

стационарный (установившийся) и нестационарный

При стационарном режиме в любой точке реактора **во времени** не происходит изменения концентрации и температуры

$$\frac{dC_i}{d\tau} = 0, \quad \frac{dT}{d\tau} = 0$$

При *нестационарном режиме* концентрация и температура в любой точке реактора меняются во времени:

$$\frac{dC_i}{d\tau} \neq 0, \quad \frac{dT}{d\tau} \neq 0$$

Стационарный режим реализуется в реакторах непрерывного действия. Нестационарный в периодических реакторах, и в непрерывных реакторах во время пуска или остановки реактора.

Математическая модель химического реактора включает два уравнения:

- уравнение материального баланса
- уравнение теплового баланса

В общем виде уравнение материального баланса применительно к реагенту можно представить в виде:

количество вещества, поступающего на вход в реактор в единицу времени – расход вещества в единицу времени (на химическую реакцию, а также выходящего из реактора) = накопление (убыль) вещества в реакторе в единицу времени

По аналогии уравнение теплового баланса в общем виде:

приход тепла в реактор в единицу времени – расход тепла в единицу времени = накопление (убыль) тепла в реакторе в единицу времени

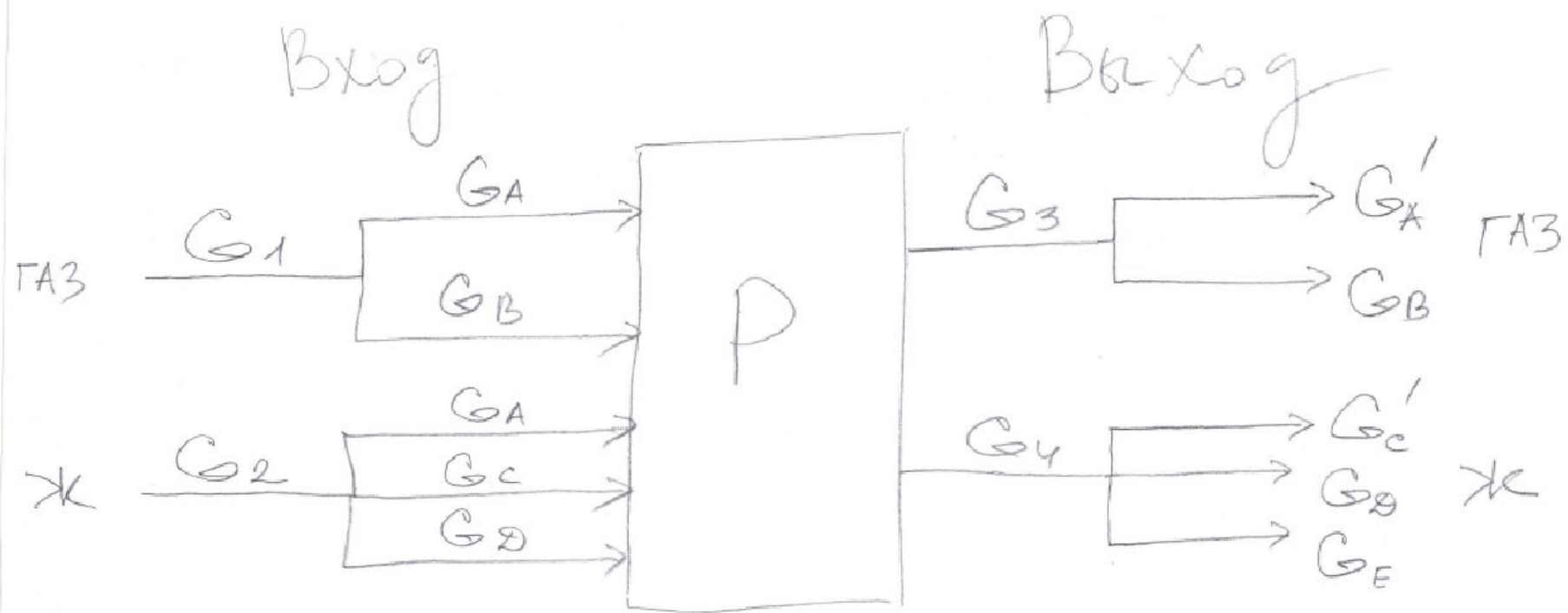
Для реактора, работающего в стационарном режиме, когда концентрация и температура во времени не меняются, правая часть обоих уравнений равна 0.

Уравнение материального баланса химического реактора

Варианты:

- ✓ Общий (брутто-баланс)
- ✓ Частный баланс по компоненту
- ✓ Элементный баланс

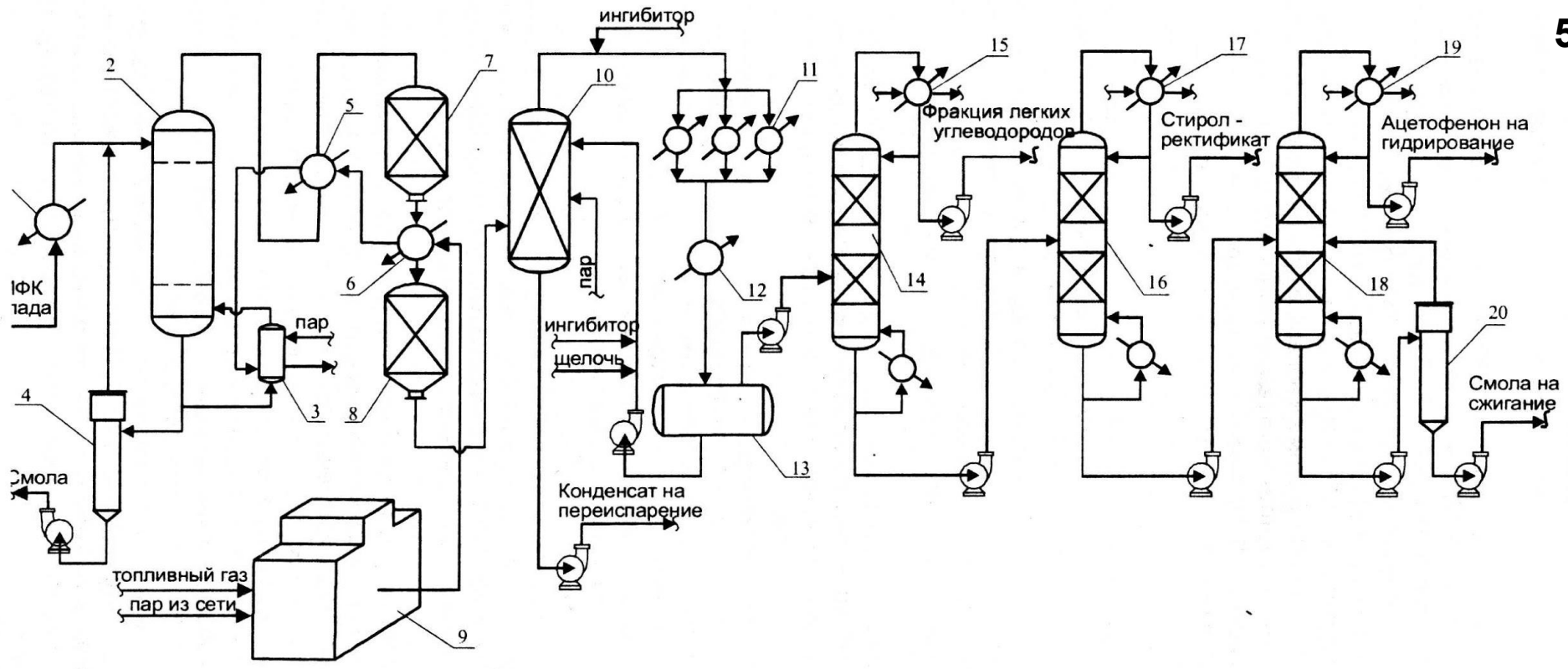
Общий материальный баланс реактора подразумевает равенство массовых потоков на входе и выходе из аппарата (составляется по всем компонентам системы)



