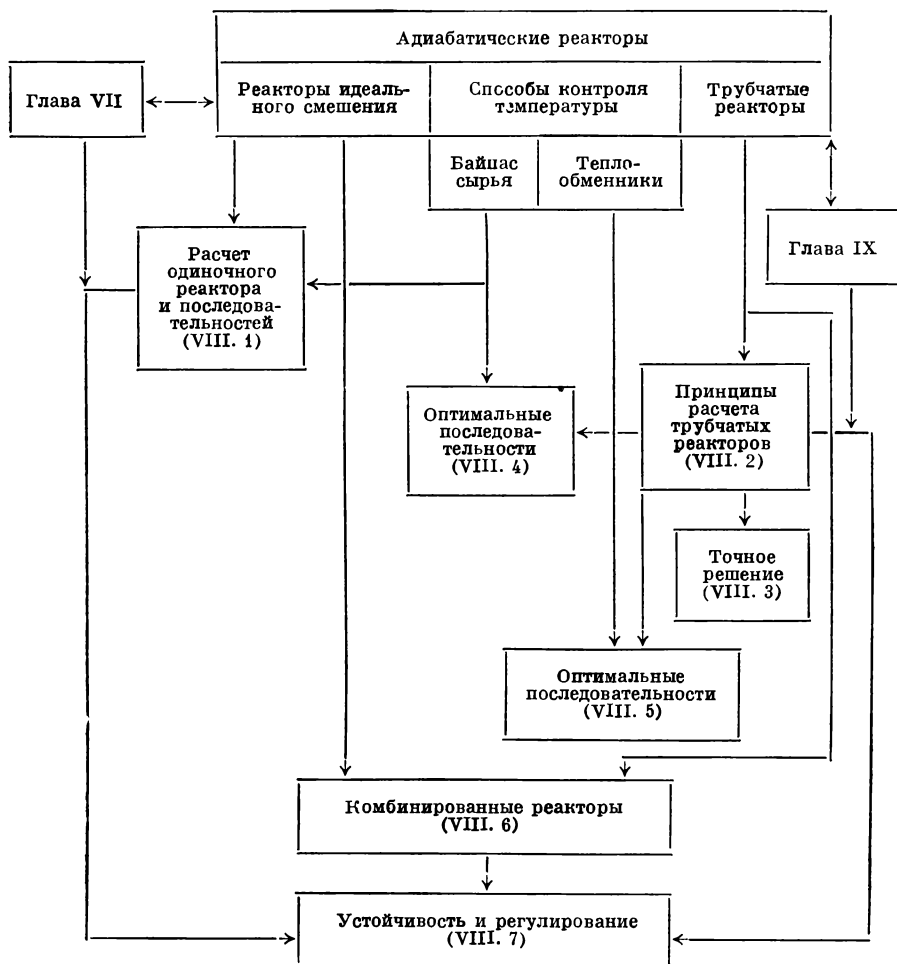


Рис. VIII.1. Структура главы VIII.
Цифры на рисунке — номера разделов.

до более высокой степени превращения. Как только ставится вопрос об устройстве многостадийных реакторов, возникает проблема оптимального проектирования; здесь мы снова можем воспользоваться первичными понятиями, введенными в предыдущей главе.

В случае обратной экзотермической реакции область, в которой скорость реакции максимальна, лежит, как мы знаем, снизу

от равновесной кривой. Если начальная температура ниже оптимальной, путь реакции пересекает эту область по мере приближения к равновесию. Желательно, чтобы система всегда находилась в окрестности линии максимальной скорости реакции.

Существует два основных метода охлаждения реагирующей смеси между стадиями адиабатического процесса. С конструктивной точки зрения проще всего смешивать реагенты с байпасной частью исходной смеси. Не обязательно использовать холодное сырье; можно вводить в реактор холодное инертное вещество, разбавитель или смесь какого-либо иного состава. Например, в процессе окисления двуокиси серы используется подача холодного воздуха. В любом случае недостатком такого метода является то, что реагирующая смесь, в которой уже достигнута некоторая степень превращения, разбавляется непрореагировавшим веществом. Альтернативным методом является охлаждение в промежуточном теплообменнике, где состав реагирующей смеси совсем или почти не меняется. Для каталитических реакций скорость процесса в отсутствие катализатора пренебрежимо мала; поэтому, скажем, из реактора с неподвижным слоем газовый поток можно направлять во внешний теплообменник, а затем возвращать в следующий адиабатический слой без заметного изменения степени полноты реакции. В гомогенно-каталитическом процессе реакция может происходить и в теплообменнике, тогда теплообменник можно рассматривать как неадиабатический трубчатый реактор.

Структура главы изображена на рис. VIII.1.

VIII.1. Адиабатические реакторы идеального смешения

Мы уже вывели основные расчетные уравнения для реактора идеального смешения с временем контакта θ . Если в формулах (VII.33), (VII.34) Q приравнять нулю, мы получим уравнения стационарного адиабатического процесса:

$$-\xi + \theta r(\xi, T) = 0 \quad (\text{VIII.1})$$

$$T_f - T + J\theta r(\xi, T) = 0$$

где

$$J = (-\Delta H)/C_P \quad (\text{VIII.2})$$

Следовательно

$$T = T_f + J\xi \quad (\text{VIII.3})$$

Если считать J практически постоянным, то очевидно, что все точки в плоскости ξ, T , описывающие состояние реагирующей смеси, должны лежать на прямой с наклоном $1/J$, проведенной через точку $(0, T_f)$, соответствующую состоянию исходной смеси. Рассматривая экзотермическую реакцию (эндотермический случай проще и может быть исследован тем же способом), мы сталкиваемся

с ситуацией, представленной на рис. VIII.2. Прямая FG является геометрическим местом возможных состояний реагирующей смеси, и точка G лежит на равновесной кривой Γ_e . Жирные линии изображают уровни постоянной скорости реакции, а линия Γ_m — кривую максимальной скорости реакции при данной температуре. Линия Γ_{J_m} служит геометрическим местом точек на кривых постоянной скорости реакции, в которых касательные к этим кривым имеют наклон $1/J$. Таким образом, из всех возможных состояний реагирующей смеси в адиабатическом процессе, начавшемся в точке F , наибольшая скорость реакции будет наблюдаться в точке A . Во многих случаях значение J велико и кривые Γ_{J_m} и Γ_m лежат близко друг к другу.

Мы знаем, что если конечная степень полноты реакции задана, то время контакта будет наименьшим в том случае, когда будет достигнута наивысшая для данной степени полноты скорость реакции. Таким образом, если ξ_B (степень полноты реакции в точке B) есть заданная конечная степень полноты реакции, то время контакта будет наименьшим при температуре исходной смеси T_f , соответствующей точке F на рис. VIII.2. Действительно, из уравнений (VIII.1) и (VIII.2) следует, что

$$\theta = \xi_B / r(\xi_B, T_f + J\xi_B)$$

и T_f надо выбрать так, чтобы свести θ к минимуму; но для этого, очевидно, требуется, чтобы в точке (ξ_B, T_B) выполнялось равенство $\frac{\partial r}{\partial T} = 0$, т. е. эта точка должна лежать на кривой Γ_m и совпадать с B .

Совершенно другая задача возникает в том случае, когда мы фиксируем T_f и хотим узнать, при каком ξ производительность единицы объема реактора $\xi/\theta = q\xi/V$ будет максимальной. Согласно уравнению (VIII.1)

$$\frac{\xi}{\theta} = r(\xi, T_f + J\xi) \quad (\text{VIII.4})$$

и

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\xi}{\theta} \right) = \frac{\partial r}{\partial \xi} + J \frac{\partial r}{\partial T}$$

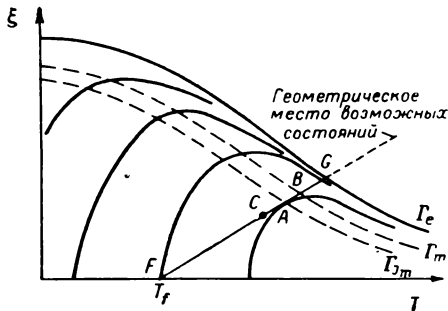


Рис. VIII.2. Изменение скорости адиабатической реакции.

Но наклон касательной к кривой постоянной скорости реакции равен $-\frac{\partial r}{\partial T} \bigg|_{\frac{\partial r}{\partial \xi}}$, так что величина $\xi/0$ будет максимальной, если этот наклон равен $1/J$. Таким образом, точка A удовлетворяет условию

$$\frac{d_{gr}}{d\xi} = \frac{\partial r}{\partial \xi} + J \frac{\partial r}{\partial T} = 0 \quad (\text{VIII.5})$$

и дает максимальную производительность на единицу объема. Эта комбинация производных, которую мы обозначили здесь через $\frac{d_{gr}}{d\xi}$, называется адиабатической производной. Если начертить график зависимости r от ξ вдоль адиабатического пути FG , то адиабатическая производная будет равняться наклону этой кривой.

Третья задача возникает, если мы, фиксируя T_f , будем искать минимальное время контакта

$$\theta = \xi/r (\xi, T_f + J\xi)$$

Поскольку

$$\left(\frac{d\theta}{d\xi} \right)_{T_f} = \frac{1}{r^2} \left(r - \xi \frac{\partial r}{\partial \xi} - J \xi \frac{\partial r}{\partial T} \right)$$

эта величина обращается в нуль при

$$\frac{d_{gr}}{d\xi} = \frac{r}{\xi}$$

или

$$\xi \frac{\partial r}{\partial \xi} + (T - T_f) \frac{\partial r}{\partial T} = r \quad (\text{VIII.6})$$

Так как $r > 0$, минимум достигается в точке C , находящейся несколько левее точки A .

При более детальном проектировании следует выразить стоимость реактора как функцию его объема V и температуры T , т. е. $C(V, T)$. Если задана требуемая производительность реактора $P = q\xi$, а T_f фиксирована, то

$$V = q\theta = P\theta/\xi = P/r (\xi, T_f + J\xi) \quad (\text{VIII.7})$$

и

$$T = T_f + J\xi$$

Следовательно, стоимость реактора будет минимальна, если выполнено условие

$$\frac{dC}{d\xi} = -\frac{\partial C}{\partial V} \cdot \frac{P}{r^2} \cdot \frac{d_{gr}}{d\xi} + J \frac{\partial C}{\partial T} = 0 \quad (\text{VIII.8})$$

Это уравнение надо решать численно, разыскивая точку минимума на прямой FG . Если $C(V, T)$ — недифференцируемая функция, ее минимум можно найти с помощью прямых поисковых методов. Если T_f не фиксирована, мы получаем еще одно уравнение

$$\frac{dC}{dT_f} = -\frac{\partial C}{\partial V} \cdot \frac{P}{r^2} \cdot \frac{\partial r}{\partial T} + \frac{\partial C}{\partial T} = 0 \quad (\text{VIII.9})$$

которое должно решаться совместно с уравнением (VIII.8) относительно ξ и T_f . Эти уравнения выполняются, если $\frac{\partial C}{\partial V}$ и $\frac{\partial C}{\partial T}$ оба равны нулю, т. е. если данный выбор V , T минимизирует стоимость реактора. ¹ При этом T и ξ фиксируются, а T_f определяется из уравнений (VIII.3) и (VIII.9). Возможно, однако, что всегда $\frac{\partial C}{\partial V} > 0$ и $\frac{\partial C}{\partial T} > 0$; тогда оптимальное состояние реагирующей смеси должно лежать на кривой Γ_m при температуре, определяемой из уравнения

$$\frac{P}{r_m^2} \cdot \frac{dr_m}{dT} = \frac{\partial C}{\partial T} \Big/ \frac{\partial C}{\partial V} \quad (\text{VIII.10})$$

Можно привести примеры других задач оптимизации, учитывающих также стоимость предварительного подогрева или охлаждения сырья (см. упражнение VIII.3).

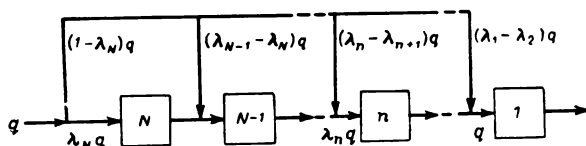


Рис. VIII.3. Последовательность адиабатических реакторов идеального смешения.

Для последовательности адиабатических реакторов идеального смешения мы рассмотрим только одну задачу оптимизации. Пусть требуется получить максимальную конечную степень полноты реакции в последовательности N реакторов одинакового объема V путем надлежащего распределения байпаса исходной смеси. Эта система представлена на рис. VIII.3; здесь снова принята нумерация реакторов от конца последовательности к началу; q — полный объемный расход сырья и $\lambda_n q$ — объемная скорость потока в n -м, считая от конца, реакторе. Таким образом, исходная смесь делится на поток $\lambda_N q$, подаваемый в N -й реактор, и байпасный поток $(1 - \lambda_N) q$. Этот байпасный поток служит для охлаждения реагирующей смеси, выходящей из n -го реактора, до подачи ее в $(n-1)$ -й реактор, путем добавления холодного сырья с объемной скоростью $(\lambda_{n-1} - \lambda_n) q$ ($n = N, N-1, \dots, 2$). Таким образом

$$0 < \lambda_N < \dots < \lambda_n < \dots < \lambda_2 < \lambda_1 = 1$$

Случай, когда стоимость реактора проходит через минимум при увеличении V и T , практически нереален. — *Прим. перев.*

Если $\theta = V/q$ — номинальное время контакта, рассчитанное на полный поток исходной смеси, то действительное время контакта в n -м реакторе равно $\theta_n = \theta/\lambda_n$, и процесс описывается уравнениями:

$$\bar{\xi}_n - \xi_n + \theta_n r(\xi_n, T_n) = 0 \quad (\text{VIII.11})$$

$$\bar{T}_n - T_n + J\theta_n r(\xi_n, T_n) = 0 \quad (\text{VIII.12})$$

где $\bar{\xi}_n$ и \bar{T}_n — степень полноты реакции и температура после смешения с байпасным потоком.

Введем новую температурную переменную

$$\tau = (T - T_f)/J \quad (\text{VIII.13})$$

где T_f — температура исходной смеси.

Так как всегда можно положить $\xi_f = 0$, начало координат в плоскости ξ, τ описывает состояние исходной смеси, и уравнения принимают вид:

$$\lambda_n(\bar{\xi}_n - \xi_n) + R(\xi_n, \tau_n) = 0 \quad (\text{VIII.14})$$

$$\lambda_n(\bar{\tau}_n - \tau_n) + R(\xi_n, \tau_n) = 0 \quad (\text{VIII.15})$$

где

$$R(\xi, \tau) = \theta r(\xi, T_f + J\tau) \quad (\text{VIII.16})$$

Точки $(\bar{\xi}_n, \bar{\tau}_n)$, (ξ_n, τ_n) лежат на прямой с наклоном 45° в плоскости ξ, τ , а кривые постоянных значений R похожи на кривые постоянных r .

Прежде чем войти в n -й реактор в состоянии $(\bar{\xi}_n, \bar{\tau}_n)$, поток, выходящий из $(n+1)$ -го реактора в состоянии (ξ_{n+1}, τ_{n+1}) , смешивается с непрореагировавшим сырьем. Если считать, что удельные теплоемкости постоянны и теплота смешения пренебрежимо мала, то баланс потоков составляется следующим образом:

| | Концентрация вещества A_j | Энтальпия | Скорость потока |
|-------------------------|--|------------------------|--------------------------------|
| Из $(n+1)$ -го реактора | $c_{j, n+1} = c_{jf} + \alpha_j \xi_{n+1}$ | $C_P(T_{n+1} - T_0)$ | $\lambda_{n+1}q$ |
| Байпас | c_{jf} | $C_P(T_f - T_0)$ | $(\lambda_n - \lambda_{n+1})q$ |
| В n -й реактор | $\bar{c}_{jn} = c_{jf} + \alpha_j \bar{\xi}_n$ | $C_P(\bar{T}_n - T_0)$ | $\lambda_n q$ |

Так как количество каждого вещества и энтальпия должны сохраняться, то

$$\lambda_n q \bar{c}_{jn} = \lambda_{n+1} q c_{j, n+1} + (\lambda_n - \lambda_{n+1}) q c_{jf}$$

$$\lambda_n q C_P (\bar{T}_n - T_0) = \lambda_{n+1} q C_P (T_{n+1} - T_0) + (\lambda_n - \lambda_{n+1}) q C_P (T_f - T_0)$$

откуда

$$\lambda_n \bar{\xi}_n = \lambda_{n+1} \xi_{n+1} \quad (\text{VIII.17})$$

$$\lambda_n \bar{\tau}_n = \lambda_{n+1} \tau_{n+1}$$

Таким образом, основные уравнения можно записать в виде:

$$\lambda_n \bar{\xi}_n - \lambda_{n+1} \xi_{n+1} = \lambda_n \bar{\tau}_n - \lambda_{n+1} \tau_{n+1} = R(\xi_n, \tau_n) \quad (\text{VIII.18})$$

Так как $\lambda_1 = 1$ и $\xi_{N+1} = 0$, конечная степень полноты реакции равна

$$\xi_1 = \lambda_1 \xi_1 - \lambda_{N+1} \xi_{N+1} = \sum_{n=1}^N (\lambda_n \xi_n - \lambda_{n+1} \xi_{n+1}) = \sum_{n=1}^N R(\xi_n, \tau_n) \quad (\text{VIII.19})$$

Снова будем рассчитывать последовательность реакторов в обратном порядке, начиная со стадии 1 и считая состояние исходной смеси переменным вплоть до последнего момента. Предположим, что ξ_2 и τ_2 заданы и требуется найти максимум $R(\xi_1, \tau_1)$, который будет пропорционален количеству вещества, вырабатываемого в реакторе 1. Положив в уравнении (VIII.18) $n = 1$ и $\lambda_1 = 1$, получаем:

$$\xi_1 - \lambda_2 \xi_2 = \tau_1 - \lambda_2 \tau_2 = R(\xi_1, \tau_1)$$

Дифференцируя это выражение по λ_2 и учитывая, что ξ_2 и τ_2 постоянны, находим

$$\frac{d\xi_1}{d\lambda_2} - \xi_2 = \frac{d\tau_1}{d\lambda_2} - \tau_2 = \frac{dR}{d\lambda_2} = \frac{\partial R}{\partial \xi_1} \cdot \frac{d\xi_1}{d\lambda_2} + \frac{\partial R}{\partial \tau_1} \cdot \frac{d\tau_1}{d\lambda_2}$$

и, так как в точке максимума $\frac{dR}{d\lambda_2}$ равна нулю, то

$$\xi_2 \frac{\partial R}{\partial \xi_1} + \tau_2 \frac{\partial R}{\partial \tau_1} = 0$$

Подставляя сюда ξ_2 и τ_2 , выраженные через ξ_1 и τ_1 , получаем уравнение, выраженное только через параметры состояния реактора 1:

$$\begin{aligned} \xi_1 \frac{\partial R}{\partial \xi_1} + \tau_1 \frac{\partial R}{\partial \tau_1} &= \\ = R(\xi_1, \tau_1) \left(\frac{\partial R}{\partial \xi_1} + \frac{\partial R}{\partial \tau_1} \right) & \quad (\text{VIII.20}) \end{aligned}$$

Геометрическое место точек, удовлетворяющих уравнению (VIII.20), обозначено на рис. VIII.4 через Γ_1 . Исходя из этой кривой, можно построить кривую $\bar{\Gamma}_1$, координаты точек которой определяются равенствами:

$$\bar{\xi}_1 = \lambda_2 \xi_2 = \xi_1 - R(\xi_1, \tau_1);$$

$$\bar{\tau}_1 = \lambda_2 \tau_2 = \tau_1 - R(\xi_1, \tau_1)$$

Теперь мы можем найти оптимальное значение λ_2 следующим образом. Точка A изображает состояние реагирующей смеси, выходящей из реактора 2, а начало координат соответствует байпасному потоку. Но из уравнения (VIII.17) видно, что точка $(\bar{\xi}_1, \bar{\tau}_1)$ лежит на прямой OA , и мы знаем, что она должна одновременно лежать на кривой $\bar{\Gamma}_1$; это должна быть точка пересечения B . Проводя из

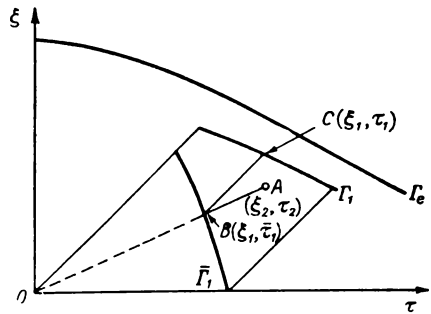


Рис. VIII.4. Оптимальные состояния на входе и выходе одиночного реактора.

точки B прямую с единичным наклоном до точки C на кривой Γ_1 , получаем конечное состояние реагирующей смеси, при котором величина $R(\xi_1, \tau_1)$ будет максимальна. Поскольку $\lambda_1 = 1$, доля λ_2 равна отношению OB/OA . Пусть

$$f_1(\xi_2, \tau_2) = \max R(\xi_1, \tau_1) \quad (\text{VIII.21})$$

Мы уже знаем, как определить этот максимум. Очевидно, мы достигнем той же точки C , начав из любой точки A , расположенной на луче OB справа от кривой Γ_1 . Следовательно, функция $f_1(\xi_2, \tau_2)$ постоянна вдоль луча, проведенного через начало координат, и является в сущности только функцией его наклона $\eta_2 = \xi_2/\tau_2$. В таком виде ее удобно табулировать, так как наклон η лежит в пределах от 0 до 1. Кривые Γ_1 и $\bar{\Gamma}_1$ могут, таким образом, рассматриваться как графики функций $\xi_1(\eta)$, $\bar{\xi}_1(\eta)$ ($0 < \eta < 1$), и при любых заданных ξ_2, τ_2 имеем:

$$\lambda_2(\eta_2) = \xi_1(\eta_2)/\xi_2 \quad (\text{VIII.22})$$

Для двух стадий можно аналогичным образом определить функцию

$$f_2(\xi_3, \tau_3) = \max [R(\xi_2, \tau_2) + R(\xi_1, \tau_1)] \quad (\text{VIII.23})$$

Как только выбор λ_2 и λ_3 произведен, состояния (ξ_2, τ_2) и (ξ_1, τ_1) определяются расчетными уравнениями. Мы знаем, однако, что, согласно принципу оптимальности (см. раздел VII.7), какое бы ни получилось состояние (ξ_2, τ_2) после выбора λ_3 , последующий выбор λ_2 должен привести к максимуму величину $R(\xi_1, \tau_1)$. Следовательно

$$f_2(\xi_3, \tau_3) = \max [R(\xi_2, \tau_2) + f_1(\xi_2, \tau_2)] \quad (\text{VIII.24})$$

и, как и раньше, мы сначала выбираем оптимальное состояние (ξ_2, τ_2) , а затем вычисляем λ_3 . Мы можем разыскивать оптимальное состояние на луче, проведенном через начало координат, на котором второй член уравнения (VIII.24) постоянен и надо только исследовать изменение $R(\xi_2, \tau_2)$. Сразу же видим, что в точке, которую мы ищем, луч должен касаться кривой постоянных R , т. е. состояние (ξ_2, τ_2) должно удовлетворять условию

$$\xi \frac{\partial R}{\partial \xi} + \tau \frac{\partial R}{\partial \tau} = 0 \quad (\text{VIII.25})$$

Обозначим эту кривую через Γ_2 (рис. VIII.5). Если это состояние оптимально, то можно вычислить λ_2 , проведя луч OA ; при этом $\lambda_2 = OB/OA$. Величину λ_2 можно также взять из таблицы функции $\lambda_2(\eta_2)$, вычисленной по уравнению (VIII.22). Но уравнения (VIII.14) и (VIII.15), дают

$$\bar{\xi}_2 = \xi_2 - R(\xi_2, \tau_2)/\lambda_2; \quad \bar{\tau}_2 = \tau_2 - R(\xi_2, \tau_2)/\lambda_2$$

так что мы можем теперь найти кривую $\bar{\Gamma}_2$ — геометрическое место состояний на входе в реактор 2 после смешения. Кривые Γ_2 и $\bar{\Gamma}_2$ снова можно рассматривать как графики функций $\xi_2(\eta)$, $\bar{\xi}_2(\eta)$,

которые мы можем протабулировать. Если точка E изображает состояние $(\bar{\xi}_3, \bar{\tau}_3)$, то состояние после смещения с байпасным потоком должно лежать на прямой OE и потому изображается точкой D на кривой $\bar{\Gamma}_2$:

$$\bar{\xi}_2 = \bar{\xi}_3(\eta_3); \quad \bar{\tau}_2 = \bar{\tau}_3(\eta_3)/\eta_3 \quad (\text{VIII.26})$$

Далее, из уравнения (VIII.17) следует:

$$\lambda_3/\lambda_2 = OD/OE$$

или

$$\lambda_3(\eta_3) = \lambda_2 \bar{\xi}_2(\eta_3)/\bar{\xi}_3 \quad (\text{VIII.27})$$

Ясно, что функция $f_2(\bar{\xi}_3, \bar{\tau}_3)$ зависит только от $\eta_3 = \bar{\xi}_3/\bar{\tau}_3$.

Очевидно, эти действия можно продолжить и получить

$$f_3(\bar{\xi}_4, \bar{\tau}_4) = \max [R(\bar{\xi}_3, \bar{\tau}_3) + f_2(\bar{\xi}_3, \bar{\tau}_3)]$$

Опять мы ищем оптимальное состояние $(\bar{\xi}_3, \bar{\tau}_3)$ на луче, проходящем через начало координат, и находим его на кривой максимальных значений R , определяемой уравнением (VIII.23). Таким образом, кривая Γ_3 — геометрическое место оптимальных состояний $(\bar{\xi}_3, \bar{\tau}_3)$ — совпадает с кривой Γ_2 . Вычислив λ_3 для каждой точки кривой Γ_3 , можно построить геометрическое место соответствующих входных состояний $\bar{\Gamma}_3$ и протабулировать эти кривые как функции η . Продолжая этот процесс, мы получим кривые $\Gamma_4, \dots, \Gamma_N$, совпадающие с Γ_2 , и семейство кривых $\bar{\Gamma}_4, \dots, \bar{\Gamma}_N$, сдвигающихся влево с ростом n .

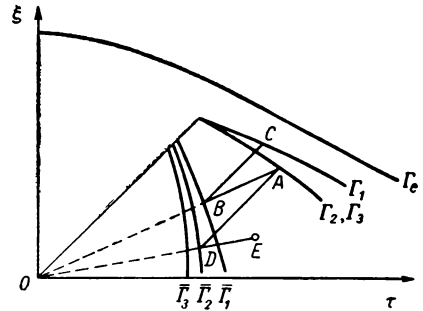


Рис. VIII.5. Геометрические места оптимальных состояний на входе и выходе для трех реакторов.

Теперь становится ясно, что применение многостадийного реактора не даст никаких преимуществ, если только не ввести предварительного подогрева сырья перед стадией N . Действительно, кривые $\bar{\Gamma}_N$ не могут достигнуть начала координат до тех пор, пока $N\theta$, по крайней мере, не сравняется с временем контакта, необходимым для того, чтобы прийти на кривую Γ_1 из начала координат, а в этом случае химический процесс можно вести и в единственном адиабатическом реакторе. Точки пересечения кривых $\bar{\Gamma}_N$ с осью абсцисс дают оптимальную температуру предварительного подогрева для N -стадийного процесса без учета расходов на подогрев. Если $C(\bar{\tau}_N)$ — расходы на предварительный подогрев, выраженные в единицах степени полноты реакции, то было бы разумно искать максимум разности $\bar{\xi}_1 - C(\bar{\tau}_N)$. В этом случае по-прежнему оптимальное состояние реагирующей смеси на выходе из N -го реактора должно

лежать на кривой Γ_N , так что при любом заданном значении τ_N величину ξ_1 можно вычислить тем же способом, что и раньше. Поэтому остается только найти значение τ_N , при котором величина $\xi_1 - C(\bar{\tau}_N)$ максимальна.

Существуют другие задачи оптимизации, которые можно решать аналогичными методами, но здесь мы ограничимся приведенным примером. Некоторые сведения об устойчивости оптимальных режимов приведены в разделе VIII.7.

Упражнение VIII.1. Дайте геометрическую интерпретацию уравнения (VIII.6)

(Указание: исследуйте поверхность в пространстве r, ξ, T).

Упражнение VIII.2. Выведите уравнение (VIII.10).

Упражнение VIII.3. Пусть T_s — температура сырья, а расходы на процесс равны $C(V, T) + c|T_f - T_s|$, где c — константа. Покажите, что, если $\frac{\partial C}{\partial V}$ и $\frac{\partial C}{\partial T}$ оба положительны, то в точке минимума $T_f < T_s$ и

$$\frac{1}{V^2} \cdot \frac{\partial C}{\partial V} = J P c \left/ \left(- \frac{\partial r}{\partial \xi} \right) \right.; \quad \frac{\partial C}{\partial T} = c \frac{d_a r}{d \xi} \left/ \frac{\partial r}{\partial \xi} \right.$$

Выведите отсюда, что конечное состояние реагирующей смеси лежит между Γ_{Jm} и Γ_m .

VIII.2. Расчет адиабатических трубчатых и периодических реакторов

Основное расчетное уравнение для периодического реактора следует из самого определения скорости реакции:

$$\frac{d\xi}{dt} = r(\xi, T); \quad \xi(0) = 0 \quad (\text{VIII.28})$$

Уравнение (VIII.28) определяет степень полноты реакции как функцию времени t . Аналогично, используя выражение для скорости тепловыделения в результате реакции, находим

$$\frac{dT}{dt} = Jr(\xi, T); \quad T(0) = T_0 \quad (\text{VIII.29})$$

Отсюда следует, что величина $T - J\xi$ постоянна вдоль адиабатического пути реакции и потому

$$T(t) = T_0 + J\xi(t) \quad (\text{VIII.30})$$

Подставляя T из формулы (VIII.30) в уравнение (VIII.28), получаем

$$\frac{d\xi}{dt} = r(\xi, T_0 + J\xi) = r_a(\xi; T_0) \quad (\text{VIII.31})$$

где $r_a(\xi; T_0)$ — скорость реакции на адиабатическом пути, проходящем через точку $(0, T_0)$.

Если $\theta(\xi; T_0)$ обозначает время, необходимое для достижения степени полноты реакции ξ на адиабатическом пути, то из уравнения (VIII.31) следует:

$$\theta(\xi; T_0) = \int_0^{\xi} \frac{d\xi}{r_a(\xi; T_0)} \quad (\text{VIII.32})$$

Уравнение (VIII.32) является основой для расчета многостадийных трубчатых адиабатических реакторов в той же мере, как и для периодических, если только реакция идет без изменения объема реагирующей смеси. Так как, однако, реакторы такого типа часто применяются для проведения газофазных реакций, сопровождающихся изменением объема (например, синтез метилового спирта и окисление двуокиси серы), выведем уравнения для трубчатого реактора, используя в качестве меры концентрации массовую долю. В случае гетерогенно-каталитической реакции будем предполагать, что для нее найдено квазигомогенное кинетическое выражение, согласно методам, описанным в главе VI.

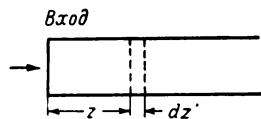


Рис. VIII.6. Адиабатический трубчатый реактор.

На рис. VIII.6 показан продольный разрез трубчатого реактора или реактора с неподвижным слоем катализатора. Реагирующая смесь проходит через реактор в направлении оси z наподобие поршня. Массовая скорость потока на единицу поперечного сечения (G) не зависит от координаты z , так как иначе наблюдалось бы накопление массы в некоторой точке. Если $g_j(z)$ — массовая доля вещества A_j на расстоянии z от входа, а исходный состав равен $g_j(0) = g_{j0}$, то материальный баланс малого элемента объема с единичным поперечным сечением, заключенного между сечениями с координатой z и $z + dz$, составляется следующим образом:

| | |
|-------------------------------------|---------------------|
| Масса уходящего вещества A_j | $Gg_j(z + dz)$ |
| Масса входящего вещества A_j | $Gg_j(z)$ |
| Скорость образования вещества A_j | $m_j \alpha_j r dz$ |

В пределе $dz \rightarrow 0$ получаем

$$G \frac{dg_j}{dz} = m_j \alpha_j r(g_k, T, P) \quad (\text{VIII.33})$$

Но, согласно уравнению (II.34)

$$g_j = g_{j0} + \alpha_j m_j \xi'' \quad (\text{VIII.34})$$

где $\xi'' = \xi/\rho$ — степень полноты реакции в молях на единицу массы.

Следовательно

$$G \frac{d\xi''}{dz} = G \frac{d}{dz} \left(\frac{\xi}{\rho} \right) = r(\xi'', T, P) \quad (\text{VIII.35})$$

Если влиянием давления можно пренебречь, а плотность постоянна, это уравнение можно свести к (VIII.28), положив $t = \rho z/G$

(где t — время прохождения реагирующей смеси от входа до сечения с координатой z).

Если $h_j(g_k, P, T)$ — парциальная мольная энтальпия вещества A_j , а влиянием давления можно пренебречь, то условие постоянства энтальпии имеет вид

$$\frac{d}{dz} \left[\sum_j \frac{K_j}{m} h_j(K_k, T) \right] = 0 \quad (\text{VIII.36})$$

С помощью обычных преобразований получаем отсюда:

$$\Delta H \frac{d\xi''}{dz} + \left(\sum_j \frac{g_j}{m_j} c_{pj} \right) \frac{dT}{dz} = 0 \quad (\text{VIII.37})$$

Коэффициент при $\frac{dT}{dz}$ равен полной теплоемкости на единицу массы (\hat{C}_p). Таким образом

$$\frac{dT}{dz} = J'' \frac{d\xi''}{dz} = \frac{J''}{G} r(\xi'', T) \quad (\text{VIII.38})$$

где

$$J'' = -\Delta H / \hat{C}_p = \rho J \quad (\text{VIII.39})$$

Величина J'' практически постоянна даже для газов, так что на адиабатическом пути вновь выполняется соотношение

$$T = T_0 + J'' \xi'' \quad (\text{VIII.40})$$

которое изображается прямой линией в плоскости ξ'', T . Подставляя соотношение (VIII.40) в уравнение (VIII.35), находим:

$$G \frac{d\xi''}{dz} = r(\xi'', T_0 + J'' \xi'') = r_a(\xi''; T_0) \quad (\text{VIII.41})$$

Следовательно, длина реактора $L(\xi''; T_0)$, необходимая для достижения конечной степени полноты реакции ξ'' , равна

$$L(\xi''; T_0) = G \int_0^{\xi''} \frac{d\xi''}{r_a(\xi''; T_0)} \quad (\text{VIII.42})$$

Снова нетрудно заметить, что если плотность постоянна, то $L\rho/G$ совпадает с θ (полным временем контакта в реакторе), и уравнение (VIII.42) сводится к (VIII.32) подстановкой $\rho \zeta'' = \xi$.

При заданном исходном составе основные расчетные величины могут быть вычислены раз и навсегда при различных T_0 . Всю полученную таким образом информацию можно представить графически на диаграмме типа рис. VIII.7. Здесь на оси ординат отложены ξ или ξ'' , а на оси абсцисс T . Пунктирные прямые изображают

адиабатические пути реакции с наклоном $1/J$ или $1/J''$. Наиболее естественным нижним пределом для интеграла является точка пересечения адиабатического пути с кривой Γ_{Jm} , так как в этой точке подынтегральное выражение минимально. Пусть (ξ_{Jm}, T_{Jm}) или (ξ''_{Jm}, T''_{Jm}) обозначают координаты точки на кривой Γ_{Jm} ; тогда на адиабатическом пути реакции выполняются соотношения:

$$\begin{aligned} T - J\xi &= T_{Jm} - J\xi_{Jm} = T_0 \\ \text{или} \\ T - J''\xi'' &= T_{Jm} - J''\xi''_{Jm} = T_0 \end{aligned} \quad (\text{VIII.43})$$

Введем обозначения:

$$\Theta(\xi; T_0) = \int_{\xi_{Jm}}^{\xi} \frac{d\xi}{r_a(\xi; T_0)} \quad (\text{VIII.44})$$

$$\Lambda(\xi''; T_0) = \int_{\xi''_{Jm}}^{\xi''} \frac{d\xi''}{r_a(\xi''; T_0)} \quad (\text{VIII.45})$$

Тогда уравнения (VIII.32) и (VIII.42) принимают соответственно вид:

$$\theta(\xi; T_0) = \Theta(\xi; T_0) - \Theta(0; T_0) \quad (\text{VIII.46})$$

$$L(\xi''; T_0) = G\Lambda(\xi''; T_0) - G\Lambda(0; T_0) \quad (\text{VIII.47})$$

На рис. VIII.7 представлены контуры постоянных значений Θ и Λ для обратимой экзотермической реакции первого порядка; контуры для любой обратимой экзотермической реакции будут иметь качественно тот же вид.

С помощью диаграмм такого типа можно вести графические построения; при этом очевидно, что для сведения времени контакта к минимуму надо вести процесс в окрестности кривой Γ_{Jm} . Расчет трехстадийного реактора с промежуточным охлаждением путем смешения с холодным байпасным потоком иллюстрируется рис. VIII.8, а. Точка O изображает состояние исходного сырья, которое, возможно, нагревается до точки A перед входом в первый реактор. Если реакция достигает здесь степени полноты, соответствующей точке B на адиабатическом пути, проведенном через точку A , то необходимый размер первого реактора можно определить по соответствующим контурам Θ или Λ . Смешение смеси, выходящей из первого реактора, с байпасным потоком, приводит к некоторому состоянию, скажем, C , лежащему на прямой OB , и необходимое количество добавляемого холодного сырья определяется отношением OC/OB . Во втором реакторе реакция идет до точки D ; мы можем определить размер этого реактора и т. д. При расчете оптимальному выбору подлежат шесть

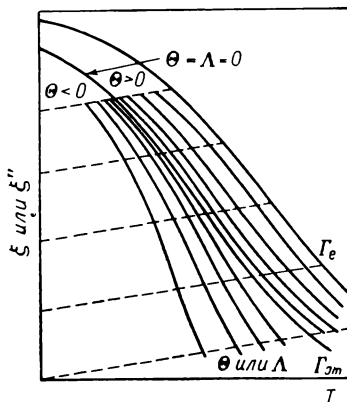


Рис. VIII.7. Контуры постоянных значений времени контакта для адиабатической реакции в плоскости ξ, T

величин, определяющих положение шести точек A, B, \dots, F . Из построения очевидно, что адиабатические пути реакции никогда не могут перейти за прямую OP и, следовательно, достижимая в реакторах этого типа степень превращения ограничена равновесной адиабатической степенью превращения, которая могла бы быть достигнута при проведении процесса в одностадийном реакторе.

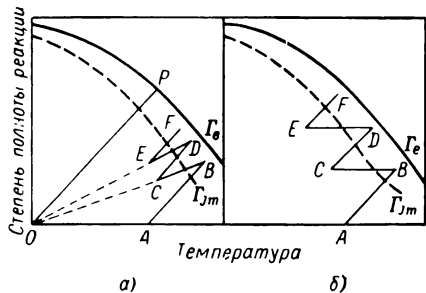


Рис. VIII.8. Расчет адиабатических реакторов с байпасом холодного сырья (а) и с промежуточными теплообменниками (б).

При расчете реактора с промежуточными теплообменниками (рис. VIII.8, б) подобных ограничений не существует. Здесь при расчете трехстадийного реактора снова надо выбрать шесть величин. Сырье подогревается до точки A , затем подается в первый адиабатический слой, где его состояние изменяется до точки B . Затем реагирующая смесь охлаждается в промежуточном теплообменнике до точки C , подается во второй адиабатический слой и т. д. Все величины, подлежащие свободному

выбору, конечно, следует выбрать оптимальными. К этому вопросу мы еще вернемся, но сначала получим некоторые аналитические результаты.

VIII.3. Аналитические результаты для необратимых реакций

Для необратимых реакций некоторые из интегралов, приведенных в предыдущем разделе, можно выразить через табулированные функции. Так, если

$$r(\xi, T) = Ae^{-E/RT} \prod_j (c_{j0} + \alpha_j \xi)^{\beta_j} \quad (\text{VIII.48})$$

то

$$r_a(\xi; T_0) = Ae^{-E/R(T_0 + J\xi)} \prod_j (c_{j0} + \alpha_j \xi)^{\beta_j} \quad (\text{VIII.49})$$

и

$$\theta(\xi; T_0) = \int_0^\xi \frac{d\xi}{r_a(\xi; T_0)} = \frac{1}{A} \int_0^\xi e^{E/R(T_0 + J\xi)} \prod_j (c_{j0} + \alpha_j \xi)^{-\beta_j} d\xi \quad (\text{VIII.50})$$

Положим теперь

$$y = E/R(T_0 + J\xi) \quad (\text{VIII.51})$$

т. е.

$$\xi = \frac{E}{RJ} \cdot \frac{1}{y} - \frac{T_0}{J}$$

и $y_0 = E/RT_0$ при $\xi = 0$. Подстановка в уравнение (VIII.50) теперь дает:

$$\frac{RJA}{E} \theta = \int_{E/RT}^{E/RT_0} \frac{e^y}{y^{2-\bar{\beta}}} \prod_j (\gamma_j y - \varepsilon_j)^{-\beta_j} dy \quad (\text{VIII.52})$$

где

$$\bar{\beta} = \sum \beta_j; \quad \gamma_j = (Jc_{j0} - \alpha_j T_0)/J; \quad \varepsilon_j = -\alpha_j E/RJ; \quad T = T_0 + J\xi$$

Во многих случаях интеграл (VIII.52) можно выразить через интегральную экспоненциальную функцию путем разложения на простейшие дроби и интегрирования по частям. Интегральная экспоненциальная функция определяется как

$$-\text{Ei}(-x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-t} dt}{t}$$

и, следовательно

$$\text{Ei}(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^y dy}{y} \quad (\text{VIII.53})$$

Интегрируя по частям, получаем

$$\text{Ei}(x) = \frac{e^x}{x} + \int_{-\infty}^x \frac{e^y dy}{y^2} \quad (\text{VIII.54})$$

Формула (VIII.54) может быть использована для вычисления входящего в нее интеграла. Интегрирование по частям можно продолжить и найти аналитические выражения для интегралов от $e^y y^{-n}$. Еще одна полезная формула:

$$\int_a^b \frac{e^t dt}{ct-d} = e^{d/c} \int_a^b \frac{e^{t-d/c}}{ct-d} dt = \frac{e^{d/c}}{c} \int_{a-d/c}^{b-d/c} \frac{e^y}{y} dy = e^{d/c} [\text{Ei}(b-d/c) - \text{Ei}(a-d/c)]/c \quad (\text{VIII.55})$$

Рассмотрим в качестве примера необратимую реакцию первого порядка $A_1 \rightarrow A_2$. В этом случае $\alpha_1 = -1$, $\alpha_2 = 1$, $\beta_1 = 1$, $\beta_2 = 0$. Тогда $\bar{\beta} = 1$, $\gamma_1 = c_{10} + T_0/J$, $\varepsilon_1 = E/RJ$ и уравнение (VIII.52) дает:

$$\frac{RJA}{E} \theta = \int_{E/RT}^{E/RT_0} \frac{e^y dy}{y(\gamma_1 y - \varepsilon_1)} = \frac{1}{\varepsilon_1} \int_{E/RT}^{E/RT_0} \left(\frac{\gamma_1 e^y}{\gamma_1 y - \varepsilon_1} - \frac{e^y}{y} \right) dy$$

Пусть $T_a = T_0 + Jc_{10}$ — температура, достигаемая при полном превращении в адиабатических условиях. Тогда, используя формулу (VIII.55), находим:

$$A\theta = e^{E/RT_a} [\text{Ei}(E/RT_0 - E/RT_a) - 1 + (T/T_0 - E/RT_a)] - [\text{Ei}(E/RT_0) - 1 + (T/RT)] \quad (\text{VIII.56})$$

Аналогичным образом можно найти решение и в других случаях. При вычислениях можно пользоваться стандартными таблицами интегральной экспоненциальной функции.

Упражнение VIII.4. При $x > 15$ $\text{Ei}(x) \approx e^x/x$. Покажите, что при $E > 30TT_a/(T_a - T)$ уравнение (VIII.56) принимает вид:

$$A\theta = \frac{R}{E} \left(\frac{T_0^2}{T_a - T_0} e^{E/RT_0} - \frac{T^2}{T_a - T} e^{E/RT} \right)$$

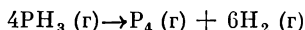
Упражнение VIII.5. Найдите время контакта для реакции нулевого порядка ($\beta_j = 0$).

Упражнение VIII.6. Покажите, что для реакции $-A_1 - A_2 + A_3 + A_4 = 0$, когда $\beta_1 = \beta_2 = 1$, $\beta_3 = \beta_4 = 0$, $c_{10} = c_{20} = c_0$, имеем:

$$A_0\theta = \frac{1}{T_a} [T e^{E/RT} - T_0 e^{E/RT_0}] + \frac{E(T_a - T_0)}{RT_a^2} e^{E/RT_a} [\text{Ei}(E/RT_0 - E/RT_a) - \text{Ei}(E/RT - E/RT_a)]$$

Упражнение VIII.7. Выведите формулу для L , аналогичную формуле (VIII.52) для θ .

Упражнение VIII.8. Разложение фосфина представляет собой эндотермическую реакцию первого порядка со стехиометрическим уравнением



Если реакция проводится адиабатически, то температура, соответствующая данной степени превращения, определяется из теплового баланса. При этом получают следующие результаты:

| | | | | | |
|---|------|------|----------------------|-------------------|----------------------|
| Степень превращения | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,25 | 0,3 |
| Температура, °К | 945 | 885 | 826 | 790 | 768 |
| Константа скорости реакции, ч^{-1} | 37,2 | 1,42 | $3,65 \cdot 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | $5,83 \cdot 10^{-4}$ |

Если 20 кг фосфина при атмосферном давлении и 945° К подаются в адиабатический реактор за 1 ч, определите размер реактора, необходимый для достижения 30%-го превращения в фосфор, в следующих случаях:

- 1) если температура изменяется по длине реактора и продольного перемешивания нет;
- 2) если продольное перемешивание внутри реактора обеспечивает постоянство температуры и концентрации по всему объему.

Сравните объемы реакторов в этих двух случаях с объемом реактора идеального смешения, поддерживаемого при 945° К.

Упражнение VIII.9. Скорость реакции первого порядка $A \rightleftharpoons B$ равна

$$r = k_1(1 - \xi) - k_2\xi$$

Здесь $k_i = A_i e^{-E_i/RT}$ и $E_2 > E_1$. Покажите, что скорость реакции на адиабатическом пути $T = T_0 + J \xi$ максимальна при

$$T - T_0 = \frac{JE_1K - RT^2(1+K)}{E_1K + E_2}$$

где

$$K = k_1/k_2.$$

VIII.4. Оптимальные адиабатические реакторы с промежуточными теплообменниками

Для простоты расчета применим уравнение (VIII.32), используя степень полноты реакции ξ (в молях на единицу объема) и время контакта θ . Если рассматриваются газовые реакции, следует пользоваться уравнением (VIII.42), но все наши выкладки могут быть повторены и в этом случае, поэтому не стоит вводить неудобные обозначения со штрихами. Мы уже отмечали, что при расчете трехстадийного реактора надо выбрать шесть величин; в общем случае N -стадийного реактора $2N$ величин подлежат свободному выбору. За эти величины удобно принять температуры на входе и степени

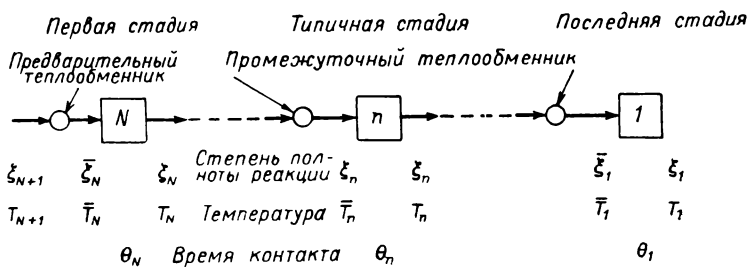


Рис. VIII.9. Многостадийный адиабатический реактор с промежуточными теплообменниками.

полноты реакции на выходе каждого адиабатического слоя. Далее мы будем пользоваться системой обозначений, приведенной на рис. VIII.9. Если состояние исходной смеси (ξ_{N+1}, T_{N+1}) задано, то выбор температуры \bar{T}_N позволяет провести расчет предварительного теплообменника. Далее, выбор ξ_N дает время контакта на стадии N , т. е. величину θ_N . Степень полноты реакции не изменяется при прохождении потока через теплообменник, так что, когда \bar{T}_{N-1} выбрано, состояние $(\bar{\xi}_{N-1}, \bar{T}_{N-1})$ известно и есть данные для расчета промежуточного теплообменника и т. д. Таким образом, когда ξ_{N+1} и T_{N+1} заданы, а \bar{T}_N , ξ_N , \bar{T}_{N-1} , ξ_1 выбраны, расчет реактора может быть выполнен однозначно. Задача состоит в том, чтобы выбрать эти переменные оптимальным образом.

Перепишем в новых обозначениях уравнения, используемые в разделе VIII.2. В адиабатическом слое величина $T - J\xi$ постоянна; следовательно, для n -го слоя

$$T - J\xi = \bar{T}_n - J\bar{\xi}_n = T_n - J\xi_n = S_n \quad (\text{VIII.57})$$

где S_n обозначает величину этой постоянной, которая определяется условиями на входе в слой.

Если записать выражение для адиабатической скорости реакции в виде

$$r_n(\xi) = r(\xi, J\xi + S_n) \quad (\text{VIII.58})$$

то

$$\theta_n = \int_{\xi_n}^{\xi_n^n} \frac{d\xi}{r_n(\xi)} \quad (\text{VIII.59})$$

Изменением степени полноты реакции между адиабатическими слоями мы пренебрегаем, так что

$$\bar{\xi}_{n-1} = \xi_n \quad (\text{VIII.60})$$

и, следовательно

$$S_{n-1} = S_n - (T_n - T_{n-1}) \quad (\text{VIII.61})$$

За величину, максимального значения которой мы хотим добиться, естественно принять прирост степени полноты реакций $\xi_1 - \xi_{N+1}$, однако необходимо также учитывать стоимость единицы объема реактора, так как иначе мы всегда сможем добиться равновесной степени полноты реакции, сделав время контакта бесконечным, что, разумеется, бессмысленно. Обозначим через ν стоимость единицы времени контакта, выраженную в единицах измерения степени полноты реакции (см. упражнение VIII.10). Тогда нашей целью будет привести к максимуму величину

$$P = \xi_1 - \xi_{N+1} - \nu \sum_{n=1}^N \theta_n = \sum_{n=1}^N (\xi_n - \xi_{n+1} - \nu \theta_n) = \sum_{n=1}^N p_n \quad (\text{VIII.62})$$

которая служит в данном случае критерием оптимальности; величина p_n может рассматриваться как прирост критерия оптимальности в n -м адиабатическом слое. Согласно уравнениям (VIII.59), (VIII.60), p_n можно представить в виде

$$p_n = \xi_n - \xi_{n+1} - \nu \theta_n = \int_{\xi_{n+1}}^{\xi_n} \left(1 - \frac{\nu}{r_n(\xi)}\right) d\xi \quad (\text{VIII.63})$$

Будем пока пренебрегать расходами на промежуточный теплообмен. В этом случае максимальное значение критерия оптимальности будет зависеть только от исходной степени полноты реакции, и можно написать:

$$g_N(\xi_{N+1}) = \max \sum_{n=1}^N p_n \quad (\text{VIII.64})$$

где максимум достигается путем надлежащего выбора величин \bar{T}_N , ξ_N , \bar{T}_{N-1} , ξ_1 .

Рассмотрим сначала одиночный адиабатический слой, для которого

$$g_1(\xi_2) = \max_{\xi_2} \int_{\xi_2}^{\xi_1} \left[1 - \frac{v}{r_1(\xi)} \right] d\xi \quad (\text{VIII.65})$$

Так как $\bar{\xi}_1 = \xi_2$, то $r_1(\xi) = r(\xi, J\xi_1 + S_1) = r(\xi, J\xi + \bar{T}_1 - J\xi_2)$. Из двух расчетных переменных, которые подлежат оптимальному выбору, одна, ξ_1 , участвует в уравнении (VIII.65) только как верхний предел в интеграле, а другая, \bar{T}_1 , влияет только на температурную переменную в выражении для скорости реакции r_1 . Поэтому, дифференцируя p_1 по ξ_1 и \bar{T}_1 и приравнивая производные к нулю, имеем:

$$\frac{\partial p_1}{\partial \xi_1} = 1 - \frac{v}{r_1(\xi_1)} = 0 \quad (\text{VIII.66})$$

$$\frac{\partial p_1}{\partial \bar{T}_1} = v \int_{\xi_2}^{\xi_1} \frac{r_{T_1}(\xi)}{r_1^2(\xi)} d\xi = 0 \quad (\text{VIII.67})$$

где r_{T_1} — производная $\frac{\partial r}{\partial T}$ вдоль адиабатического пути.

Так как $r_1(\xi_1) = r_1(\xi_1, T_1)$ — скорость реакции в условиях, осуществляющихся на выходе слоя, то из уравнения (VIII.66) следует, что реакцию надо прекратить, когда ее скорость станет равной v . Это, конечно, можно было бы сразу сказать, так как за этой точкой расходы на время контакта выше, чем прибыль, получаемая благодаря увеличению степени полноты реакции. Очевидно, что состояние (ξ_1, T_1) должно лежать на той части кривой $r(\xi, T) = v$ (кривая Γ_1 на рис. VIII.10), которая находится справа от кривой Γ_{Jm} , так как иначе весь процесс проходил бы при $r < v$ и, следовательно, был бы убыточным.

Чтобы понять смысл уравнения (VIII.67), возьмем любую точку с координатами ξ_1 и T_1 на кривой Γ_1 . Тогда S_1 будет фиксировано и можно вычислить подинтегральную функцию:

$$p_n(\xi) = \frac{1}{r_n^2(\xi)} \left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_n \quad (n=1) \quad (\text{VIII.68})$$

Очевидно, $P_1(\xi)$ отрицательно на всей кривой Γ_1 , за исключением малого отрезка наверху, заключенного между кривыми Γ_m и Γ_{Jm} , но становится положительным на адиабатическом пути слева от кривой Γ_m . Поэтому можно ожидать, что в некоторой точке $(\bar{\xi}_1, \bar{T}_1)$ на адиабатическом пути положительная часть интеграла скомпенсирует отрицательную и уравнение (VIII.67) будет удовлетворено.

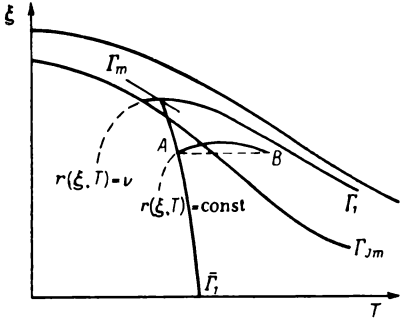


Рис. VIII.10. Графическое соотношение между состояниями на входе в слой 1 и на выходе из слоя 2.

Тогда

$$g_2(\xi_2) = \max(p_2 + p_1) = \max \left\{ \int_{\xi_2}^{\xi_1} \left[1 - \frac{\nu}{r_2(\xi)} \right] d\xi + g_1(\xi_2) \right\} \quad (\text{VIII.69})$$

Здесь \bar{T}_2 появляется только в выражении для $r_2(\xi)$, но ξ_2 встречается как в верхнем пределе интеграла, так и во втором члене уравнения. Поэтому, прежде чем дифференцировать по ξ_2 , следует вычислить производную $\frac{dg_1}{d\xi_2}$. Так как

$$g_1(\xi_2) = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left[1 - \frac{\nu}{r(\xi, J\xi + \bar{T}_1 - J\xi_2)} \right] d\xi$$

и вследствие того, что \bar{T}_1 и ξ_1 зависят от ξ_2 , согласно уравнениям (VIII.60), (VIII.66) и (VIII.67) получаем:

$$\begin{aligned} \frac{dg_1}{d\xi_2} = & - \left[1 - \frac{\nu}{r(\xi_2, \bar{T})} \right] + \nu \int_{\xi_2}^{\xi_1} P_1(\xi) d\xi \left[\frac{d\bar{T}_1}{d\xi_2} - J \right] + \\ & + \left[1 - \frac{\nu}{r(\xi_1, T_1)} \right] \frac{d\xi_1}{d\xi_2} = - \left[1 - \frac{\nu}{r(\bar{\xi}_1, \bar{T}_1)} \right] \end{aligned} \quad (\text{VIII.70})$$

Таким образом

$$\frac{\partial}{\partial \xi_2} (p_2 + p_1) = \left[1 - \frac{\nu}{r_2(\xi_2)} \right] - \left[1 - \frac{\nu}{r_1(\bar{\xi}_1)} \right] \quad (\text{VIII.71})$$

Эта точка дает нам оптимальное состояние реагирующей смеси на входе в слой, и, вычисляя интеграл, можно построить кривую $\bar{\Gamma}_1$, служащую геометрическим местом оптимальных входных условий. Так как $\bar{\xi}_1 = \xi_2$, мы теперь знаем оптимальные параметры одностадийного реактора, обеспечивающие достижение максимального значения $g_1(\xi_2)$ критерия оптимальности p_1 .

Рассматривая двухстадийный реактор, применим принцип оптимальности и воспользуемся резуль-

татами оптимального расчета для стадии 1 (последней из двух).

Это выражение обращается в нуль, если скорость реакции $r_2(\xi_2)$ на выходе из слоя 2 равна скорости реакции $r_1(\bar{\xi}_1)$ на входе в слой 1, т. е. $r_2(\xi_2, T_2) = r_1(\bar{\xi}_1, \bar{T}_1)$. Промежуточный теплообменник должен быть, следовательно, таким, чтобы изменялась только температура, но не скорость реакции. Зная форму кривых постоянной скорости реакции, мы можем сказать, что это вполне возможно. Через любую точку на кривой $\bar{\Gamma}_1$ (например, A на рис. VIII.10) мы можем провести кривую постоянной скорости реакции, ξ она вернется к ординате $\xi_2 = \bar{\xi}_1$ в некоторой точке B слева от Γ_1 . Согласно уравнению (VIII.71), точка B должна лежать на кривой Γ_2 , служащей геометрическим местом оптимальных состояний на выходе из слоя 2. Так как \bar{T}_2 входит в выражение для $p_2 + p_1$ только через величину S_2 в первом интеграле, имеем:

$$\frac{\partial}{\partial \bar{T}_2} (p_2 + p_1) = v \int_{\bar{\xi}_2}^{\xi_2} P_2(\xi) d\xi$$

Условием оптимального состояния на входе является обращение приведенного выше интеграла в нуль. Согласно этому условию, можно провести кривую $\bar{\Gamma}_2$, служащую геометрическим местом оптимальных входных состояний. Очевидно, этот процесс можно продолжить и получить диаграмму типа изображенной на рис. VIII.11. Тогда, если состояние исходной смеси задано (точка A), можно быстро провести оптимальный расчет трехстадийного реактора. Сырье подогревается до точки B , реагирует в слое 3 до точки C , охлаждается до точки D , реагирует до точки E и т. д.

Для наглядности мы представили результаты графически, однако большей точности можно добиться, табулируя оптимальные значения $\xi_n, T_n, \bar{\xi}_n$ и \bar{T}_n . Недостаток описанного метода состоит в том, что он зависит от выбора величины v . В случае необходимости можно заготовить три диаграммы, на одной из которых нанесены контуры постоянных значений r , на другой — контуры постоянных Θ [см. формулу (VIII.44) и рис. VIII.7], а на третьей — контуры постоянных значений функции:

$$\Phi(\xi; T_0) = \int_{\xi_m}^{\xi} P(\xi) d\xi \quad (\text{VIII.72})$$

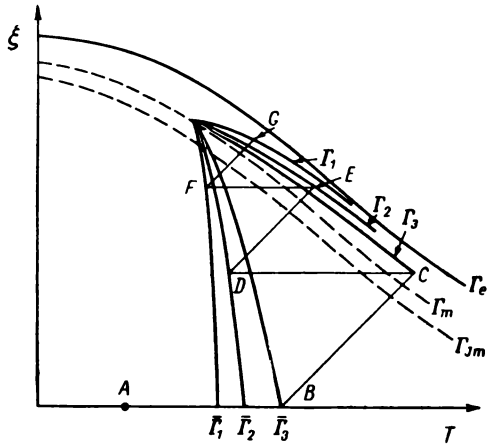


Рис. VIII.11. Графическое построение оптимального решения для трехстадийного реактора.

В последнем выражении (ξ_n, T_n) — точка на кривой Γ_n и $P(\xi) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial r}{\partial T}$ вычисляется на адиабатическом пути, проходящем через точку $(0, T_0)$. Читатель может самостоятельно убедиться, что, комбинируя эти кривые, нетрудно построить кривые Γ_n и $\bar{\Gamma}_n$ и функцию $g_n(\xi_{n+1})$ при любом фиксированном v .

Если учесть расходы на предварительный подогрев и промежуточное охлаждение, задача становится несколько более сложной, но характерные черты исследованной выше задачи сохраняются. Для упрощения примем, что расходы на охлаждение и подогрев одинаковы и пропорциональны количеству тепла, которое надо отвести или подвести: ясно, что в случае надобности от этого ограничения легко избавиться. Между адиабатическими слоями n и $n+1$ надо отвести количество тепла, пропорциональное $T_{n+1} - \bar{T}_n$, а перед слоем N , скорей всего, требуется подвести количество тепла, пропорциональное $\bar{T}_N - T_{N+1}$. В любом случае можно записать критерий оптимальности в виде:

$$\xi_1 - \xi_{N+1} - v \sum_n \theta_n - \mu \sum_n |\bar{T}_n - T_{n+1}| = \sum_n p_n$$

Здесь

$$p_n = \int_{\xi_{n+1}}^{\xi_n} \left[1 - \frac{v}{r_n(\xi)} \right] d\xi - \mu |\bar{T}_n - T_{n+1}| \quad (\text{VIII.73})$$

где μ — расходы на подогрев или охлаждение, выраженные в единицах степени полноты реакции (см. упражнение VIII. 12).

Максимальное значение критерия оптимальности является функцией ξ_{N+1} и T_{N+1} :

$$f_N(\xi_{N+1}, T_{N+1}) = \max_{n=1}^N \sum p_n \quad (\text{VIII.74})$$

Для одностадийного реактора

$$f_1(\xi_2, T_2) = \max_{\xi_2} \int_{\xi_2}^{\xi_1} \left[1 - \frac{v}{r_1(\xi)} \right] d\xi \pm \mu (\bar{T}_1 - T_{2+1}) \quad (\text{VIII.75})$$

Здесь знак плюс или минус появляется в зависимости от того, требуется ли охлаждение или подогрев. Дифференцируя p_1 по ξ_2 , снова получаем уравнение (VIII. 66), так что кривая Γ_1 по-прежнему служит геометрическим местом оптимальных конечных состояний; но дифференцируя по \bar{T}_1 , получаем

$$v \int_{\xi_2}^{\xi_1} P_1(\xi) d\xi \pm \mu = 0 \quad (\text{VIII.76})$$

Для оптимальных состояний на входе в слой мы теперь имеем две кривые вместо одной. Интегрируя вдоль адиабатического пути, начав из некоторой точки (ξ_1, T_1) на кривой Γ_1 и вычисляя интеграл в (VIII.76) как функцию нижнего предела, мы сначала придем в две точки, в которых этот интеграл равен $-\mu/\nu$, а затем в точку $(\bar{\xi}_1, \bar{T}_1)$, где этот интеграл равен $+\mu/\nu$. Вторая из первой пары точек $(\bar{\xi}_1, T_1)$ лежит на кривой $\bar{\Gamma}_1$, служащей геометрическим местом оптимальных состояний на входе в слой в том случае, когда необходимо промежуточное охлаждение. Последняя точка лежит на кривой $\bar{\Gamma}_1$, служащей геометрическим местом оптимальных входных состояний в случае, когда необходим предварительный подогрев. Почему мы выбрали для кривой $\bar{\Gamma}_1$ вторую из первой пары точек, будет ясно из дальнейшего.

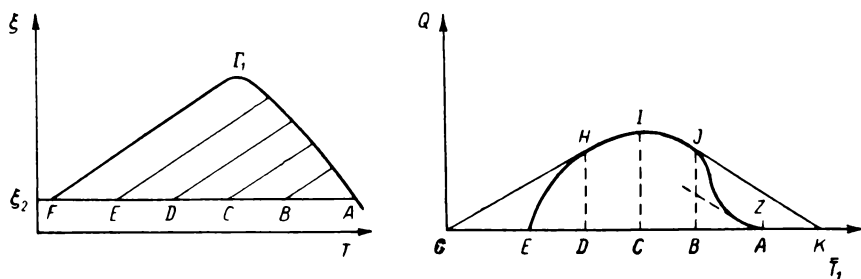


Рис. VIII.12. Зависимость Q от температуры на входе для одной стадии.

Интересно исследовать эту задачу другим способом. Предположим, что $\xi_2 = \bar{\xi}_1$ фиксировано и мы знаем, что оптимальное конечное состояние (ξ_1, T_1) должно лежать на кривой Γ_1 . Пусть

$$Q(\bar{T}_1; \xi_2) = \int_{\xi_2}^{\xi_1} \left[1 - \frac{\nu}{r_1(\xi)} \right] d\xi \quad (\text{VIII.77})$$

равно значению критерия оптимальности без учета расходов на теплообмен. Здесь \bar{T}_1 выбрана в качестве температуры на входе и точка (ξ_1, T_1) всегда лежит на кривой Γ_1 . Некоторые из адиабатических путей, соответствующих различным \bar{T}_1 , показаны в левой части рис. VIII.12, а значения Q — в его правой части. Очевидно, что $Q = 0$, когда \bar{T}_1 соответствует точке A на кривой Γ_1 , поскольку в этом случае пределы интегрирования совпадают. В другом предельном случае, когда \bar{T}_1 соответствует точке F , величина Q , очевидно, будет отрицательной, так как $r < \nu$ вдоль всего пути. Поэтому имеется точка E , лежащая между A и F , такая, что начавшийся

с нее адиабатический путь даст $Q = 0$, и кривая $Q(T_1)$ имеет форму, показанную в нижней части рис. VIII.12, поскольку производная

$$\frac{dQ}{dT_1} = v \int_{\xi_2}^{\xi_1} p_1(\xi) d\xi$$

при уменьшении \bar{T}_1 от A к E первое время уменьшается. Точка C представляет значение \bar{T}_1 , при котором величина Q максимальна; здесь, очевидно, интеграл от P обращается в нуль и мы имеем, в соответствии с уравнением (VIII.67), точку на кривой $\bar{\Gamma}_1$ при $\mu = 0$. Точки D и B соответствуют значениям \bar{T}_1 , для которых наклон кривой $Q(\bar{T}_1)$ равен $\pm\mu$, и, как мы видели, им соответствуют точки на кривых $\bar{\Gamma}_1^v$ и $\bar{\Gamma}_1$, служащих геометрическими местами оптимальных

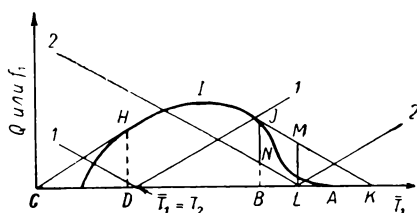


Рис. VIII.13. Оптимальный выбор температуры на входе.

входных состояний в зависимости от того, требуется ли предварительный подогрев или охлаждение. Если имеется точка J на кривой вблизи максимума I , в которой наклон равен $-\mu$, то, разумеется, существует и другая точка Z , лежащая между J и A , в которой наклон имеет то же значение. Мы выбрали в качестве оптимальной входной точки J , а не Z , поскольку в точке J величина Q должна быть больше. Наклон в точке перегиба на отрезке кривой AJ указывает максимальное значение μ , при котором теплообмен будет вообще рационален.

Рассмотрим теперь критерий оптимальности для одностадийного реактора, сохраняя ξ_2 фиксированным. В этом случае он равен

$$p_1 = Q(\bar{T}_1) - \mu |\bar{T}_1 - T_2| \quad (\text{VIII.78})$$

Второй член уравнения (VIII.78), рассматриваемый как функция \bar{T}_1 , изображается в виде клина с вершиной в точке $\bar{T}_1 = T_2$ (рис. VIII.13). Таким образом, p_1 равно расстоянию по вертикали между прямыми, образующими этот клин, и кривой $Q(\bar{T}_1)$. Если T_2 лежит между точками B и D , так что клин занимает положение 1, то максимальное значение p_1 , очевидно, равно высоте непосредственно над вершиной клина и не требует ни охлаждения, ни подогрева. Если T_2 лежит между точками B и K (клин в положении 2), то величина p_1 будет наибольшей, если \bar{T}_1 соответствует точке B , т. е. необходимо охладить реагирующую смесь так, чтобы входное состояние изображалось точкой, лежащей на кривой $\bar{\Gamma}_1$. Аналогично, если T_2 лежит на отрезке GD , то надо подогреть смесь до температуры в точке D . Оптимальное входное состояние в этом случае лежит на

кривой Γ'_1 . Если T_2 находится слева от точки G или справа от точки K , то p_1 всегда будет отрицательно, и проводить процесс в одностадийном реакторе при данной стоимости подогрева невыгодно.

Верхняя часть кривой $Q(\bar{T}_1)$, продолженная касательными с наклоном $\pm \mu$ (т. е. линия $GHIJK$ на рис. VIII.13) и с абсциссой T_2 вместо \bar{T}_1 является сечением поверхности $f_1(\xi_2, T_2)$ плоскостью постоянных ξ_2 . Это очевидно в том случае, когда T_2 лежит на DB , так как при этом $T_2 = \bar{T}_1$ и максимальное значение p_1 равно значению Q в этой точке. Если T_2 соответствует точке L на рис. VIII.13, то \bar{T}_1 соответствует точке B и p_1 равно длине отрезка JN . Но этот отрезок имеет ту же длину, что и ML , так как $JMLN$ — параллелограм, и их общее значение равно $f_1(\xi_2, T_2)$. Поверхность $f_1(\xi_2, T_2)$ показана на рис. VIII.14.

Прежде чем приступить к расчету двухстадийного реактора, надо вычислить производные f_1 по ξ_2 и T_2 . Теперь

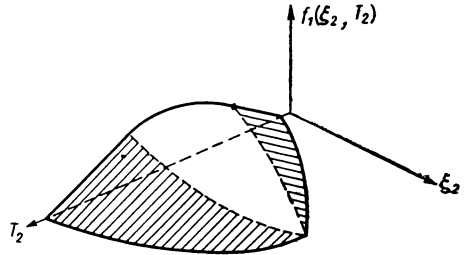


Рис. VIII.14. Максимальное значение критерия оптимальности для одностадийного реактора с учетом расходов на теплообмен.

$$p_1 = \int_{\xi_2}^{\xi_1} \left[1 - \frac{v}{r_1(\xi)} \right] d\xi \pm \mu (\bar{T}_1 - T_2)$$

где точка (ξ_1, T_1) лежит на кривой Γ_1 , а \bar{T}_1 определяется равенствами

$$\bar{T}_1 = \bar{T}_1^0(\xi_2) \quad (\text{при } T_2 > \bar{T}_1^0)$$

$$\bar{T}_1 = T_2 \quad (\text{при } \bar{T}_1^0 \geq T_2 \geq \bar{T}_1^{0'})$$

$$\bar{T}_1 = T_1^{0'}(\xi_2) \quad (\text{при } \bar{T}_1^{0'} > T_2)$$

$$\text{и } r_1(\xi) = r(\xi, J\xi + \bar{T}_1 - J\xi_2).$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial \xi_2} \right)_{T_2} = \frac{\partial p_1}{\partial \xi_2} + \frac{\partial p_1}{\partial \xi_1} \cdot \frac{d\xi_1}{d\xi_2} + \frac{\partial p_1}{\partial \bar{T}_1} \cdot \frac{d\bar{T}_1}{d\xi_2}$$

Если режим оптимален, то второй и третий члены этого уравнения обращаются в нуль, так что

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial \xi_2} \right)_{T_2} = - \left[1 - \frac{v}{r(\xi_1, \bar{T}_1)} \right] - Jv \int_{\xi_1}^{\xi_1} P_1(\xi) d\xi \quad (\text{VIII.79})$$

Аналогичным образом находим

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial T_2} \right)_{\xi_2} = v \int_{\xi_1}^{\xi_1} P_1(\xi) d\xi \quad (\text{VIII.80})$$

Эти формулы справедливы, если $\bar{\xi}_1$, \bar{T}_1 , ξ_1 и T_1 выбраны оптимальными. Таким образом, производная f_1 вдоль адиабатического пути равна:

$$\frac{d_a f_1}{d\xi_2} = \frac{\partial f_1}{\partial \xi_2} + J \frac{\partial f_1}{\partial T_2} = \left[1 \quad \nu \right]_{r_1(\xi_1, T_1)} \quad (\text{VIII.81})$$

Для двухстадийного реактора имеем:

$$I_2(\xi_2, T_2) = \max_{\xi_1} \left\{ \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left[1 - \frac{\nu}{r_2(\xi)} \right] d\xi - \mu | \bar{T}_2 - T_2 | + f_1(\xi_2, T_2) \right\} \quad (\text{VIII.82})$$

Предположим, что \bar{T}_2 выбрано. Тогда $S_2 = \bar{T}_2 - J\bar{\xi}_2 = T_2 - J\xi_2$ фиксировано, а вместе с ним фиксирован и адиабатический путь в первом интеграле. Чтобы найти оптимальное значение ξ_2 , при котором надо остановить реакцию, надо продифференцировать правую часть уравнения (VIII.82) по ξ_2 и приравнять производную нулю. Учитывая уравнение (VIII.81), получаем при этом:

$$1 - \frac{\nu}{r(\xi_2, T_2)} = 1 - \frac{\nu}{r(\bar{\xi}_1, \bar{T}_1)}$$

Таким образом, мы снова пришли к условию, согласно которому оптимальное изменение температуры в промежуточном теплообменнике не должно изменять скорость реакции. С помощью такого же, как и раньше, построения можно найти кривую Γ_2 — геометрическое место оптимальных состояний на выходе стадии 2 по известной кривой $\bar{\Gamma}_1$, служащей геометрическим местом оптимальных состояний на входе в адиабатический слой 1 в случае необходимости промежуточного охлаждения.

Фиксируя ξ_2 , T_2 на кривой Γ_2 и дифференцируя правую часть уравнения (VIII.82) по \bar{T}_2 , находим, что при оптимальном выборе T_2 должно быть удовлетворено условие

$$\nu \int_{\xi_2}^{\xi_1} P_2(\xi) d\xi \pm \mu + \nu \int_{\xi_1}^{\xi_2} P_1(\xi) d\xi = 0 \quad (\text{VIII.83})$$

Здесь знак плюс соответствует охлаждению, а знак минус — подогреву. Но между слоями 2 и 1 необходимо промежуточное охлаждение, так что второй интеграл в формуле (VIII.83) равен $-\mu$. Таким образом, оптимальное состояние на входе в слой 2 должно удовлетворять одному из условий:

$$\int_{\xi_2}^{\xi_2} P_2(\xi) d\xi = 0 \quad (\text{VIII.84})$$

$$\int_{\xi_2}^{\xi_1} P_2(\xi) d\xi = -2\mu/\nu$$

в зависимости от того, необходимо ли охлаждение или подогрев смеси из исходного состояния (ξ_3, T_3) . Эти условия позволяют построить кривые $\bar{\Gamma}_2$ и $\bar{\Gamma}'_2$. Рассуждения, аналогичные приведенным выше (см. рис. VIII.12 и VIII.13), показывают, что функция

$$Q_2(\bar{T}_2; \xi_3) = \int_{\xi_3}^{\xi_2} \left[1 - \frac{v}{r_2(\xi)} \right] d\xi + f_1(\xi_2, T_2)$$

имеет форму «шишки» на вершине графика функции f_1 (рис. VIII.15). Функция $f_2(\xi, T)$ имеет, таким образом, ту же форму, что и функция $f_1(\xi, T)$, но лежит выше и имеет больший размах. Очевидно, этого следовало ожидать, поскольку двухстадийный реактор обладает более широкими возможностями оптимизации. При одном и том же составе исходной смеси вести процесс в двухстадийном реакторе выгоднее, чем в одностадийном, и в условиях, когда вести процесс в одностадийном реакторе невыгодно, двухстадийный реактор может быть рентабельным.

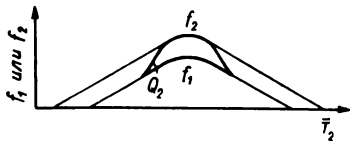


Рис. VIII.15. Соотношение между максимальными значениями критерия оптимальности для одно- и двухстадийного реактора.