B, D - итербитые ирмеси

$G_1 + G_2 = G_3 + G_4$

G_i [кг/час]

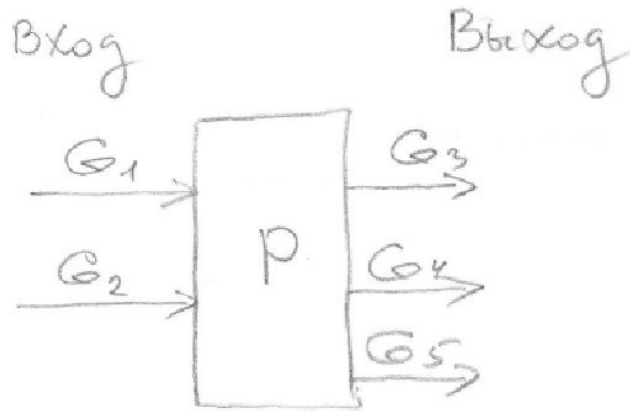


1, 5, 6 – подогреватели, 2- колонна переиспарения 1-ФЭТ, 3 – кипятильник, 4, 20 – роторно-плёночные испарители, 7, 8 – реакторы, 9 – трубчатая печь, 10 – скруббер, 11 – воздушные конденсаторы, 12 – водяной конденсатор, 13 – отстойник, 14, 16, 18 – ректификационные колонны, 15, 17, 19 – конденсаторы.

+

N п/п	Приход	Количество				Расход	Количество			
		по проекту		достигнутое на 1 января года <u>утверж-</u> <u>дения ТР</u>			по проекту		достигнутое на 1 января года <u>утверж-</u> <u>дения ТР</u>	
		кг /час	% (от сум- марного прихода)	кг/час	% (от суммар- ного при- хода)		кг /час	% (от суммар- ного расхода)	кг /час	% (от суммар- ного расхода)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Фракция метил- фенилкарбинола (МФК), в т. ч.:	32889,3	98,84	29376,9	99,11	Этилбензольная фракция	159,0	0,48	300,0	1,01
	- МФК	23641,6		24830,9		Стирол-ректификат	16814,0	50,53	18786,3	63,38
	- ацетофенон	9228,7		4511,4		Смола:				
	- бензальдегид	15,0		29,0		К-116	160,0	0,48	147,0	0,49
	- этилбензол	3,0		4,6		К-117	794,5	2,4	562,5	1,89
	- бензойная кислота	1,0		1,0		К-115	47,6	0,14	25,0	0,08
2	Ингибитор	15,4	0,05	13,3	0,04	<u>Отдувки</u> на факел	6,32	0,02	6,8	0,02
3	Щелочь	70,0	0,21	70,0	0,24	<u>Отдувки</u> в топливную сеть	160,7	0,48	151,3	0,53
4	Водород	280,3	0,84	178,5	0,6	ХЗВ на сжигание	3157,1	9,48	3753,46	12,66
5	<u>Меднохромбарие-</u> <u>вый катализатор</u>	20,0	0,06	2,17	0,01	Несконденсированные газы	21,5	0,07	23,13	0,08
						<u>Гидрогенизат</u>	11947,6	35,9	5879,7	19,84
						Потери	6,68	0,02	5,68	0,02
	Итого	33275,0	100	29640,87	100	Итого	33275,0	100	29640,87	100

Частный материальный баланс реактора по компоненту реакционной системы (реагенту или продукту) составляется с учетом расходования или накопления вещества в результате химической реакции:



$$G_i \text{ [кг/ч]}$$

$$G_1 + G_2 = G_3 + G_4 + G_5$$

$$G_1 \cdot w_{A,1} + G_2 \cdot w_{A,2} = G_3 \cdot w_{A,3} + G_4 \cdot w_{A,4} + G_5 \cdot w_{A,5} \pm \Delta G_{A, \text{xp}}$$

$w_{A,i}$ – концентрация вещества А в i -ом потоке (размерность концентрации ???)

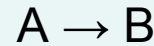
$\Delta G_{A, \text{xp}}$ – масса вещества А расходующаяся (или образующаяся) в результате химической реакции в единицу времени, кг/ч

Элементный баланс может быть составлен по любому элементу, например:

- по углероду для органических смесей
- по азоту
- по сере
- по кислороду

Как и для других видов материального баланса, количество элемента, по которому составляется баланс, должно быть одинаковым на входе и выходе из системы.

Уравнение материального баланса для элементарного объема аппарата, в котором протекает химическая реакция:



Уравнение конвективного массообмена, дополненное слагаемым r_A , которое учитывает протекание химической реакции

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -W_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - W_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - W_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) - r_A$$

где C_A – концентрация реагента А в реакционной смеси;

x, y, z – пространственные координаты;

W_x, W_y, W_z – составляющие скорости потока по осям x, y, z ;

D – коэффициент диффузии вещества А;

r_A – скорость химической реакции

Левая часть уравнения $\frac{\partial C_A}{\partial \tau}$ характеризует изменение концентрации вещества

А во времени в элементарном объеме dV

слагаемое $(-W_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - W_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - W_z \frac{\partial C_A}{\partial z})$

отражает изменение концентрации реагента вследствие конвективного переноса

слагаемое $D(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2})$

отражает изменение концентрации в результате переноса вещества путем молекулярной диффузии

слагаемое r_A показывает изменение концентрации за счет химической реакции

Гидродинамические модели реакторов. Вывод характеристических уравнений.

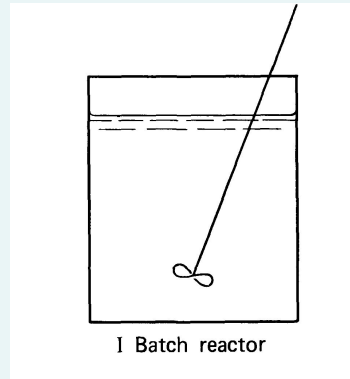
Любой химический реактор в большем или меньшем приближении можно описать одной из следующих моделей:

- ✓ реактор идеального смешения периодического действия РИС-П;
- ✓ реактор идеального смешения непрерывного действия РИС-Н;
- ✓ реактор идеального вытеснения непрерывного действия РИВ;
- ✓ каскад реакторов идеального смешения непрерывного действия К-РИВ-Н (ячеечная модель).

Уравнение реактора любого типа (модели) получают из уравнения материального баланса, составленного по одному из веществ, участвующих в химической реакции (обычно по одному из реагентов)

Реактор идеального смешения периодического действия РИС-П

Аппарат с мешалкой, в который периодически загружают исходные реагенты и также периодически выгружают продукты.



Режим идеального смешения подразумевает, что в реакторе создается настолько интенсивное перемешивание, что в каждый момент времени концентрация реагентов одинакова по всему объему реактора и изменяется лишь во времени, по мере протекания химической реакции:

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = \frac{\partial C_A}{\partial y} = \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = 0$$

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = r_A$$

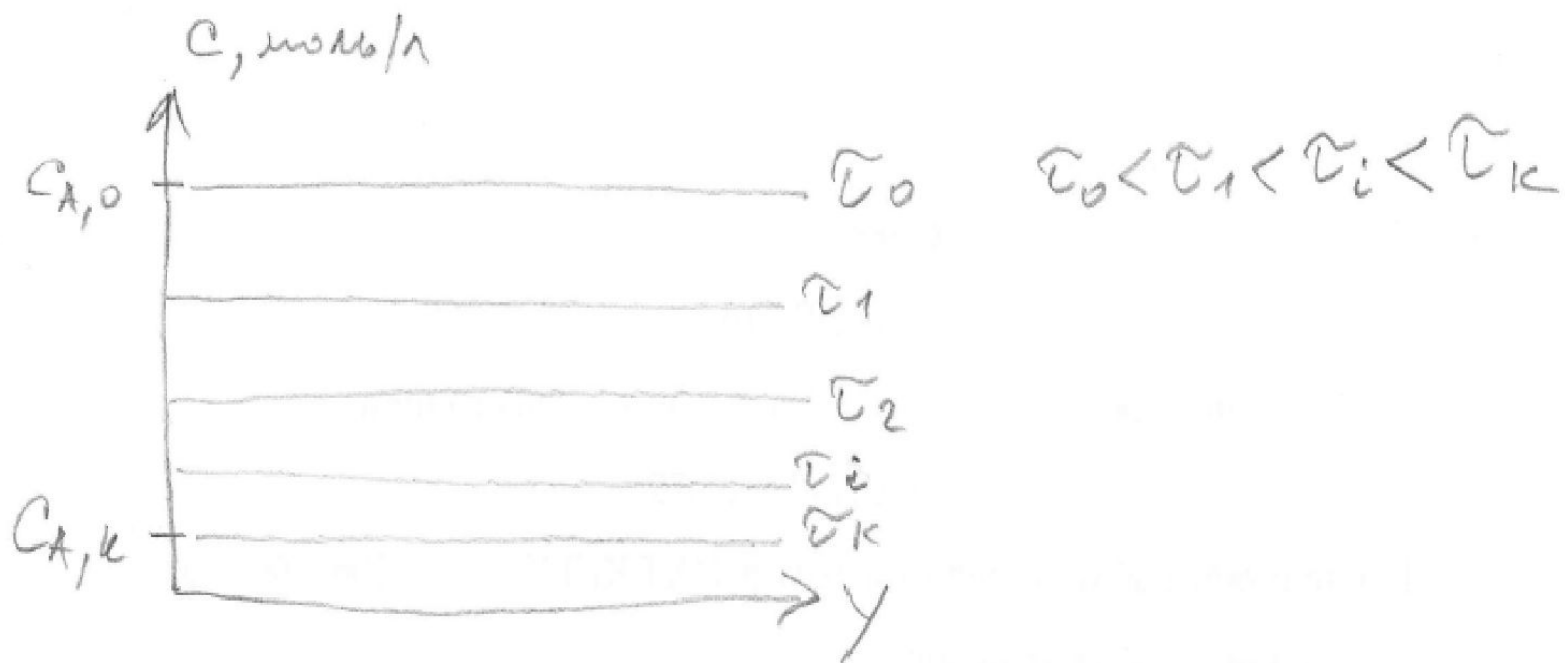
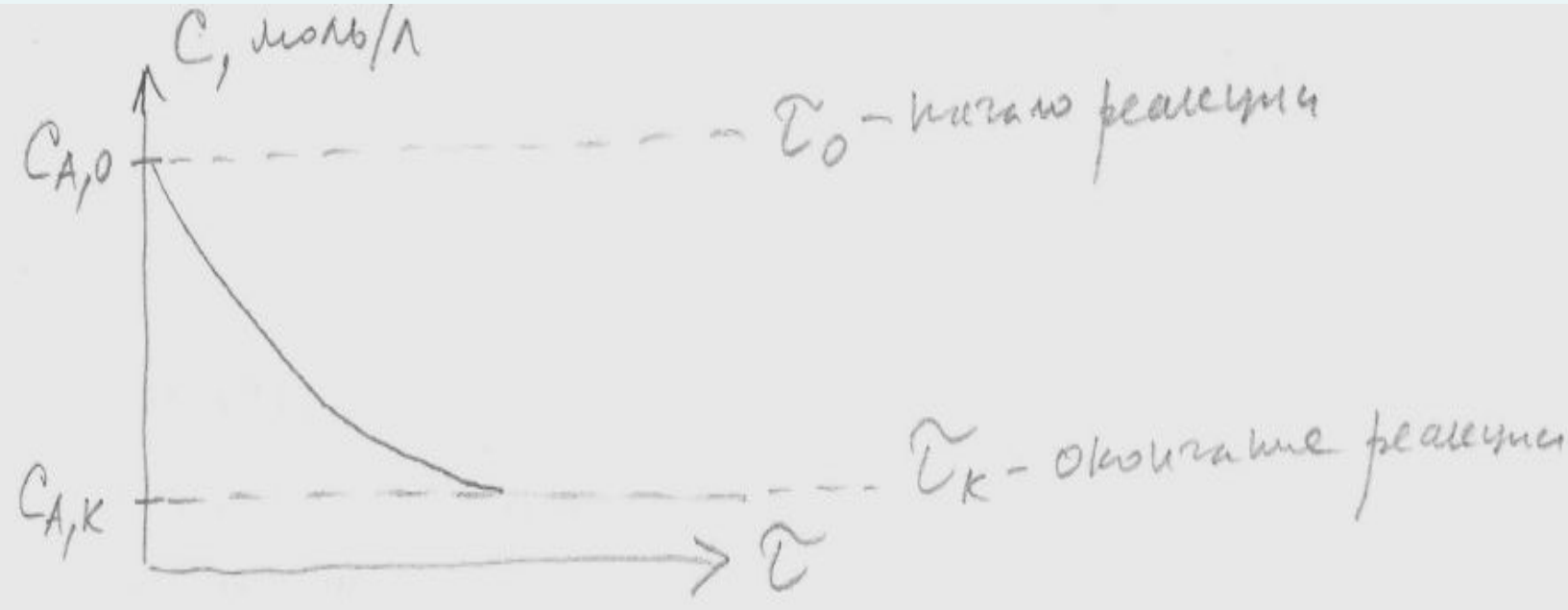
Графические зависимости:

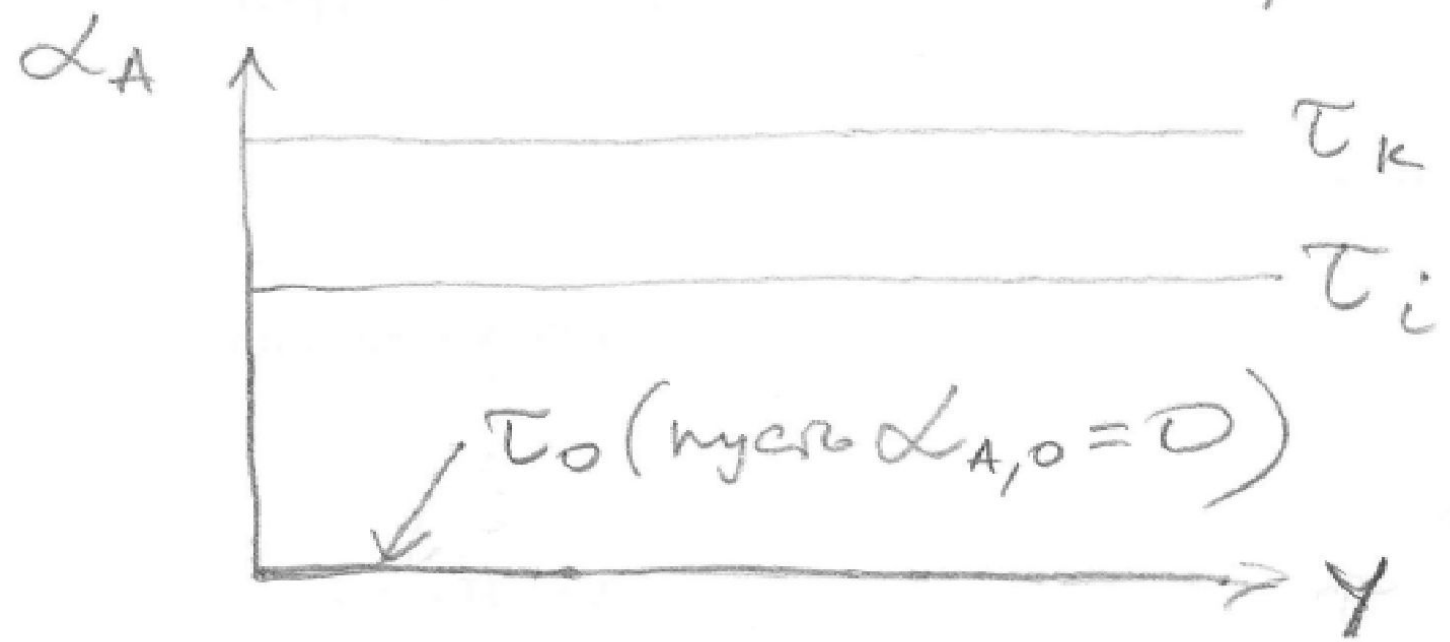
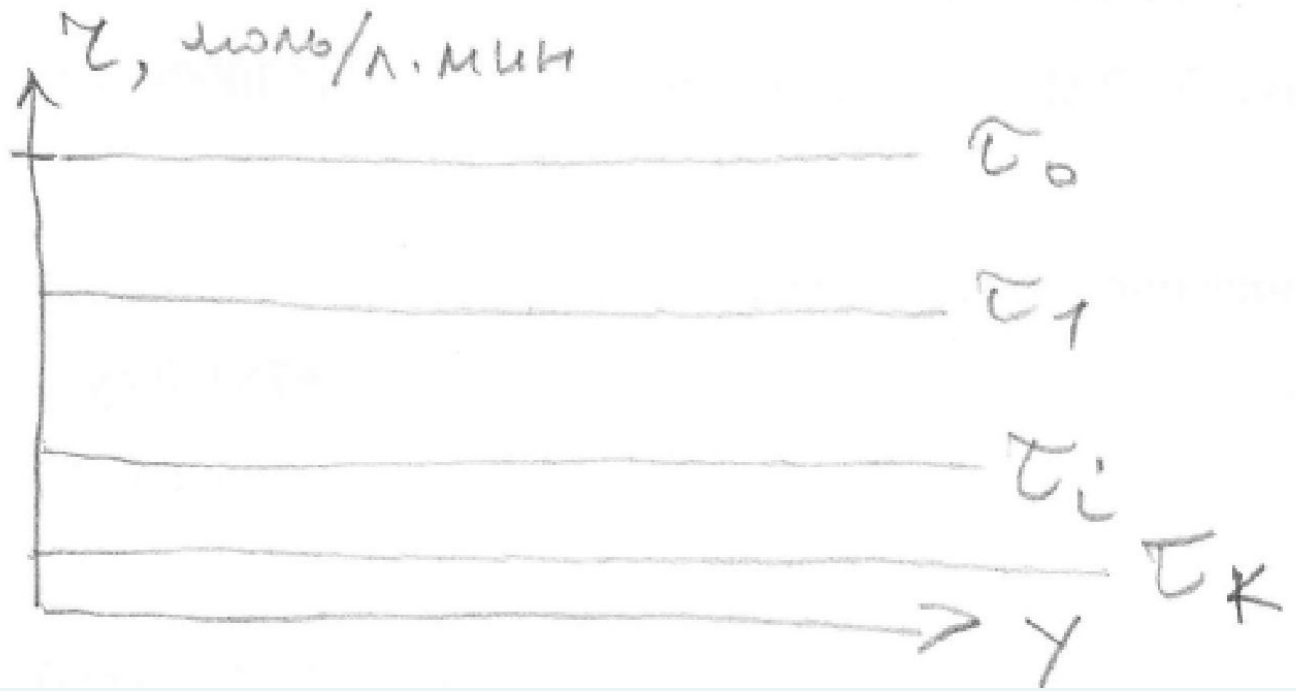
1. Изменение концентрации реагента во времени $C_A = f(\tau)$

2. Изменение концентрации реагента по объему аппарата в данный момент времени (беря по абсциссе одну из координат трехмерного пространства x, y, z) $C_A = f(y)$

3. Изменение скорости химической реакции по объему аппарата в данный момент времени (беря по абсциссе одну из координат трехмерного пространства x, y, z) $r_A = f(y)$

4. Изменение степени превращения реагента по объему аппарата в данный момент времени (беря по абсциссе одну из координат трехмерного пространства x, y, z) $\alpha_A = f(y)$





При $V_{\text{реакци.смеси}} = \text{const}$ $C_A = C_{A,0} (1 - \alpha_A)$

$$-\frac{d[C_{A,0}(1 - \alpha_A)]}{d\tau} = r_A$$

$$-\int_0^{\alpha_A} \frac{d[C_{A,0}(1 - \alpha_A)]}{r_A} = \int_0^{\tau} d\tau$$

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{\alpha_A} \frac{d(\alpha_A)}{r_A} \quad \text{- характеристическое уравнение РИС-П}$$