Можно показать, что выведенные нами формулы легко обобщить на реактор с произвольным числом адиабатических слоев и что в оптимальном режиме должны удовлетворяться условия

$$r(\xi_{n+1}, T_{n+1}) = r(\xi_n, T_n) = v \quad (n=1, 2, \dots, N-1) \quad (\text{VIII.85})$$

$$\int_{\xi_n}^{\xi_{n+1}} P_1(\xi) d\xi = \mp \mu/v$$

$$\int_{\xi_n}^{\xi_{n+1}} P_n(\xi) d\xi = 0 \quad \text{или} \quad \int_{\xi_n}^{\xi_{n+1}} P_n(\xi) d\xi = 2\mu/v \quad (n=2, \dots, N)$$

Согласно этим условиям, можно провести на плоскости ξ, T кривые $\Gamma_n, \bar{\Gamma}_n$ и $\bar{\Gamma}'_n$, служащие геометрическими местами оптимальных состояний на выходе и входе в каждый адиабатический слой (соответственно после охлаждения и подогрева), а затем графически построить оптимальное решение. Всю информацию, полученную из условий (VIII.85), можно также представить в виде таблиц.

Упражнение VIII.10. Пусть v_j — цена одного моля вещества A_j и cV — стоимость реактора объемом V . Покажите, что если прибыль рассчитывается как разность стоимостей конечной и исходной смесей минус стоимость реактора, то критерием оптимальности будет величина

$$q \left(\sum_j \alpha_j v_j \right) \left(\xi_1 - \xi_{N+1} - v \sum_n \theta_n \right)$$

где $v = c / \sum_j \alpha_j v_j$.

(Замечание: величина включает как амортизацию капитальных затрат, так и эксплуатационные расходы).¹

Упражнение VIII.11. Получите аналогичное приведенному в упражнении VIII.10 выражение для γ через ξ'' , c и v'' (стоимость 1 л вещества A_j).

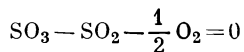
Упражнение VIII.12. Выразите μ из уравнения (VIII.13) через определенные в тексте величины и h (стоимость отхода от реагирующей смеси единицы теплоты).

Упражнение VIII.13. Исследуйте, как можно представить оптимальный расчет, который ведется с помощью рис. VIII.11, в табличной форме, и выделите все необходимые стадии расчета.

Упражнение VIII.14. Исследуйте задачу оптимального расчета адиабатического реактора с подогревом реагирующей смеси в промежуточных теплообменниках для проведения обратимой эндотермической реакции.

VIII.5. Оптимальные адиабатические реакторы с промежуточной подачей холодного сырья

Мы не будем давать детальный анализ поставленной в заголовке задачи по двум причинам. Во-первых, все основные идеи решения содержатся в предыдущих разделах (VIII.1 и VIII.4). Во-вторых, аналитические результаты, полученные для реактора с теплообменниками, в данном случае недостижимы, и на каждой стадии максимум приходится разыскивать численными методами. Вместо этого мы рассмотрим конкретный пример хорошо изученного процесса окисления двуокиси серы:



Используем кинетические данные Колдербэнка (см. библиографию на стр. 252), которые позволяют выразить скорость реакции [в *кмоль* SO_3 /(кг катализатора · ч)] как функцию концентраций реагентов и температуры. Единицы измерения, в которых выражена скорость реакции, немного отличаются от тех, с которыми мы имели дело до сих пор, и вместо оптимального времени контакта мы будем выбирать оптимальную массу катализатора в каждом адиабатическом слое.

Кинетическое уравнение Колдербэнка выражено через парциальные давления \bar{p}_1 , \bar{p}_2 и \bar{p}_3 соответственно SO_3 , SO_2 и O_2 и имеет вид:

$$r = k (\bar{p}_2)^{1/2} \bar{p}_3 - k_3 (\bar{p}_1) (\bar{p}_2)^{-1/2} (\bar{p}_3)^{1/2}$$

Реакция окисления двуокиси серы — гетерогенно-каталитическая, и это выражение представляет собой квазигомогенную кинетическую зависимость, описывающую экспериментальные данные для катализатора стандартного состава, с зернами определенного размера и формы. Так как реакция идет с изменением объема, при расчете следует пользоваться единицами измерения концентрации,

¹ Если учесть затраты на разделение реагирующей смеси, то стоимость одного моля вещества A_j в исходной и конечной смесях будет разной. — *Прим. перев.*

отнесенными к единице массы. Пусть $\bar{g}_j = g_j/m = c_j/\rho$ — концентрация вещества A_j , выраженная в молях на единицу массы, а $\xi'' = \xi/\rho$ — степень полноты реакции, выраженная в молях на единицу массы, так что $\bar{g}_j = \bar{g}_{j0} + \alpha_j \xi''$ (не путать с $g_j = g_{j0} + \alpha_j m_j \xi''$). Исходная смесь состоит из 7,8% SO_2 ; 10,8% O_2 и 81,4% N_2 (все проценты — мольные), а температура ее равна 37°C . Из данных по теплоте реакции и теплоемкости реагирующей смеси известно, что в очень широком диапазоне температур величина J'' с точностью до 2% равна $96,5 \text{ ккал/град}\cdot\text{моль}$. Как и в разделе VIII.1, удобно сместить начало отсчета температуры и ввести новую температурную переменную

$$\tau'' = (T - T_0)/J'' = (T - 310)/96,5 \quad (\text{VIII.86})$$

Тогда при среднем полном давлении 1 атм данные Колдербэнка приводят к кинетическому выражению

$$R(\xi'', \tau'') = 3,6 \cdot 10^3 \left[\frac{\sqrt{2,5 - \xi''} (3,46 - 0,5\xi'')}{(32,01 - 0,5\xi'')} \exp\left(12,07 - \frac{50}{1 + 0,311\tau''}\right) - \frac{\xi'' (3,46 - 0,5\xi'')}{(32,01 - 0,5\xi'') \sqrt{2,5 - \xi''}} \exp\left(22,75 - \frac{86,45}{1 + 0,311\tau''}\right) \right] \quad (\text{VIII.87})$$

[R выражено в $\text{кмоль SO}_2/(\text{кг катализатора}\cdot\text{ч})$]. При таком громоздком кинетическом выражении для расчетов необходима цифровая вычислительная машина.

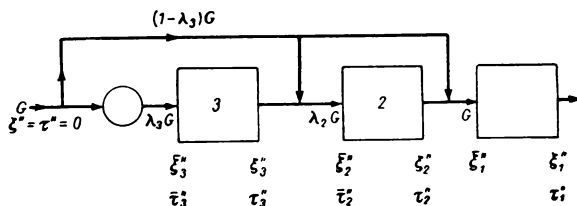


Рис. VIII.16. Многостадийный адиабатический реактор с байпасом холодного сырья.

Мы рассмотрим только задачу расчета двух- и трехстадийного реактора с подогревом перед первым адиабатическим слоем. Полная массовая скорость потока равна 7731 кг/ч ; такое количество исходной смеси заданного состава дало бы при полном превращении 50 т 100%-й серной кислоты в день. Принятая система обозначений показана на рис. VIII.16. Масса катализатора в n -м слое равна

$$W_n = 7731 \lambda_n \int_{\xi''_n}^{\xi''_n} \frac{d\xi}{R(\xi, \xi + \tau''_n - \xi''_n)} = 7731 \lambda_n \theta''_n \quad (\text{VIII.88})$$

где θ''_n — время контакта в слое, определяемое как отношение массы катализатора к массовой скорости потока.¹

¹ Величина θ''_n не является обычным временем контакта. Нетрудно видеть, что θ''_n — величина, обратная нагрузке катализатора. — Прим. перев.

на кривой Γ_2 . Аналогично состояние на входе в слой 1 (после смешения с холодным сырьем) изображается точкой E на кривой $\bar{\Gamma}_1$ (в этом масштабе кривые Γ_1 , Γ_2 и Γ_3 неразличимы). Температуры на входе и выходе каждого слоя можно с достаточной степенью точности найти из приведенного рисунка, но для вычисления массы слоя графической точности недостаточно и следует воспользоваться табличными данными. Величина λ_2 равна отношению OE/OD , а λ_3/λ_2 равно OC/OB . Кривые Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , $\bar{\Gamma}_1$ и $\bar{\Gamma}_2$ позволяют найти оптимальное решение при заданном $\bar{\tau}_3''$, но оптимальное значение $\bar{\tau}_3''$ зависит от μ , т. е. от стоимости предварительного подогрева. Зависимость $\bar{\tau}_N''$ от μ для двух- и трехстадийного реактора представлена на рис. VIII.18. Интересно, что здесь наблюдается аномальная чувствительность оптимальной температуры предварительного подогрева к стоимости подогрева при μ , близком к 0,09. Эта чувствительность сохраняется

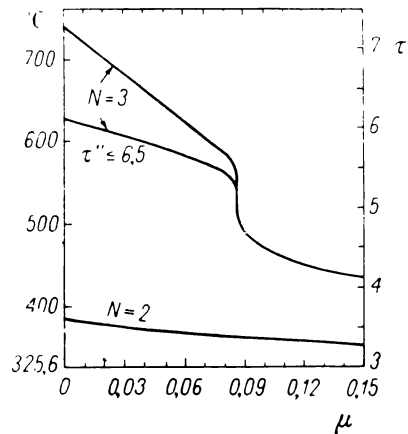


Рис. VIII.18. Зависимость оптимальной температуры предварительного подогрева от стоимости подогрева.

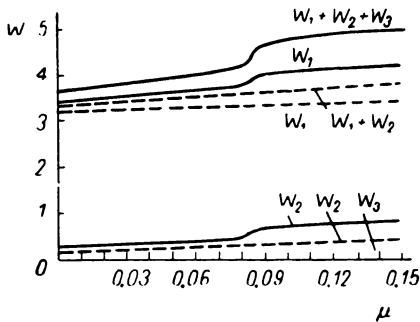


Рис. VIII.19. Зависимость оптимального веса катализатора от стоимости предварительного подогрева (сплошные линии — для трехстадийного реактора, пунктирные — для двухстадийного).

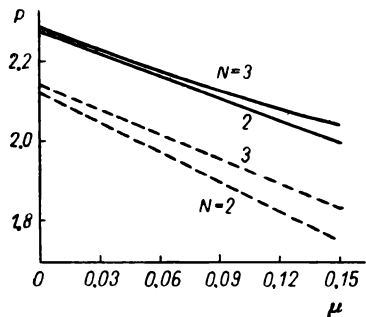


Рис. VIII.20. Максимальное значение критерия оптимальности для двух- и трехстадийного реакторов при различной стоимости катализатора (сплошные линии для $\nu = 0,03125$, пунктирные для $\nu = 0,3125$).

даже в том случае, когда допустимая температура ограничена пределом $T = 664^\circ \text{C}$ (т. е. $\tau'' = 6,5$). Причиной этому является, по-видимому, то, что при $\mu = 0,09$ оптимальное состояние на выходе слоя 3

(ξ_3'' , τ_3'') лежит близ точки перегиба кривой Γ_3 . В случае двухстадийного реактора, однако, температуры достаточно низки, чтобы эта область аномальной зависимости не проявилась.

На рис. VIII.19 даны зависимости веса каждого слоя катализатора и полной массы всего катализатора от стоимости предварительного подогрева. Линию для W_3 в этом масштабе нельзя начертить; действительно, в предельном случае $\mu = 0$ оптимальные массы находятся в отношении $W_3 : W_2 : W_1 = 1 : 9\,000 : 130\,000$, что заставляет задуматься над тем, стоит ли делать реактор многостадийным. Для двухстадийного реактора, как следует из рис. VIII.19 (для $N = 2$), пропорции более разумны (самое большее 1 : 20). Рис. VIII.20 показывает, что уменьшение числа стадий очень слабо влияет на максимальное значение критерия оптимальности P . Десятикратное увеличение стоимости катализатора ν приводит к почти десятикратному уменьшению его оптимальной массы и небольшому компенсирующему увеличению температуры, однако максимальное значение критерия оптимальности P уменьшается при этом только на 10%. Такого рода расчеты оптимальных режимов на вычислительных машинах позволяют понять общую структуру оптимальных решений даже в том случае, когда не представляется возможным точно оценить величины μ и ν . Например, тот факт, что общая масса катализатора уменьшается почти в том же отношении, в каком увеличивается его стоимость, свидетельствует о том, что общие расходы на катализатор всегда остаются почти постоянными. Непропорционально малая масса катализатора в одном из адиабатических слоев, вычисленная при оптимальном расчете, сразу заставляет сделать вывод, что рационально проектировать реактор с меньшим числом стадий.

Упражнение VIII.15. Выведите уравнение (VIII.87) из кинетического уравнения, данного Колдербанком (см. стр. 242).

Упражнение VIII.16. Дайте детальное обоснование утверждений, сделанных в предположении, непосредственно следующем за формулой (VIII.90).

VIII.6. Комбинация различных типов адиабатических реакторов

При проведении процесса в адиабатических условиях некоторых преимуществ можно добиться, комбинируя реакторы идеального смешения с трубчатыми реакторами (см. библиографию на стр. 252). Мы видели, что в изотермическом реакторе скорость реакции монотонно уменьшается с увеличением степени полноты ξ , так что при проведении процесса в реакторе идеального смешения всегда требуется большее время контакта, чем в трубчатом реакторе. Это положение остается верным и для эндотермических реакций, проводимых адиабатически. Однако, мы видели, что при адиабатическом проведении обратимой экзотермической реакции скорость реакции сначала возрастает, а затем падает. Если построить график зависимости $1/r_a(\xi; T_0)$ от ξ вдоль адиабатического пути, проходящего через точку $\xi = 0$, $T = T_0$, то получится кривая, подобная изображенной

на рис. VIII.21. Она проходит через минимум при $\xi = \xi_{Jm}$, когда адиабатический путь реакции пересекает кривую Γ_{Jm} , и только затем начинает возрастать по мере приближения к равновесной степени полноты реакции.

Уравнения (VIII.4) и (VIII.32) дают время контакта, необходимое для достижения заданной степени полноты реакции в реакторах обоих рассмотренных типов. Для реактора идеального смешения

$$\theta_s(\xi; T_0) = \xi / r_a(\xi; T_0) \quad (\text{VIII.91})$$

для трубчатого или периодического реактора

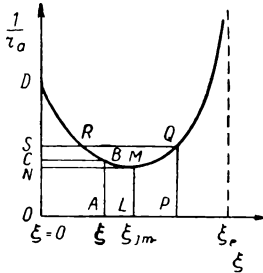


Рис. VIII.21. Зависимость обратной величины адиабатической скорости реакции от степени полноты реакции.

$$\theta_t(\xi; T_0) = \int_0^{\xi} d\xi / r_a(\xi; T_0) \quad (\text{VIII.92})$$

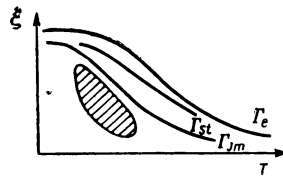


Рис. VIII.22. Зависимость оптимального типа реактора от конечного состояния реагирующей смеси.

Если значение ξ соответствует точке A , то θ_s равно площади прямоугольника $OABC$, в то время как θ_t равно площади $OABD$ под кривой. При ξ меньших, чем степень полноты реакции, соответствующая точке P , значение θ_s будет меньше, чем θ_t . Точка P обладает тем свойством, что площадь прямоугольника $OPQS$ равна площади под кривой $OPQMD$. Для значений ξ , больших этого, трубчатый реактор будет эффективней, чем реактор идеального смешения. Вычислив значение ξ , при котором равенство

$$\frac{r_a(\xi; T_0)}{\xi} \int_0^{\xi} \frac{d\xi}{r_a(\xi; T_0)} = 1 \quad (\text{VIII.93})$$

выполняется при данном T_0 , мы можем, варьируя T_0 , построить кривую Γ_{st} в плоскости ξ, T (рис. VIII.22). Если конечное состояние лежит слева от этой линии, то наиболее эффективным будет реактор идеального смешения, а если справа — трубчатый реактор.

Однако при любом значении ξ , лежащем справа от точки L (т. е. при конечном состоянии, лежащем справа от кривой Γ_{Jm}), наименьшее время контакта будет в том случае, если последовательно соединить реактор идеального смешения, имеющий время контакта

$\theta_s(\xi_{Jm}; T_0)$, и трубчатый реактор. Тогда общее время контакта будет равно площади под линией $NM()$. Таким образом, если можно применять реакторы комбинированного типа, то при конечном состоянии справа от кривой Γ_{Jm} выгоднее всего вести процесс сначала в реакторе идеального смешения, а затем в трубчатом реакторе. Одиночный реактор идеального смешения будет наиболее эффективным при конечном состоянии, лежащем слева от кривой Γ_{Jm} .

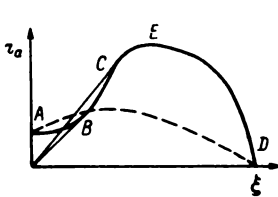
Упражнение VIII.17. Покажи аналитически, что если $\xi > \xi_{Jm}$ и значение ξ' выбрано таким, что величины

$$\theta_s(\xi''; T_0) + \theta_t(\xi; T_0) - \theta_t(\xi'; T_0)$$

минимальна, то $\frac{d\alpha r_a}{d\xi} = 0$ при ξ

VIII.7. Устойчивость и регулирование

В разделе VII.4 мы отмечали, что для адиабатического реактора идеального смешения параметр M тождественно равен 1 и потому соблюдения условия $L > N$ достаточно для обеспечения устойчивости стационарного режима. Вспоминая определение параметров L и N [см. уравнения (VII.70)], мы можем записать это условие в виде:



$$1 > 0 \left(\frac{\partial r}{\partial \xi} + J \frac{\partial r}{\partial T} \right) = \theta \frac{d\alpha r}{d\xi} \quad (\text{VIII.94})$$

Чтобы обеспечить устойчивость стационарного режима, надо положить

$$\frac{d\alpha r}{d\xi} < \frac{1}{\theta} = \frac{r}{\xi} \quad (\text{VIII.95})$$

Рис. VIII.23. К анализу устойчивости адиабатического реактора идеального смешения.

На рис. VIII.23 показана возможная форма кривой $r_a(\xi)$ вдоль адиабатического пути. Очевидно, что на участке BC адиабатического пути реактор будет неустойчив.

В других условиях функция $r_a(\xi)$ может походить на пунктирную кривую AD , и в этом случае все режимы вдоль адиабатического пути будут устойчивы. Точка типа C должна лежать слева от наивысшей точки E , которая является точкой на кривой Γ_{Jm} . Поэтому область неустойчивых режимов (которая на рис. VIII.22 заштрихована) должна лежать слева от кривой Γ_{Jm} . Отсюда следует, что все оптимальные адиабатические реакторы идеального смешения (как одиночные, так и соединенные в последовательности) работают в устойчивом режиме. Более того, мы выписали здесь слишком строгий критерий устойчивости, так как степень полноты реакции во входящем в реактор потоке считалась равной нулю. Чем больше значение ξ на входе в реактор, тем меньше будет требуемое значение θ и тем легче выполняется условие устойчивости.

Аналогичные рассуждения можно применить и к трубчатому реактору. При заданном времени контакта θ и степени полноты реакции в исходной смеси $\xi = 0$ мы можем начертить на плоскости ξ, T геометрическое место возможных состояний на выходе; на этой кривой величина

$$\theta = \int_0^{\xi} \frac{d\xi}{r(\xi, J\xi + T - J\xi)} \quad (\text{VIII.96})$$

постоянна. Отсюда находим

$$\frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \frac{1}{r(\xi, T)} + J \int_0^{\xi} P(\xi) d\xi$$

и

$$-\frac{\partial \theta}{\partial T} = \int_0^{\xi} P(\xi) d\xi$$

так что наклон кривой постоянных θ равен

$$\left(\frac{d\xi}{dT} \right)_\theta = - \frac{\partial \theta}{\partial T} / \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \frac{r(\xi, T) \int_0^{\xi} P(\xi) d\xi}{1 + Jr(\xi, T) \int_0^{\xi} P(\xi) d\xi} \quad (\text{VIII.97})$$

Если этот наклон где-либо превышает $1/J$, то существует возможность нескольких пересечений кривой возможных конечных состояний с адиабатическим путем реакции $T = J\xi + T_0$, соответствующим некоторой температуре на входе T_0 . Но, даже если производная $d\xi/dT$ положительна, она, очевидно, не может превышать $1/J$. Эта производная обращается в нуль при значении ξ , близком к равновесному, а затем становится отрицательной. Поэтому не может существовать более одного стационарного режима и вопроса об устойчивости не возникает.

В действительности, однако, вопрос об устойчивости адиабатического слоя более сложен. Если он представляет собой неподвижный слой катализатора и существует заметное сопротивление внешней массопередаче к поверхности зерен катализатора, то возникают новые проблемы устойчивости, так как каждое зерно может работать в высокотемпературном или низкотемпературном режиме. При некоторых условиях стационарный режим слоя зависит от начального состояния при пуске реактора. Этот вопрос исследован Амундсоном и Лю (см. библиографию на стр. 252), но подробное его изложение выходит за рамки настоящей книги.

Упражнение VIII.18. Покажите, что, когда состояние (ξ, T) приближается к равновесной кривой, предельное значение величины $r(\xi, T) \int_0^{\xi} P(\zeta) d\zeta$ равно $-r_T/(r_\xi + Jr_T)$, где все частные производные вычисляются в состоянии равновесия. Выведите отсюда, что величина $(d\xi/dT)_0$ вблизи равновесия примерно равна наклону кривой Γ_0 .

Обозначения

- A — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.
 A_j — j -е химическое вещество.
 $C(V, T)$ — стоимость реактора идеального смешения объемом V при температуре T
 C_P — теплоемкость единицы объема реагирующей смеси.
 \hat{C}_P — теплоемкость единицы массы реагирующей смеси.
 c_j — концентрация вещества A_j , моль/ед. объема.
 c_{j0} — исходная молярная концентрация вещества A_j .
 c_{Pj} — молярная теплоемкость вещества A_j .
 $\frac{d_a}{d\xi} \equiv \frac{\partial}{\partial \xi} + J \frac{\partial}{\partial T}$ — адиабатическая производная.
 E — энергия активации.
 $Ei(x)$ — интегральная экспоненциальная функция.
 f_N — максимальное значение критерия оптимальности для N -стадийного реактора.
 G — массовая скорость реагирующей смеси, отнесенная к единице поперечного сечения реактора.
 g_j — массовая доля вещества A_j .
 g_{j0} — исходная массовая доля вещества A_j .
 $\bar{g}_j = g_j/m_j$ — концентрация вещества A_j , моль/ед. массы.
 ΔH — теплота реакции.
 h_j — парциальная молярная энтальпия вещества A_j .
 $J = (-\Delta H)/C_P$.
 $J'' = (-\Delta H)/\hat{C}_P = \rho J$.
 $L(\xi''; T_0)$ — длина реактора, необходимая для достижения степени полноты реакции ξ'' при исходной температуре T_0 .
 m_j — молекулярная масса вещества A_j .
 P — критерий оптимальности (иногда давление).
 $P(\xi) = \int_0^{\xi} \frac{r_T}{r^2} d\zeta$ (интеграл берется вдоль адиабатического пути реакции).
 $Q_n = \int_{\xi_n}^{\xi} \left(1 - \frac{v}{r_n(\xi)}\right) d\xi$.
 q — объемная скорость потока.
 $R = \theta r$ в разделе VIII.2.
 R — газовая постоянная.
 $r(\xi, T)$ — скорость реакции.
 $r_a(\xi; T_0) = r(\xi, J\xi + T_0)$ — скорость реакции на адиабатическом пути.
 $r_m(\xi)$ — максимальная скорость реакции при данной степени полноты.
 $r_n(\xi) = r(\xi, J\xi + S_n)$ — адиабатическая скорость реакции в n -м слое.

$$T_n = T_n - J\xi_n - \bar{T}_n - J\bar{\xi}_n.$$

- T_n — температура.
 T_f — температура исходной смеси.
 T_n, \bar{T}_n — температура на выходе и входе n -го слоя, соответственно.
 T_0 — температура на адиабатическом пути при $\xi = 0$.
 t — время периодической реакции или текущее время контакта $\rho z/G$ в трубчатом реакторе.
 V — объем.
 W_n — масса катализатора в n -м слое.
 y — переменная интегрирования.
 z — расстояние от входа в трубчатом реакторе.
 α_j — стехиометрический коэффициент вещества A_j .
 β_j — порядок необратимой реакции по веществу A_j .
 Γ_e — равновесная кривая.

$$\Gamma_m — кривая, на которой \frac{\partial r}{\partial T} = 0.$$

Γ_{Jm} — кривая, на которой скорость реакции в адиабатическом реакторе максимальна.

Γ_n — геометрическое место оптимальных состояний на выходе из n -го слоя.

$\bar{\Gamma}_n$ — геометрическое место оптимальных состояний на входе в n -й слой.

$\bar{\Gamma}'_n$ — геометрическое место оптимальных состояний на входе в n -й слой в случае, когда необходим предварительный подогрев реагирующей смеси.

$$\gamma_j = c_{j0} - \alpha_j T_0 / J.$$

$$\varepsilon_j = -\alpha_j E / R J_n.$$

ξ — переменная интегрирования.

$$\eta = \xi / \tau.$$

$$\eta'' = \xi'' / \tau''.$$

$$\Theta(\xi; T_0) = \int_{\xi_{Jm}}^{\xi} \frac{d\xi}{r_a(\xi; T_0)}.$$

$\theta, \theta_s, \theta_i$ — время контакта (в реакторе идеального смешения, в трубчатом реакторе).

θ_n — время контакта на n -й стадии.

$$\Lambda(\xi''; T_0) = \int_{\xi''_{Jm}}^{\xi''} \frac{d\xi''}{r_a(\xi''; T_0)}.$$

λ_n — доля потока реагирующей смеси, проходящая через n -й реактор последовательности.

μ — расходы на подогрев или охлаждение.

ν — стоимость единицы времени контакта.

ξ — степень полноты реакции, моль/ед. объема.

ξ'' — степень полноты реакции, моль/ед. массы.

ξ_m — степень полноты реакции на кривой Γ_m .

ξ_{Jm} — степень полноты реакции на кривой Γ_{Jm} .

$\xi_n, \bar{\xi}_n$ — степень полноты реакции на выходе и входе n -го слоя.

ρ — плотность.

$$\tau = (T - T_f) / J \text{ или } (T - T_0) / J.$$

$$\tau'' = (T - T_0) / J''.$$

$$\Phi(\xi; T_0) = \int_{\xi_m}^{\xi} P(\xi) d\xi.$$

Литература

Раздел VIII.1. Задачи оптимального проектирования адиабатических реакторов обсуждаются в книге.

P. Агрис, Оптимальное проектирование химических реакторов, ИЛ, 1963.

Раздел VIII.3. См. работу

J. M. Douglas, L. C. Eagleton, Analytical Solutions for some Adiabatic Reactor Problems, Ind. Eng. Chem. Fund., 1, 116 (1962).

Раздел VIII.4. Расчет оптимальной последовательности адиабатических слоев впервые был проведен в диссертации

F. Ногн, Optimalprobleme bei kontinuierlichen chemischen Prozessen.

См. также

F. Ногн, L. Kűchler, Probleme bei reaktionstechnischen Berechnungen, Chem. Ing. Techn., 32, 382 (1959).

[Еще более ранние результаты излагаются в книге:

Г. К. Боресков, Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, 1954.]

Раздел VIII.5. Детальный анализ процесса окисления двуокиси серы проводится в работах:

K. Y. Lee, R. Aris, Optimal Adiabatic Bed Reactors for Sulfur Dioxide with Cold Shot Cooling, Ing. Eng. Chem. Process Design Develop., 2, 300 (1963).

P. H. Calderbank, Contact-process Converter Design, Chem. Eng. Progr., 49, 585 (1953).

См. также

F. Ногн, Chem. Eng. Sci., 14, 20 (1961).

Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, Расчет каталитических процессов в промышленных реакторах, Хим. пром., № 3, 193 (1960).

[В. С. Бесков, Я. М. Буждан, М. Г. Слинько, Расчет контактных аппаратов с адиабатическими слоями катализатора для окисления двуокиси серы, Хим. пром., № 10, 721 (1963).

М. Г. Слинько, В. С. Бесков, Расчет контактных аппаратов с адиабатическими слоями катализатора для окисления двуокиси серы, Хим. пром., № 12, 4 (1961).]

H. Vакemeier, R. Krabetz, Ein Beitrag zur Optimalisierung von Abschnittreaktoren, Chem. Ing. Techn., 34, 1 (1962).

Раздел VIII.6. См. статьи:

A. Cholette, J. Blanchet, Optimum Performance of Combined Flow Reactors under Adiabatic Conditions, Can. J. Chem. Eng., 39, 192 (1961).

R. Aris, On Optimal Adiabatic Reactors of Combined Types, Can. J. Chem. Eng., 40, 87 (1962).

Раздел VIII.7. Различные аспекты устойчивости адиабатических реакторов обсуждаются в статье:

N. R. Amundson, S. L. Liu, Stability of Adiabatic Packed Bed Reactors. An Elementary Treatment, Ind. Eng. Chem. Fund., 1, 200 (1962).



Материальный баланс**Баланс импульса****Баланс энергии****Принципы расчета****Расчет оптимального режима****Трубчатые реакторы, охлаждаемые со стенки****Чувствительность, автотермичность в устойчивость****Влияние поперечного профиля скоростей****Продольная дисперсия потока в трубчатых реакторах**

Из всех типов химических реакторов аппараты без смешения потока, или, как мы будем их называть, трубчатые реакторы, отличаются наибольшим разнообразием. В реакторах идеального смешения содержимое реактора стараются сделать как можно более однородным; при проектировании же трубчатых реакторов цель состоит в том, чтобы избежать перемешивания. В идеальном случае каждый элемент потока проводит в реакторе одно и то же время. Таким образом, процесс в трубчатом реакторе напоминает периодическую реакцию в замкнутом объеме, причем координата, отсчитываемая по направлению движения потока, выполняет функцию времени. Конечно, такое утверждение слишком упрощает картину, однако желательнее иметь в виду указанное соответствие между двумя процессами.

Трубчатые реакторы разнообразны по размерам и форме — от труб длиной в километр со сравнительно медленным движением реагентов до коротких труб в высокотемпературных печах, через которые реагирующая смесь проходит с почти звуковой скоростью. Трубчатые реакторы с неподвижным слоем катализатора могут варьироваться в размере от промышленных реакторов высокого давления длиной 15 м до лабораторного дифференциального реактора в несколько сантиметров длиной. Поэтому любая классификация, например представленная на рис. IX.1, поневоле будет упрощенной.

| Трубчатые реакторы | | | |
|--|----------------------------------|-------------------------------------|--|
| Гомогенный реактор | | Реактор неподвижным слоем | |
| Гомогенная реакция | Каталитическая реакция на стенке | Гетерогенность | |
| Адиабатический реактор (глава VIII) | Реактор с теплоотводом на стенку | Адиабатический реактор (глава VIII) | Реактор постоянной температурой стенки |
| | | Секционно-плотермический реактор | Прямо- и противоточный реакторы |
| Проблемы поперечного профиля скоростей и радиального переноса вещества и тепла | | Комбинированные реакторы | |
| Проблемы тепло- и массопереноса | | | |

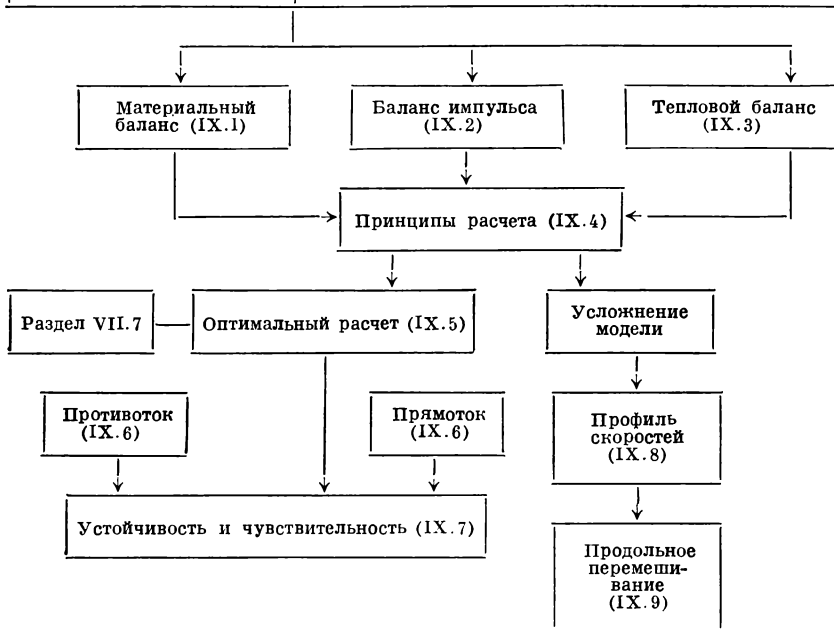


Рис. IX.1. Структура главы IX.
Цифры на рисунке — номера разделов.

Прежде всего трубчатые реакторы можно разделить на аппараты с пустыми трубами и аппараты с неподвижным слоем твердых частиц. Если реакция сопровождается тепловым эффектом, то ее ход будет зависеть от скорости теплопередачи через стенку трубы. Если внешняя стенка трубы теплоизолирована, то мы имеем дело с адиабатическим трубчатым реактором, рассмотренным в предыдущей главе. Если тепло реакции отводится или подводится через стенку, то сразу возникает проблема теплопередачи от реаги-

рующей смеси на стенку реактора. Эта проблема, разумеется, связана с характером профиля скоростей по сечению трубы. В предельном случае медленного ламинарного течения газ или жидкость в центре трубы имеет скорость вдвое выше средней, и если бы элемент потока все время оставался в центре, то его время пребывания в реакторе было бы вдвое меньше среднего. Радиальный перенос вещества и тепла препятствует такому расслоению потока и делает различие времен пребывания в реакторе гораздо менее заметным; при этом, однако, возникают явления продольного перемешивания потока, в природе которых необходимо разобраться. В турбулентном потоке профиль скоростей более плоский, и радиальный перенос вещества и тепла осуществляется путем турбулентного перемешивания. В некоторых процессах реакция в пустой трубе катализируется стенками трубы; при этом возникает проблема переноса вещества к активной поверхности и отвода продуктов реакции. Исследование этого вопроса выходит за рамки настоящей книги; некоторые работы приведены в библиографии к этой главе (см. стр. 300).

Другие проблемы возникают при исследовании реакторов с неподвижным слоем мелких частиц катализатора. Профиль скоростей становится при этом более однородным, однако вследствие нерегулярности упаковки слоя возможно образование каналов со сравнительно высокой скоростью потока. В то же время обтекание потоком твердых частиц приводит к довольно интенсивному поперечному и некоторому продольному перемешиванию потока. Дополнительно к проблемам теплопередачи через стенку трубы в этом случае возникают проблемы, связанные с переносом тепла от потока к поверхности твердых частиц и внутри зерен катализатора (см. главу VI). Здесь мы будем предполагать, что имеется квазигомогенное кинетическое выражение для скорости реакции, отнесенной к единице объема реактора, которым можно пользоваться при расчетах.

Как уже отмечалось в предыдущей главе, реакторы с неподвижным слоем также могут быть адиабатическими. В других случаях тепло реакции может отводиться или подводиться через стенку реактора. В аппаратах с неподвижным слоем «стенка» не всегда соответствует стенке трубы. Например, в реакторе синтеза аммиака катализатор помещен между множеством узких трубок, параллельных оси большой «трубы» (диаметр $\sim 1,5$ м); эта «труба» и является в данном случае «трубчатым реактором». Такое устройство реактора дает возможность регулировать температуру по всему сечению аппарата, а не только по его периметру. При этом предположение об однородности условий по всему сечению реактора становится более оправданным. Мы будем исследовать только стационарные режимы такого рода «одномерных» реакторов, для которых единственной независимой переменной является расстояние от входа в реактор. Более сложные задачи связаны с чрезвычайными математическими трудностями и до сих пор изучены плохо. Действительно, в то время как реактор идеального смешения описывается алгебраическими или трансцендентными уравнениями в стационарном режиме и

обыкновенными дифференциальными уравнениями в нестационарном, для описания стационарного режима «одномерного» трубчатого реактора используются обыкновенные дифференциальные уравнения, а для описания нестационарного режима требуются уже уравнения в частных производных.

Имеется несколько способов отвода и подвода тепла реакции. В простейшем случае мы можем предположить, что реактор помещен в хорошо переменяющую баню, так что температура его стенки поддерживается повсюду постоянной. Такую конструкцию можно усовершенствовать, сделав баню многосекционной; в этом случае можно осуществить наиболее выгодное изменение температуры по длине реактора. При другом способе теплообмена теплоноситель прокачивается параллельно движению реагирующей смеси или в противоположном направлении. Существует много различных комбинаций реакторов с теплообменниками.

Расчет всех типов трубчатых реакторов должен базироваться на правильно сформулированных уравнениях материального и энергетического балансов (простейшие из них выведены в разделах IX.1—IX.3) и разумных принципах расчета (раздел IX.4). Далее мы обсудим некоторые задачи оптимального проектирования. Хотя найденные нами оптимальные решения (раздел IX.5), не могут быть практически реализованы, они дают наиболее высокие возможные показатели процесса, к которым надо стремиться при детальном проектировании реактора. Соотношение между теоретическим и практическим оптимальным расчетом мы обсудим, исследуя в разделе IX.6 реакторы с прямоточными и противоточными теплообменниками. В разделе IX.7 будут затронуты некоторые проблемы устойчивости и регулирования трубчатых реакторов. В конце главы мы рассмотрим некоторые осложнения простой одномерной модели реактора и исследуем влияние продольного перемешивания и поперечного профиля скоростей (разделы IX.8 и IX.9). Структура главы показана на рис. IX.1.

IX.1. Материальный баланс

Поскольку в трубчатых реакторах чаще всего проводятся газофазные реакции, мы будем пользоваться в качестве меры концентрации массовой долей реагирующих веществ. При исследовании частных случаев можно будет, когда это удобно, переходить к другим мерам концентрации.

Рассмотрим сначала одну реакцию $\sum_j \alpha_j A_j = 0$. В этом случае массовая доля g_j вещества A_j связана со степенью полноты реакции ξ (выраженной в молях на единицу массы) соотношением

$$g_j = g_{j0} + \alpha_j m_j \xi \quad (\text{IX.1})$$

аналогичным (II.34). Рассмотрим идеализированную модель трубчатого реактора (рис. IX.2) и составим материальный баланс эле-

мента объема реактора, заключенного между сечениями с координатами z и $z + dz$, указывающими их расстояние от входа в реактор. Будем предполагать, что все переменные постоянны по сечению реактора, а режим реактора стационарен. Тогда z будет единственной независимой переменной. В этом случае можно считать площадь поперечного сечения реактора равной единице, и тогда объем бесконечно малого элемента, заключенного между сечениями z и $z + dz$, будет равен dz . Введем следующие обозначения:

- G — массовая скорость потока, отнесенная к единице поперечного сечения реактора;
- $r(\xi'', T, P)$ — скорость реакции, выраженная в молях на единицу объема реактора;
- $\rho(z)$ — плотность реагирующей смеси;
- $v(z)$ — линейная скорость потока;
- $P(z)$ — давление в сечении с координатой z ;
- $T(z)$ — температура в сечении с координатой z ;
- $\xi''(z)$ — степень полноты реакции в сечении с координатой z ;
- ε — доля свободного объема ($\varepsilon = 1$ для гомогенного реактора).

Тогда в единицу времени в рассматриваемый элемент объема входит масса $Gg_j(z)$ вещества A_j , а покидает его масса $Gg_j(z + dz)$. Разность между этими величинами равна $\alpha_j m_j r(\xi'', T, P) dz$ — скорости образования вещества A_j в данном элементе объема. В пределе $dz \rightarrow 0$ получаем:

$$G \frac{dg_j}{dz} = \alpha_j m_j r(\xi'', T, P) \quad (j=1, \dots, S) \quad (IX.2)$$

Используя формулу (IX.1), сводим эти S уравнений к единственному уравнению

$$G \frac{d\xi''}{dz} = r(\xi'', T, P) \quad (IX.3)$$

Уравнение (IX.3) следует дополнить начальным условием на входе в реактор; обычно таким условием будет $g_j(0) = g_{j0}$ или $\xi''(0) = 0$.

В противоположность линейной скорости потока величина G не может зависеть от z , так как в стационарном режиме не может быть накопления массы в каком-либо сечении реактора. Линейная скорость потока может, однако, изменяться по длине реактора. Так как

$$G = \varepsilon \rho(z) v(z) \quad (IX.4)$$

то

$$\frac{d}{dz} (G\xi'') = \varepsilon \frac{d}{dz} (\rho \xi'' v) = \varepsilon \frac{d}{dz} (v\xi'') = r \quad (IX.5)$$

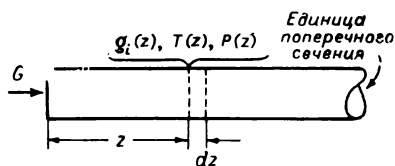


Рис. IX.2. Трубчатый реактор.

В случае, когда плотность остается неизменной, можно написать:

$$\frac{d\xi}{dt} = r \quad (\text{IX.6})$$

где $t = z/v\epsilon$ — текущее время контакт.

Здесь очевидно формальное совпадение с уравнениями периодической реакции в замкнутом объеме, где t — обычное время. Уравнение (IX.6) справедливо для жидкофазных реакций и газофазных реакций, идущих без изменения числа молей и с пренебрежимо малым перепадом давления по длине реактора.

В случае нескольких одновременно протекающих реакций

$$g_j = g_{j0} + m_j \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \xi_i'' \quad (\text{IX.7})$$

Скорость образования вещества A_j равна теперь $m_j \sum \alpha_{ij} r_i dz$, и уравнение (IX.2) принимает вид:

$$G \frac{dg_j}{dz} = m_j \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} r_i (\xi_i'', \xi_R'', P, T) \quad (\text{IX.8})$$

Используя формулу (IX.7) и обычные условия независимости реакций, получаем:

$$G \frac{d\xi_i''}{dz} = r_i (\xi_i'', \xi_R'', P, T) \quad (i=1, \dots, R) \quad (\text{IX.9})$$

Для идеальной газовой смеси уравнение состояния, связывающее температуру, давление и плотность газа, имеет вид:

$$P = \rho RT / \bar{m} \quad (\text{IX.10})$$

где \bar{m} — средняя молекулярная масса

$$\bar{m} = 1 \left| \sum_j \frac{g_j}{m_j} \right. \quad (\text{IX.11})$$

Уравнения состояния реальных газов можно написать, введя коэффициент сжимаемости Z :

$$P = Z \rho RT / \bar{m} \quad (\text{XI.12})$$

Величину Z можно вычислить исходя из коэффициентов сжимаемости веществ A_j по формуле:

$$Z = \frac{1}{m_j} \sum_j g_j Z_j \quad (\text{IX.13})$$

Для несжимаемой жидкости уравнением состояния будет просто $\rho = \text{const.}$

Если давление и температура заданы заранее как некоторые функции координаты z , уравнения материального баланса (IX.3) или (IX.9) можно проинтегрировать. В общем случае, однако, мы не можем указать заранее значения термодинамических переменных. Давление надо определять из баланса импульса, а температуру из баланса энергии.

Упражнение IX.1. Исследуйте случай, когда G и g_{j0} постоянны, но температура изменяется во времени. Считая ξ'' , P и T функциями не только координаты z , но и времени t , выведите дифференциальное уравнение первого порядка в частных производных:

$$G \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\xi''}{v} \right) - G \frac{\partial \xi''}{\partial z} + r(\xi'', P, T) = 0$$

Какие условия требуются для решения этого уравнения?

Упражнение IX.2. Как надо модифицировать и чем следует дополнить уравнение из упражнения IX.1, если g_{j0} изменяется таким образом, что его нельзя описать изменением ξ'' при $z = 0$?

Упражнение IX.3. Исследуйте предыдущую задачу в случае нескольких одновременно протекающих реакций.

Упражнение IX.4. Выведите уравнения, аналогичные (IX.2) и (IX.3), используя в качестве меры состава парциальное давление и мольную долю.

IX.2. Баланс импульса

Рассматривая, как и раньше, элемент объема реактора с единичным поперечным сечением, имеем:

| | |
|--------------------|--------------------------------|
| Поток импульса | $G [v(z+dz) - v(z)]$ |
| Сила давления . . | $\varepsilon [P(z+dz) - P(z)]$ |
| Сила сопротивления | $F dz$ |

Суммируя, получаем в пределе $dz \rightarrow 0$:

$$G \frac{dv}{dz} + \varepsilon \frac{dP}{dz} + F = 0 \quad (\text{IX.14})$$

В случае несжимаемой жидкости величина F равна градиенту давления. Эту величину можно выразить через коэффициент сопротивления f :

$$F = f \frac{\rho v^2}{2g_c d_p} \quad (\text{IX.15})$$

где d_p — диаметр сферы, имеющей то же отношение поверхности к объему, что и частицы в неподвижном слое, т. е.

$$d_p = 2V_p / 3S_x.$$

Эрган показал (см. библиографию на стр. 301), что зависимость коэффициента сопротивления в неподвижном слое от числа Рейнольдса

$$\text{Re} = G d_p / \mu \quad (\text{IX.16})$$

с достаточной точностью описывается эмпирическим уравнением:

$$f = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^2} \left(1.75 + 150 \frac{1 - \varepsilon}{\text{Re}} \right) \quad (\text{IX.17})$$

Для гомогенных реакторов d_p в формуле (IX.15) надо заменить на диаметр трубы. Тогда f будет обычным коэффициентом сопротивления в ламинарном или турбулентном потоке.

В некоторых случаях можно пренебречь первым членом уравнения (IX.14). Тогда уравнение (IX.14) решается независимо от уравнения материального баланса.

Используя при вычислении числа Рейнольдса средние по слою величины, мы получим при этом линейную зависимость P от z . Если влияние давления на скорость реакции незначительно, можно вообще не принимать уравнения (IX.14) во внимание и использовать при расчете среднее по слою давление. В дальнейшем, при исследовании поведения трубчатых реакторов, мы так и будем поступать, не внося существенных искажений в общую картину процесса.

IX.3. Баланс энергии

При выводе уравнения баланса энергии будем пренебрегать потенциальной энергией реагентов, так как она обычно незначительна и в любом случае зависит от физических условий в реакторе.

Составляя баланс энергии в бесконечно малом элементе объема реактора, учтем следующие величины:

| | |
|--|---|
| Поток кинетической энергии | $\frac{1}{2} G [v^2(z+dz) - v^2(z)]$ |
| Работа, выполняемая силой давления | $\varepsilon [P(z)v(z) - P(z+dz)v(z+dz)]$ |
| Работа, выполняемая силой сопротивления | $(F dz)v(z)$ |
| Поток внутренней энергии | $G [\hat{U}(z+dz) - \hat{U}(z)]$ |
| Теплота, подводимая извне | $Q^* dz$ |

Тогда

$$G \frac{d}{dz} \left(\hat{U} + \frac{1}{2} v^2 \right) = -\varepsilon \frac{d}{dz} (Pv) + Q^* - Fv \quad (\text{IX.18})$$

где \hat{U} — внутренняя энергия на единицу массы.

Так как

$$\hat{U} = \hat{H} - P/\rho \quad (\text{IX.19})$$

то, подставляя это выражение в уравнение (IX.18) и вычитая из него уравнение (IX.14), умноженное на v , находим:

$$G \frac{d\hat{H}}{dz} - \frac{G}{\rho} \cdot \frac{dP}{dz} = Q^* \quad (\text{IX.20})$$

Но $\hat{H} = \sum_j g_j h_j / m_j$; поэтому, учитывая при дифференцировании, что h_j (парциальная молярная энтальпия) — интенсивная переменная [см. уравнение (III.6)], получаем:

$$G \frac{d\hat{H}}{dz} = G \sum_j \frac{h_j}{m_j} \cdot \frac{dg_j}{dz} + G \sum_j \frac{g_j}{m_j} \left(\frac{\partial h_j}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dz} + \frac{\partial h_j}{\partial P} \cdot \frac{dP}{dz} \right) \quad (\text{IX.21})$$

Найдем входящие в формулу (IX.21) производные:

$$\frac{\partial h_j}{\partial P} = \frac{m_j}{\rho_j} (1 - a_j) = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{m_j}{g_j} (1 - a_j)$$

где $a_j = \left[\frac{\partial (\ln V)}{\partial (\ln T)} \right]_P$ — коэффициент расширения вещества A_j (для идеального газа $a_j = 1$).

Согласно уравнению (IX.2)

$$G \sum_j \frac{h_j}{m_j} \cdot \frac{dg_j}{dz} = r \sum_j a_j h_j$$

и, наконец

$$\sum_j \frac{g_j}{m_j} \cdot \frac{\partial h_j}{dT} = \hat{C}_P$$

где \hat{C}_P — удельная теплоемкость реагирующей смеси.

Подставляя найденные выражения для производных в уравнение (IX.21), получаем:

$$G \hat{C}_P \frac{dT}{dz} = (-\Delta H) r + Q^* + \frac{G}{\rho} \left[1 - \sum_j (1 - a_j) \right] \frac{dP}{dz} \quad (\text{IX.22})$$

Часто можно пренебречь последним членом в уравнении (IX.22) и написать:

$$G \frac{dT}{dz} = J^* r + Q \quad (\text{IX.23})$$

где $Q = Q^*/\hat{C}_P$ — градиент температуры, который наблюдался бы в отсутствие реакции.

В случае нескольких одновременно протекающих реакций имеем:

$$G \hat{C}_P \frac{dT}{dz} = \sum_{i=1}^R (-\Delta H_i) r_i + Q^* - \frac{G}{\rho} \left[1 - \sum_j (1 - a_j) \right] \frac{dP}{dz} \quad (\text{IX.24})$$

Уравнение (IX.24) вместе с уравнениями (IX.9), (IX.10) и (IX.14) дает систему $R + 3$ уравнений для R степеней полноты реакции и термодинамических переменных ρ , P и T .

IX.4. Принципы расчета

Если допустить, что выведенные в предыдущих разделах одномерные уравнения дают в первом приближении адекватное описание трубчатого реактора и считать давление $P(z)$ заданным, то расчетными уравнениями будут:

$$G \frac{d\xi''}{dz} = r(\xi'', T) \quad (\text{IX.25})$$

$$G \frac{dT}{dz} = J^* r(\xi'', T) + Q \quad (\text{IX.26})$$

где r может также зависеть явным образом от z вследствие изменения давления. Исключая из этих двух уравнений скорость реакции, можно получить

$$\frac{dT}{dz} - J'' \frac{d\xi''}{dz} = \frac{Q}{G} \quad (\text{IX.27})$$

или

$$T = T_0 + J'' \int_0^z \frac{Q}{G} dz \quad (\text{IX.28})$$

если $T = T_0$ и $\xi'' = 0$ при $z = 0$. Здесь могут возникнуть различные ситуации, с некоторыми из которых мы уже встречались.

I. Задана температура.

1. Изотермический реактор: если $T(z) = T_0$, то уравнение (IX.25) можно проинтегрировать методами, описанными в главе V.

2. Если функция $T(z)$ ($0 \leq z \leq L$) задана, то снова можно проинтегрировать уравнение (IX.25), хотя получить решение в квадратурах можно только в случае необратимой реакции. Мы можем поставить простейшую задачу оптимизации, выбрав критерий оптимальности и найдя температурный профиль $T(z)$, при котором этот критерий оптимальности достигает наивысшего значения. Если $T(z)$ задано, то из уравнения (IX.26) можно найти необходимую для поддержания этого температурного профиля скорость теплообмена $Q(z)$.

II. Задана скорость теплообмена.

1. Адиабатический реактор: если $Q(z) = 0$, то величина $T - J'' \xi''$ постоянна и уравнение (IX.25) можно выразить только через ξ'' , как в главе VIII.

2. Если функция $Q(z)$ ($0 \leq z \leq L$) задана, то уравнения (IX.25) и (IX.26) надо решать совместно. Можно, хотя чаще всего это нерационально, вычислить из уравнения (IX.27) величину T как функцию ξ'' и z и подставить ее в правую часть уравнения (IX.25).

III. Скорость теплообмена определяется решением дополнительного уравнения.

В этом случае надо учесть конструкцию теплообменника. Если $T_c(z)$ — температура теплоносителя в точке z , то рационально положить $Q^* = h^*(T_c - T)$. При этом возможны следующие случаи:

1. Температура T_c постоянна: можно совместно интегрировать уравнения (IX.25) и (IX.26).

Это же относится к случаю, когда T_c является заданной функцией z .

2. Температура T_c определяется дополнительным дифференциальным уравнением: надо учесть направление движения теплоносителя и то, служит ли теплоносителем сама реагирующая смесь или какое-либо постороннее вещество. Связанные с этим вопросы обсуждаются в разделе IX.6.

Рассмотрим, в какой же мере достоверно описывает процесс простая одномерная модель? В частности: насколько однородны условия по сечению реактора? Терни и другие исследователи (см. библиографию на стр. 301) нашли, что в случае частиц неправильной формы небольшое увеличение пористости слоя вблизи стенки исчезает уже на расстоянии от стенки, равном одному диаметру частицы, и доля свободного объема остается постоянной до центра слоя. В слое частиц более правильной формы доля свободного объема, начиная от стенки реактора, быстро уменьшается, а затем приближается к среднему значению, совершив два-три затухающих колебания. Например, для цилиндров в слое, имеющем диаметр, который в 14 раз превышает диаметр частицы, доля свободного объема на расстоянии 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 диаметра частицы от стенки реактора может быть равна соответственно 0,15; 0,31; 0,20; 0,27; 0,22 и 0,25, причем средняя пористость составляет 0,25. Очевидно, неоднородность несущественна в слое частиц неправильной формы или при очень большом отношении диаметра слоя к диаметру частицы. Торможение потока у стенки компенсирует влияние большой локальной пористости слоя, поэтому наиболее высокие скорости потока должны наблюдаться на расстоянии порядка диаметра частицы от стенки реактора. Однако об этом трудно сказать что-либо определенное, так как во многих промышленных реакторах форма поперечного сечения сложна, а характер упаковки частиц катализатора неизвестен. По-видимому, влияние неоднородности слоя настолько невоспроизводимо и в то же время незначительно, что его не стоит учитывать при разработке более детализированной модели слоя.

Условия процесса могут быть постоянными по всему сечению реактора только при хорошем поперечном перемешивании реагирующей смеси. Последнее обычно описывается эффективным коэффициентом поперечной диффузии E_r . В неподвижном слое поперечное перемешивание вызывается разделением и слиянием потоков при обтекании твердых частиц. Анализ этого процесса с помощью метода случайных блужданий приводит к значению радиального числа Пекле $Pe_r = vd_p/E_r$, равному ~ 8 . В многочисленных экспериментальных исследованиях в неподвижных слоях без химических реакций были найдены числа Пекле от 8 до 15^1 , причем при $Re > 10$ число Пекле не зависит от числа Рейнольдса. Это подтверждает предположение о том, что поперечное перемешивание является чисто гидродинамическим эффектом. Числа Пекле для переноса тепла те же, что и для переноса вещества, а это говорит о пренебрежимо малой роли твердых частиц в процессе поперечной теплопроводности. С уменьшением числа Рейнольдса ниже 10 число Пекле сначала возрастает, но затем начинает уменьшаться, так как при

¹ По-видимому, этот разброс значений объясняется различием упаковки слоя. Значение $Pe_r \approx 8$ выведено лишь для определенного типа упаковки, и в принципе, изменяя характер упаковки твердых частиц, можно получить самые различные значения Pe_r . — *Прим. перев.*

очень малых значениях Re зависимость между числами Пекле и Рейнольдса определяется просто соотношением между молекулярной диффузией и вязкостью. На рис. IX.3 зависимость числа Пекле от числа Рейнольдса показана в виде размытых полос, чтобы подчеркнуть неточность и невоспроизводимость данных. Здесь же показаны характеристики продольной дисперсии потока, которые обсуждаются в разделе IX.9¹.

Если одномерная модель оказывается неудовлетворительной, то необходимо перейти к двух или трехмерной модели. Хотя трубча-

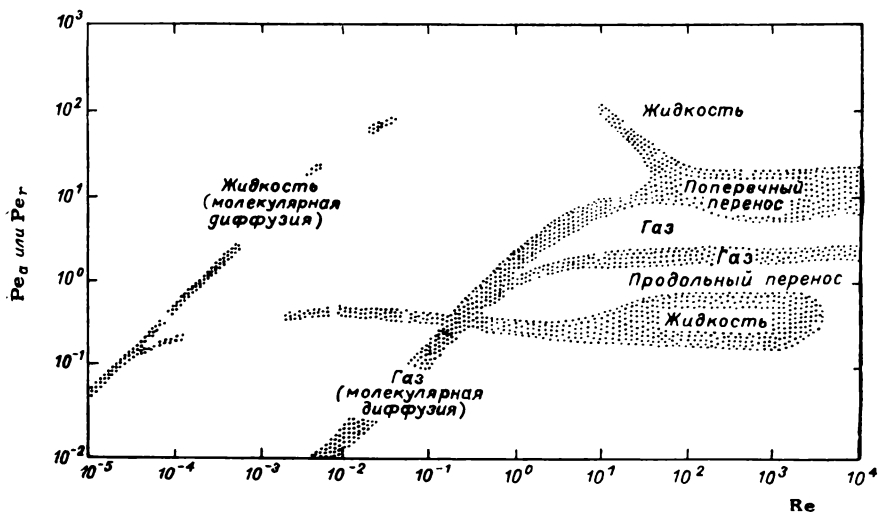


Рис. IX.3. Зависимость продольного и поперечного чисел Пекле в зернистом слое от числа Рейнольдса.

тый реактор, охлаждаемый с помощью большого числа маленьких трубок, параллельных его оси, требует для своего расчета постановки полной трехмерной задачи, такого рода исследования никогда не проводились и вряд ли когда-либо будут полезны. Двухмерная модель, предполагающая радиальную симметрию, исследовалась в ряде работ (см. библиографию на стр. 301), однако анализ этой модели выходит за рамки настоящей книги.

Задачи расчета реактора можно поставить в различной форме. Если, например, требуется вырабатывать W кг/ч вещества A_1 при

¹ Различие между значениями продольного числа Пекле в газовых и жидких потоках, которое видно из рис. IX.3, объяснено в работе В. Г. Левича, Л. М. Письмена и С. И. Кучанова (см. библиографию на стр. 304) влиянием застойных зон близ точек соприкосновения твердых частиц. В другой работе тех же авторов объясняется отсутствие такой разницы в значениях поперечного числа Пекле. — *Прим. перев.*

заданном исходном составе g_{j0} , то на выходе реактора ($z = L$) степень полноты реакции должна быть равна

$$\xi''(L) = W/a_1 m_1 G A$$

где A — площадь поперечного сечения реактора.

Интегрируя уравнение (IX.25) или систему уравнений (IX.25), (IX.26) пока не будет выполнено это конечное условие, получим необходимую длину реактора. Оценив размеры реактора, можно приступить к его детальному проектированию и экономическим расчетам. С помощью вычислительной машины можно провести выбор оптимальных параметров реактора. Далее мы рассмотрим простейшую задачу теоретической оптимизации — выбор наилучшего профиля температур по длине реактора.

Упражнение IX.5. При проведении обратимой реакции первого порядка $-A_1 + A_2 = 0$ требуется получить W моль/ч вещества A_2 при массовой скорости потока G кг/ч на единицу поперечного сечения реактора. Скорость реакции равна

$$r = k(g_{10} - m_1 \xi'') - k'(g_{20} + m_2 \xi'')$$

Температура поддерживается постоянной. Покажите, что если длина реактора равна L , а площадь поперечного сечения A , то

$$(k g_{10} - k' g_{20}) L = G \xi''_e \ln(1 - W/AG \xi''_e)^{-1}$$

где ξ''_e — равновесная степень полноты реакции.

Какова размерность констант k и k' ?

Упражнение IX.6. Покажите, что при постоянной температуре общий объем реактора будет наименьшим, если AG как можно более велико, и что объем реактора не может быть меньше, чем $W/(k g_{10} - k' g_{20})$.

Упражнение IX.7. Покажите, что при постоянном ρ последовательность N реакторов идеального смешения с временем контакта $\rho L/GN$ в пределе $N \rightarrow \infty$ дает ту же степень превращения ξ , что и трубчатый реактор.

Упражнение IX.8. Лабораторные исследования дегидратации этилового спирта показывают, что реакция $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ протекает по первому порядку. Константа скорости реакции при 150°C равна $0,52$ л/(моль·сек). Предложено сконструировать небольшой лабораторный реактор, который работал бы при давлении 2 атм и температуре 150°C и давал бы 35%-е превращение спирта при массовой скорости потока $9,9$ кг/ч. Если диаметр реактора 10 см, то какова должна быть его длина? Предполагается, что газ идеален, реактор работает в режиме идеального вытеснения, а теплотой реакции можно пренебречь.

Опишите в общих чертах метод, которым вы решали бы задачу, если бы теплотой реакции нельзя было пренебречь, предполагая, что температура исходной смеси равна 150°C и реактор работает адиабатически.

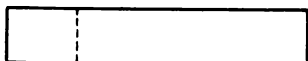
Упражнение IX.9. Вычислите время контакта, необходимое для достижения в трубчатом реакторе 35%-го превращения ацетальдегида при температуре 520°C и давлении 1 атм. Уравнение реакции: $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$. Реакция идет по второму порядку с константой скорости $0,43$ л/(моль·сек) при 520°C и может считаться необратимой.

IX.5. Расчет оптимального режима

Мы рассмотрим только простейшую задачу оптимизации трубчатого реактора для случая обратимой экзотермической реакции. Опыт, который мы приобрели, исследуя последовательности реакторов:

идеального смешения, позволяет нам предположить, что температуру в каждом сечении реактора надо выбрать так, чтобы скорость реакции была максимальной. Полезно, однако, доказать это утверждение с помощью общего метода, применимого к анализу более сложных процессов, поскольку в случае нескольких одновременно протекающих реакций такого простого критерия не существует.

Сформулируем следующую задачу. Дан реактор длиной L с составом исходной смеси g_{j0} и массовой скоростью потока G . Требуется выбрать такую функцию $T(z)$ ($0 \leq z \leq L$), чтобы конечная степень превращения была максимальной. В этом (и только в этом) разделе мы направим продольную координату в противоположную сторону (рис. IX.4), что согласуется с обратной нумерацией реакторов идеального смешения в главе VII. Пусть



$$\begin{array}{l} z=0 \\ y=Y \end{array} \quad \begin{array}{l} z=L \\ y=0 \end{array}$$

тогда

$$y = (L-z)/G; \quad Y = L/G \quad (\text{IX.29})$$

$$\frac{d\xi''}{dy} = -r(\xi'', T) \quad (\text{IX.30})$$

Рис. IX.4. К расчету оптимального температурного профиля.

Хотя $g_j = g_{j0}$ при $z=0$ или $y=Y$, так что мы можем положить $\xi''(Y) = 0$, удобно оставить эту величину переменной и только в

последний момент приравнять ее нулю. Следовательно, можно написать:

$$\xi''(Y) = X \quad (\text{IX.31})$$

Наша цель — привести к максимуму разность $\xi''(0) - X$. Даже после того, как функция $T(z)$ будет выбрана, максимальное значение этой величины будет зависеть от X и Y . Мы можем поэтому написать:

$$f(X, Y) = \max(\xi''(0) - X) = \max \int_0^Y r(\xi'', T) dy \quad (\text{IX.32})$$

где максимум достигается путем выбора функции $T(y)$ на всем интервале $0 \leq y \leq Y$.

Действуя тем же способом, что и при оптимизации последовательности реакторов идеального смешения, разделим реактор на две части — начальный отрезок $Y \geq y \geq Y - \delta$ и остаток $Y - \delta \geq y \geq 0$. Ясно, что, каким бы ни был выбор функции $T(y)$ на начальном участке, последующий выбор должен быть оптимальным, так как иначе никаким изменением температуры на начальном участке нельзя будет добиться максимальной степени превращения во всем реакторе. Здесь вновь проявляется принцип оптимальности: каково бы ни было начальное состояние (X) и решение в начальный момент [$T(y), Y \geq y \geq Y - \delta$], последующие решения [$T(y), Y - \delta \geq y \geq 0$] должны быть оптимальными относительно состояния, получающегося в результате первого решения [$\xi''(Y - \delta)$].

Следовательно, записывая интеграл в уравнении (IX.32) в виде суммы двух интегралов, соответствующих двум выделенным частям реактора, имеем:

$$f(X, Y) = \max \left[\int_0^{Y-\delta} r(\xi'', T) dy + \int_{Y-\delta}^Y r(\xi'', T) dy \right] = \\ = \max \left[f(\xi''(Y-\delta), Y-\delta) + \int_{Y-\delta}^Y r(\xi'', T) dy \right] \quad (\text{IX.33})$$

В первом из этих выражений максимум достигается путем выбора функции $T(y)$ на всем интервале $0 \leq y \leq Y$, а во втором — только на малом интервале $Y - \delta \leq y \leq Y$. Если устремить δ к нулю, то надо будет выбрать температуру только в одной точке $T(Y)$. Разлагая $\xi''(Y - \delta)$ в ряд Тейлора и используя уравнение (IX.30), находим:

$$\xi''(Y - \delta) = \xi''(Y) - \delta \left(\frac{d\xi''}{dy} \right)_{y=Y} + \dots = X + \delta r(X, T) + 0(\delta^2)$$

Подставляя это выражение в $f(\xi''(Y - \delta), Y - \delta)$ и разлагая в ряд Тейлора, получаем:

$$f(\xi''(Y - \delta), Y - \delta) = f(X, Y) + \delta [f_X r(X, T) - f_Y] + 0(\delta^2)$$

где через f_X и f_Y обозначены производные $\frac{\partial f}{\partial X}$ и $\frac{\partial f}{\partial Y}$, вычисленные при $y = Y$. При малом δ интеграл в уравнении (IX.33) можно записать в виде

$$\int_{Y-\delta}^Y r(\xi'', T) dy = \delta r(X, T) + 0(\delta^2)$$

Подставляя найденные выражения в уравнение (IX.33), имеем

$$f(X, Y) = \max \{ f(X, Y) + \delta [(1 + f_X) r(X, T) - f_Y] + 0(\delta^2) \}$$

где максимум достигается путем выбора $T = T(Y)$. Эта величина влияет только на второй член в правой части уравнения, поэтому первый член выносится из-под знака максимума и сокращается с членом в левой части уравнения. Таким образом

$$f_Y = \max r(X, T) (1 + f_X) \quad (\text{IX.34})$$

и для разыскания максимума надо только выбрать $T = T(Y)$.

Итак, мы свели задачу выбора всей функции $T(y)$ к задаче выбора единственной величины, и теперь оптимальное решение очевидно. Мы знаем, что для обратимой экзотермической реакции скорость будет максимальной, если положить T равным $T_m(X)$, при

условии, что эта температура не запрещена наложенными на процесс технологическими ограничениями. Следовательно, оптимальная температура $T(Y)$ равна:

$$\begin{aligned} T^0(Y) &= T^* \text{ [при } T^* \leq T_m(X)] \\ T^0(Y) &= T_m(X) \text{ [при } T_* \leq T_m(X) \leq T^*] \\ T^0(Y) &= T_* \text{ [при } T_m(X) \leq T_*] \end{aligned} \quad (\text{IX.35})$$

и

$$f_Y = r(\xi'', T^0(\xi''))(1 + f_X) = r_m(\xi'')(1 + f_X) \quad (\text{IX.36})$$

Таким образом, мы получили такое оптимальное решение, какого ожидали с самого начала.

От уравнения в частных производных (IX.36) можно перейти к обыкновенному дифференциальному уравнению:

$$\frac{d\xi''}{dy} = r(\xi'', T^0(\xi'')) = r_m(\xi'') \quad (\text{IX.37})$$

Тогда $f(X, Y)$ можно сразу найти по формуле:

$$Y = \frac{X + f(X, Y)}{\dot{X}} \int d\xi'' / r_m(\xi'') \quad (\text{IX.38})$$



Рис. IX.5. Оптимальный температурный профиль для обратимой экзотермической реакции.

Читатель, знакомый с теорией характеристик дифференциальных уравнений в частных производных первого порядка, заметит, что уравнение (IX.37) является характеристикой уравнения (IX.36). С помощью теории характеристик можно также доказать тот факт (в рассматриваемой задаче оптимизации он физически очевиден), что величина $1 + f_X$ всегда положительна. В плоскости ξ'', T которая очень похожа на плоскость ξ, T (так как $\rho \xi'' = \xi$ и r изменяется с температурой гораздо быстрее, чем ρ), кривая оптимальных температур совпадает с кривой Γ_m в допустимом интервале температур $T_* \leq T \leq T^*$. Мы видели, что при малых степенях полноты реакции кривая Γ_m уходит в сторону очень высоких температур, так что у входа реактора необходимо поддерживать температуру на верхнем пределе T^* .

На рис. IX.5 показана зависимость оптимальной температуры от координаты z . В случае необратимой или обратимой эндотермической реакции температура повсюду должна быть максимально допустимой.

Оптимальный температурный профиль для обратимой экзотермической реакции, показанный на рис. IX.5, можно обрезать в любой точке $z = L$, получив тем самым оптимальный температурный профиль для реактора заданной длины. Это означает, что оптимальное решение зависит только от локальных условий и не зависит от длины оставшейся части реактора. В случае, когда протекает более чем одна реакция, это, вообще говоря, не так. Например, если исследуется последовательная (консекутивная) реакция $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$ и цель

состоит в том, чтобы получить наибольший выход промежуточного вещества A_2 , то в случае, когда энергия активации второй реакции больше, чем первой, оптимальным является падающий температурный профиль по длине реактора. Здесь снова при исходной смеси, состоящей из чистого вещества A_1 , оптимальная температура на входе бесконечна, так что необходимо ограничить температуру верхним пределом T^* . Нижний температурный предел в этой задаче также существен. Действительно, увеличение температуры способствует протеканию реакции с большей энергией активации ($A_2 \rightarrow A_3$) за счет другой реакции ($A_1 \rightarrow A_2$), и потому мы могли бы добиться

практически полного превращения A_1 в A_2 , проводя процесс в бесконечно длинном реакторе при бесконечно малой температуре, что, разумеется, бессмысленно.¹ При $T^* > 0$ существует оптимальная длина реактора, с превышением которой выход вещества A_2 уменьшается. Некоторые оптимальные профили показаны на рис. IX.6, из которого следует, что по мере увеличения длины реактора максимальная температура T^* поддерживается на все более коротком отрезке и падение температуры от T^* до T_* становится все круче. Для большей ясности деталей кривые на рис. IX.6 проведены с общей абсциссой $z = L$; при этом точки A, B, \dots, E обозначают вход в слой соответствующей длины. Точка E отмечает вход в слой наибольшей длины, который выгодно использовать при данной минимальной температуре T_* .

Можно ожидать, что заданная степень превращения будет достигнута в реакторе меньшей длины, если разделить реактор на две секции, в которых поддерживается различная температура. В этом случае задача оптимизации состоит в выборе двух температур и двух длин секций, обеспечивающем наибольшую степень превращения. При другой постановке задачи начальная и конечная степени полноты реакции заданы и требуется выбрать промежуточную степень полноты реакции и две температуры так, чтобы общая длина реактора была минимальной. Если ξ_i'' и ξ_0'' — начальная и конечная степени полноты реакции в каждой секции, то можно найти оптимальную температуру $T^0 = T^0(\xi_i'', \xi_0'')$, при которой L минимально, причем

$$L_1^0(\xi_i'', \xi_0'') = G \int_{\xi_i''}^{\xi_0''} d\xi''/r(\xi'', T^0) \quad (\text{IX.39})$$

¹ Нижнего температурного предела можно не вводить, если при поиске оптимума учитывается стоимость единицы времени контакта. — *Прим. перев.*

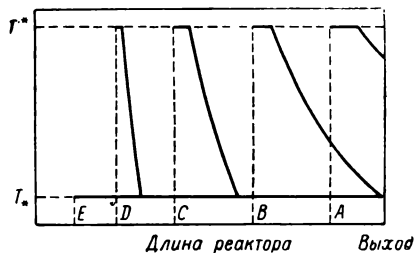


Рис. IX.6. Оптимальный температурный профиль для последовательной реакции при различной длине реактора.

точки A можно менять до тех пор, пока эта длина не станет минимальной. Другой способ построения при фиксированном ξ_0'' даст набор графиков, аналогичных тем, которые использовались при оптимизации последовательностей реакторов идеального смешения. Однако зависимость оптимальной температуры от степени полноты реакции как на входе, так и на выходе слоя делает расчет трубчатых реакторов гораздо более трудным.

Влияние продольного перемешивания на оптимальную температуру в изотермическом реакторе исследовано Адлером и Вортмейером (см. библиографию на стр. 302), которые нашли, что эффект незначителен при числах Пекле $GL/\rho E_a > 10$ (E_a — эффективный коэффициент продольной диффузии).

Упражнение IX.10. Выведите из уравнения (IX.38), что величина $1 + f_X$ всегда положительна.

Упражнение IX.11. Покажите, что скорость отвода тепла на единицу длины реактора, необходимая для поддержания максимальной скорости реакции, равна:

$$Q_m^* = r_m(\xi'') \left[(-\Delta H) - \hat{c}_P \frac{dT_m}{d\xi''} \right] = \\ = \frac{r(\xi'', T^0(\xi''))}{r_{TT}(\xi'', T^0(\xi''))} \left[(-\Delta H) r_{TT}(\xi'', T^0(\xi'')) + \hat{c}_P r_{T\xi''}(\xi'', T^0(\xi'')) \right]$$

Упражнение IX.12. Поставьте задачу отыскания минимальной длины реактора, необходимой для увеличения степени полноты реакции от $\xi'' = 0$ до некоторого фиксированного значения, и решите ее описанным выше методом.

Упражнение IX.13. Покажите, что задачи поиска максимума $\xi''(0) - \xi''(L)$ при фиксированном L , а также максимума $\xi''(0) - \xi''(L) - \lambda L$ и минимума L при заданных $\xi''(0)$ и $\xi''(L)$ эквивалентны и приводят к одинаковому оптимальному решению.

Упражнение IX.14. Предположим, что $T^0(\xi_1'', \xi_0'')$ известна для односекционного реактора и требуется рассчитать двухсекционный реактор минимальной длины, в котором степень полноты реакции увеличивалась бы от ξ_1'' до ξ_0'' . Начертив зависимость $1/r(\xi'', T_1^0(\xi_1'', \xi_1''))$ и $1/r(\xi'', T^0(\xi'', \xi_0''))$ от ξ'' , покажите, что оптимальная промежуточная степень полноты реакции определяется точкой пересечения этих кривых. Разработайте способ графического построения оптимального решения для N стадий, похожий на изложенный в разделе VII.6.

Упражнение IX.15. Покажите, что оптимальная температура $T^0(\xi_1'', \xi_0'')$ для реакции первого порядка $[r(\xi'', T) = k(T)(1 - \xi'') - k'(T)\xi'']$ такова, что равновесная степень полноты реакции $\xi_e'' = k/(k + k')$, соответствующая температуре $T = T^0$, удовлетворяет условию:

$$\frac{1 - \xi_e''}{1 + p - \xi_e''} = \frac{(1 - \eta z) [1 - (1 + \eta) z]}{z} \ln \left[\frac{1 - \eta z}{1 - (1 + \eta) z} \right]$$

где

$$p = E/(E' - E); \quad \eta = \xi_1''/(\xi_0'' - \xi_1''); \quad z = (\xi_0'' - \xi_1'')/\xi_e''$$

Упражнение IX.16. Разработайте способ графического построения оптимальных значений ξ_e'' при любых заданных p , ξ_1'' и ξ_0'' , использующий графики правой и левой части уравнения, приведенного в упражнении IX.15.

Упражнение IX.17. Покажите, что при $\xi_0'' \rightarrow \xi_1''$ величина ξ_e'' стремится к $(1 + p)\xi_1''/(\xi_1'' + p)$, а это соответствует температуре $T^0(\xi_1'', \xi_0'') = T_m(\xi_1'')$, при которой скорость реакции максимальна (см. упражнение IX.15).

Упражнение IX. 18. Необходимо получить наибольший выход вещества A_2 в реакции $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$ с константами скорости k_1 и k_2 соответственно. Каков будет оптимальный температурный профиль при $E_1 > E_2$ $\left[E_1 \quad R T^2 \frac{d(\ln k_1)}{dT} \right]$?

Упражнение IX.19. В трубчатом реакторе проводится реакция первого порядка $A_1 \rightarrow A_2$ и температура должна лежать между 500 и 650° К. Состав исходной смеси: $g_1 = 0,1$ моль/кг, $g_2 = 0,9$ моль/кг; требуемый состав продукта реакции: $g_1 = g_2 = 0,5$ моль/кг. Если массовая скорость потока $G = 10$ кг/мин и скорость реакции (в соответствующих единицах) $r = k_1 g_2 - k_2 g_1$, найдите необходимую наименьшую длину реактора в следующих трех случаях:

$$k_1 = \exp(19 - 12000/T); \quad k_2 = 0$$

$$k_1 = \exp(19 - 12000/T); \quad k_2 = \exp(40 - 24000/T)$$

$$k_1 = \exp(40 - 24000/T); \quad k_2 = \exp(19 - 12000/T)$$

IX.6. Трубчатые реакторы, охлаждаемые со стенки

Для определенности мы будем говорить об экзотермических реакциях и охлаждении, но надо помнить, что все рассматриваемые уравнения применимы и к эндотермическим реакциям, требующим нагревания реагирующей смеси. Существенное различие между этими процессами состоит в том, что скорость обратимой эндотермической реакции, в отличие от экзотермической, всегда увеличивается с температурой; поэтому эндотермическую реакцию надо проводить при максимальной возможной температуре, и задача расчета реактора становится менее интересной.