Предположим, что в реакторе протекает простая необратимая реакция «n»-го порядка



По закону действующих масс скорость этой реакции равна произведению константы скорости и концентрации реагента в степени n:

$$r_A = kC_A^n = kC_{A,0}^n (1 - \alpha_A)^n$$

Подставляя это выражение скорости реакции в характеристическое уравнение РИС-П получаем:

$$\tau = C_{A,0} \cdot \int_0^{\alpha_A} \frac{d(\alpha_A)}{kC_{A,0}^n (1 - \alpha_A)^n} = \frac{1}{k \cdot C_{A,0}^{n-1}} \cdot \int_0^{\alpha_A} \frac{d(\alpha_A)}{(1 - \alpha_A)^n}$$

Самостоятельно вывести уравнение для частного случая, когда порядок реакции равен 0

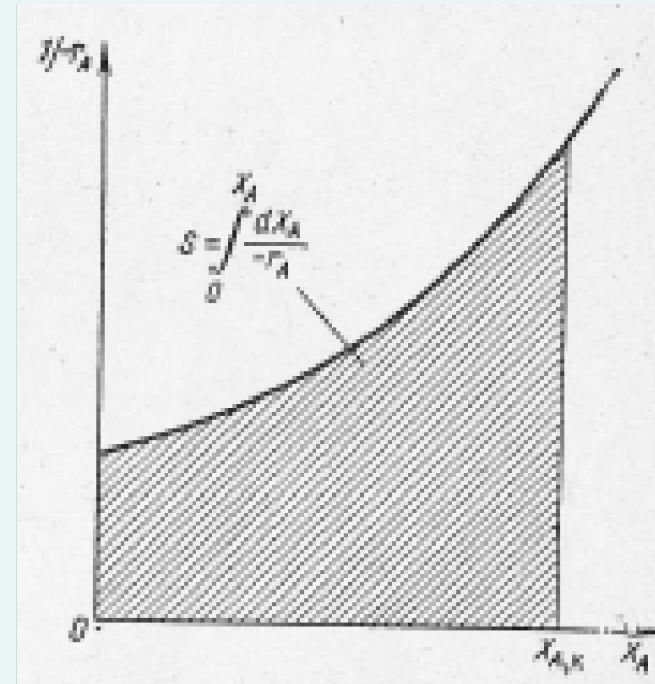
Графический расчет времени пребывания

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{\alpha_A} \frac{d(\alpha_A)}{r_A}$$

1. Для конкретного уравнения скорости химической реакции строим графическую зависимость:

$$\frac{1}{r_A} = f(\alpha_A)$$

На рисунке степень превращения обозначена x_{A0}



2. Вычисляем S - площадь под кривой, «отсекаемую» по значениям абсцисс, соответствующим начальной и конечной степеням превращения реагента А (в приведенном примере на момент начала реакции $\alpha_{A,0} = 0$).

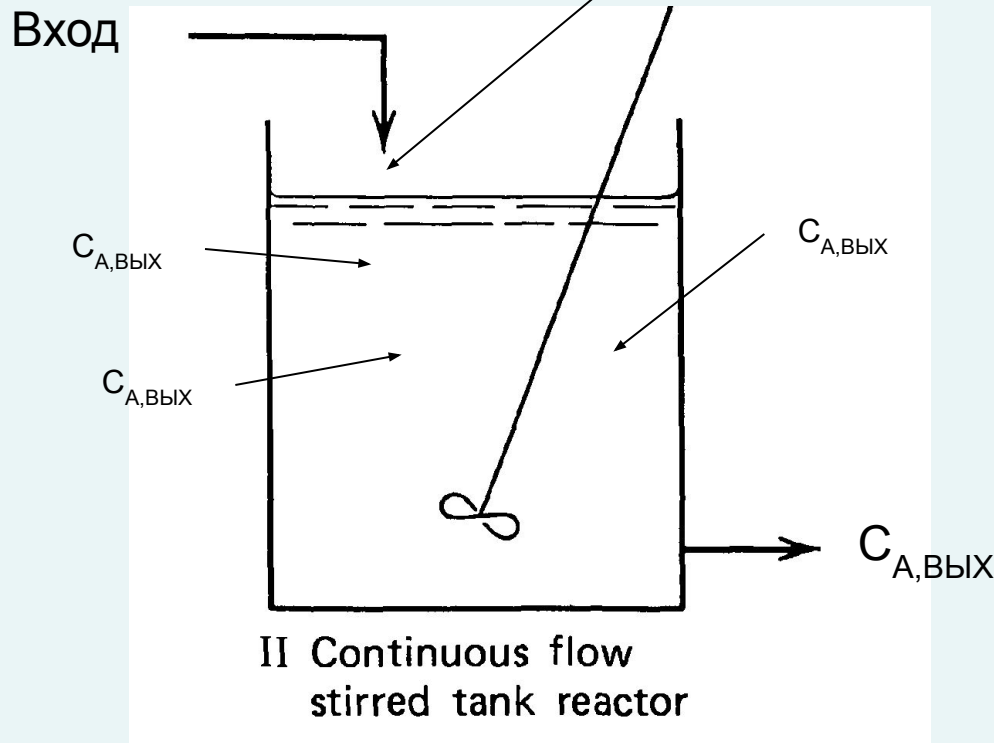
3. Рассчитываем время пребывания, необходимое для достижения степени превращения $\alpha_{A,k}$:

$$\tau = C_{A,0} \cdot \int_0^{\alpha_A} \frac{d(\alpha_A)}{r_A} = C_{A,0} \cdot S$$

Аппарат с мешалкой, в который непрерывно подают реагенты и также непрерывно выводят из него продукты

Принимается, что подаваемое в реактор сырье с концентрацией реагента $C_{A,0}$ мгновенно смешивается с реакционной массой, находящейся в реакторе и по всему объему реактора устанавливается одинаковая концентрация реагента, равная его концентрации на выходе $C_{A,ВЫХ}$

$C_{A,0}$ – концентрация в гипотетической точке пространства реактора с координатами x_0, y_0, z_0



Графические зависимости:

1. Изменение концентрации реагента по объему аппарата для времени пребывания (реакции) τ (беря по абсциссе одну из координат трехмерного пространства x, y, z)