Если тепло отводится со стенки реактора, то достоверность одномерной модели, очевидно, зависит от того, насколько эффективно поперечное перемешивание в реакторе (см. раздел IX.4). Приняв одномерную модель, следует выразить скорость отвода тепла через суммарный эффективный коэффициент теплопередачи h^* :

$$Q^* = h^* (T_c - T) \quad (\text{IX.40})$$

Теперь поставим вопрос, как оценить величину h^* . Прежде всего Q^* представляет собой скорость теплообмена, отнесенную к единице объема слоя, и потому h^* имеет вид h/p , где p — площадь поперечного сечения реактора, деленная на периметр охлаждающей поверхности (иногда эту величину называют гидравлическим радиусом), и h — коэффициент теплопередачи, отнесенный к единице охлаждающей поверхности. В рассматриваемой системе, очевидно, существуют три последовательных сопротивления теплопередаче: от реагирующей смеси или зернистого слоя к стенке реактора, через стенку реактора и от стенки к теплоносителю. Последнее сопротивление зависит от характеристик потока теплоносителя и может быть оценено стандартными методами, применяемыми при расчете теплообменников. Скорость теплопередачи через стенку определяется решением задачи теплопроводности. Для гомогенного реактора скорость теплопередачи от реагирующей смеси к стенке также оценивается стандартными методами, но для зернистого слоя вопрос более сложен. Эксперименты

показывают, что при наличии слоя твердых частиц скорость теплопередачи к стенке трубы приблизительно в семь раз выше, чем при сравнимых условиях в трубе без насадки. Бик предложил эмпирическую зависимость вида:

$$\frac{h_w}{GC_p} = A Re^{-1/4} Pr^{-1/4} + B Re^{-1/4} Pr^{-2/4} \quad (\text{IX.41})$$

где h_w — коэффициент теплопередачи от зернистого слоя к стенке; A , B — постоянные.

Для цилиндрических частиц $A = 2,58$ и $B = 0,094$, для сферических частиц $A = 0,203$ и $B = 0,220$. Такого рода зависимости позволяют, по крайней мере, оценить вклад этого члена в суммарный коэффициент теплопередачи h .

Подставляя

$$Q^* = \frac{h}{p} (T_c - T) \quad (\text{IX.42})$$

в уравнение (IX.23), получаем:

$$G \frac{dT}{dz} = J'' r (\xi'', T) + \frac{h}{p \hat{C}_p} (T_c - T) \quad (\text{IX.43})$$

или

$$\frac{dT}{dz} = \frac{J''}{G} r (\xi'', T) + \frac{St}{p} (T_c - T) \quad (\text{IX.44})$$

где

$$St = h/G\hat{C}_p \quad (\text{IX.45})$$

— число Стентона.

Чтобы не выписывать штрихов у ξ и J , предположим пока, что ρ постоянно, так что мы можем использовать концентрации c_j вместо g_j и степень полноты реакции ξ вместо ξ'' . Как и в уравнении (IX.6), определим текущее время контакта $t = z/ve = \rho z/G$ и будем использовать его вместо продольной координаты в качестве независимой переменной. Тогда, умножая уравнение (IX.44) на G/ρ , получаем:

$$\frac{dT}{dt} = Jr (\xi, T) + \frac{G}{\rho p} St (T_c - T) \quad (\text{IX.46})$$

где T_c — температура теплоносителя при $z = Gt/\rho$.

Уравнение (IX.46) надо решать совместно с уравнением

$$\frac{d\xi}{dt} = r (\xi, T) \quad (\text{IX.47})$$

Рассмотрим сначала случай постоянной температуры теплоносителя $T_c = T_{c0}$, когда уравнения (IX.46), (IX.47) образуют полную систему. На входе в реактор имеем:

$$\xi = 0; \quad T = T_0 \quad (\text{при } t = 0) \quad (\text{IX.48})$$

В общем случае уравнения необходимо решать численно. Можно, однако, составить представление о характере решений путем исследования уравнений в фазовой плоскости. Преобразуем переменные к безразмерной форме. Если ξ_{\max} — максимальная возможная степень полноты реакции при наиболее благоприятных равновесных условиях, положим

$$\zeta = \xi / \xi_{\max}; \quad \tau = (T - T_{c0}) / J \xi_{\max} \quad (\text{IX.49})$$

так что всегда $0 \leq \zeta \leq 1$; τ — разность температур между реагирующей смесью и теплоносителем, деленная на максимальный адиабатический разогрев. Тогда, разделив уравнение (IX.46) на (IX.47), имеем:

$$\frac{d\tau}{d\zeta} = 1 - v \frac{\tau}{R(\zeta, \tau)} \quad (\text{IX.50})$$

где

$$R(\zeta, \tau) = r(\zeta, \tau) / r(0, 0) \quad (\text{IX.51})$$

и

$$v = \frac{h \xi_{\max}}{C_p p r(0, 0)} = \frac{\text{скорость теплоотвода при } T - T_{c0} = J \xi_{\max}}{\text{скорость тепловыделения при } \xi = 0, T = T_{c0}} \quad (\text{IX.52})$$

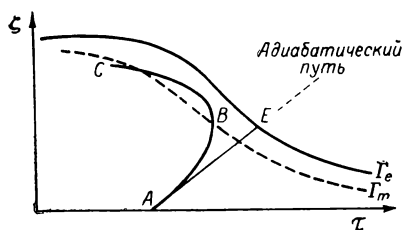


Рис. IX.9. Путь реакции в трубчатом реакторе, охлаждаемом со стенки.

В фазовой плоскости ζ, τ , показанной на рис. IX.9, типичный путь реакции будет начинаться в точке A с координатами $\zeta = 0, \tau = \tau_0 = (T_0 - T_{c0}) / J \xi_{\max}$. При положительном τ (в экзотермическом процессе $T_{c0} > T$ может быть только на небольшом входном участке) скорость прироста температуры будет меньше, чем в ади-

батических условиях, т. е. $\frac{d\tau}{d\zeta} > 1$. Если, однако, правая часть уравнения (IX.50) положительна, температура будет увеличиваться вплоть до точки B , а затем начнет падать. Поэтому путь реакции ABC может дважды пересекать кривую Γ_m , на которой скорость реакции максимальна, и при любом значении T_{c0} существует некоторая оптимальная температура на входе T_0 .

Следует обратить внимание на точку с максимальной температурой (B), иногда называемую «горячей точкой», так как здесь температура может стать недопустимо высокой. Точка B должна лежать на кривой с уравнением

$$R(\xi, \tau) = v\tau \quad (\text{IX.53})$$

но точка пересечения пути реакции с этой кривой зависит от условий на входе, т. е. от τ_0 . Ясно, однако, что максимальная температура на пути ABC должна лежать слева от E (точки равновесия адиабатической реакции), так как $\frac{d\tau}{d\zeta} > 1$.

Некоторые типичные кривые, полученные решением уравнения (IX.53), показаны на рис. IX.10. Снизу от этих кривых температура возрастает вдоль пути реакции ($\frac{dT}{d\xi} > 0$), а сверху — падает. Вспоминая, что $R(0, \tau)$ обычно имеет S-образную форму, видим, что при $\nu > \nu^*$ [где ν^* — максимальное значение функции $R(0, \tau)/\tau$] кривая имеет только одну ветвь AB , лежащую близко к оси $\tau = 0$. При меньших значениях ν имеется аналогичная ветвь AC и вторая ветвь той же кривой DE . При ν , равном ν^* — минимальному значению функции $R(0, \tau)/\tau$, — кривая имеет форму AFG , а при еще меньших значениях ν лежит еще выше. Лучшей, хотя все еще завышенной оценкой максимальной температуры будет температура в точке пересечения адиабатического пути с кривой, соответствующей

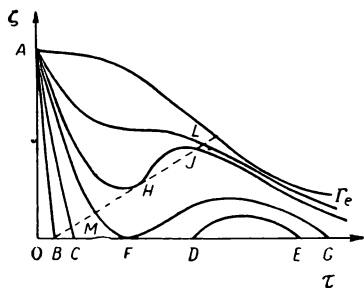


Рис. IX.10. Геометрические места точек с максимальной температурой в трубчатом реакторе при постоянной температуре стенки.

максимальная температура резко возрастет. Резкие скачки температуры возможны и в том случае, когда τ_0 поддерживается постоянным, а ν уменьшается. При $\nu = \nu^*$ максимальная температура не превышает температуры в точке M , и по мере уменьшения ν до значения, соответствующего кривой AHJ , верхняя оценка температуры лишь медленно сдвигается до точки H . Однако при небольшом последующем уменьшении ν верхний предел температуры резко повышается до точки L , лежащей справа от точки J . Таким образом, постепенное загрязнение охлаждающей поверхности, вызывающее подобное уменьшение ν , может в определенный момент привести к резкому повышению температуры в «горячей точке».

Во многих реакторах температура теплоносителя T_c не постоянна, а изменяется по мере движения теплоносителя вдоль стенки реактора. Направление движения теплоносителя может совпадать с направлением движения реагирующей смеси или быть противоположным, а в качестве теплоносителя могут использоваться либо сами реагенты, либо какое-нибудь другое вещество. Эти четыре возможности схематически показаны на рис. IX.11. Очевидно, случай ν несколько более

сложен, чем остальные, так как при расчете реактора такого типа надо учитывать теплообмен между внутренним и внешним потоками теплоносителя.

На рис. IX.12 показана типичная конструкция противоточного автотермического реактора с использованием исходной смеси в качестве теплоносителя. Для более однородного охлаждения слоя исходная смесь пропускается через большое число трубок, расположенных концентрическими кругами и направленных параллельно оси реактора. Центральная трубка часто используется для ввода термомпары с целью измерения температуры в различных точках по глубине слоя.

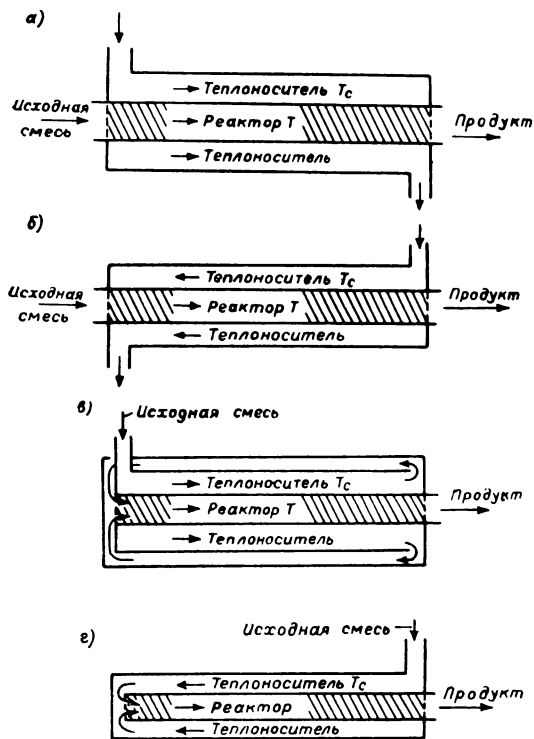


Рис. IX.11. Способы охлаждения трубчатого реактора:

а — проток, независимый теплоноситель; б — противоток, независимый теплоноситель; в — проток, теплоноситель — исходная смесь; г — противоток, теплоноситель — исходная смесь.

Знак плюс или минус в уравнении (IX.54) относится соответственно к противоточной или проточной системе. Массовая скорость G_c отнесена к единице поперечного сечения реактора, а не теплообменника; поэтому отношение

$$\frac{G_c \hat{C}_P}{G_c \hat{C}_{Pc}} = \gamma \quad (\text{IX.55})$$

равно отношению теплоемкостей обоих потоков, обменивающихся теплом. Если в качестве теплоносителя используются сами реагенты

исходная смесь пропускается через большое число трубок, расположенных концентрическими кругами и направленных параллельно оси реактора. Центральная трубка часто используется для ввода термомпары с целью измерения температуры в различных точках по глубине слоя. Известны и более сложные конструкции (см. библиографию на стр. 302).

Если направить ось z по направлению движения реагирующей смеси и считать температуру теплоносителя зависящей только от z , то

$$G_c \hat{C}_{Pc} \frac{dT_c}{dz} = \pm Q^* \quad (\text{IX.54})$$

где G_c — массовая скорость теплоносителя, отнесенная к единице поперечного сечения реактора;

\hat{C}_{Pc} — удельная теплоемкость теплоносителя.

ты, то $\gamma = 1$. Подставляя формулу (IX.42) в уравнение (IX.54), получаем:

$$G \frac{dT_c}{dz} = \pm \gamma G \frac{St}{p} (T_c - T) \quad (\text{IX.56})$$

Если считать ρ постоянным и положить $t = \rho z/G$, то

$$\frac{dT_c}{dt} = \pm \gamma \frac{G}{\rho p} St (T_c - T) \quad (\text{IX.57})$$

Это уравнение надо решать совместно с уравнениями (IX.46) и (IX.47). Из этих трех уравнений видно, что

$$\frac{d}{dt} (J\xi - T \pm T_c/\gamma) = 0$$

или

$$T_c = \pm \gamma (T - J\xi) + T_{c0} \mp \gamma T_0 \quad (\text{IX.58})$$

где $T_c(0) = T_{c0}$; $T(0) = T_0$;
 $\xi(0) = 0$.

С помощью соотношения (IX.58) можно исключить T_c из уравнения (IX.56), получив

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} = Jr(\xi, T) - \frac{G}{\rho p} St [T(1 \mp \gamma) \pm \\ \pm \gamma J\xi - T_{c0} \pm \gamma T_0] \end{aligned} \quad (\text{IX.59})$$

Теперь остается решить только два уравнения, но одно из них — уравнение (IX.59) — содержит явную зависимость от некоторых граничных условий.

В случае независимого теплоносителя при проточке задано $T_{c0} = T_c(0)$, а при противоточке $T_c(L)$. В случае противоточного реактора с исходной смесью, служащей теплоносителем, $\gamma = 1$ и $T_{c0} = T_0$. В уравнении (IX.59) надо тогда брать верхний знак, и оно упрощается к виду

$$\frac{dT}{dt} = Jr(\xi, T) - \frac{G}{\rho p} St J\xi \quad (\text{IX.60})$$

Переходя в уравнении (IX.59) к безразмерным переменным (IX.49), получаем:

$$\frac{d\tau}{d\xi} = 1 \mp \gamma v \frac{\xi - (1 \mp 1/\gamma)\tau + \tau_0}{R(\xi, \tau)} \quad (\text{IX.61})$$

На входе $\xi = 0$; $\tau = \tau_0$, так что

$$\frac{d\tau}{d\xi} = 1 - v \frac{\tau_0}{R(0, \tau_0)} \quad (\text{IX.62})$$

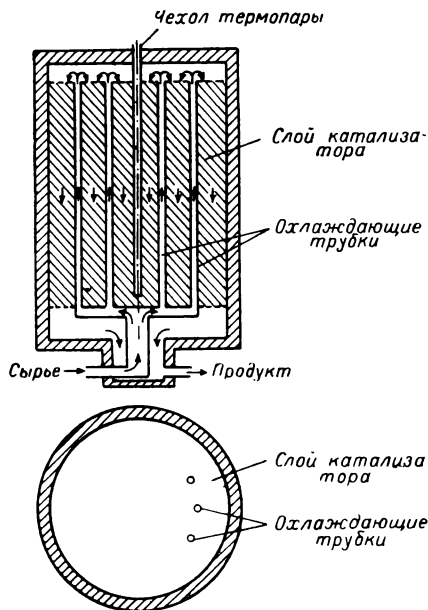


Рис. IX.12. Схема противоточного реактора с внутренним теплообменом.

Отсюда видно, что вначале температура возрастает всегда медленнее, чем в адиабатическом процессе, за исключением случая $\tau_0 \leq 0$. При противотоке и использовании исходной смеси в качестве теплоносителя $\tau_0 = 0$, но в этом случае:

$$\frac{d\tau}{d\xi} = 1 - \dots \quad (\text{IX.63})$$

так что скорость прироста температуры по мере протекания реакции становится ниже адиабатической.

Геометрические места точек максимальной температурой для противоточного реактора с внутренним теплообменом (рис. IX.11, з) показаны (при различных значениях ν) на рис. IX.13. В этом случае очень легко указать форму таких кривых. Чтобы отношение R/ζ

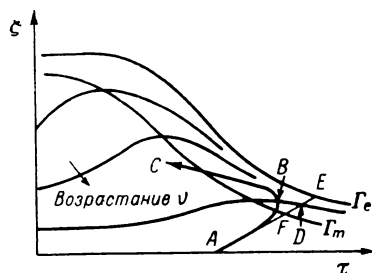


Рис. IX.13. Геометрические места точек с максимальной температурой для противоточного реактора с внутренним теплообменом (теплоноситель — исходная смесь).

оставалось постоянным, кривые должны асимптотически приближаться к оси $\zeta = 0$ в области как больших, так и малых температур. Мы видим также, что наивысшая точка кривой $R = \nu\zeta$ должна лежать на кривой Γ_m , где $\frac{\partial R}{\partial \tau} = 0$. В уравнение (IX.63) величина τ_0 не входит, поскольку $T_0 = T_{c0}$ и $\tau_0 = 0$. Поэтому мы вправе выбрать начало координат в любой точке на оси τ или, что то же самое, начать интегрирование из любой точки на этой оси, если только при построении пути реакции и вычислении ν используется одно и то же значение T_{c0} .

Снова мы получаем путь реакции вида ABC с «горячей точкой» B на кривой, соответствующей данному ν . Максимальная температура должна быть ниже температуры в точке D , и ее разумной оценкой может быть температура в точке F на кривой Γ_m . Некоторое представление о форме решения в общем случае можно получить из рис. IX.14, где ценой искажения вертикального масштаба удалось показать поверхность $R(\zeta, \tau)$. В случае постоянной температуры теплоносителя T_c геометрическое место точек с максимальной температурой является пересечением этой поверхности с плоскостью α , проведенной через ось ζ . На рис. IX.14 показано построение кривой типа $ACDE$ (см. рис. IX.10). Кривые на рис. IX.13 получаются сечением поверхности плоскостями β , проходящими через ось τ . Когда процесс описывается наиболее общим уравнением (IX.61), используются плоскости:

$$\nu[\tau \pm \gamma(\zeta - \tau + \tau_0)] \quad (\text{IX.64})$$

Заметим, что адиабатический путь реакции, начинающийся с входных условий $\zeta = 0$ и $\tau = \tau_0$, всегда идет над этой плоскостью, поскольку ордината точки на адиабатическом пути равна $\nu\tau$. Действ-

вительно, уравнение (IX.64) описывает семейство плоскостей, проходящих через линию пересечения OZ плоскостей α и β на рис. IX.14. При $G_c \hat{C}_{P_c} \rightarrow 0$, $\gamma \rightarrow \infty$ процесс становится адиабатическим и путь реакции лежит в вертикальной плоскости, проходящей через линию OZ . В противоточном процессе плоскость поворачивается в направлении оси τ , и при $1 < \gamma < \infty$ линия ее пересечения с плоскостью ζ , τ лежит между OX и осью τ и совпадает с последней при $\gamma = 1$. При $\gamma \rightarrow 0$ плоскость продолжает поворачиваться вокруг оси OZ и при $\gamma = 0$ она пересекается с плоскостью ζ , τ по оси ζ . Последнее вполне естественно, так как γ становится равным нулю при $G_c \hat{C}_{P_c} \rightarrow \infty$, когда T_c должно быть постоянным. В прямоточном процессе линия пересечения плоскостей вращается от положения OX до оси ζ по мере уменьшения γ до нуля. Изменение T_{c0} можно интерпретировать как сдвиг плоскости и поверхности в направлении, параллельном оси τ , а изменение ν — как поднятие и опускание плоскости без изменения линии ее пересечения с горизонтальной плоскостью ζ , τ .

Важные следствия вытекают из того факта, что величина $\nu [\tau \pm \gamma (\zeta - \tau + \tau_0)]$ всегда положительна вдоль адиабатического пути реакции, проведенного через начальную точку; очевидно, эта величина равна там $\nu \tau$. Это означает, что производная

$$\frac{d\tau}{d\zeta} = 1 - \nu [\tau \pm \gamma (\zeta - \tau + \tau_0)] / R(\zeta, \tau)$$

всегда меньше единицы, или скорость прироста температуры всегда ниже, чем в адиабатическом процессе. Поэтому путь реакции никогда не может пересечь адиабатический путь, проведенный через его начальную точку, и точка пересечения адиабатического пути с соответствующим геометрическим местом максимальных температур является надежной, хотя и слишком, может быть, завышенной оценкой температуры в «горячей точке». В случае независимого теплоносителя температура $T_c(0)$ может превышать $T(0)$, и тогда разность между температурой в «горячей точке» и начальной температурой может, в принципе, превышать величину адиабатического разогрева.

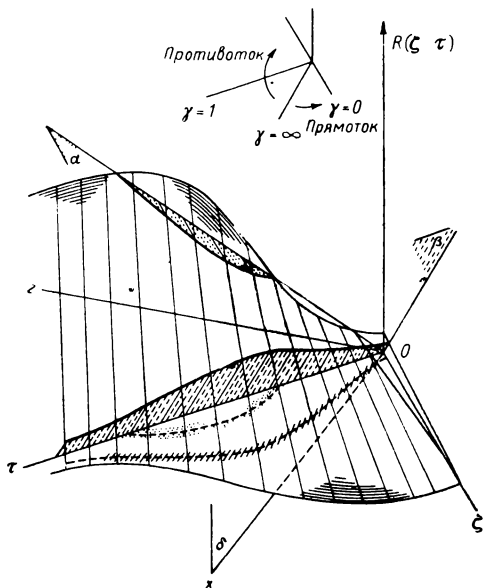


Рис. IX.14. Построение геометрических мест точек с максимальной температурой по кривым пересечения плоскостей с поверхностью скорости реакции.

Упражнение IX.20. Выведите уравнения, описывающие схему реактора, изображенную на рис. IX.11, а:

$$G \frac{d\xi''}{dz} = r(\xi'', T)$$

$$G \frac{dT}{dz} = J'' r(\xi'', T) \quad (GN(T - T_c))$$

$$G \frac{dT_c}{dz} = GN(T - T_c) - GN'(T_c - T_c')$$

$$G \frac{dT_c'}{dz} = GN'(T_c - T_c')$$

Поставьте граничные условия к этим уравнениям и дайте выражения для постоянных N и N' . Покажите, что

$$T + T_c - T_c' = J'' \xi'' = T_c(0) = T(L) - J'' \xi''(L)$$

и выведите с помощью этого соотношения схему интегрирования уравнений.

Упражнение IX.21. Покажите, что для обратимой реакции первого порядка уравнение (IX.53) имеет вид:

$$\zeta = 1 - \sqrt{\beta} e^{\alpha/\gamma + \tau}$$

где $\alpha = E/RT_c$; $\beta = T_c e^{-\alpha} / J \xi_{\max}$; $\gamma = \beta e^{\alpha}$.

Упражнение IX.22. Покажите, что производная $\frac{d\tau}{d\zeta}$, определяемая уравнением (IX.63), монотонно уменьшается вдоль пути реакции, если выполнено условие:

$$R(R - \zeta R_c - \zeta R_r) > \nu \zeta^2 R_c$$

Всегда ли это так?

IX.7. Чувствительность, автотермичность и устойчивость

Под чувствительностью трубчатого реактора к данному параметру мы будем понимать возможность больших изменений характеристик реактора под влиянием малого изменения параметра. С подобным явлением мы уже встречались при исследовании реакторов идеального смешения, где очень малое изменение температуры исходной смеси ниже некоторого критического значения может «погасить» реакцию. Приведенные в предыдущем разделе рассуждения позволяют предположить, что такого рода явления должны наблюдаться и в трубчатых реакторах. Метод, описанный в разделе IX.6, позволяет дать полное объяснение этих явлений, но мы не будем приводить всех выкладок, а лишь опишем некоторые известные результаты, иллюстрирующие характер возможных резких изменений режима реактора.

Автотермичностью называется возможность проведения процесса в таком режиме, когда тепла реакции как раз хватает для подогрева реагентов до температуры реакции, и, таким образом, не требуется никакого дополнительного подвода или отвода тепла от

реактора. С автотермичностью тесно связана проблема устойчивости реактора, хотя последняя гораздо более сложна. Вообще говоря, стационарный режим реактора является локально устойчивым, если любое малое возмущение стационарного режима затухает со временем. Стационарный режим устойчив в большом, или глобально устойчив, если процесс возвращается к нему после возмущения произвольной амплитуды.

Проблему чувствительности реактора можно проиллюстрировать с помощью нескольких примеров, данных Амундсоном и Билоусом (см. библиографию на стр. 303) для реактора, охлаждаемого независимым теплоносителем, при постоянной температуре стенки T_{c0} . Мы не будем переходить, как в разделе IX.6, к безразмерным переменным, а используем непосредственно систему уравнений:

$$\frac{d\xi}{dt} = r(\xi, T) \quad (\text{IX.65})$$

$$\frac{dT}{dt} = Jr(\xi, T) +$$

$$+ \frac{G}{\rho p} \text{St}(T_{c0} - T) \quad (\text{IX.66})$$

Расчеты Амундсона и Билоуса были выполнены для необратимой реакции первого порядка, так что r имеет вид $(1 - \xi)k(T)$. Типичные расчетные кривые, полученные численным интегрированием системы уравнений (IX.65), (IX.66), показаны на рис. IX.15. Здесь показаны температурные профили $T(t)$ при постоянной начальной температуре $T_0 = 340^\circ \text{K}$, но при температуре теплоносителя T_{c0} , изменяющейся от 300 до $342,5^\circ \text{K}$. Вплоть до $T_{c0} = 335^\circ \text{K}$ температурный профиль изменяется весьма слабо, но дальнейший прирост T_{c0} всего на $2,5$ град приводит к образованию резкого температурного пика, превышающего температуру у входа на 80 град. При дальнейшем увеличении T_{c0} на 5 град перепад температур между входом в реактор и «горячей точкой» возрастает до 100 град. Анализ чувствительности реактора, проведенный Амундсоном и Билоусом, основан на исследовании отклика системы на синусоидальные возмущения; впоследствии был дан более строгий анализ отклика на случайные возмущения. Здесь мы ограничимся только качественным исследованием вопроса.

Начертив диаграмму, аналогичную рис. IX.14 (для необратимой реакции равновесная кривая есть прямая линия, параллельная оси

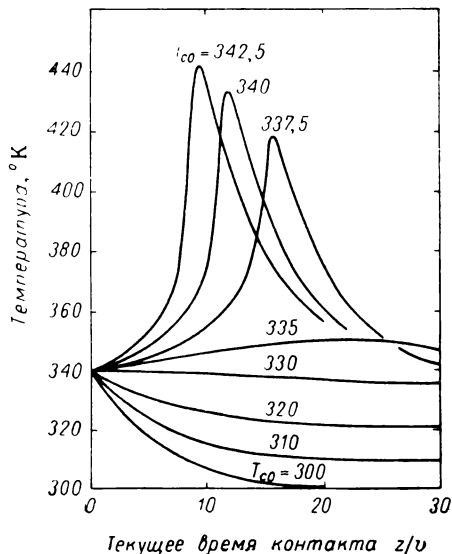


Рис. IX.15. Чувствительность трубчатого реактора к температуре стенки.

T). Читатель легко может убедиться, что последовательность кривых, на которых $\frac{dT}{dt} = 0$, т. е. геометрических мест точек максимальной температурой, имеет вид, показанный на рис. IX.16. Кривые отмечены номерами 1–5 в соответствии с последовательным увеличением T_{c0} ; они похожи на кривые рис. IX.10, где T оставалось фиксированным, а St варьировалось. Мы увидим, что максимальная температура ограничена сверху температурой в точке пересечения адиабатического пути реакции с соответствующей кривой максимальных температур.

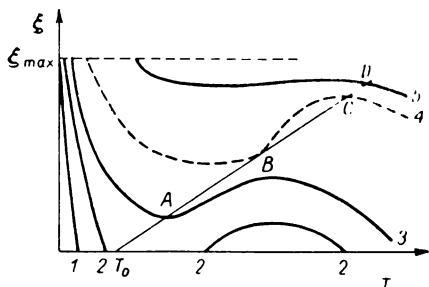


Рис. IX.16. Геометрические места точек с максимальной температурой при постоянной температуре стенки для необратимой реакции.

Так, если T_{c0} соответствует кривым, находящимся в положении 1 или 2, то температура на входе должна быть максимальной, поскольку адиабатический путь L , проведенный через точку T_0 , лежит в этом случае выше геометрических мест точек с максимальной температурой и $\frac{dT}{dt}$ повсюду отрицательна. Этой ситуации отвечает $T_{c0} = 330^\circ \text{K}$ на рис. IX.15. Если, однако, среди последовательности кривых максимальной температуры есть кривая вида 4 (касательная к адиабатическому пути реакции), то адиабатический путь касается ее в точке B и снова пересекает в точке C . При еще больших T_{c0} кривая имеет вид 5 с единственной точкой пересечения D . Таким образом, наименьшая температура в точке пересечения сдвигается вдоль линии L от T_0 до B по мере увеличения температуры теплоносителя до $(T_{c0})_4$, затем резко подскакивает до точки C и продолжает плавно увеличиваться при дальнейшем росте T_{c0} . Если существует такой резкий скачок оценки максимальной температуры, то неудивительна сильная чувствительность процесса к параметру T_{c0} , проявляющаяся на рис. IX.15, даже если рассматриваемая оценка является приближенной. Амундсон и Билоус обнаружили также аналогичные явления чувствительности процесса к значению коэффициента теплопередачи от реагирующей смеси к теплоносителю.

Вопрос об автотермичности сразу же возникает при анализе противоточного реактора, изображенного на рис. IX.12. Та же проблема возникает в том случае, когда холодное сырье подогревается горячими продуктами реакции в предварительном теплообменнике. Мы рассмотрим только схему реактора, показанную на рис. IX.11, а или IX.12. Процесс описывается при этом уравнениями:

$$\frac{d\xi}{dt} = r(\xi, T)$$

$$\frac{dT}{dt} = Jr(\xi, T) - \frac{GJ}{\rho p} St \xi \quad (\text{IX.67})$$

Последнее уравнение можно получить из (IX.59), положив $\gamma = 1$ и $T_{c0} = T_0$. Эти уравнения надо совместно интегрировать от $t = 0$ до $t = \theta$ (где θ — полное время контакта в реакторе) с начальными условиями $\xi = 0$; $T = T_0$. При этом мы вычислим конечную степень полноты реакции $\xi(\theta)$ и температуру реагирующей смеси $T(\theta)$ на выходе из зоны реакции, а следовательно, и температуру сырья на входе в теплообменник, равную

$$T_c(\theta) = T(\theta) - J\xi(\theta) \quad (\text{IX.68})$$

Прирост температуры в теплообменнике

$$\Delta T = T_{c0} - T_c(\theta) = T_{c0} - T(\theta) + J\xi(\theta) \quad (\text{IX.69})$$

зависит от T_0 , θ и интенсивности теплообмена, которую можно характеризовать безразмерным параметром

$$\hat{N} = G\theta St/\rho p \quad (\text{IX.70})$$

На рис. IX.17 представлена зависимость ΔT от T_0 при постоянном θ и различных значениях параметра \hat{N} . В реальных задачах проектирования реактора обычно задана исходная температура сырья $T_f = T_c(\theta)$, и T_0 надо определять из решения уравнения

$$T_0 - T_f = \Delta T(T_0; \hat{N}, \theta) \quad (\text{IX.71})$$

Рис. IX.17 дает графическое решение уравнения (IX.71), так как его левая часть изображается прямой линией с единичным наклоном, проведенной через точку $T_0 = T_f$. Мы видим, что при больших значениях параметра \hat{N} , например \hat{N}_3 , имеется только одно решение с температурой T_0 , соответствующей точке E . Это означает, что поток реагентов сильно нагревается и достигает высокой температуры на входе в зону реакции T_0 , при которой конечная степень полноты реакции будет близка к равновесной. Рассуждения, аналогичные тем, которые мы приводили при исследовании реактора идеального смешения, позволяют предположить, что этот стационарный режим устойчив, так как при небольшом увеличении T_0 тепло реакции (которое изменяется с T_0 в соответствии с кривой \hat{N}_3) окажется недостаточным для подогрева исходной смеси до температуры T_0 . Противоположное явление будет наблюдаться при небольшом снижении T_0 . Как и раньше, эти рассуждения можно подвергнуть критике, но они дают правильную качественную картину процессов,

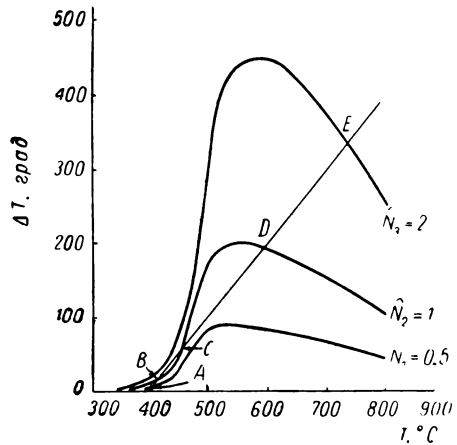


Рис. IX.17. Зависимость прироста температуры исходной смеси от температуры на входе в слой.

происходящих при слабом нарушении стационарного режима. При меньшем значении параметра \hat{N} , например \hat{N}_2 , возможны уже три значения T_0 , соответствующие точкам B , C и D . Аналогичные рассуждения показывают что точки B и D соответствуют устойчивым стационарным режимам, а точка C — неустойчивому. При $\hat{N} = \hat{N}_1$ имеется только одно пересечение при температуре, близкой к T_f . В этом случае теплопередача протекает так медленно, что реагенты не успевают нагреться до достаточно высокой температуры, чтобы в зоне реакции процесс шел с достаточной скоростью.

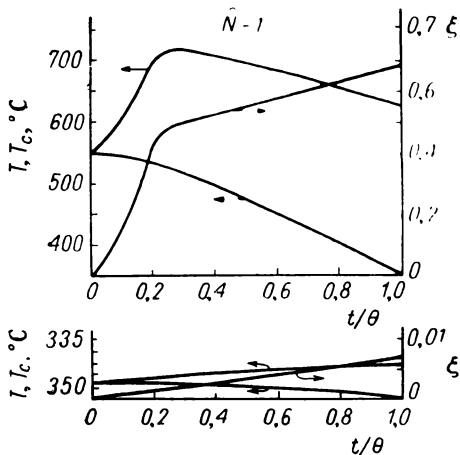


Рис. IX.18. Профили температуры и концентрации для двух возможных стационарных режимов при заданной температуре сырья.

в точке типа E .¹ Если скорость теплопередачи соответствует кривой N_2 , то точка D неудовлетворительна лишь в том отношении, что при сильном возмущении реактор может перейти в другой стационарный режим, соответствующий точке B .

На рис. IX.18 показаны два профиля температуры и степени полноты реакции по длине реактора, соответствующие двум стационарным режимам процесса. Здесь снова возможны резкие изменения режима при постепенном изменении параметров процесса. Предположим, что T_f соответствует линии L_5 на рис. IX.19, так что стационарный режим определяется точкой пересечения I . Последовательность линий от L_1 до L_5 отвечает последовательному увеличению T_f до значения, соответствующего данному стационарному режиму. Тогда,

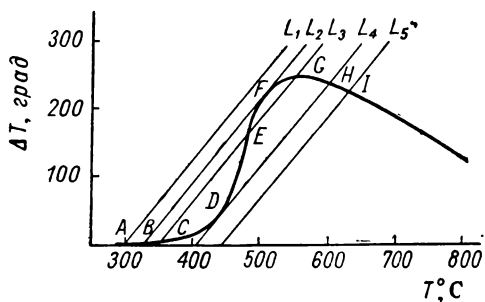


Рис. IX.19. Возможные стационарные режимы при различной температуре сырья.

¹ Это не всегда так. Иногда высокотемпературный режим нежелателен из-за потери избирательности процесса, опасности перехода в диффузионный режим или технологических затруднений. В этом случае желательно иметь пересечение в точке типа A . Очевидно, рассуждения в тексте применимы и к этому случаю. — Прим. перев.

если в системе отсутствуют сильные возмущения, стационарные режимы при последовательном увеличении T_f определяются точками A, B, C, D, I . Видно, что слабое увеличение T_f за линию L_3 приводит к резкому скачку температуры от D к H . Аналогично, при постепенном уменьшении T_f , процесс проходит последовательность стационарных режимов, соответствующих точкам I, H, G, F , с дальнейшим резким падением до точки B и далее к точке A . Это приводит к гистерезисным кривым, изображенным на рис. IX.20. Неопубликованные вычисления для противоточного реактора с независимым теплоносителем показывают еще более резкие эффекты. Можно сказать, что в реакторах с противоточным теплообменником тепло реакции, выделившееся в некоторой точке, вместо того, чтобы вымываться потоком, как это было бы в отсутствие обмена теплом с теплоносителем, может возвращаться вверх по течению реагирующей смеси, способствуя образованию высоких температурных пик. К аналогичным эффектам может приводить продольное перемешивание потока, как это было показано в работе Ван Хирдена и в более поздней статье Амундсона (см. библиографию на стр. 303).

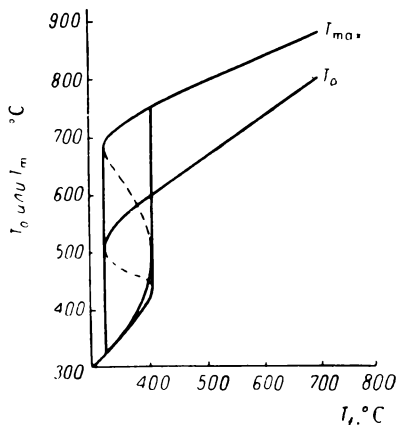


Рис. IX.20. Гистерезис стационарных режимов при изменении температуры сырья.

Другого рода проблемы устойчивости возникают в реакторах с неподвижным слоем катализатора в связи с процессами тепло- и массопереноса от потока реагирующих веществ к поверхности частиц катализатора. Это вопросы термической устойчивости стационарного режима отдельной частицы. Мы рассмотрим только простейший случай. Предположим, что вещество A вступает в реакцию первого порядка и внутридиффузионное торможение процесса отсутствует. Тогда концентрация вещества A у активной поверхности (\hat{c}) будет отличаться от его концентрации в объеме (c), и скорость реакции будет определяться квазигомогенной кинетической зависимостью (см. раздел VI.2):

$$r = (1 - \varepsilon) \rho_b S_p \hat{k} (\hat{T}) \hat{c} \quad (IX.72)$$

где \hat{T} — температура активной поверхности;

\hat{k} — константа скорости реакции, отнесенная к единице поверхности катализатора.

Предположим, что \hat{T} постоянна для всей частицы катализатора, но отличается от температуры ядра потока T из-за сопротивления теплопередаче от частицы катализатора к потоку реагирующих веществ. В обозначениях, принятых в главе VI, скорость переноса

вещества A от потока к активной поверхности равна $k_c S_x (c - \hat{c})$, и эта величина должна быть сбалансирована скоростью реакции на частице катализатора, равной $V_p \rho_b S_g \hat{k}(\hat{T}) \hat{c}$. Таким образом

$$c - \hat{c} = \kappa \hat{k}(\hat{T}) \hat{c}$$

или

$$\frac{c - \hat{c}}{1 + \kappa \hat{k}(\hat{T})} \quad (\text{IX.73})$$

где

$$\kappa = V_p \rho_b S_g / S_x k_c \quad (\text{IX.74})$$

Аналогично, приравнявая тепло $(-\Delta H) V_p \rho_b S_g \hat{k}(\hat{T}) \hat{c}$, выделяющееся в результате реакции, к теплу $k_H S_x (\hat{T} - T)$, отводимому от частицы катализатора, получаем:

$$\hat{T} - T = \lambda \kappa \hat{k}(\hat{T}) \hat{c} = \lambda \frac{\kappa \hat{k}(\hat{T}) c}{1 + \kappa \hat{k}(\hat{T})} \quad (\text{IX.75})$$

где

$$\lambda = (-\Delta H) k_c / k_H \quad (\text{IX.76})$$

С уравнениями такого типа мы встречались при исследовании реакторов идеального смешения. Мы видели, что при определенных условиях они могут иметь три решения, зависящие от c , T , λ , κ и параметров, определяющих температурную зависимость константы скорости \hat{k} . Таким образом, если решить уравнение (IX.75) относительно \hat{T} и подставить полученное решение в формулу (IX.72), мы получим многозначную функцию $r(c, T)$.

В частности, для адиабатического реактора имеем:

$$[-J] \frac{dc}{dt} = \frac{dT}{dt} = Jr(c, T)$$

так что

$$Jc(t) + T(t) = Jc_0 + T_0 = T_m$$

где T_m — максимальная температура, достигаемая при завершении реакции.

Таким образом, уравнение для \hat{T} можно записать в виде:

$$\frac{\hat{T} - T}{T_m - T} = \frac{\lambda}{J} \cdot \frac{\kappa \hat{k}(\hat{T})}{1 + \kappa \hat{k}(\hat{T})} \quad (\text{IX.77})$$

Правая часть этого уравнения — знакомая нам S-образная функция \hat{T} (рис. IX.21). Левая часть уравнения, рассматриваемая как функция \hat{T} , изображается семейством прямых линий, различные члены которого отличаются значением T . Все линии проходят через

точку P с ординатой 1 и абсциссой T_m , и значение T определяется точкой пересечения с осью \hat{T} . Так как температура T возрастает вдоль адиабатического слоя, положение линии постепенно смещается от PA к PE . При $T > T_B$ существуют два стационарных значения \hat{T} , соответствующие двум резко различным скоростям реакции. Эта ситуация сохраняется до тех пор, пока T не станет больше T_D , когда решение вновь станет единственным. Таким образом, в адиабатическом слое может существовать бесконечно большое число различных профилей температуры по длине реактора в зависимости от того, какое из двух решений $\hat{T}(T)$ выбирается в каждой точке слоя, где T лежит в интервале между T_B и T_D . Какой из этих профилей осуществится в действительности, зависит от переходных процессов при пуске реактора. Обсуждение этого вопроса выходит за рамки настоящей книги, но читатель может найти его в статье Амундсона и Лю (см. библиографию на стр. 303).

Как мы уже неоднократно отмечали, поставленная задача заключается не в том, чтобы научить читателя вычислять что угодно, и объяснить ему все математические тонкости рассматриваемых проблем, а в том, чтобы дать читателю общее представление об этих сложных явлениях и показать, как они связаны с качественными чертами математической модели реактора.

Упражнение IX.23. Подвергните критике рассуждения относительно устойчивости стационарного режима E на рис. IX.17.

Упражнение IX.24. Покажите, что для реакции $A \rightarrow B$ в противоточном реакторе с внутренним теплообменом левая часть уравнения, аналогичного (IX.77), будет иметь вид:

$$(\hat{T} - T)/(Jc_0 + T_c - T)$$

где c_0 — исходная концентрация вещества A .

Исходя из того, что вы знаете о поведении функций $T(t)$ и $T_c(t)$, что вы можете сказать о смещении прямых из семейства, определяемого этой формулой, с увеличением t от 0 до θ ?

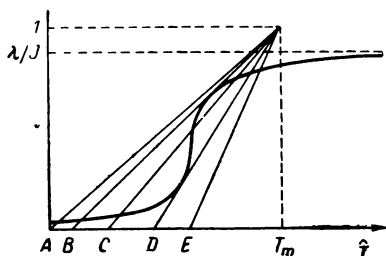


Рис. IX.21. Возможные стационарные режимы частицы катализатора в адиабатическом слое. По оси ординат отложены значения левой или правой части уравнения (IX.77).

IX.8. Влияние поперечного профиля скоростей

В начале главы мы упомянули, что профили скоростей по сечению трубчатого реактора могут быть резко различными. Вывод и решение общих уравнений в частных производных, описывающих процесс с учетом поперечного профиля скоростей потока, выходит за рамки настоящей книги, но на простом примере можно показать, насколько велика может быть ошибка, возникающая при предполо-

жении о постоянстве скорости по сечению реактора. Из всех встречающихся на практике профилей скорости наименее однородным является параболический профиль при ламинарном течении. В этом режиме скорость по оси трубы вдвое выше средней, а у стенки падает до нуля. Поперечная диффузия всегда делает условия по сечению реактора более однородными, так что влияние изменения скорости будет наибольшим, если диффузией пренебречь.

Если диффузии нет, то каждый элемент потока проходит реактор, не взаимодействуя с другими, и, следовательно, ведет себя как маленький периодический реактор со своим собственным временем реакции. Рассмотрим изотермический трубчатый реактор, имеющий форму цилиндра радиусом a . Пусть линейная скорость потока на расстоянии ρa от оси реактора равна $V(\rho)$; при этом средняя скорость определяется как

$$v = \int_0^1 2\rho V(\rho) d\rho \quad (\text{IX.78})$$

Если длина реактора равна L , то время пребывания в реакторе элемента потока, движущегося между радиусами ρa и a ($\rho - d\rho$), составляет:

$$\theta(\rho) = L/V(\rho) \quad (\text{IX.79})$$

Доля объема реагирующей смеси, перемещающаяся в этом цилиндрическом кольце:

$$2\rho V(\rho) d\rho / v \quad (\text{IX.80})$$

Пусть $r(\xi)$ — скорость реакции как функция степени полноты этой реакции при данной температуре изотермического процесса. Тогда процесс в каждом «периодическом реакторе» описывается уравнением

$$\frac{d\xi}{dt} = r(\xi) \quad (\text{IX.81})$$

и степень полноты реакции, соответствующая времени пребывания θ , определяется соотношением

$$\theta = \int_0^{\xi(\theta)} d\eta / r(\eta) \quad (\text{IX.82})$$

Поэтому средняя степень полноты реакции равна

$$\bar{\xi} = \frac{2}{v} \int_0^1 \rho V(\rho) \xi(\theta(\rho)) d\rho \quad (\text{IX.83})$$

Если бы скорость была повсюду постоянной, то время пребывания каждого элемента потока равнялось бы L/v и в реакторе была бы достигнута степень полноты реакции $\xi(L/v)$. Таким образом, отношение

$$X = \frac{\bar{\xi}}{\xi(L/v)} = \frac{2}{v\xi(L/v)} \int_0^1 \rho V(\rho) \xi(L/V(\rho)) d\rho \quad (\text{IX.84})$$

служит мерой влияния неоднородности профиля скоростей на процесс. Как мы видим, величина X определяется в квадратурах, хотя взять эти интегралы аналитически удается только в простейших случаях.

Для ламинарного потока

$$V(\rho) = 2v(1 - \rho^2) \quad (\text{IX.85})$$

так что, если $\theta = L/v$ — среднее время пребывания в реакторе и $u = v/V(\rho)$, то

$$X = \int_{1/2}^{\infty} \frac{\xi(u\bar{\theta})}{\xi(\bar{\theta})} \cdot \frac{du}{2u^3} \quad (\text{IX.86})$$

Для реакции первого порядка $r = k(c_0 - \xi)$ и

$$\xi(u\bar{\theta}) = c_0(1 - e^{-\kappa_1 u}) \quad (\text{IX.87})$$

(где $\kappa_1 = k\bar{\theta}$), так что

$$X_1(\kappa_1) = \int_{1/2}^{\infty} \frac{1 - e^{-\kappa_1 u}}{1 - e^{-\kappa_1}} \cdot \frac{du}{2u^3} \quad (\text{IX.88})$$

Этот интеграл можно выразить через интегральную экспоненциальную функцию (см. упражнение IX.26). Из формулы (IX.88) очевидно, что $X \rightarrow 1$ при $\kappa_1 \rightarrow \infty$, так как при этом экспонентами можно пренебречь. Более сложные рассуждения показывают, что $X \rightarrow 1$ и при очень малых κ_1 . Зависимость X_1 от κ_1 представлена на рис. IX.22.

Для необратимой реакции n -го порядка, вводя параметр

$$\kappa_n = (n-1)kc_0^{n-1}\bar{\theta} \quad (\text{IX.89})$$

находим:

$$X_n(\kappa_n) = \int_{1/2}^{\infty} \frac{1 - (1 + \kappa_n u)^{-1/(n-1)}}{1 - (1 + \kappa_n)^{-1/(n-1)}} \cdot \frac{du}{2u^3} \quad (\text{IX.90})$$

В частности, при $n = 2$

$$X_2(\kappa_2) = (1 + \kappa_2) \left(1 + \frac{\kappa_2}{2} \ln \frac{\kappa_2}{2 + \kappa_2} \right) \quad (\text{IX.91})$$

Здесь снова $X_2 \rightarrow 1$ как при больших, так и при малых κ_2 (рис. IX.22). Из рис. IX.22 следует также, что максимальное снижение степени полноты реакции за счет неоднородности поперечного профиля скоростей не превышает 11%.

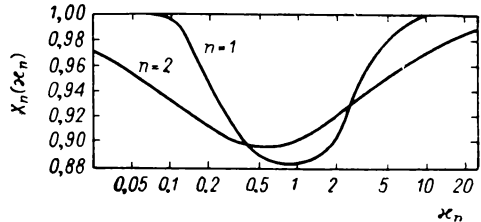


Рис. IX.22. Отношение степени полноты реакции в ламинарном потоке к степени полноты реакции в режиме идеального вытеснения для необратимой реакции первого и второго порядка.

Упражнение IX.25. Выведите уравнение (IX.86).

Упражнение IX.26. Покажите, что формулу (IX.88) можно записать в виде

$$X_1(x_1) = \frac{1 - \left(1 - \frac{1}{2}x\right) e^{x/2}}{1 - e^{-x}} - \frac{\frac{1}{4}x^2 \operatorname{Ei}\left(-\frac{1}{2}x\right)}{e^{-x}}$$

(Указание: определение интеграла экспоненциальной функции можно найти в разделе VIII.3).

Упражнение IX.27. Докажите формулу (IX.91).

Упражнение IX.28. Покажите, как можно использовать график функции $X_1(x_1)$ для расчета обратимой реакции первого порядка.

Упражнение IX.29. Найдите функцию $X_3(x_3)$.

Упражнение IX.30. Покажите, что функция распределения времени пребывания в трубчатом реакторе при ламинарном режиме течения имеет вид $2t_m^2/\theta_p^3$ (где θ_p — время прохождения любого элемента потока и t_m — минимальное время прохождения). Диффузией, входным и концевым эффектами можно пренебречь. Покажите отсюда, что степень превращения в реакции второго порядка с константой скорости k равна $2B\{1 + B \ln [B/(B + 1)]\}$. Здесь $B = akt_m$ и a — исходная концентрация обоих реагентов.

Упражнение IX.31. Процесс инвертирования сахара проводится в длинном цилиндрическом реакторе. Реакция идет в водном растворе и катализируется избытком минеральной кислоты. Реакция первого порядка, необратимая. Существенного изменения объема и температуры в результате реакции не происходит. Диффузией можно пренебречь.

Размер реактора таков, что предположение об идеальном вытеснении в реакторе приводит к степени превращения 86,5%. Если на самом деле поток ламинарен, то найдите:

- 1) выражение для функции распределения времени пребывания в реакторе;
- 2) степень превращения при ламинарном течении.

IX.9. Продольная дисперсия потока в трубчатых реакторах

Число Пекле, характеризующее поперечное перемешивание потока, находится, как отмечалось выше, в пределах от 8 до 15. В то же время продольное число Пекле примерно равно 2, откуда следует, что эффективный коэффициент продольной диффузии E_c в 4—7 раз превышает эффективный коэффициент поперечной диффузии E_r . Простые рассуждения показывают, почему это так. Свободный объем неподвижного слоя состоит из относительно больших пустот, соединенных узкими каналами. Например, при правильной ромбоэдрической упаковке сферических частиц доля свободного объема в плоскости, проходящей через центры сфер, составляет 9%. Если разделить слой между двумя такими плоскостями на три части, то доля свободного объема в средней трети будет равна 41%, а в верхней и нижней третях — 18% при средней доле свободного объема 26%. Поэтому можно представить, что реагенты быстро перетекают из одного свободного объема в следующий, и поток проходит как бы через цепь последовательно соединенных реакторов идеального смешения. В разделе VII.8 мы видели, что мгновенный импульс трасирующего вещества, введенного в первый реактор последовательности реакторов идеального смешения с общим временем контакта θ , размывается в колоколообразное распределение со средним временем

пробывания Θ и дисперсией $\Theta^2 n$. Аналогичный ввод трассирующего вещества в поток со средней скоростью v и эффективным коэффициентом продольной диффузии E_a приведет к распределению со средним временем пребывания L/v (в трубе длиной L) и дисперсией $2E_a L/v^3$. Если приравнять средние значения и дисперсии в обоих случаях, то $Lv/nE_a = 2$. Но экспериментальное значение числа Пекле $Re_a = vd_p/E_a$ как раз равно двум, так что $n = L/d_p$, т. е. равно числу частиц по длине реактора. Таким образом, если рассматривать каждый горизонтальный слой твердых частиц как реактор идеального смешения с временем контакта d_p/v , то мы получим хорошее приближение к наблюдаемым значениям продольной дисперсии и разумную физическую картину явления.

Взаимодействие неоднородного профиля скоростей по сечению реактора и поперечной диффузии также приводит к эффективной продольной дисперсии потока. Это было впервые показано Тейлором, который предложил простой и изящный экспериментальный метод измерения продольного эффективного коэффициента диффузии. Рассмотрим, например, светочувствительную жидкость, текущую в ламинарном режиме через цилиндрическую трубу. Вспышка света, проходящего через узкую щель, может окрасить в синий цвет диск жидкости, перпендикулярный к направлению потока. Если бы диффузии не было, то этот диск превратился бы в параболоид, причем его край, соприкасающийся со стенкой трубы, не двигался бы вообще, а центр перемещался бы со скоростью, вдвое большей средней скорости потока. Однако при этом области с низкой концентрацией трассирующего вещества окажутся в непосредственной близости к поверхности, где эта концентрация высока, и благодаря диффузии эта поверхность начнет размываться. Трассирующее вещество в центре трубы будет двигаться к периферии — в область, где течение медленнее, а трассирующее вещество у стенок — внутрь трубы, где течение быстрее. В результате концентрация по сечению трубы станет более однородной и получится колоколообразное распределение средней по сечению концентрации трассирующего вещества, центр которого будет перемещаться со средней скоростью потока. Дисперсия относительно центра распределения, служащая мерой продольного перемешивания потока, будет при этом обратно пропорциональна коэффициенту поперечной диффузии, так как чем быстрее протекает поперечная диффузия, тем меньше влияние неоднородности профиля скоростей по сечению трубы на продольную дисперсию потока. Тейлор нашел, что эффективный коэффициент продольной диффузии для ламинарного потока в трубе радиусом a равен $v^2 a^2 / 48D$. Более детальное исследование показывает, что эффективный коэффициент продольной диффузии имеет вид:

$$E_a = \bar{D} + \chi v^2 a^2 / \bar{D}$$

где \bar{D} — средний коэффициент молекулярной или турбулентной диффузии;

χ — коэффициент, зависящий от формы поперечного сечения трубы и профиля скорости потока и коэффициента поперечной диффузии по сечению реактора.

Таким образом, при исследовании как однородных реакторов, так и реакторов с неподвижным слоем твердых частиц желательно учесть влияние продольной диффузии; конечно, в пределе $E_a \rightarrow \infty$ мы получим реактор идеального смешения.

Если предположить, что скорость потока по сечению слоя постоянна и все вещества характеризуются одним и тем же эффективным коэффициентом продольной диффузии E_a , то баланс вещества A_j в элементе объема слоя, заключенном между плоскостями z и $z + dz$ дает:

Конвективный и диффузионный потоки через плоскость z (внутри)

$$evc_j(z) - \varepsilon E_a \left(\frac{dc_j}{dz} \right)_z$$

Конвективный и диффузионный потоки через плоскость $z + dz$ (вовне)

$$evc_j(z + dz) - \varepsilon E_a \left(\frac{dc_j}{dz} \right)_{z+dz}$$

Скорость образования вещества A_j в элементе объема равна $\alpha_j r(c_k, T) dz$. Отсюда

$$\varepsilon E_a \frac{d^2 c_j}{dz^2} - ev \frac{dc_j}{dz} + \alpha_j r(c_k, T) = 0 \quad (\text{IX.92})$$

Так как мы предположили, что эффективные коэффициенты диффузии одинаковы для всех веществ, то можно, положив $c_j = c_{j0} + \alpha_j \xi$, получить уравнение

$$\varepsilon E_a \frac{d^2 \xi}{dz^2} - ev \frac{d\xi}{dz} + r(\xi, T) = 0 \quad (\text{IX.93})$$

Сходство и различие между этим уравнением и уравнением процесса в отсутствие продольной диффузии легче всего увидеть, если принять, как и прежде, $t = z/ev$. Тогда

$$\left(\frac{E_a}{ev^2} \right) \frac{d^2 \xi}{dt^2} - \frac{d\xi}{dt} + r(\xi, T) = 0 \quad (\text{IX.94})$$

Выпишем для сравнения уравнение (IX.6)

$$- \frac{d\xi}{dt} + r(\xi, T) = 0$$

которое решалось с начальным условием $\xi(0) = 0$, заданным на входе в реактор. Но уравнение, учитывающее продольную диффузию, является уравнением второго порядка и нуждается в двух граничных условиях. Первое из этих условий должно выражать тот факт, что сырье, подаваемое в слой, действительно входит в него. Поток ве-

щества A слева от входной плоскости $z = 0$ равен $\varepsilon v c_{jf}$, в то время как поток вправо от этой плоскости равен $\varepsilon v c_j(0) - \varepsilon E_a \left(\frac{dc_j}{dz} \right)_0$. Так как вещество не может там накапливаться, эти потоки должны уравновешивать друг друга, и, следовательно

$$-\frac{E_a}{v} \cdot \frac{dc_j}{dz} + c_j = c_{jf} \quad (\text{при } z=0) \quad (\text{IX.95})$$

Если отождествить c_{jf} с c_{j0} , то это условие принимает вид:

$$-\frac{E_a}{v} \cdot \frac{d\xi}{dz} + \xi = -\frac{E_a}{\varepsilon v^2} \cdot \frac{d\xi}{dt} + \xi = 0 \quad (\text{IX.96})$$

При более строгом выводе граничного условия на входе в реактор Венер и Вильгельм (см. литературу на стр. 304) рассмотрели случай, которому предшествует бесконечно длинный интервал, где эффективный коэффициент продольной диффузии равен E'_a , а реакции не происходит. Внутри этого интервала расчетным уравнением будет

$$\varepsilon E'_a \frac{d^2 c'_j}{dz^2} - \varepsilon v \frac{dc'_j}{dz} = 0 \quad (\text{IX.97})$$

причем, $c'_j \rightarrow c_{jf}$ при $z \rightarrow -\infty$. При сопряжении этого интервала с интервалом $0 \leq z \leq L$, внутри которого идет реакция, предполагается, что поток и концентрация непрерывны. Отмечая величины при $z < 0$ штрихами, получаем:

$$c'_j = c_j; \quad -E'_a \frac{dc'_j}{dz} + v c'_j = -E_a \frac{dc_j}{dz} + v c_j \quad (\text{при } z=0) \quad (\text{IX.98})$$

Аналогично, если отмечать величины при $z > L$ двойными штрихами, условия на выходе зоны реакции (при $z = L$) имеют вид:

$$c_j = c''_j; \quad -E_a \frac{dc_j}{dz} + v c_j = -E''_a \frac{dc''_j}{dz} + v c''_j \quad (\text{при } z=L) \quad (\text{IX.99})$$

Венер и Вильгельм нашли, что решение в зоне реакции $0 \leq z \leq L$ не зависит от коэффициента диффузии в предшествующем ей интервале E'_a . Более того, интегрируя уравнение (IX.97), мы видим, что величина $-E'_a \frac{dc'_j}{dz} + v c'_j$ постоянна при $z < 0$ и должна равняться $v c_{jf}$ при $z \rightarrow -\infty$. Подстановка этого значения во второе из равенств (IX.98) дает граничное условие на входе в реактор — уравнение (IX.95). При $E'_a \rightarrow 0$ появляется конечный скачок концентрации на входе от c_{jf} до $c_j(0)$, поскольку производная $\left(\frac{dc'_j}{dz} \right)_0$ становится бесконечной. На выходе, при $z = L$, этого, однако, не может случиться. Действительно, рассмотрим интервал $z > L$, следующий за зоной реакции; в нем реакции нет, и процесс описывается уравнением

$$\varepsilon E''_a \frac{d^2 c''_j}{dz^2} - \varepsilon v \frac{dc''_j}{dz} = 0 \quad (\text{IX.100})$$

Решение этого уравнения должно удовлетворять граничному условию (IX.99) и быть ограниченным при $z \rightarrow \infty$. Но общее решение уравнения (IX.100) представляет собой комбинацию постоянной и экспоненциальной функции с положительным показателем $\exp(vz/E_a'')$; последняя не удовлетворяет требованию ограниченности на бесконечности и потому не должна входить в решение. Таким образом величина c_j'' постоянна и $\frac{dc_j''}{dz} = 0$. Умножая первое из граничных условий (IX.99) на v и вычитая его из второго, находим:

$$\frac{dc_j}{dz} = 0 \quad (\text{при } z=L) \quad (\text{IX.101})$$

Выражая c_j через степень полноты реакции, получаем условия $\frac{d\xi}{dz} = 0$ или $\frac{d\xi}{dt} = 0$ на выходе реактора. Условия (IX.95) и (IX.101), известные как данквертсовы граничные условия, были, как это видно из списка литературы в конце главы, предметом широкой дискуссии. Для длинного реактора с не слишком интенсивной продольной диффузией можно применять упрощенные граничные условия

$$c_j = c_{jf} \quad (\text{при } z=0); \quad c_j \text{ конечно} \quad (\text{при } z \rightarrow \infty) \quad (\text{IX.102})$$

Их преимущество в том, что они дают более простое решение уравнения. Величину допускаемой при этом ошибки оценили в своей работе Фан и Ан (см. библиографию на стр. 304)¹.

Расчетные уравнения можно привести к безразмерному виду, положив

$$\xi = \xi/\xi_{\max}; \quad x = z/L; \quad P_a = Lv/E_a; \quad R = rL/\epsilon v \xi_{\max} \quad (\text{IX.103})$$

Тогда

$$\frac{1}{P_a} \cdot \frac{d^2\xi}{dx^2} - \frac{d\xi}{dx} + R(\xi, T) = 0 \quad (\text{IX.104})$$

¹ При выводе данквертсовых граничных условий диффузионная модель понимается слишком буквально. На самом деле ни в гомогенном реакторе, ни в зернистом слое, который наиболее адекватно описывается ячеечной моделью, нет заметного движения вещества против течения, а продольное перемешивание идет лишь относительно фронта потока. Если не учитывать слагаемых, описывающих движение вещества против течения, мы получим граничные условия в форме (IX.102). Поэтому отличие решения уравнений с этими граничными условиями от «точного» решения нельзя трактовать как ошибку; оба решения эквивалентны с той степенью точности, с какой справедлива диффузионная модель слоя. Следует отметить, что диффузионная модель вовсе не является самоочевидной, и при расчете процесса всегда следует сначала убедиться, применима ли она в данном случае. Диффузионная модель зернистого слоя справедлива в условиях, когда нет заметных перепадов концентрации или температуры на расстояниях порядка размера отдельного зерна. При этом, однако, поправка, получаемая при учете продольного перемешивания потока, будет довольно мала. — *Прим. перев.*

и граничные условия принимают вид

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{P_a} \cdot \frac{d\zeta}{dx} + \zeta &= 0 \quad (\text{при } x=0) \\
 \frac{d\zeta}{dx} &= 0 \quad (\text{при } x=1)
 \end{aligned}
 \tag{IX.105}$$

Здесь P_n — число Пекле, отнесенное к полной длине слоя (оно должно быть довольно велико). Для зернистого слоя $P_a \approx 2L/d_p$, а для пустой трубы с эффективным коэффициентом продольной диффузии $\overline{E_a} = \overline{D} + \chi v^2 a^2 / \overline{D}$ имеем $P_a = \left(\frac{vL}{\overline{D}}\right) \left[1 + \chi \left(\frac{a}{L}\right)^2 \left(\frac{vL}{\overline{D}}\right)^2\right]$.

При постоянной температуре T из решения уравнения (IX.104) можно найти ζ как функцию x . Если температура не постоянна, то его надо дополнить аналогичным уравнением

$$\frac{1}{P'_a} \cdot \frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{dT}{dx} + (J\zeta_{\max}) R(\zeta, T) = Q
 \tag{IX.106}$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{P'_a} \cdot \frac{dT}{dx} + T &= T_f \quad (\text{при } x=0) \\
 \frac{dT}{dx} &= 0 \quad (\text{при } x=1)
 \end{aligned}
 \tag{IX.107}$$

где P'_a — число Пекле для эффективной продольной теплопередачи; Q — скорость теплоотвода.

Мы получаем, таким образом, систему двух нелинейных дифференциальных уравнений второго порядка с граничными условиями, заданными на разных концах реактора. Решать такие уравнения — сложная задача, так как при этом возникают явления численной неустойчивости и ошибки расчета начинают накапливаться и угрожающе возрастать. Так, можно было бы попытаться решать уравнение (IX.104) при постоянной T , задавшись пробным значением ζ при $x = 0$, вычислив $\frac{d\zeta}{dx} = P_a \zeta$ и интегрируя уравнение от $x = 0$ до $x = 1$. Если при этом граничное условие $\left(\frac{d\zeta}{dx}\right)_1 = 0$ не будет удовлетворено, это можно объяснить тем, что первоначальный выбор $\zeta(0)$ неправилен. Тогда путем последовательных приближений можно было бы прийти к истинному решению. На практике, однако, более вероятна ситуация, показанная на рис. IX.23. Первое пробное решение A может даже не дать разумного значения ζ близ $x = 1$, а уйти резко вниз, как показано на рисунке. Беря в качестве пробного значения несколько большее $\zeta(0)$, мы можем получить решение типа B , идущее в сторону очень больших значений ζ . При этом, каким бы точным ни был выбор величины $\zeta(0)$, окажется невозможным получить разумное решение на всем интервале $0 \leq x \leq 1$

которое было бы близко к истинному решению. Причина этого в том, что ошибки округления умножаются на экспоненциальную функцию с положительным показателем и потому сильно возрастают. Когда интегрирование проводится в обратном направлении, таких явлений не возникает. Поэтому было бы разумно задаться пробным значением $\zeta(1)$, положить $\left(\frac{d\zeta}{dx}\right)_1 = 0$ и интегрировать уравнение от $x = 1$ до $x = 0$, повторяя итерации, пока $\left(\frac{d\zeta}{dx}\right)_0$ не сравняется с $P_a \zeta$ при $x = 0$.

Другой способ решения, который мы проиллюстрируем на простейшем примере, — это представить трубчатый реактор как последовательность реакторов идеального смешения. Рассмотрим необратимую реакцию первого порядка. В этом случае ξ_{\max} равно исходной концентрации c_0 вещества A и $R = k(c_0 - \xi) L / \varepsilon v \xi_{\max} = M(1 - \zeta)$.

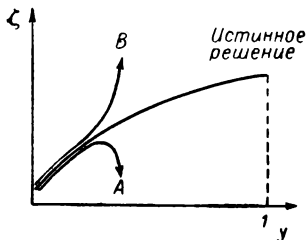


Рис. IX.23. Иллюстрация неустойчивости численного решения уравнений при учете продольной диффузии.

Тогда

$$\frac{1}{P_a} \cdot \frac{d^2 \zeta}{dx^2} - \frac{d\zeta}{dx} + M(1 - \zeta) = 0 \quad (\text{IX.108})$$

и решение является суммой экспоненциальных функций вида e^{mx} , где m удовлетворяет квадратному уравнению:

$$m^2 - P_a m - MP_a = 0$$

откуда

$$m = \frac{P_a}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{4M}{P_a}} \right) = m_{\pm} \quad (\text{IX.109})$$

Решение уравнения (IX.108) имеет вид:

$$\zeta = 1 + A_+ e^{m_+ x} + A_- e^{m_- x}$$

и, следовательно

$$\frac{d\zeta}{dx} = A_+ m_+ e^{m_+ x} + A_- m_- e^{m_- x}$$

Постоянные A_+ и A_- определяются из граничных условий (IX.105). Чтобы упростить задачу, воспользуемся, однако, условиями (IX.102), которые в данном случае принимают вид $\zeta = 0$ при $x = 0$ и ζ конечно при $x \rightarrow \infty$. Это означает, что $A_+ = 0$, так как возрастающая экспоненциальная функция не должна входить в решение. Таким образом

$$\zeta = 1 - e^{m_- x} \quad (\text{IX.110})$$

Предположим теперь, что та же реакция протекает в последовательности N реакторов идеального смешения. Если эта последовательность аппроксимирует трубчатый реактор с временем контакта

и L/ν , то каждый из реакторов должен иметь время контакта $L/N\varepsilon v$.
 Если ξ_n — степень полноты реакции на n -й стадии, то

$$\xi_{n-1} - \xi_n + \frac{L}{N\varepsilon v} k(c_0 - \xi_n) = 0$$

или

$$\xi_{n-1} - \xi_n + \frac{M}{N} (1 - \xi_n) = 0 \quad (\text{IX.111})$$

Решение этого уравнения с начальным условием $\xi_0 = 0$ имеет вид:

$$\xi_n = 1 - \left(1 + \frac{M}{N}\right)^{-n} \quad (\text{IX.112})$$

Таким образом, оба решения совпадут в точках $x = n/N$, если

$$\left(1 + \frac{M}{N}\right)^{-N} = e^{-m}$$

Это соотношение можно рассматривать как уравнение для N (числа реакторов идеального смешения), необходимого для описания поведения трубчатого реактора с продольной диффузией. Используя формулу (IX.109), можно написать:

$$\frac{N}{M} \ln \left(1 + \frac{M}{N}\right) = \frac{P_a}{2M} \left(\sqrt{1 + 2\frac{2M}{P_a}} - 1\right) \quad (\text{IX.113})$$

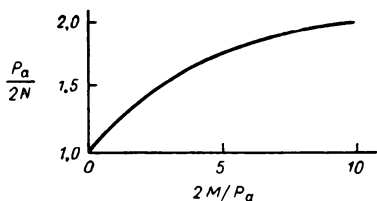


Рис. IX.24. Зависимость числа ячеек, эквивалентных трубчатому реактору, от параметра M .

Если M мало, т. е. реакция протекает медленно, то разложение обеих частей этого соотношения в ряд по M дает $N = P_a/2$. Но для неподвижного слоя, как мы видели, $P_a \approx 2L/d_p$, так что N равно числу частиц по длине реактора, и мы снова приходим к модели ячеек идеального смешения между каждым горизонтальным слоем твердых частиц. На рис. IX.24 представлена зависимость $P_a/2N$ от $2M/P_a$, из которой видно, что даже при очень высокой скорости реакции $M = 5P_a$ число N уменьшается лишь до $P_a/4$.

В работе Амундсона, Коста и Рудда (см. библиографию на стр. 305) показано, что модель ячеек идеального смешения с $N = P_a/2$ дает хорошее приближение к решению не только простого дифференциального уравнения, но и системы нелинейных уравнений для степени полноты реакции и температуры при $P_a = P'_a$. Это позволяет искать решение с помощью алгебраических, а не дифференциальных уравнений. Полученные значения переменных у выхода реактора T (1) и ξ (1) можно затем использовать в качестве начальных условий при интегрировании дифференциальных уравнений в обратном направлении (от выхода к входу). Так как в этом направлении интегрирование численно устойчиво, можно найти путем итераций точное решение дифференциальных уравнений.

Аналитическое решение уравнения (IX.104) возможно только в случае изотермической реакции первого порядка. На рис. IX.25 показаны решения этого уравнения при фиксированном M и различных P_a . Здесь виден постепенный переход от режима идеального вытеснения ($P_a = \infty$) к режиму идеального смешения; кроме того можно заметить, что объем реактора, необходимый для достижения одной и той же степени полноты реакции, возрастает с уменьшением P_a , поскольку значение x , при котором достигается степень полноты реакции в реакторе идеального смешения, увеличивается при этом от 0,35 до 1. Многочисленные графики этого типа приведены в книге Левеншпиля; Фан и Бейли получили аналогичные зависимости для реакций различного порядка, а Гофман и Астхеймер — для кинетических зависимостей, характерных для гетерогенно-каталитических реакций (см. библиографию на стр. 305).

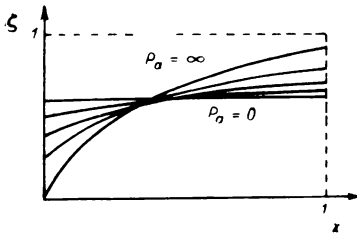


Рис. IX.25. Изменение степени полноты реакции по длине реактора при различных числах Пекле и постоянном M .

Упражнение IX.32. Выведите уравнения реактора идеального смешения с помощью предельного перехода $E_a \rightarrow \infty$ в уравнениях (IX.92), (IX.95) и (IX.101).

Упражнение IX.33. Покажите, что решение уравнения (IX.108) с граничными условиями (IX.105) имеет вид:

$$\xi = 1 - (m_+ + m_-) \frac{m_+ e^{m_+ + m_- x} - m_- e^{m_- + m_+ x}}{m_+^2 e^{m_+} - m_-^2 e^{m_-}}$$

Упражнение IX.34. Найдите решение задачи, аналогичной предыдущей, для обратимой реакции первого порядка.

Упражнение IX.35. Покажите, что, если $\eta = \frac{d\xi}{dx}$, то решение изотермического уравнения (IX.104) с граничными условиями (IX.105) эквивалентно решению уравнения:

$$\frac{d\eta}{d\xi} = P_a - P_a R(\xi)/\eta$$

причем функция $\eta(\xi)$ заключена между прямой $\xi = P_a \eta$ и осью $\eta = 0$ в плоскости η, ξ и $\int \frac{d\xi}{\eta} = 1$.

Обозначения

A_j — j -е химическое вещество.

α_j — коэффициент теплового расширения вещества A_j .

a — радиус трубы.

C_p — средняя теплоемкость единицы объема реагирующей смеси.

\hat{C}_p — средняя теплоемкость единицы массы реагирующей смеси.

\hat{C}_{pc} — удельная теплоемкость теплоносителя.

c_j — концентрация вещества A_j .

- c'_j, c''_j — концентрация в пространстве до и после слоя, соответственно.
 D — средний коэффициент диффузии.
 d_p — диаметр частицы.
 D_a — эффективный коэффициент продольной диффузии.
 E'_a, E''_a — эффективный коэффициент продольной диффузии в пространстве до и после слоя, соответственно.
 E_r — эффективный коэффициент поперечной диффузии.
 F — сила сопротивления потоку.
 f — коэффициент сопротивления.
 $f(X, Y)$ — максимальная конечная степень полноты реакции при исходном состоянии (X, Y) .
 G — массовая скорость реагирующей смеси, отнесенная к единице поперечного сечения реактора.
 G_c — массовая скорость теплоносителя.
 g_c — ускорение силы тяжести.
 g_j — массовая доля вещества A_j .
 \hat{H} — удельная энтальпия.
 h_j — парциальная мольная энтальпия вещества A_j .
 h_w — коэффициент теплопередачи к стенке реактора.
 h^* — эффективный коэффициент теплопередачи.
 $h = ph^*$.
 $J = (-\Delta H)/C_p$.
 $J'' = (-\Delta H)/\hat{C}_p$.
 k — константа скорости, отнесенная к единице объема.
 \hat{k} — константа скорости, отнесенная к единице поверхности.
 k_c — коэффициент массопередачи к поверхности частицы.
 k_H — коэффициент теплопередачи к поверхности частицы.
 L — длина реактора.
 $L_n^0(\xi'_i, \xi''_0)$ — минимальная длина реактора, состоящего из n изотермических секций, необходимая для увеличения степени полноты реакции от ξ'_i до ξ''_0 .
 $M = kL/\varepsilon v$.
 m_j — молекулярная масса вещества A_j .
 \bar{m} — средняя молекулярная масса.
 N — число стадий, эквивалентное длине L .
 $\hat{N} = G\theta St/\rho p$.
 $St = h/\hat{G}\hat{C}_p$ — число Стентона.
 $P(z)$ — давление.
 Pe_a, Pe_r — продольное и поперечное числа Пекле, соответственно.
 $Pe_a = Lv/E_a$.
 Pr — число Прандтля.
 p — гидравлический радиус.
 Q^* — скорость теплопереноса, отнесенная к единице объема реактора.
 $Q = Q^*/C_p$.
 R — газовая постоянная.
 Re — число Рейнольдса.
 $R = r(\xi, T)L/\varepsilon v \xi_{\max}$.
 $R(\xi, \tau) = r(\xi, \tau)/r(0, 0)$.
 $(\xi, T), r(\xi, T)$ — скорость реакции.
 $r_m(\xi)$ — максимальная скорость реакции.
 S_g — площадь поверхности катализатора, отнесенная к единице массы.
 S_x — площадь внешней поверхности частицы.
 T — температура.
 T_0 — температура на входе в реактор.

- T_f — температура сырья.
 T_c — температура теплоносителя.
 T_0 — оптимальная температура.
 $T_m = T_0 + J_{c0}$ — максимальная температура.
 $T_m(\xi^n)$ — температура при которой скорость реакции максимальна.
 T^*, T_* — верхний и нижний пределы температуры.
 \hat{T} — температура поверхности катализатора.
 $t = z/\varepsilon v$ — текущее время контакта.
 \hat{U} — удельная внутренняя энергия.
 $u = v/V(\rho)$.
 V_p — объем частицы.
 $V(\rho)$ — линейная скорость на расстоянии ar от оси трубы.
 v — линейная скорость потока.
 $X = \xi^n(Y)$.
 $X_n(x_n)$ — отношение степени полноты реакции, найденной с учетом поперечного профиля скорости потока, к степени полноты реакции в режиме идеального вытеснения.
 $x = z/L$.
 $Y = L/G$.
 $y = (L - z)/G$.
 Z — коэффициент сжимаемости.
 z — расстояние от входа.
 α_j — стехиометрический коэффициент вещества A_j .
 $\gamma = GC_p/G_c C_{pc}$.
 ΔH — теплота реакции.
 $\Delta T = T_0 - T_f$.
 ε — доля свободного объема слоя.
 $\zeta = \xi/\xi_{\max}$.
 $\theta, \bar{\theta}$ — время контакта, среднее время контакта, соответственно.
 $\theta(\rho) = L/V(\rho)$ — время контакта на расстоянии ar от оси трубы.
 $\kappa = V_p \rho_b S_g / S_x k_c$.
 $\bar{\kappa}_1 = k\bar{\theta}$.
 $\kappa_n = (n - 1) k c_0^{n-1} \bar{\theta}$.
 $\lambda = (-\Delta H) k_c / k_H$.
 μ — динамический коэффициент вязкости реагирующей смеси.
 $\nu = h \xi_{\max} / C_p r_f(0, 0)$
 ξ, ξ^n — степень полноты реакции, отнесенная к единице объема и единице массы, соответственно.
 ξ'_i, ξ''_0 — степень полноты реакции на входе и выходе реактора, соответственно.
 $\rho(z)$ — плотность реагирующей смеси.
 ρ_b — плотность частицы катализатора.
 ρ — расстояние от оси трубы, выраженное в долях радиуса трубы,
 $\tau = (T - T_{c0}) / J \xi_{\max}$.
 $\tau_c = (T_c - T_{c0}) / J \xi_{\max}$.
 χ — фактор формы в выражении для тейлоровского коэффициента продольной диффузии.

Литература

- Раздел IX.1. Расчет гомогенной реакции первого порядка в пустой трубе проводится в работе:
 R. H. Wilhelm, F. A. Cleland, Diffusion and Reaction in Viscous-Flow Tubular Reactors, Am. Inst. Chem. Eng. J., 1, 489 (1956).
 Реакции высшего порядка рассматриваются в статье:

J. P. Vignes, P. J. Trambouze, Diffusion et Réaction Chimique dans un Réacteur Tubulaire en Régime Laminaire, Chem. Eng. Sci., 17, 73 (1962).
Реакции, катализируемые стенками трубы, исследуются в статьях:
S. Katz, Chemical Reactions Catalyzed on a Tube Wall, Chem. Eng. Sci., 10, 202 (1959).

J. S. Dranoff, An Eigenvalue Problem Arising in Mass and Heat Transfer Studies, Math. Comp., 15, 403 (1961).

E. H. Wissler, R. S. Schechter, Turbulent Flow of Gas Through a Circular Tube with Chemical Reaction at the Wall, Chem. Eng. Sci., 17, 937 (1962).

[Общая теория гомогенно-гетерогенных реакций в турбулентном потоке развита в работах:

В. Г. Левич, А. М. Бродский, Теория гомогенно-гетерогенных реакций в протяженных химических реакторах, ДАН СССР, 165, № 3 (1965).

А. М. Бродский, Р. Г. Левич, О скорости образования поверхностных отложений в протяженном химическом реакторе, ДАН СССР, 166, № 1, 151 (1966).]

Вопросы расчета реакторов с неподвижным слоем хорошо изложены в обзорной статье Бика, указанной в библиографии к главе I (см. стр. 13). Все упомянутые там общие руководства уделяют определенное внимание этой проблеме. В частности, многие вопросы, выходящие за рамки этой книги, рассматриваются в книге Петерсена.

См. также

J. Kjaer, Measurement and Calculation of Temperature and Conversion in Fixed-bed Catalytic Reactors. Copenhagen, 1958.

H. Hinrichs, J. Niedetzky, A New Type of Converter for Ammonia Synthesis, Angew. Chem. (Inter. Ed.), 1, 206 (1962).

Раздел IX.2. О перепаде давления в неподвижном слое см.:

S. Ergun, Fluid Flow Through Packed Columns, Chem. Eng. Progr., 48, 89 (1952). [М. Э. Аэров, О гидравлическом сопротивлении стационарного зернистого слоя, Хим. и технол. топлив и масел, № 10, 9 (1964).]

Связь между перепадом давления и процессами переноса в зернистом слое и характеристиками отдельных частиц наиболее удачно рассмотрена в статье: W. E. Ranz, Friction and Transfer Coefficients for Single Particles and Packed Beds, Chem. Eng. Progr., 48, 247 (1952).

Раздел IX.4. Вопросы однородности неподвижного слоя рассматриваются в работе:

J. W. Tierney, R. M. Baird, L. H. S. Roblee, Radial Porosity Variations in Packed Beds, Am. Inst. Chem. Eng., J., 4, 460 (1958).

Профиль скоростей по сечению слоя измерен в работах:

E. J. Cairns, J. M. Prausnitz, Velocity Profiles in Packed and Fluidized Beds, Ind. Eng. Chem., 51, 1441 (1959).

[М. Э. Аэров, Н. Н. Умник, Измерение скорости газа в реальном зернистом слое, ЖПХ, № 10, 1009 (1950).]

Радиальная дисперсия обсуждается в упомянутой выше статье Ранца. См. также

T. Varon, Generalized Graphical Method for the Design of Fixed Bed Catalytic Reactors, Chem. Eng. Progr., 48, 118 (1952).

Многочисленные работы по исследованию процессов продольного и поперечного переноса обобщены в статье:

R. H. Wilhelm, Progress Towards the a Priori Design of Chemical Reactors, Pure and Appl. Chem., 5, 403 (1962).

Там же дан обзор современного состояния проблемы расчета реакторов с неподвижным слоем.

Проблемы численного решения полной системы уравнений в частных производных, описывающей неподвижный слой катализатора, обсуждаются в приведенной выше статье Бика. Уравнения массо- и теплопереноса в цилиндрическом слое сферических частиц с реакцией, описываемой линеаризованным кинетическим выражением, решены в работе:

N. R. A m u n d s o n, Solid-fluid Interactions in Fixed and Moving Beds, Ind. Eng. Chem., 48, 26, 35 (1956).

Квазигомогенная модель цилиндрического реактора с линеаризованным кинетическим выражением рассматривается в статье:

G. F. F r o m e n t, Design of Fixed-Bed Catalytic Reactors Based on Effective Transport Models, Chem. Eng. Sci., 17, 849 (1962).

Расчет ячеейстой модели слоя проведен в работе:

L. L a p i d u s, H. A. D e a n s, A Computational Model for Predicting and Correlating the Behaviour of Fixed-Bed Reactors, Am. Inst. Chem. Eng. J., 6, 656, 663 (1960).

[Квазигомогенные уравнения, описывающие неизотермическую реакцию первого порядка в цилиндрическом реакторе, численно решены в работе:

В. С. Б е с к о в, В. П. К у з и н, М. Г. С л и н ь к о, Моделирование химических процессов в неподвижном слое катализатора. Радиальный перенос вещества и тепла, Хим. пром., № 7, 508 (1964).

Аналогичная система уравнений, возникающая в теории теплового взрыва, решена в работе:

В. В. Б а р з ы к и н, В. Т. Г о н т к о в с к а я, А. Г. М е р ж а н о в, С. И. Х у д я е в, К нестационарной теории теплового взрыва, Прикл. мех. тех. физ., № 3, 118 (1964).]

Программа для расчета на вычислительной машине одномерной модели слоя описана в работе:

J. K j a e r, A General Calculation Method for Fixed Bed Catalytic Reactors on a Digital Computer, Copenhagen, 1963.

Р а з д е л IX.5. Тот факт, что оптимальная температура всегда должна быть выбрана так, чтобы скорость реакции была максимальной, указан Денбигом (см. статью, указанную в библиографии к разделу VII.6) [а еще раньше М. И. Темкиным и Г. К. Борсковым (см. книгу Г. К. Борскова, указанную в библиографии к главе I)]. Случай последовательных реакций впервые исследован в работе:

N. R. A m u n d s o n, O. B i l o u s, Optimum Temperature Gradients in Tubular Reactors, Chem. Eng. Sci., 5, 81, 115 (1956).

См. также

F. H o g n, Optimale Temperatur- und Konzentrationsverläufe, Chem. Eng. Sci., 14, 77 (1961).

[Л. М. П и с ь м е н, И. И. И о ф ф е, Расчет оптимальных режимов химических реакторов методом динамического программирования. Реакторы идеального вытеснения, Хим. пром., № 4, 260 (1962).

Е. А. Ф е й г и н, И. В. Г и р с а н о в, В. М. П л а т о н о в, Расчет оптимального температурного профиля в химическом реакторе при реакциях

типа $A \rightarrow B \rightarrow C$, $A \rightarrow B' \rightarrow C$, $A \begin{matrix} \nearrow C \\ \searrow B \end{matrix}$, ДАН СССР, 153, 154 (1963).

а также книгу Ариса и главу 6 книги И. И. Иоффе и Л. М. Письмена (см. библиографию к разделу VII.7).]

Влияние продольной диффузии рассматривается в статье:

J. A d l e r, D. V o r t m e y e r, The Effect of Axial Diffusion Processes on the Optimal Yield of Tubular Reactors, Chem. Eng. Sci., 18, 99 (1963).

Р а з д е л IX.6. См. разделы в общих руководствах и приведенных работах Кьера, посвященные реакторам с внутренним прямо- и противоточным теплообменом. Реактор синтеза аммиака рассматривается в статьях:

D. A n n a b l e, Application of the Temkin Kinetic Equation to Ammonia Synthesis in Large Scale Reactors, Chem. Eng. Sci., 1, 145 (1952).

[Н. С. З а я р н ы й, Моделирование колонны синтеза аммиака с помощью электронных математических машин, Хим. пром., № 12, 850 (1961).

О. В. Р у м я н ц е в, Ю. А. С о к о л и н с к и й, И. П. М у х л е н о в, В. М. П о м е р а н ц е в, Оптимальное проектирование реакторов синтеза аммиака и метанола с внутренним теплообменом, Хим. пром., № 8, 605 (1964).]

Максимальная температура в реакторах, охлаждаемых со стенки, рассматривается в статье:

C. H. Barkelow, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 55, 37 (1959)

Этот анализ повторен в книге Крамерса и Вестертерпа (см. выше). В этой работе использована, однако, аппроксимация аррениусовской температурной зависимости экспоненциальной функцией.

[Аналитическое решение задачи расчета противоточного реактора с внутренним теплообменом (использующее ту же аппроксимацию температурной зависимости константы скорости реакции) дано в работах:

T. И. З сл е н я к, О стационарных решениях смешанных задач, возникающих при изучении некоторых химических процессов, Диф. ур., 2, 205 (1966).

В. И. М у к о с е й, Л. М. П и с ь м е н, Ю. И. Х а р к а ц, Стационарные режимы химических реакторов с внутренним и внешним теплообменом, Инж.-физ. ж. (1967).]

Случай стационарного тепловыделения (т. е. реакции нулевого порядка, не зависящей от температуры), когда максимальная температура может превысить температуру адиабатического разогрева, рассмотрен в статье:

E. A. Grens II, R. A. McKeon, Temperature Maxima in Counter-current Heat Exchangers with Internal Heat Generation, Chem. Eng. Sci., 18, 291 (1963).

Раздел IX.7. Этот вопрос хорошо изложен в главе IV книги:

X. Крамерс, К. Вестертерп, Химические реакторы. Расчет и управление ими, Изд. «Химия», 1967.

Параметрическая чувствительность химических процессов впервые была исследована в работе:

N. R. Amundson, O. Bilous, Chemical Reactor Stability and Sensivity. II Effect of Parameters on Sensivity of Empty Tubular Reactors, Am. Inst. Chem. Eng. J., 2, 116 (1956).

Другой подход к этой проблеме развит в работе:

J. Coste, N. R. Amundson, R. Aris, Tubular Reactor Sensivity, Am. Inst. Chem. Eng. J., 7, 124 (1961).

Понятие автотермичности введено в статье:

C. van Heerden, Autothermic Processes. Properties and Reactor Design, Ind. Eng. Chem., 45, 1242 (1953).

Дальнейшие результаты получены в работе:

C. van Heerden, The Character of the Stationary State of Exothermic Processes, Chem. Eng. Sci., 14, 1 (1958).

Приближенный метод учета процессов радиального переноса предложен в статье:

H. E. Noelscher, Temperature Stability of Fixed-Bed Catalytic Converters, Chem. Eng. Sci., 6, 183 (1957).

Вопрос об устойчивости неподвижного слоя с учетом множественности стационарных режимов отдельных частиц рассмотрен в работах:

N. R. Amundson, Shean-Lin Liu, Stability of Adiabatic Packed Bed Reactors. An Elementary Treatment, Ind. Eng. Chem. Fund., 1, 200 (1962).

Stability of Nonadiabatic Packed Bed Reactors. An Elementary Treatment. Ind. Eng. Chem. Fund., 2, 12 (1963).

Stability of Adiabatic Packed Bed Reactors. Effect of Axial Mixing. Ind. Eng. Chem. Fund., 2, 183 (1963).

[Численный расчет устойчивости для ячеечной модели слоя выполнен в работе:

L. Lapidus, McGuire, Stability of Detailed Packed Bed Reactor, Am. Inst. Chem. Eng., 11, 85 (1965).]

Раздел IX.8. См. библиографию к разделу IX.1, касающуюся исследования профиля скоростей и диффузии в ламинарном потоке.

Раздел IX.9. Продольному перемешиванию в трубчатых реакторах посвящена обширная литература, и лишь малая часть ее приводится в этом списке. Хорошее изложение всей проблемы можно найти в книге Левеншпиля (см. библиографию к главе I). Тщательное экспериментальное определение продольного числа Пекле методом частотного анализа проведено в работе:

K. W. Henry, R. H. Wilhelm, Axial Mixing of Binary Gas Mixtures Flowing in a Random Bed of Spheres, Am. Inst. Chem. Eng. J., 3, 83, (1957).

Более позднее исследование, в котором обобщены результаты ряда работ и представлены некоторые новые результаты:

E. J. Cairns, J. M. Prausnitz, Longitudinal Mixing in Packed Beds, Chem. Eng. Sci., 12, 20 (1960).

Обзор современного состояния проблемы и обширный список литературы можно найти в статьях:

H. Hofmann, Der derzeitige Stand bei der Vorausberechnung der Verweilzeitverteilung in technischen Reactoren, Chem. Eng. Sci., 14, 193 (1961).

[В. В. Дильман, М. Б. Айзенбуд, Э. З. Шульц, Роль продольного перемешивания в макрокинетике химических реакторов, Хим. пром., № 2, 123 (1966)].

Модель, объясняющая экспериментальные значения продольного числа Пекле на основе гидродинамики слоя, описана в работе:

N. R. Amundson, R. Aris, Some Remarks on Longitudinal Mixing or Diffusion in Fixed Beds, Am. Inst. Chem. Eng. J., 3, 280 (1957).

Различные модели слоя сравниваются по своим характеристикам с диффузионной моделью в статьях:

K. V. Bischoff, O. Levenspiel, Fluid Dispersion-Generalisation and Comparison of Mathematical Models, Chem. Eng. Sci., 17, 245 (1962).

[В. В. Дильман, Статистический анализ ячеечной и диффузионной моделей продольного перемешивания, Хим. пром. № 8, 611 (1964).

Различие между жидкими и газовыми потоками объяснено в работе:

В. Г. Левич, Л. М. Письмен, С. И. Кучанов, Гидродинамическое перемешивание в зернистом слое. Физическая модель застойных зон. ДАН СССР, 168, № 2 (1966).

Анализ процессов продольного и поперечного переноса в зернистом слое, вывод эффективного квазигомогенного уравнения и сравнение различных моделей слоя проведены в работах:

Л. М. Письмен, С. И. Кучанов, В. Г. Левич, Поперечная диффузия и теплопроводность в зернистом слое, Прикл. мех. тех. физ., № 2 (1967).

С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Квазигомогенная модель зернистого слоя, Теор. осн. хим. технол., 1, № 1, (1967).

О эффективной продольной диффузии в пустых трубах см.

G. I. Taylor, Dispersion of Soluble Matter in Solvent Flowing Slowly Through a Tube, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A. 219, 186 (1953).

The Dispersion of Matter in Turbulent Flow Through a Pipe, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A., 220, 440 (1954).

R. Aris, On the Dispersion of a Solute in a Fluid Flowing Through a Tube, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A. 235, 67 (1956).

L. J. Tichacek, C. H. Berkelew, T. Varon, Axial Mixing in Pipes, Am. Inst. Chem. Eng. J., 3, 439 (1957).

R. D. Hawthorn, Effect of Radial Temperature Variation on Axial Mixing in Pipes, Am. Inst. Chem. Eng. J., 6, 443 (1960).

Правильные граничные условия впервые были поставлены в статье:

P. V. Danckwerts, Continuous Flow Systems. Distribution of Residence Times, Chem. Eng. Sci., 2, 1 (1953).

Обсуждение этих условий можно найти, например, в работах:

J. F. Wehner, R. H. Wilhelm, Boundary Conditions of a Flow Reactor, Chem. Eng. Sci., 6, 89 (1956).

J. R. A. Pearson, A Note on the «Danckwerts» Conditions for Continuous Flow Reactors, Chem. Eng. Sci., 10, 281 (1959).

K. V. Bischoff, A Note on Boundary Conditions for Flow Reactors, Chem. Eng. Sci., 16, 731 (1961).

L. T. Fan, Y. K. Ahn, Critical Evaluation of Boundary Conditions for Tubular Flow Reactors, Ind. Eng. Chem. Process Design and Development, 1, 190 (1962).

Последовательность реакторов идеального смешения использовалась в качестве вычислительной модели в работе:

J. Coste, D. Rudd, N. R. Amundson, Taylor Diffusion in Tubular Reactors. Can. J. Chem. Eng., 39, 149 (1961).

Решения для реакций различного порядка представлены в статье:
L. T. Fan, R. C. Baillie, Axial Diffusion in Isothermal Tubular Flow
Reactors, Chem. Eng. Sci., **13**, 63 (1960).

Результаты для кинетики, характерной для гетерогенно-каталитических
реакций, даны в работе:

H. Hofmann, H. J. Astheimer, Der Einfluss der Vermischung bei
heterogenen Reaktionen in kontinuierlich-betriebenen isotherm arbeitenden
Rohrreaktoren, Chem. Eng. Sci., **18**, 643 (1963).

[Численное решение одномерных уравнений материального и теплового баланса
с учетом процессов продольного переноса вещества и тепла и реакции первого
порядка с аррениусовской температурной зависимостью проведено в работе:
В. С. Бесков, В. А. Кузин, М. Г. Слинко, Хим. пром., № 1,
4, (1965).]

Процессы продольного и поперечного переноса учитываются в расчетах
Липидуса и др., использующих ячеистую модель слоя (см. выше).



**Уравнения
периодического
реактора****Циклические
процессы****Оптимальное
управление**

Периодические реакторы мы можем описывать менее подробно, чем реакторы других типов, поскольку их характерные черты уже обсуждались в предыдущих главах. Можно сказать, что протекание реакции во времени в периодическом реакторе соответствует протеканию ее в пространстве в трубчатом реакторе. В связи с внедрением непрерывных процессов интерес к периодическим реакторам понизился, однако нельзя окончательно отказываться от проектирования периодических реакторов без проведения тщательных экономических исследований.

Мы сформулируем основные уравнения процесса, а затем обсудим некоторые его экономические характеристики. Результаты, касающиеся оптимального управления периодическим реактором, являются просто интерпретацией решения задачи оптимального проектирования трубчатых реакторов. Мы не будем давать полного вывода этих результатов, но ограничимся качественным их описанием. Изотермические процессы в периодическом реакторе полностью описаны в главе V, где проводилось интегрирование кинетических уравнений при постоянной температуре. Простейшим типом неизотермического процесса является адиабатическое проведение реакции в теплоизолированном реакторе; такой процесс описан в главе VIII.

Непрерывные процессы, проводимые в нестационарном режиме, иногда называют полупериодическими. Таким, например, является процесс в реакторе

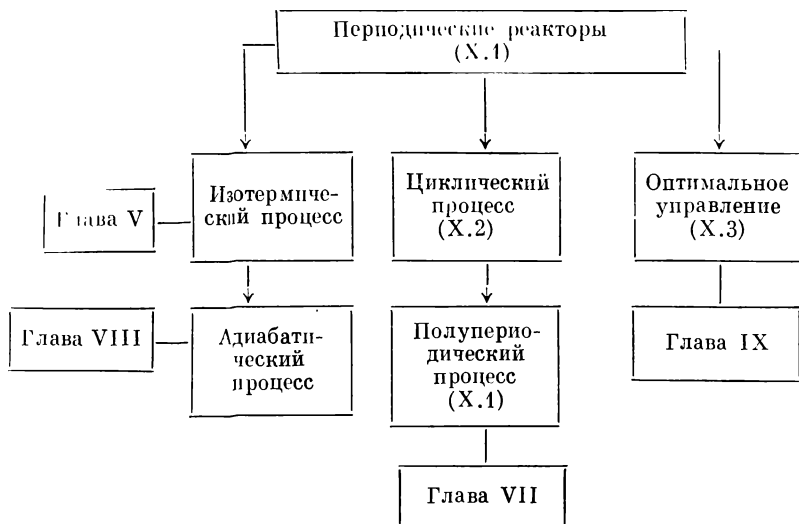


Рис. X. 1. Структура главы X.
Цифры на рисунке — номера разделов.

идеального смешения, который периодически запускается и останавливается, причем значительная часть продукта образуется в период, когда реактор далек от стационарного режима. Другой процесс того же типа — это процесс в периодическом реакторе, который лишь частично заполняется исходной смесью, а оставшаяся часть реагентов постепенно добавляется в него в ходе реакции.

Структура главы представлена на рис. X.1.

X.1. Уравнения периодического реактора

Периодический реактор обычно представляет собой замкнутый сосуд, снабженный устройствами для перемешивания реагирующей смеси и для контроля температуры. Процесс может проводиться при постоянном давлении или при постоянном объеме. Если одновременно протекают R реакций $\sum_{j=1}^S \alpha_{ij} A_j = 0$ и объем постоянен, то концентрации и степени полноты реакции можно измерять в единицах, отнесенных к единице объема, уравнения процесса в этом случае:

$$c_j = c_{j0} + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \xi_i \quad (X.1)$$

$$\frac{dc_j}{dt} = \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} r_i(c_1, \dots, c_S, T, P) \quad (X.2)$$

$$\frac{d\xi_i}{dt} = r_i(\xi_1, \dots, \xi_R, T, P) \quad (X.3)$$

При расчете полупериодического процесса предпочтительнее использовать полное число молей вместо концентрации, так как объем изменяется со временем. В этом случае имеем:

$$N_j = N_{j0} + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} X_i \quad (\text{X.4})$$

Соотношение (X.4) описывает только изменение числа молей в результате реакции. Скорость изменения экстенсивной степени полноты реакции X_i равна $R_i^* = Vr_i$, однако количество присутствующего вещества A_j изменяется не только за счет реакции, но и благодаря добавлению этого вещества в реактор со скоростью n_j молей в единицу времени. Следовательно

$$\frac{dN_j}{dt} = V \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} r_i + n_j \quad (\text{X.5})$$

и

$$V = \sum_{j=1}^S v_j N_j \quad (\text{X.6})$$

где v_j — мольный объем вещества A_j .

Если реакция идет при постоянном давлении, то мы можем составить обычный баланс энтальпии и написать:

$$VC_P \frac{dT}{dt} = V \sum_{i=1}^R (-\Delta H)_i r_i - Q \quad (\text{X.7})$$

где Q — скорость теплоотвода от реактора.

Для жидкофазных реакций условия постоянства объема и давления выполняются одновременно; для газовых реакций, проводимых при постоянном объеме, уравнения надо записать несколько иначе, но практически это различие незначительно¹. В этом случае при выводе уравнения для температуры следовало бы составить баланс внутренней энергии, используя первый закон термодинамики, и получить, как и в разделе III.2, уравнение:

$$VC_V \frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^R (-\Delta U)_i r_i - Q \quad (\text{X.8})$$

где C_V — теплоемкость единицы объема реагирующей смеси при постоянном объеме;

$$\Delta U = \Delta H + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \sum \alpha_j v_j - \text{внутренняя энергия реакции.}$$

При расчете полупериодического процесса уравнение (X.7) следует модифицировать, с тем чтобы учесть энтальпию свежей реагирующей смеси, добавляемой в реактор. Этот член уравнения обычно

¹ Газофазные процессы практически не проводятся в периодических реакторах. — *Прим. перев.*

можно включить в Q . Сама величина Q определяется уравнениями того же типа, что и в случае реактора идеального смешения. Так, если реактор снабжен рубашкой с постоянной температурой теплоносителя T_{c0} , то $Q = h(T - T_{c0})$ и т. д. При этом, конечно, предполагается, что скорость теплопередачи в неустановившемся режиме та же, что в стационарном, что, вообще говоря, неверно. Применять к данной задаче сложный анализ нестационарных процессов конвекции и теплопроводности, однако, не имеет смысла. В лучшем случае можно ввести, если это требуется для проектирования регулирующей схемы, некоторую эффективную модель, содержащую временную константу.

Х.2. Циклические процессы

Так как периодический реактор всегда работает в нестационарном режиме, процесс должен проводиться по определенному графику. Если же предоставить его самому себе, реакция постепенно придет к равновесию и остановится. График процесса должен составляться с учетом не только самой реакции, но и промежуточных операций удаления продуктов и заполнения реактора исходной смесью. Если w_j — стоимость одного моля вещества A_j , то стоимость содержимого реактора в любой момент времени t равна $\sum_{j=1}^S w_j N_j(t) = V \sum_{j=1}^S w_j c_j(t)$. Таким образом, прирост стоимости с момента начала реакции равен:

$$W(t) = V \sum_{j=1}^S w_j [c_j(t) - c_{j0}] = V \sum_{j=1}^S \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \xi_i w_j = V \sum_{i=1}^R (\Delta W)_i \xi_i \quad (\text{X.9})$$

где

$$(\Delta W)_i = \sum_{j=1}^S \alpha_{ij} w_j \quad (\text{X.10})$$

есть скорость изменения W за счет i -й реакции.

Полный график процесса в периодическом реакторе делится на четыре периода, каждый из которых имеет определенную продолжительность θ и стоимость его проведения c , отнесенную к единице времени:

- 1) подготовительный период, в течение которого реактор подготавливается к проведению процесса и заполняется реагентами (θ_P, c_P) ;
- 2) период реакции, в течение которого протекает реакция (θ_R, c_R) ;
- 3) период разгрузки, в течение которого из реактора выводятся продукты (θ_Q, c_Q) ;

4) холостой период, когда реактор вообще не используется (θ_0, c_0).

Если эти периоды последовательно сменяют друг друга, то полная стоимость одного цикла процесса равна

$$C_T = \theta_0 c_0 + \theta_P c_P + \theta_Q c_Q + \theta_R c_R \quad (X.11)$$

а стоимость полученного продукта составляет $W(\theta_R)$. Чистая прибыль в единицу времени:

$$\frac{W(\theta_R) - C_T}{\theta_T} \quad (X.12)$$

где

$$\theta_T = \theta_0 + \theta_P + \theta_Q + \theta_R \quad (X.13)$$

— полное время цикла. Если все величины c и продолжительность всех периодов, кроме периода реакции, фиксированы, то прибыль в единицу времени будет наибольшей, если время реакции θ_R удовлетворяет условию

$$\begin{aligned} \theta_T \frac{dW}{d\theta_R} &= \theta_T V \sum_i (\Delta W_i) r_i = \\ &= W + c_R \theta_T - C_T \end{aligned} \quad (X.14)$$

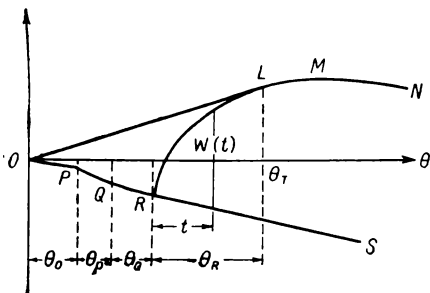


Рис. X.2. Оптимальное время реакции.

Графическое решение этого уравнения показано на рис. X.2. Отрезки OP , PQ и QR представляют составляющие полной стоимости

$\theta_0 c_0$, $\theta_P c_P$ и $\theta_Q c_Q$. Из точки R проведена прямая линия с наклоном $-c_R$. Эта линия используется как базис для построения кривой $RLMN$. Кривая эта проведена так, что ее высота над прямой RS в точке с абсциссой t , отсчитываемой от точки R , равна $W(t)$. Прибыль в единицу времени максимальна, если θ_R выбрано так, что θ_T является абсциссой точки L , в которой касательная к кривой проходит через начало координат. Если требуется привести к максимуму полную прибыль за цикл, а не прибыль в единицу времени, то наилучшее значение θ_R определяется абсциссой точки M , где кривая проходит через максимум. Следует заметить, что функция $W(t)$ зависит от режима проведения реакции. Если процесс протекает в изотермических условиях, то $W(t)$ можно найти из решения кинетических уравнений при постоянной температуре. В следующем разделе будет показано, как можно увеличить $W(t)$ путем надлежащего изменения температуры по ходу реакции. Если кинетика реакции неизвестна, то $W(t)$ можно найти из экспериментальных данных.

Упражнение X.1. Покажите, как можно получить из рис. X... наибольшую возможную продолжительность холостого периода, при которой вся прибыль от процесса сводится на нет.

Упражнение X.2. Реакция между растворенными веществами A и B , находящимися в стехиометрических пропорциях, проводится периодически до 90% го превращения. Кинетика реакции определяется выражением:

$$-\frac{da}{dt} = \frac{k_1ab}{1+k_2b}$$

Известно, что если уменьшить время реакции вдвое, то степень превращения составит 73%. Для увеличения выпуска продукции было предложено уменьшить время реакции до 65% первоначальной величины. Время, необходимое для опорожнения, чистки и наполнения реактора остается неизменным и равно прежнему времени реакции. Покажите, что при этом производительность увеличится примерно на 9%. Является ли такое решение наилучшим?

Упражнение X.3. Вещество B получают из вещества A в периодическом реакторе. Реакция обратима и идет по первому порядку в обоих направлениях. При 100° C в различные моменты времени достигается следующая степень превращения вещества A :

| % от равновесной степени превращения | 10 | 30 | 50 | 70 |
|--------------------------------------|----|-----|-----|-----|
| Время, мин | 42 | 145 | 280 | 482 |

Чтобы опорожнить и вновь наполнить реактор, требуется 20 мин. При какой степени превращения (выраженной, как и раньше, в процентах от равновесной) производительность процесса будет наибольшей? Какие дополнительные данные необходимы, чтобы рассчитать влияние повышения температуры на производительность реактора?

X.3. Оптимальное управление

В предыдущей главе было показано, что для обратимой экзотермической реакции существует оптимальный температурный профиль по длине трубчатого реактора, при котором достигается наибольшая степень полноты реакции в реакторе с заданным временем контакта. К сожалению, едва ли возможно контролировать температуру в каждой точке по длине трубчатого реактора. Однако те же результаты применимы к периодическому реактору, и в этом случае уже вполне разумно предположить, что температура может непрерывно изменяться во времени заданным образом. Рассмотрим обратимую экзотермическую реакцию, которая описывается уравнениями:

$$\frac{d\xi}{dt} = r(\xi, T); \quad \xi(0) = 0 \quad (X.15)$$

$$\frac{dT}{dt} = Jr(\xi, T) - q(t) \quad (X.16)$$

где $J = -\Delta H/C_p$;

$q(t) = Q/VC_p$ — скорость возможного изменения температуры за счет охлаждающей системы в момент t .

Если при исследовании первого уравнения найдено, что оптимальное изменение температуры по ходу реакции определяется некоторой

функцией $T = T^0(\xi)$, то скорость теплоотвода в каждый момент времени можно найти по формуле

$$q = \left(J - \frac{dT^0}{d\xi} \right) r(\xi, T^0(\xi)) \quad (X.17)$$

Эта формула дает величину $q(t)$ в момент, когда степень полноты реакции равна ξ . Чтобы найти явную зависимость от времени, необходимо решить уравнение:

$$\frac{d\xi}{dt} = r(\xi, T^0(\xi)) \quad (X.18)$$

Если мы поставим своей целью привести к максимуму прибыль, получаемую за период реакции, $W(\theta_R)$, то надо максимизировать степень полноты реакции $\xi(t)$, достигаемую за время $t = \theta_R$. Таким образом, оптимальный выбор функции $T(\xi)$ должен привести к максимуму величины

$$\xi(\theta_R) = \int_0^{\theta_R} r(\xi, T(\xi)) dt \quad (X.19)$$

Так как при любом ξ T подлежит свободному выбору, то почти очевидно, что температура должна быть выбрана так, чтобы подынтегральное выражение было максимальным при всех значениях ξ ; мы говорим «почти очевидно», так как мы видели в главе IX, что это положение нельзя обобщать на случай более, чем одной

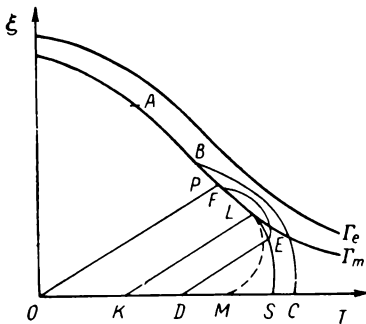


Рис. X.3. Оптимальные пути реакции в плоскости ξ, T

реакции. Точное доказательство этого можно получить либо рассматривая периодический реактор как последовательность бесконечно большого числа бесконечно малых реакторов идеального смешения, либо приняв доказательство, полученное для трубчатого реактора в разделе IX.5. Разумеется, что если T не ограничено технологическими пределами, то $T^0(\xi)$ лежит на кривой Γ_m в плоскости ξ, T (рис. X.3) и $r(\xi, T^0(\xi)) = r_m(\xi)$. При малом ξ величины $T^0(\xi)$, $r_m(\xi)$ и $-dT^0/d\xi$ становятся очень большими, так что в начале процесса поддерживать температуру на кривой Γ_m невозможно. Предположим, что верхний предел температуры настолько высок, что это ограничение не чувствуется, но величина q достигает максимального возможного значения q^* в точке L на кривой Γ_m . Это означает, что мы можем поддерживать оптимальный режим только выше точки L , но не ниже ее, и надо показать, каково будет оптимальное решение при малых степенях полноты реакции с учетом этого ограничения. Если A — точка, в которой выполняется соотношение

$$r_m(\xi) = c_R/(\Delta W) V \quad (X.20)$$

то очевидно, что не имеет смысла вести процесс дальше этой точки (она соответствует точке M на рис. X.2); так как тогда $W(\theta_R) = c_R \theta_R$ начнет уменьшаться.

Полное исследование поставленной задачи требует применения довольно сложного математического аппарата, но мы можем дать качественное описание результатов, придав им интуитивно ясный смысл. Предположим, что реактор не снабжен нагревательными устройствами, а может работать только в адиабатическом режиме ($q(t) = 0$) или в режиме полного охлаждения ($q(t) = q^*$). Строго говоря, мы могли бы сделать величину q^* функцией T , но при этом более реалистическом предположении результаты будут иметь тот же качественный вид. Так как касательная к кривой Γ_m в точке L имеет наклон, соответствующий $q = q^*$, то имеется решение уравнений (X.15) и (X.16) с $q = q^*$, касающееся кривой Γ_m в точке L . Это решение начинается при температуре T_0 , соответствующей точке M , и можно подумать, что путь реакции MLA является оптимальным. Такое решение действительно было дано в работе Ариса и Блейкмора, однако, как было показано в последующей работе Ариса и Зибенталя, оно ошибочно и должно быть исправлено путем более тщательного анализа задачи (см. библиографию на стр. 316).

В действительности на плоскости ξ, T существует кривая SLA , называемая кривой переключения режимов, слева от которой оптимальным является адиабатический режим процесса, а справа — режим полного охлаждения. Так, начав процесс из точки O , следует проводить его адиабатически, пока не будет достигнута точка P на кривой переключения. Начиная с этой точки, можно оставаться на оптимальном пути реакции PA , поскольку необходимая для этого скорость теплоотвода будет ниже предельной q^* . Напротив, при высокой начальной температуре T_0 , соответствующей точке C , необходимо сразу вести процесс в режиме полного охлаждения; в этом случае реакция идет по пути CB до точки пересечения с кривой переключения режимов, где снова можно продолжать вести реакцию по оптимальной кривой до точки A . При промежуточной начальной температуре, соответствующей точке D , адиабатический путь пересекается с кривой переключения в точке E , где скорость теплоотвода, необходимая для того, чтобы оставаться на этой кривой, превышает q^* . Поэтому здесь надо переключить реактор на режим полного охлаждения, и путь реакции будет изображаться кривой EF . Когда путь реакции вновь пересечет кривую переключения режимов в точке F , уже можно будет оставаться на пути FA при физически реализуемой скорости теплоотвода $q < q^*$. Единственный оптимальный путь приближения к критической точке L — это адиабатический путь

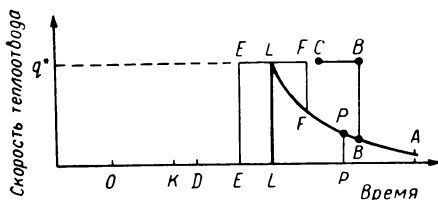


Рис. X.4. Изменение оптимальной скорости теплоотвода во времени.

реакции KL . Изменение скорости теплоотода во времени для всех разобранных случаев показано на рис. X.4, где все кривые сдвинуты во времени таким образом, чтобы их конечные участки, соответствующие оптимальному пути реакции Γ_m , совпадали.

Очевидно, что, хотя это оптимальное решение удовлетворяет условию $0 \leq q \leq q^*$, оно требует мгновенных изменений q и соответственно бесконечных значений $\frac{dq}{dt}$. Это физически нереализуемо, и следует поставить дополнительное ограничение

$$-p_* \leq \frac{dq}{dt} \leq p^* \quad (X.21)$$

где p_* и p^* — два положительных числа.

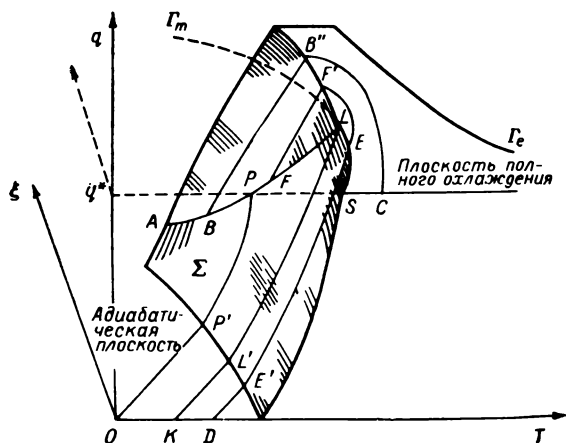


Рис. X.5. Оптимальное управление в пространстве (ξ, T, q) .

При этом оказывается, что доступная часть кривой Γ_m по-прежнему остается оптимальным путем реакции, но к переключению режимов надо готовиться заранее, подходя к кривой переключения с максимальным значением $\left| \frac{dq}{dt} \right|$. Тогда вместо кривой переключения мы имеем поверхность переключения режимов в трехмерном фазовом пространстве (ξ, T, q) (рис. X.5). Слева от поверхности переключения скорость теплоотода должна уменьшаться с максимальной возможной скоростью, пока не будет достигнута адиабатическая плоскость $q = 0$ или поверхность переключения Σ . Справа от этой поверхности скорость теплоотода должна увеличиваться с максимальной возможной скоростью, пока не будет достигнута Σ или плоскость полного охлаждения $q = q^*$. Переходы типа FF на рис. X.4 не будут больше мгновенными, но будут начинаться заранее и вестись с максимальной возможной скоростью, чему соответствует линия FF' на рис. X.5. Здесь показаны все пути реакции, соответствующие тем, которые изображены на рис. X.3.

Можно последовать много других вариантов задач оптимального управления, при которых скорость теплоотода определяется скоростью прокачки теплоносителя или добавлением свежих реагентов. Эти задачи слишком специальные, чтобы обсуждать их здесь, но решения некоторых из них можно найти в работах, приведенных в библиографии к этой главе (см. стр. 316). Интересен другой способ управления периодическим реактором. Предположим, что нам известны равновесные свойства реакции $\sum_j \alpha_j A_j = 0$, но ее кинетика не изучена. В этом случае мы знаем кривую Γ_e , но не Γ_m . Если, однако, предположить, что реакция начинается при достаточно низкой температуре, то, как мы знаем, вначале надо вести процесс адиабатически. Поставим теперь вопрос о том, возможно ли провести в течение адиабатического периода измерения, анализ которых позволит восполнить недостающие данные и тем самым найти последующее оптимальное управление процессом. Исследование такой адаптивной схемы показывает, что ее практическое осуществление наталкивается на существенные трудности, однако более простые альтернативные схемы являются весьма многообещающими.

Обозначения

A_j — j -е химическое вещество.

C_P — теплоемкость единицы объема реагирующей смеси при постоянном давлении.

C_V — теплоемкость единицы объема реагирующей смеси при постоянном объеме.

C_T — полная стоимость.

c_j — концентрация вещества A_j .

c_0, c_P, c_Q, c_R — стоимость проведения процесса, отнесенная к единице времени в течение периодов простоя, подготовки, разгрузки реактора и периода реакции, соответственно.

$J = (-\Delta H)/C_P$.

N_j — число молей вещества A_j .

N_{j0} — исходное число молей вещества A_j .

n_j — скорость добавления вещества A_j .

P — давление.

Q — скорость теплоотода.

$q = Q/VC_P$.

q^* — верхний предел q .

R_i^* — экстенсивная мера скорости i -й реакции.

$r(\xi, T)$ — скорость одной реакции.

$r_i = R_i^*/V$ — скорость i -й реакции.

$r_m(\xi)$ — максимальная скорость реакции при данной степени полноты.

T — температура.

T_0 — начальная температура.

$T^0(\xi)$ — оптимальная температура.

t — время, прошедшее с начала реакции.

V — объем реагирующей смеси.

v_j — мольный объем вещества A_j .

$W = V \sum_i (\Delta W)_i$; ξ_i — прирост стоимости реагирующей смеси.

- w_j — стоимость одного моля вещества A_j .
 X_i — экстенсивная степень полноты i -й реакции.
 α_i, α_{ij} — стехиометрический коэффициент вещества A_j в i -й реакции.
 $\Delta H, (\Delta H)_i$ — теплота реакции.
 $\Delta U, (\Delta U)_i$ — внутренняя энергия реакции.
 $\Delta W = \sum \alpha_j w_j$.
 $(\Delta W)_i = \sum_j \alpha_{ij} w_j$.
 θ_0 — продолжительность холостого периода.
 θ_P — продолжительность подготовительного периода.
 θ_Q — продолжительность периода разгрузки.
 θ_R — продолжительность периода реакции.
 θ_T — полная продолжительность цикла.
 ξ, ξ_i — степень полноты реакции.

Литература

- Р а з д е л X.3. Одно из первых исследований оптимальной температуры:
 K. G. Denbigh, Velocity and Yield in Continuous Reaction Systems, Trans.
 Faraday, Soc., 40, 352 (1944).
 См. также литературу к разделу IX.5.
 Оптимальное уравнение периодическим реактором исследуется в работах:
 N. Blakemore, R. Aris, The Bang-bang Control of a Batch Reactor,
 Chem. Eng. Sci., 17, 591 (1962).
 C. D. Siebenthal, R. Aris, The Application of Pontryagin's Method
 to the Control of Tubular and Batch Reactors, Chem. Eng. Sci., 19, 729 (1964).
 [В. В. Кафаров, В. В. Еременко, Оптимальный температурный про-
 филь процесса в реакторах полунепрерывного и периодического действия
 на стадии выдержки, Хим. пром., № 7, 532 (1964).]
 О предварительных исследованиях адаптивного контроля см.
 H. N. Chien, R. Aris, An Adaptive Control for the Batch Reactor, Auto-
 matica, 2, 41, 59 (1964).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Задачи для цифровых вычислительных машин

Мы отмечали во введении, что очень трудно поставить нетривиальную задачу, решение которой не требовало бы слишком большого времени. Эта трудность разрешается в учебном процессе с помощью цифровых вычислительных машин. Ниже приведены некоторые учебные задачи. Перед каждой задачей дано введение, в котором перед студентом ставятся определенные вопросы, на которые он должен ответить, прежде чем приступить к вычислениям. Следует особо подчеркнуть, что обращаться к помощи вычислительной машины, не составив себе предварительно четкого представления о структуре поставленной задачи, в высшей мере бессмысленно и вредно.

Задача „Скорость“

Экзотермическая реакция второго порядка $A + B \rightleftharpoons C + D$ может быть записана в стандартной форме:

$$-A_1 - A_2 + A_3 + A_4 = 0$$

где $A = A_1$ и т. д.

Тогда кинетическое выражение имеет вид:

$$r = kc_1c_2 \quad k'c_3c_4$$

Пусть $c_{20} \geq c_{10} > 0$ и $c_{30} = c_{40} = 0$, $k = Ae^{-E/RT}$, $k' = A'e^{-E'/RT}$. При любом общем исследовании следует, в первую очередь, перейти к безразмерным переменным. Примем за $c_{10} + c_{20}$ за масштаб концентрации. Так как

$$c_1 = c_{10} - \xi; \quad c_2 = c_{20} - \xi; \quad c_3 = c_4 = \xi$$

положим

$$\xi = \xi/(c_{10} + c_{20}); \quad \beta = c_{10}/(c_{10} + c_{20})$$

Тогда

$$c_1 = (c_{10} + c_{20})(\beta - \xi); \quad c_2 = (c_{10} + c_{20})(1 - \beta - \xi)$$

Теплота реакции $\Delta H = E - E'$ в экзотермической реакции отрицательна. Примем за безразмерную температуру величину

$$\tau = RT/(-\Delta H)$$

Тогда

$$k = Ae^{-E/RT} = A'\kappa e^{-p/\tau}$$

$$k' = A'e^{-E'/RT} = A'e^{-(1+p)/\tau}$$

где

$$p = E/(-\Delta H); \quad \kappa = A/A'$$

Теперь становится ясным, что величина $A'(c_{10} + c_{20})^2$ может быть принята за масштаб скорости реакции. Положим

$$\rho(\xi, \tau) = r(\xi, T)/A'(c_{10} + c_{20})^2 = \kappa e^{-p/\tau}(\beta - \xi)(1 - \beta - \xi) - e^{-(1+p)/\tau} \xi^2$$

Это выражение и подлежит вычислению. Прежде чем приступить к расчетам, необходимо качественно оценить вид этой функции. Предлагается дать ответ на следующие вопросы.

1. Каково наибольшее значение ξ , при котором ρ положительно при $\tau \rightarrow 0$?
2. Каково наибольшее значение ξ , при котором ρ положительно при $\tau \rightarrow \infty$?
3. Каков вид функции $\rho(0, \tau)$? При какой температуре производная $\frac{d\rho(0, \tau)}{d\tau}$ максимальна?

4. Каков вид функциональной зависимости $\xi_e(\tau)$ [где ξ_e — равновесная степень полноты реакции, при которой $\rho(\xi_e(\tau), \tau) = 0$]

5. Если $-\Delta H$ равно по порядку величины 6000 кал/моль , то каковы примерно значения τ , соответствующие температуре $300-900^\circ \text{ K}$? Если вы хотите проследить интересные изменения в этом диапазоне температур, то каковы должны быть по порядку величины остальные параметры? При каком значении $\tau = \tau^* \xi_e(\tau^*) = 1/2 \xi_e(0)$?

6. Выразите ξ как функцию ρ и τ .

7. Вычислите это выражение при $\tau = 1/\ln(1/\kappa)$.

Задание. Составьте программу для вычисления функции:

$$\xi = [B - \sqrt{B^2 - 4(B-C)(B\beta(1-\beta) - \rho)}] / 2(B-C)$$

где

$$B = \kappa e^{-p/\tau}; \quad C = e^{-(1+p)/\tau}$$

Проведите вычисления при следующих значениях параметров и переменных:

| | |
|---------------|---|
| p | .0,5 (0,5) 2,5 |
| $-\ln \kappa$ | .2; 3; 4; 5; 10 |
| τ | .0,1 (0,01) 0,3 |
| β | .0,5 (0,05) 0 25 |
| ρ | .10 ⁻⁴ ; 10 ⁻⁵ ; 10 ⁻⁶ ; 10 ⁻⁷ ; 10 ⁻⁸ |

(Цифры в скобках указывают шаг по данному параметру.) Величина ζ как функция τ вычисляется при всех значениях ρ и некоторых фиксированных наборах значений параметров (p, κ, β). Что произойдет при $B = C$? Как вы используете результаты предварительного исследования задачи для того, чтобы избежать трудностей, встречающихся при численном расчете?

Задача „Фазовая плоскость“

Рассмотрим кинетическое выражение для реакции второго порядка

$$r(\xi, T) = A e^{-E/RT} (c_{10} - \xi)(c_{20} - \xi) - A' e^{-E'/RT} \xi^2$$

приведем его к безразмерному виду

$$\rho(\zeta, \tau) = r(\xi, T) / A' (c_{10} + c_{20})^2 = \kappa e^{-p/\tau} (\beta - \zeta)(1 - \beta - \zeta) - e^{-(1+p)/\tau} \zeta^2 \quad (1)$$

положив

$$\zeta = \xi / (c_{10} + c_{20}); \quad \tau = RT / (-\Delta H); \quad \kappa = A / A'$$

$$p = E / (-\Delta H); \quad \beta = c_{10} / (c_{10} + c_{20})$$

Используем также уравнения материального и теплового баланса реактора идеального смешения:

$$\theta \frac{d\xi}{dt'} = -\xi + \theta r(\xi, T)$$

$$\theta \frac{dT}{dt'} = T_f - T + J \theta r(\xi, T) - h^* (T - T_{cf})$$

где t' — истинное время;

θ — время контакта;

T_f и T_{cf} — исходная температура реагентов и теплоносителя, соответственно;

$J = -\Delta H / C_p$ и h^* связано с коэффициентом теплопередачи.

Приняв $t = t' / \theta$ за безразмерное время и используя переменные, определенные выше, запишите уравнения баланса в виде:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\xi + \varphi r(\zeta, \tau) \quad (2)$$

$$\frac{d\tau}{dt} = \tau_f - \tau + \varphi \chi r(\zeta, \tau) - \psi (\tau - \tau_{cf}) \quad (3)$$

Прежде чем численно интегрировать эти уравнения, следует ответить на следующие вопросы.

1. Каков физический смысл безразмерных величин φ, χ, ψ ?

2. Положив в кинетическом выражении (1) $\beta = 1/2$, найдите из уравнения (2) стационарную степень полноты реакции $\zeta_s(\tau)$ при температуре τ .

3. Найдите асимптотические выражения:

$$\xi_n(\tau) = 1/4 \varphi \kappa e^{-\rho/\tau} \quad (\text{при малых } \tau)$$

$$\xi_n(\tau) = \frac{\sqrt{(1+\varphi\kappa)^2 + \varphi^2\kappa(1-\kappa)} (1+\varphi\kappa)}{2\varphi(1-\kappa)} \quad (\text{при больших } \tau)$$

4. Покажите, что $\xi_n(\tau)$ достигает своего максимального значения при максимальном $\rho(\xi, \tau)$ и, чтобы реактор работал с максимальной скоростью и давал максимальную конечную степень полноты реакции ξ , время контакта должно определяться соотношением:

$$\varphi = \kappa^{-(1+p)} \frac{(1+p)^{1+p}}{p^p} \frac{\xi^{2p+1}}{(1/2 - \xi)^{2p+2}}$$

5. Выразите критерии устойчивости через используемые здесь безразмерные величины.

Задание. Составьте программу для интегрирования уравнений (2) и (3) при произвольных начальных условиях ξ_0, τ_0 методом Рунге — Кутты. Используйте следующие значения параметров:

$$\varphi = 10^8; \quad \psi = 0,5; \quad \chi = 1,0; \quad \rho = 2,5; \quad \tau_f = \tau_{cf} = 0,1; \quad \ln \kappa = -5$$

Так как фазовые траектории приближаются к критической точке с бесконечно малой скоростью, необходим критерий остановки вычислений. Сделайте так, чтобы вычисление остановилось при $|\xi(\tau) - \xi(\tau - 0,05)| < 0,0005$.

■

Именной указатель

Авогадро 22
Адлер 271
Айзенбуд 304
Амундсон 6, 170, 175, 249,
281, 282, 285, 287
Ан 294
Арис 213, 252, 302, 313
Аррениус 66, 67, 68, 86, 88,
250
Астхеймер 298
Аэров 301

Барыкин 302
Бейль 298
Беккенбах 38
Беллман 193, 213
Бенсон 86
Берд 147
Бесков 252, 302, 305
Вессель 138
Бик 273, 301, 302
Билоус 175, 281, 282
Бюо 139
Бланше 203
Блейкмор 313
Бозанке 132
Воресков 12, 252, 302
Бродский 118, 301
Брунауэр 147
Буждан 252
Бур, де

Ван Хирден 169, 171, 285
Ватсон 130
Венер 293
Вестертерп 13, 303
Вильгельм 293
Вольтер 212
Вортмейер 271
Вайлас 12

Гесс 41, 44
Гиббс 44, 49, 64
Гирсанов 118, 302
Гиршфельдер 147
Гонтковская 302
Гофман 298
Гроот, де 62

Дальтон 27
Дамлекер 212
Данквертс 204
Денбиг 105, 117, 187, 302
Дильман 304
Донде, де 59

Еременко 316

Заградник 117
Заярный 302
Зеленяк 303
Зибенталь 313

Иоффе 13, 118, 147, 213, 302

Карапетьянц 62
Кельвин 61, 132
Кертис 147
Киперман 87
Клутье 203
Кнорре 86
Колдербанк 83, 242, 243
Кост 297
Крамерс 13, 303
Кузин 302
Курош 38
Кутт 114, 116, 319
Кучанов 264, 304
Кьер 302

Лапиус 305
Ле Шателье 54, 214
Левешпиль 13, 117, 213,
298, 303
Левич 140, 147, 148, 264,
301, 304
Лю 249, 287

Мазур 62
Мержанов 302
Милн 118
Мукосей 303
Мухленов 302

Нуссельт 128, 140

Пекле 263, 264, 271, 290,
291, 295, 299, 304
Петерсен 119, 135, 142, 301
Письмен 13, 118, 140, 147,
148, 213, 264, 302, 304
Платонов 302
Поллард 132
Померанцев 303
Прандтль 141, 146, 299
Презент 132
Претер 105, 106, 109, 118
Пригожин 62

Рейнольдс 128, 142, 146, 259,
260, 263, 264, 299
Ротфельд 130
Рудд 297

Румянцев 302
Рунге 114, 116, 319

Сальников 212
Саттерфильд 147
Слинько 252, 302, 305
Соколинский 02
Стентон 273, 299
Степанов 117
Стирлинг 202, 206

Тейлор 77, 172, 267, 291
Темкин 302
Терни 263
Тягле 134, 135, 137, 144, 145
Тодос 128

Уилер 147
Умник 301
Уэй 105, 106, 109, 118

Фан 294, 298
Фейгин 118, 302
Франк-Каменецкий 144, 147

Харкау 140, 148, 303
Худяев 32

Чизмаджев 148

Шервуд 147
Шмидт 128, 146
Шолетт 203
Шульц 304

Эмануэль 86

Acetis, de 147
Adler 302
Ahn 304
Amundson 118, 148, 212, 213,
252, 302, 303, 304, 305
Anderson 148
Annable 302
Aris 38, 212, 213, 252, 303,
304, 316
Astheimer 305

Baillie 305
Baird 301
Bakemeier 252
Barkleew 303, 304
Bacon 301, 304
Beek 13
Bellman 213
Bilous 212, 302, 303
Bird 147

Birkhoff 38
Bischoff 13, 304
Blair 118
Blakemore 316
Blanchet 213,
Boudart 86
Box 118
Brötz 12

Cairns 301, 304
Calderbank 252
Carberry 147, 148
Chermin 118
Chien 316
Cholette 213, 252
Chu 148
Cleland 300
Cloutier 213
Collatz 118
Coste 303, 305
Coulson 212
Coutle 118
Cunningham 148

Danckwerts 213, 304
Daniels 118
Deans 302
Denbigh 13, 62, 213, 316
Dialer 13
Dixon 86
Donder, de 38
Douglas 252
Dranoff 301
Dreyfus 213

Eagleton 252
Ergun 301
Eyring E. 86
Eyring H. 86

Fan 304, 305
Foss 213
Froment 302
Frost 87

Gilles 212
Grens 303
Grütter 213

Hawthorn 304
Heerden, van 212, 303
Henry 304
Hinrichs 301
Hirschfelder 118
Hoelscher 303
Hofmann 212, 304, 305
Hoftzyer 213
Horn 13, 213, 252
Hougen 12, 38, 62, 147
Hutchinson 86

Ince 117

Jungers 13

Katz 301
Kjaer 301, 302
Konowalow 118
Krabetz 252
Krevelen, van 118, 213
Küchler 13, 252

Lapidus 118, 213, 302, 303
Lee 252
Levenspiel 304
List 38
Liu 118, 252, 303

Mac Lane 38
Mah 38
McGuire 303
McKean 303
Messikomer 213

Niedetzky 301

Oppelt

Pearson J. 304
Pearson R. 87
Petersen 13, 147

Peterson 118
Pings 62
Piret 213
Prausnitz 301, 304
Present 147

Ragatz 38, 62
Ranz 301
Raymond 148
Reiner 87
Richardson 213
Roblee 301
Rothfeld 147
Rudd 305

Satterfield 147
Schechter 301
Schmidt 38
Schmitz 213
Sherwood 147
Siebenthal 316
Smith 12, 148
Spalding 212

Taylor 304
Thiele 147
Thodos 147
Tichacek 304
Tierney 301
Trambouze 213, 301

Vignes 301
Vortmeyer 302
Vusse, van de 213

Watson 12, 38, 62
Webb 87
Wehner 304
Westbrook 213
Westerterp 212
Wicke 212
Wilhelm 300, 301, 304
Wissler 301

Zweitering 213

Предметный указатель

- Агрегатные состояния 41
Адиабатические реакторы см. Реактор(ы)
Адиабатический слой 232 сл.
Адсорбция 81, 119, 122 сл.
- Байпас сырья 215 сл.
Био число 139
- Весовые множители 117
Взаимодействие химических и физических процессов 8, 9, 119 сл., 140 сл.
Время контакта 150 сл.
- Гидравлический радиус 272
Гистерезис стационарных режимов 285
«Горячая точка» 275, 278, 279
Граничные условия 122 сл., 139, 292 сл.
- Давление разложения 58
Дамкелера числа 212
Денбига система реакций 105
Десорбция 122 сл.
- Дифференциальные уравнения 54 сл., 89 сл.
линейные 89, 90
нелинейные 141, 174
общие сведения 89 сл.
с разделяющимися переменными 89
- Диффузия 119 сл.
внешняя 139 сл.
внутренняя 130 сл.
коэффициенты 127 сл., 263 сл.
многокомпонентная 122
поперечная 263
продольная 271, 291 сл.
- Доля
массовая 26 сл.
мольная 26 сл.
свободного объема
внутри пористой частицы 131 сл.
слоя 128, сл., 257 сл.
- Инварианты системы реакций 32, 33
Иницирование цепи 85, 110
Интегрирование кинетических уравнений 8, 9, 91 сл.
Интенсивность радиации 16
- Квазигомогенные кинетические зависимости 119 сл., 225, 242
Колдербанка уравнение 242
Константа
пропорциональности регулятора 181
равновесия 49 сл.
для гетерогенно-каталитического процесса 124 сл.
зависимость от температуры 49
скорости реакции 66 сл.
зависимость от температуры 67
метод определения 109
на поверхности катализатора 124 сл.
при температуре поверхности катализатора 144
- Концентрация 16 сл.
изменение 28 сл.
комплексов 17
массовая 26 сл.
меры 26 сл.
мольная 26 сл.
промежуточных продуктов 17
равновесная 77 сл., 209
- Критерий оптимальности 232 сл.
Коши неравенство 58
- Коэффициент(ы)
вязкости, динамический 128, 141 сл.
диффузии 131 сл., 263, 271, 291 сл.
пзвилистости 131 сл.
летучести 48 сл.
массопередачи 128 сл., 209, 286
сжимаемости 28, 37, 46, 258
сопротивления 259
стехиометрический 16 сл.
теплового расширения 45 сл.
теплопередачи 141 сл., 159 сл., 211, 212, 272 сл.

Коэффициент(ы)
теплопроводности 142 сл.

Летучесть 48 сл.
Ле Шатле принцип 54, 214
Лимитирующее вещество 52

Массопередача внешняя см. также Диффузия
пограничный слой 127
скорость 121, 128, 129

Механизм реакции 7, 15 сл., 79 сл., 121 сл.

Неоднородность слоя катализатора 263
Нуссельта число 128, 140
Ньютона метод последовательных приближений 55

Обратимость реакций 83
Обрыв цепи 35, 110
Определяющая стадия 119

Параметр регулятора 181 сл.
Пекле числа 263, 264, 295 сл.

Перемешивание потока в трубчатых реакторах
поперечное 255
продольное 254 сл.

Периодические реакторы см. Реакторы
Пограничный слой 122 сл.

Полимеризация, кинетика 110 сл.
Прандтля число 141, 146

Предельный цикл, эволюция 183

Предэкспонент 67

Программирование на вычислительных машинах 11, 316 сл.

Продольная дисперсия потока в трубчатых реакторах 290 сл.

Продукты реакции 15 сл., 41 сл.

Процесс(ы)
адиабатические 170, 214 сл., 278 сл.
гетерогенно-каталитические 8, 119 сл.
взаимодействие стадий 122 сл., 139 сл.
определяющая стадия 119
скорость 124 сл.
двухфазные в реакторах идеального смещения 150
изомеризации 106 сл.
изотермические 77 сл., 307, 309, 310
периодические 307 сл.
полимеризации 110 сл.
полупериодические 307 сл.
химические и физические, взаимодействие 119 сл.
влияние изменения температуры 141 сл.

Процесс(ы)
химические физические, взаимодействие
внешнедиффузионное торможение 140

Равновесная точка 77 сл.

Развитие цепи 85, 100

Реагенты 15, 16

Реактор(ы)
адиабатические
байпасный поток 216, 219 сл. 227, 228
баланс потоков 220
время контакта 227, 231 сл., 243 сл.
графическое построение оптимального решения 235, 244
двухстадийные 236, 239 сл.
длина 226, 250
задачи расчета 9, 216 сл., 243 сл.
идеального смешения 214 сл., 250
комбинированные 215, 246 сл.
критерий оптимальности 232 сл.
масса катализатора в n -м слое 243, 250
минимальная стоимость 217, 218
многостадийные 214, 222, 231
одиночные 221, 248
одностадийные 236, 239 сл.
оптимальная температура 216
оптимальные, 231 сл., 242 сл.
охлаждение реагирующей смеси в промежуточном теплообменнике 216, 228
периодические 214, 224, 247
подогрев сырья 223, 228 сл.
регулирование 215, 248, 249
скорость реакции 217 сл.
с неподвижным слоем катализатора 216
стационарные уравнения 216 сл.
типы 214, 215
трехстадийные 227, 235, 243
трубчатые, принципы расчета 214, 224 сл.
устойчивость 215, 248, 249
изотермический 246, 269, 270, 288 сл.
идеального смешения 9, 10, 149 сл.
баланс 149 сл.
время контакта 150 сл., 186 сл.
возмущения 174 сл.
двухфазные процессы 150, 207 сл.
дисперсия времени пребывания 199 сл.
задачи расчета 161 сл.
кривые тепловыделения и теплоотвода 170 сл.

Реактор (ы)

идеального смешения

модель неполного смешения
203 сл.

объемная скорость 150 сл.

одионочный 150, 159

однофазный 210

основные уравнения 9, 151 сл.

охлаждение 159 сл.

последовательности 150, 185 сл.

принцип оптимальности 193 сл.

природа смешения 198 сл.

регулирование 150, 179 сл.

скорость реакции 151 сл.

стадионарные режимы 163 сл.

фазовая плоскость 176 сл.

эквивалентность задач оптимизации 196, 197

периодические

нестационарный режим 301 сл.

оптимальное управление 311 сл.

основные уравнения 307 сл.

пути реакций 312

циклические процессы 309, 310

типы 8 сл.

трубчатые

автотермичность 280 сл.

адиабатические 214, 224

балансы 254 сл.

время контакта 258

геометрические места точек максимальной температурой 275, 278 сл.

гомогенный 254, 272, 292

«горячая точка» 275, 278, 279

дифференциальный 253

длина 269, 270, 288 сл.

комбинированный 254

неоднородность слоя катализатора 263

«одномерный» 255 сл.

оптимальная температура 269 сл.

оптимальный температурный профиль 266 сл.

охлаждаемый со стенки 254, 272 сл.

перемешивание потока 254 сл.

поперечный профиль скоростей 254 сл.

принцип оптимальности 266, 267

продольная дисперсия потока 254, 290 сл.

противоточный 254, 277

прямоточный 254

путь реакции 274

радиальный перенос вещества и тепла 254, 255

расчет 254 сл.

режимы 255 сл., 265 сл., 284 сл.

1

трубчатые

секционнo-изотермический 254

скорость реакции 257

способы теплообмена 256, 276

с теплообменниками 256, 263, 264, 272

теплопередача 272 сл.

типы 253, 254

устойчивость 254, 280 сл.

чувствительность 280 сл.

эквивалентность задач оптимизации 270

Реакции

автокаталитические 69 сл.

адиабатические 77 сл.

бимолекулярные 84, 85

второго порядка 53 сл., 73 сл., 206
газофазные 42, 225, 256, 258, 308

гетерогенные 40, 57, 80 сл.

гетерогенно-каталитические 225, 242, 254, 255

гомогенные 41 сл., 64 сл., 83 сл., 254 сл.

жидкофазные 149 сл. 258, 301

изотермические 77, 135

классификация по кинетическим выражениям 83 сл.

механизм 7, 79 сл., 121 сл.

молекулярность 84, 85

независимые 18 сл., 32, 57 сл.

необратимые 83, 167 сл., 268, 289, 296 сл.

в адиабатических реакторах 228 сл.

определение 83

первого порядка 91

обратимые 54 сл., 92, 93, 133, 170, 189, 215, 267, 268

одновременно протекающие 18, 19, 24, 30, 35, 57 сл., 167 сл., 258, 261

параллельные 85, 98 сл.

первого порядка 91 сл., 125, 139, 162 сл., 205, 206, 229, 296

полимеризации 85, 110 сл.

порядок 65, 83 сл.

последовательные 25, 85 сл., 101 сл., 168, 268, 269

простые 85, 162 сл.

прямые 16 сл., 65 сл.

пути 23 сл., 54, 107 сл., 274, 278 сл.

на треугольной диаграмме 107
для системы реакций первого
порядка 108, 109

равновесие 40, 42 сл., 57, 73 сл., 206 сл.

развитие во времени 88 сл.

Реакции

- скорость 8, 9, 16 сл., 63 сл.
- сложные 18, 40, 57 сл.
- «сопряжение» 60
- степень полноты 22 сл.
- теплота 40 сл., 142 сл.
 - зависимость от температуры и давления 40, 45, 46
 - стандартная 41 сл.
 - тождественность с теплотой образования веществ 40, 41
- уравнение и механизм 15 сл.
- условие независимости 18 сл.
- цепные 85 сл., 110 сл.
- экзотермические 42, 54, 71, 162 сл., 215 сл., 264, 272
- эндотермические 42, 46, 47, 54, 69 сл., 162, 189, 215 сл., 268, 272
- Рейнольдса* число 128, 146, 259, 263, 264
- Рунге — Кутта* метод 114 сл.
- Состав реагирующей смеси
 - изменение в ходе реакции 14, 15, 22 сл.
 - локальный 120
 - меры 16, 22 сл.
 - равновесный 40 сл.
 - в адиабатических условиях 54, 55
 - расчет 40, 51 сл.
 - способы описания 28 сл.
- Стандартные условия 40 сл.
- Стентона* число 273 сл.
- Степень полноты реакции
 - безразмерная 28 сл., 52, 53
 - меры
 - интенсивная 28 сл.
 - экстенсивная 22 сл.

Степень полноты реакции

- меры
 - равновесное значение 51
- Стехиометрия 7 сл., 14 сл.
- Стирлинга* формула 202, 206
- Теплопередача 119 сл., 141 сл., 159 сл.
 - коэффициенты 141 сл., 159 сл., 211, 212, 272
 - скорость 119, 272
- Теплота
 - образования веществ 40, 41 сл.
 - реакции 40 сл., 142 сл.
- Термодинамика 7, 8, 11, 39 сл.
- Термостатика 7, 9, 39 сл.
- Термостатический параметр 159 сл.
- Трубчатый реактор см. Реактор(ы)
- Фактор
 - массопередачи 129 сл.
 - теплопередачи 129, 141, 142
 - эффективности 122, 134 сл.
 - в отсутствие внешнедиффузионного торможения 140, 148
 - зависимость от модуля Тиле 135
- Характеристическая функция 200
- Химический потенциал 48 сл., 59 сл.
- Химическое равновесие см. Равновесие
- Цифровые вычислительные машины, применение для расчета 316 сл.
- Численные методы 55, 114 сл.
- Шмидта* число 128, 146
- Энергия активации 67 сл.
- Энтальпия 40 сл.
- Энтропия 40, 44 сл.
- Эффект тепловой 54



Содержание

| | |
|---|-----------|
| Предисловие редактора | 5 |
| Из предисловия автора | 6 |
| Глава I. Что такое анализ химических реакторов? | 7 |
| Обозначения | 11 |
| Литература | 12 |
| Глава II. Стехиометрия | 14 |
| II.1. Уравнение и механизм реакции | 15 |
| II.2. Независимость реакций | 18 |
| II.3. Изменение количества вещества в ходе реакции | 22 |
| II.4. Меры концентрации | 26 |
| II.5. Изменение концентрации в ходе одной реакции | 28 |
| II.6. Изменение концентрации в сложном процессе | 30 |
| II.7. Инварианты системы реакций | 32 |
| II.8. Меры скорости реакции | 33 |
| Дополнительные упражнения | 36 |
| Обозначения | 37 |
| Литература | 38 |
| Глава III. Термостатика | 39 |
| III.1. Теплота образования веществ | 40 |
| III.2. Теплота реакции | 41 |
| III.3. Зависимость теплоты реакции от температуры и давления | 45 |
| III.4. Скорость тепловыделения | 46 |
| III.5. Химическое равновесие | 47 |
| III.6. Расчет равновесных составов для гомогенной реакции | 51 |
| III.7. Равновесие сложных и гетерогенных реакций | 57 |
| III.8. Прирост энтропии | 59 |
| Обозначения | 61 |
| Литература | 62 |
| Глава IV. Скорость реакции | 63 |
| IV.1. Кинетика гомогенных реакций | 64 |
| IV.2. Зависимость скорости реакции от степени полноты и температуры | 68 |
| IV.3. Скорость обратимой реакции второго порядка при различных условиях | 73 |

| | | |
|---|---|------------|
| IV.4. | Скорость реакции вблизи равновесия | 76 |
| IV.5. | Механизм реакций | 79 |
| IV.6. | Кинетика гетерогенных реакций | 80 |
| IV.7. | Скорость реакции, выраженная в различных единицах измерения | 82 |
| IV.8. | Классификация реакций по их кинетическим выражениям | 83 |
| | Обозначения | 86 |
| | Литература | |
| Глава V. Развитие реакции во времени | | 88 |
| V.1. | Общие сведения о дифференциальных уравнениях | 89 |
| V.2. | Реакция первого порядка | 91 |
| V.3. | Произвольная необратимая реакция | 94 |
| V.4. | Произвольная гомогенная реакция | 95 |
| V.5. | Параллельные реакции первого порядка | 98 |
| V.6. | Последовательные реакции первого порядка | 101 |
| V.7. | Системы реакций первого порядка | 106 |
| V.8. | Реакции полимеризации | 110 |
| V.9. | Численные методы | 114 |
| | Обозначения | 117 |
| | Литература | — |
| Глава VI. Взаимодействие химических и физических процессов | | 119 |
| VI.1. | Квазигомогенные кинетические зависимости | 120 |
| VI.2. | Понятие определяющей стадии | 122 |
| VI.3. | Внешняя массопередача | 127 |
| VI.4. | Внутренняя диффузия | 130 |
| VI.5. | Взаимодействие различных стадий процесса | 139 |
| VI.6. | Влияние изменения температуры | 141 |
| | Обозначения | 145 |
| | Литература | 147 |
| Глава VII. Реакторы идеального смешения | | 149 |
| VII.1. | Уравнения материального баланса | — |
| VII.2. | Тепловой баланс | 156 |
| VII.3. | Расчет одиночного реактора | 159 |
| VII.4. | Устойчивость стационарного режима | 169 |
| VII.5. | Регулирование стационарного режима | 179 |
| VII.6. | Последовательности реакторов | 185 |
| VII.7. | Оптимальные последовательности реакторов | 190 |
| VII.8. | Природа смешения в реакторе | 198 |
| VII.9. | Двухфазные процессы | 207 |
| | Обозначения | 211 |
| | Литература | 212 |
| Глава VIII. Адиабатические реакторы | | 214 |
| VIII.1. | Адиабатические реакторы идеального смешения | 216 |
| VIII.2. | Расчет адиабатических трубчатых и периодических реакторов | 224 |
| VIII.3. | Аналитические результаты для необратимых реакций | 228 |
| VIII.4. | Оптимальные адиабатические реакторы с промежуточными теплообменниками | 231 |
| VIII.5. | Оптимальные адиабатические реакторы с промежуточной подачей холодного сырья | 242 |
| VIII.6. | Комбинация различных типов адиабатических реакторов | 246 |
| VIII.7. | Устойчивость и регулирование | 248 |
| | Обозначения | 250 |
| | Литература | 252 |

| | |
|---|-----|
| <i>Глава IX. Трубчатые реакторы</i> | 253 |
| IX.1. Материальный баланс | 256 |
| IX.2. Баланс импульса | 259 |
| IX.3. Баланс энергии | 260 |
| IX.4. Принципы расчета | 261 |
| IX.5. Расчет оптимального режима | 265 |
| IX.6. Трубчатые реакторы, охлаждаемые со стенки | 272 |
| IX.7. Чувствительность, автогермичность и устойчивость | 280 |
| IX.8. Влияние поперечного профиля скоростей | 287 |
| IX.9. Продольная дисперсия потока в трубчатых реакторах | 290 |
| Обозначения | 298 |
| Литература | 300 |
| <i>Глава X. Периодические реакторы</i> | 306 |
| X.1. Уравнения периодического реактора | 307 |
| X.2. Циклические процессы | 309 |
| X.3. Оптимальное управление | 311 |
| Обозначения | 315 |
| Литература | 316 |
| <i>Приложение. Задачи для цифровых вычислительных машин</i> | — |
| Задача «Скорость» . | — |
| Задача «Фазовая плоскость» | 318 |
| <i>Именной указатель</i> | 320 |
| <i>Предметный указатель</i> | 322 |



Р. Арис

Анализ процессов в химических реакторах

с. 328

Издательство «Химия»

Ленинградское отделение, Невский пр., д. 28

БЗ № 14—1967 — № 11

Редактор Ю. К. Кузнецов

Техн. редактор Ф. Т. Черкасская

Корректор Е. П. Худякова

Оформление художника В. Н. Смолькова

Сдано в набор 2/III 1967 г. Подписано к печати 7/VI 1967 г.

Бумага типогр. № 1.

Ф-т 60×90¹/₁₆. Объем печ. л. 20,5.

Уч.-изд. л. 21,41. Тираж 4000 экз.

Цена 1 р. 77 к. Заказ 288.

Ленинградская типография № 14

«Красный Печатник» Главполиграфпрома

Комитета по печати при Совете

Министров СССР. Московский пр., 91.

1776

1776