$$C_A = f(y)$$

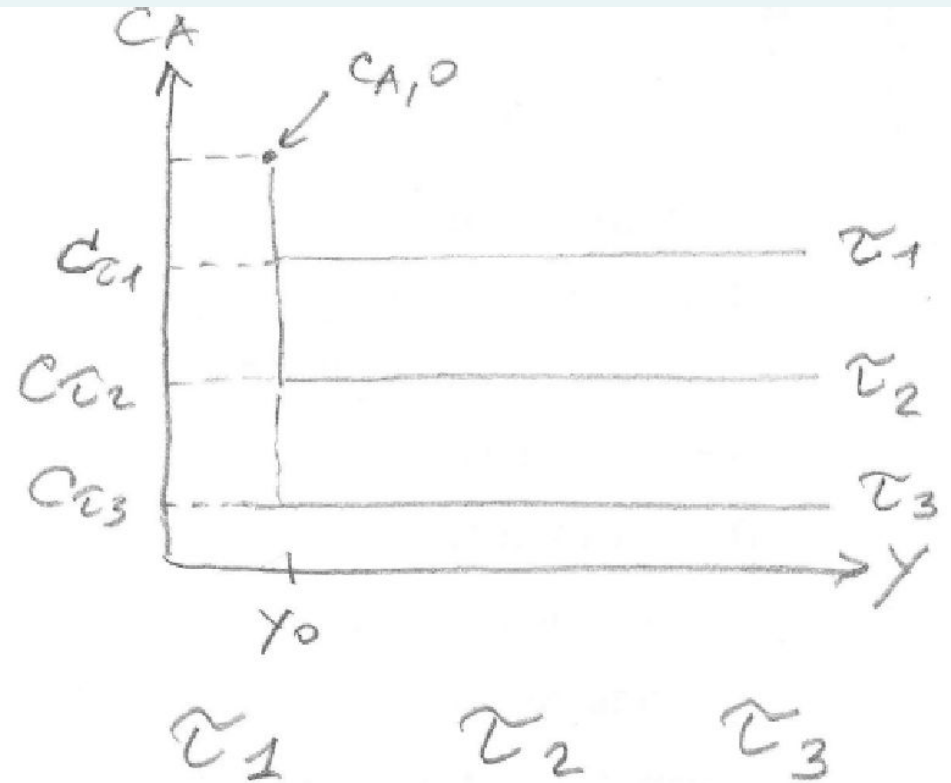
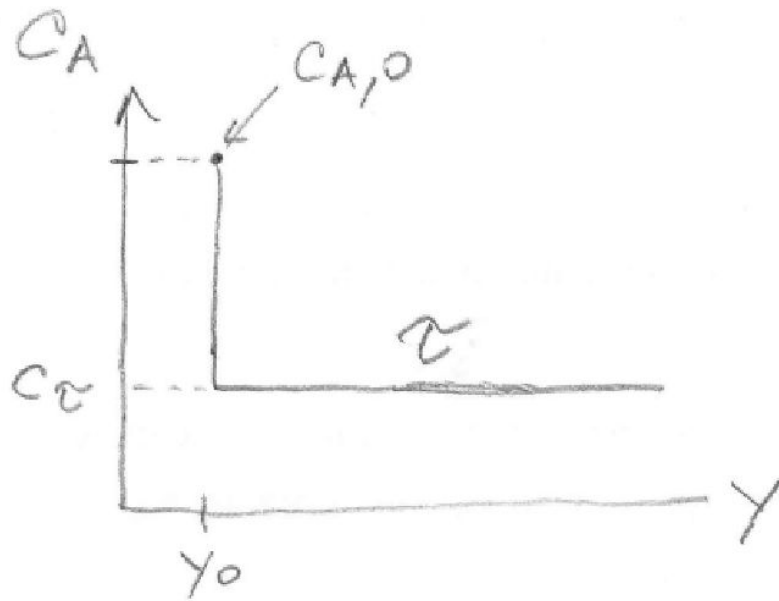
2. Изменение концентрации реагента по объему аппарата для нескольких значений времени пребывания (реакции) τ_1, τ_2, τ_3 (беря по абсциссе одну из координат трехмерного пространства x, y, z) $C_A = f(y)$

(Учсть, что величина перепада между начальной и конечной концентрацией зависит при прочих равных условиях от величины скорости химической реакции и от времени пребывания реакционной смеси в реакторе.

Чем выше скорость и больше время, тем больше скачок концентрации)

3. Изменение скорости химической реакции по объему аппарата (беря по абсциссе одну из координат трехмерного пространства x, y, z) $r_A = f(y)$

4. Изменение степени превращения реагента по объему аппарата (беря по абсциссе одну из координат трехмерного пространства x, y, z) $\alpha_A = f(y)$



Как соотносятся τ_1 , τ_2 , τ_3 ?

μ_A 

САМОСТОЯТЕЛЬНО

 γ α_A 

САМОСТОЯТЕЛЬНО

 γ

Поскольку для РИС-Н (работающего в стационарном режиме) характерно отсутствие градиента параметров и во времени, и по объему реактора – для вывода характеристического уравнения используют уравнение материального баланса в виде:

$$N_{A \text{ приход}} - N_{A \text{ расход}} = N_{A \text{ ХимРеакции}}$$

левая часть уравнения

$$N_{A \text{ приход}} - N_{A \text{ расход}} = V \cdot (C_{A,0} - C_{A, \text{вых}}),$$

где V – объемный расход сырьевого потока, л/мин;

C_A – концентрация, моль/л

правая часть уравнения $N_{A \text{ ХимРеакц}} = r_A \cdot V_P,$

где V_P – рабочий объем реактора, л;

r_A – скорость химической реакции, моль/(л · мин)

$$V \cdot (C_{A,0} - C_A) = r_A \cdot V_P$$

$$\frac{V_P}{V} = \tau = \frac{C_{A,0} - C_A}{r_A} = C_{A,0} \cdot \frac{\alpha_A}{r_A}$$

$$\tau = C_{A,0} \frac{\alpha_A}{r_A} \quad - \text{характеристическое уравнение для РИС-Н}$$

Предположим, что в реакторе протекает простая необратимая реакция «n»-го порядка $nA \rightarrow \text{продукты}$

По закону действующих масс скорость этой реакции равна произведению константы скорости и концентрации реагента в степени n:

$$r_A = kC_A^n = kC_{A,0}^n (1 - \alpha_A)^n$$

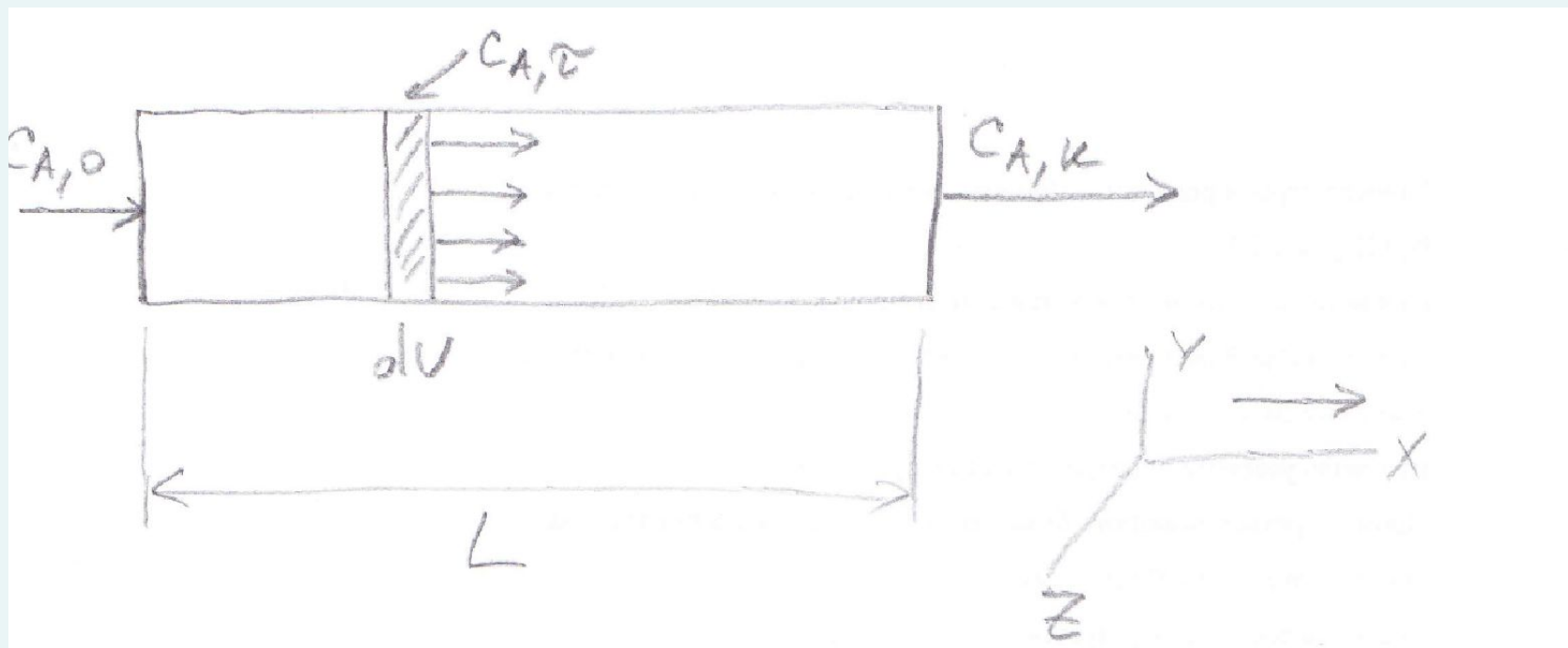
Подставляя это выражение скорости реакции в характеристическое уравнение РИС-Н получаем:

$$\tau = C_{A,0} \frac{\alpha_A}{-r_A} = \frac{C_{A,0} \cdot \alpha_A}{k \cdot C_{A,0}^n \cdot (1 - \alpha_A)^n} = \frac{\alpha_A}{k \cdot C_{A,0}^{n-1} \cdot (1 - \alpha_A)^n}$$

Самостоятельно вывести уравнение для частного случая, когда порядок реакции равен 0

На вход реактора непрерывно подаются реагенты, которые превращаются в продукты реакции по мере перемещения их по длине реактора.

Любая частица потока движется прямолинейно и равномерно, не происходит ни продольного, ни поперечного перемешивания, то есть время пребывания каждой частицы в реакторе одинаково. Таким образом, модель РИВ предполагает движение реакционной смеси только в одном направлении – по x – координате, то есть по длине реактора L .



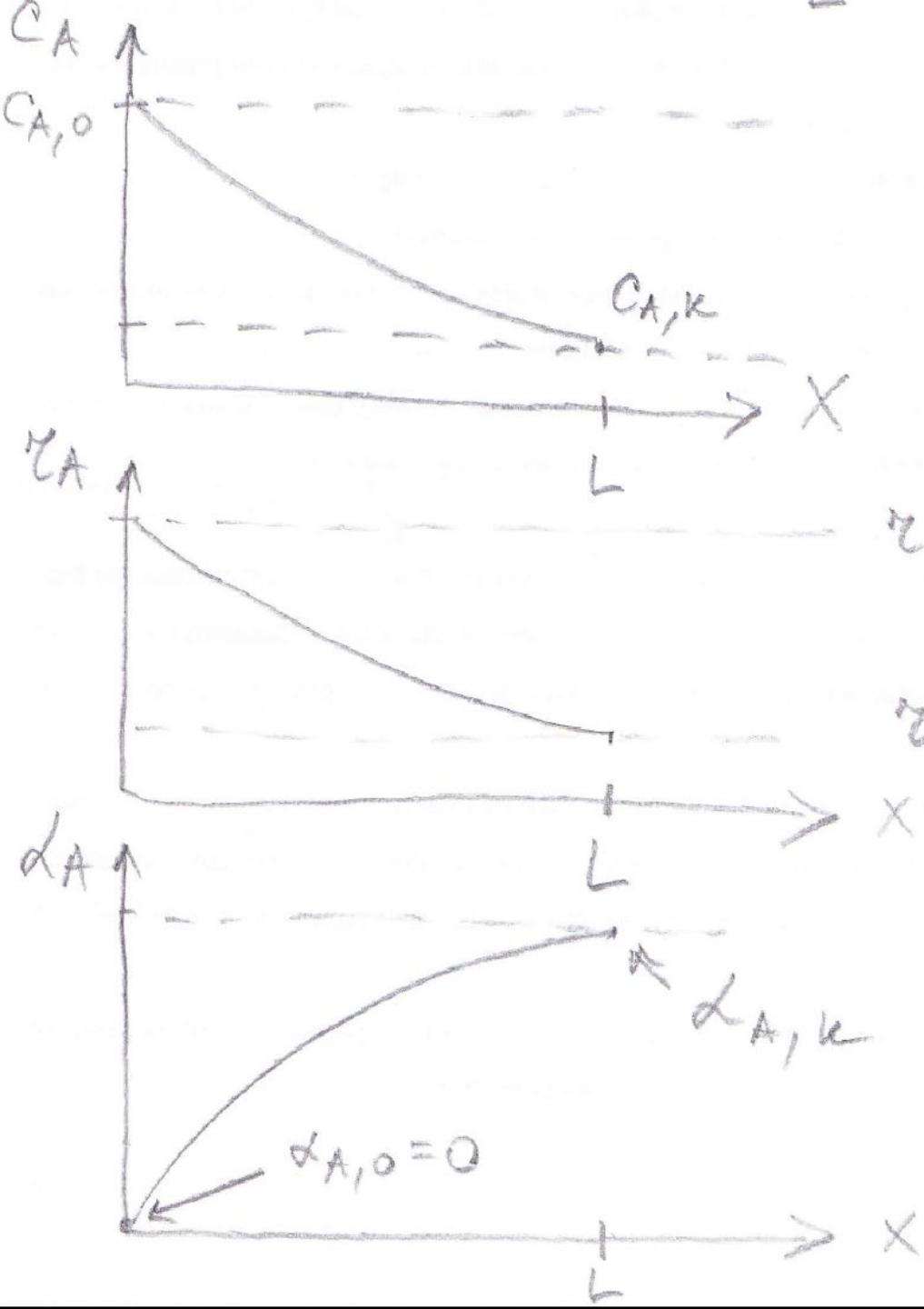
К режиму РИВ близок трубчатый аппарат, в котором отношение длины трубы к ее диаметру $L/d > 20$

Графические зависимости:

Изменение концентрации реагента по длине реактора L (абсцисса соответствует координате трехмерного пространства x)

Изменение скорости химической реакции по длине реактора L

Изменение степени превращения реагента по длине реактора L



Так как изменение концентрации происходит только в одном направлении - по длине реактора, а составляющие конвективного переноса по осям y и z равны 0 имеем:

$$-W_x \frac{\partial C_A}{\partial x} = -W \frac{\partial C_A}{\partial L}$$

$$-W_y \frac{\partial C_A}{\partial y} = -W_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0$$

где W – линейная скорость движения реакционной смеси, L – длина реактора

Важно: с учетом малой величины скорости молекулярной диффузии по сравнению со скоростью конвективного переноса, диффузионная составляющая дифференциального уравнения материального баланса может быть приравнена к нулю:

$$D\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}\right) = 0$$

С учетом вышеизложенного получаем для реактора РИВ уравнение материального баланса в виде:

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -W \frac{\partial C_A}{\partial L} - r_A$$

Как было отмечено выше, для реактора, работающего в стационарном режиме, концентрация в любой точке аппарата является величиной, постоянной во времени, то есть:

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -W \frac{\partial C_A}{\partial L} - r_A = 0 \quad \text{или} \quad -W \frac{\partial C_A}{\partial L} = r_A$$

Линейная скорость движения реакционной смеси в реакторе с постоянной площадью сечения равна

$$W = \frac{dL}{d\tau} \quad \text{или} \quad dL = W d\tau$$

С учетом этого уравнение материального баланса преобразуется как:

$$\frac{WdC_A}{Wd\tau} = r_A \Rightarrow \frac{dC_A}{d\tau} = r_A$$

$$C_A = C_{A,0}(1 - \alpha_A) \Rightarrow \frac{d[C_{A,0}(1 - \alpha_A)]}{d\tau} = r_A$$

После разделения переменных и интегрирования получаем:

$$\int_0^{\tau} d\tau = \tau = C_{A0} \int_0^{\alpha_A} \frac{d(\alpha_A)}{-r_A} \quad \text{характеристическое уравнение для РИВ,}$$

работающего в стационарном режиме

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{\alpha_A} \frac{d(\alpha_A)}{-r_A} \quad - \text{ характеристическое уравнение РИС-П}$$

$$\tau = C_{A0} \int_0^{\alpha_A} \frac{d(\alpha_A)}{-r_A} \quad - \text{ характеристическое уравнение РИВ}$$

Как видно, характеристические уравнения материального баланса для РИС-П и РИВ одинаковы, то есть время достижения заданной степени превращения реагента в этих реакторах одно и то же.

Но в РИС-П полное время процесса складывается не только из рабочего времени, рассчитываемого по характеристическому уравнению, но и из времени на вспомогательные операции - загрузку реагентов, выхода на рабочую температуру, охлаждение реакционной массы по окончании реакции, выгрузку реакционной массы, подготовку реактора к следующему синтезу

В РИВ вспомогательных операций нет, поэтому интенсивность РИВ выше, чем у РИС-П.

Сравнение РИС-Н и РИВ

В РИС-Н вспомогательных операций нет, как и в случае РИВ, но гидродинамическая обстановка в реакторах различная.

Проведем сравнение этих реакторов исходя из изменения концентрации реагента и скорости химической реакции:

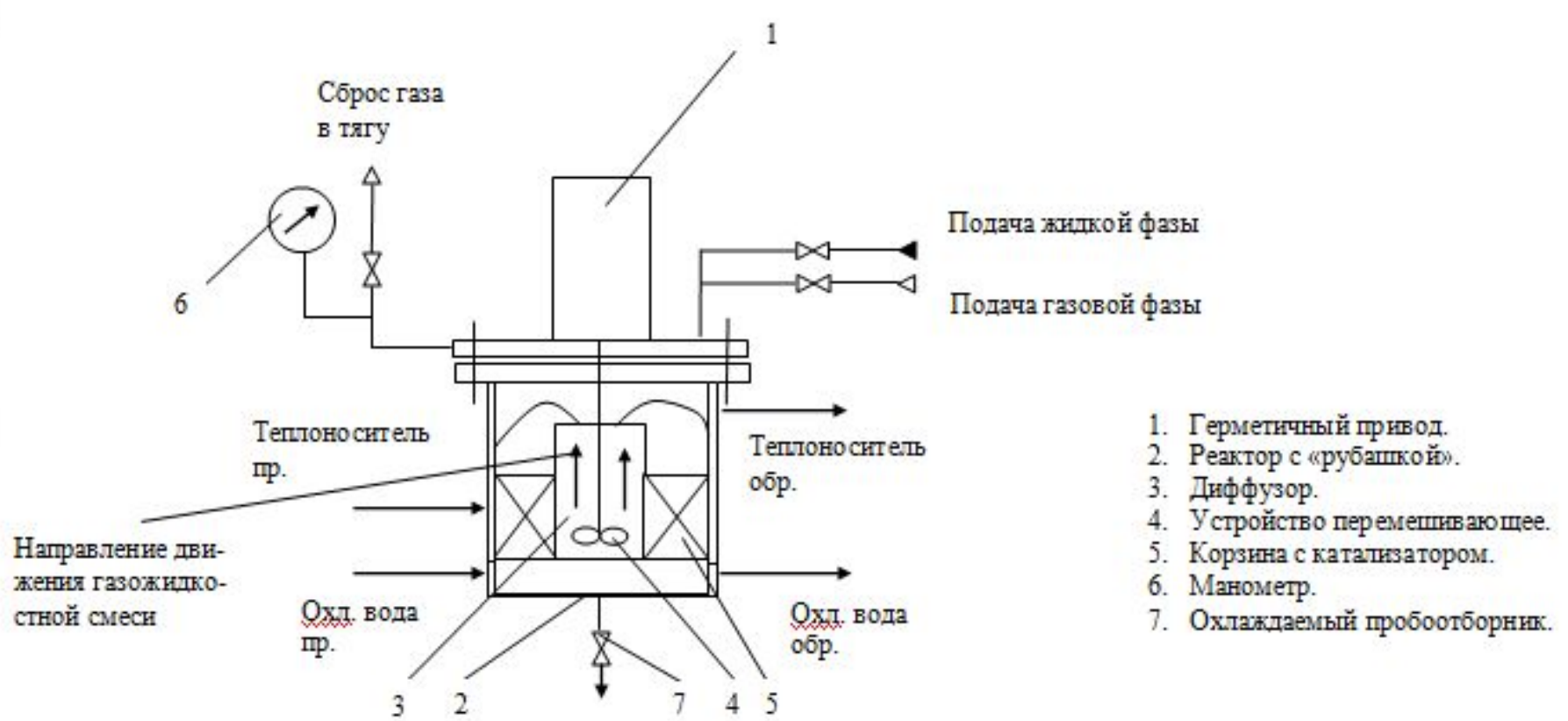
в РИВ-Н наблюдается постепенное уменьшение концентрации реагента по длине реактора (*см. соответствующий график*), а в РИС-Н – резкое падение концентрации от начального до конечного значения (*см. соответствующий график*).

Поскольку скорость реакции прямо пропорциональна концентрации реагента, профили скорости имеют вид такой же, как и профили концентрации (*см. соответствующие графики*).

Вывод: поскольку в РИВ в среднем концентрация реагента и скорость реакции выше, чем в РИС-Н, интенсивность РИВ выше чем РИС-Н.

Обратить внимание: для реакции псевдонулевого порядка, когда скорость не зависит от концентрации, различие между реакторами РИВ и РИС-Н вырождается.

Реакция гидрирования боковой цепи альфа-метилстирола исследовалась в реакторе смешения периодического действия (см. рисунок)



1. Герметичный привод.
2. Реактор с «рубашкой».
3. Диффузор.
4. Устройство перемешивающее.
5. Корзина с катализатором.
6. Манометр.
7. Охлаждаемый пробоотборник.



Общий вид кинетического уравнения
в соответствии с законом действующих масс

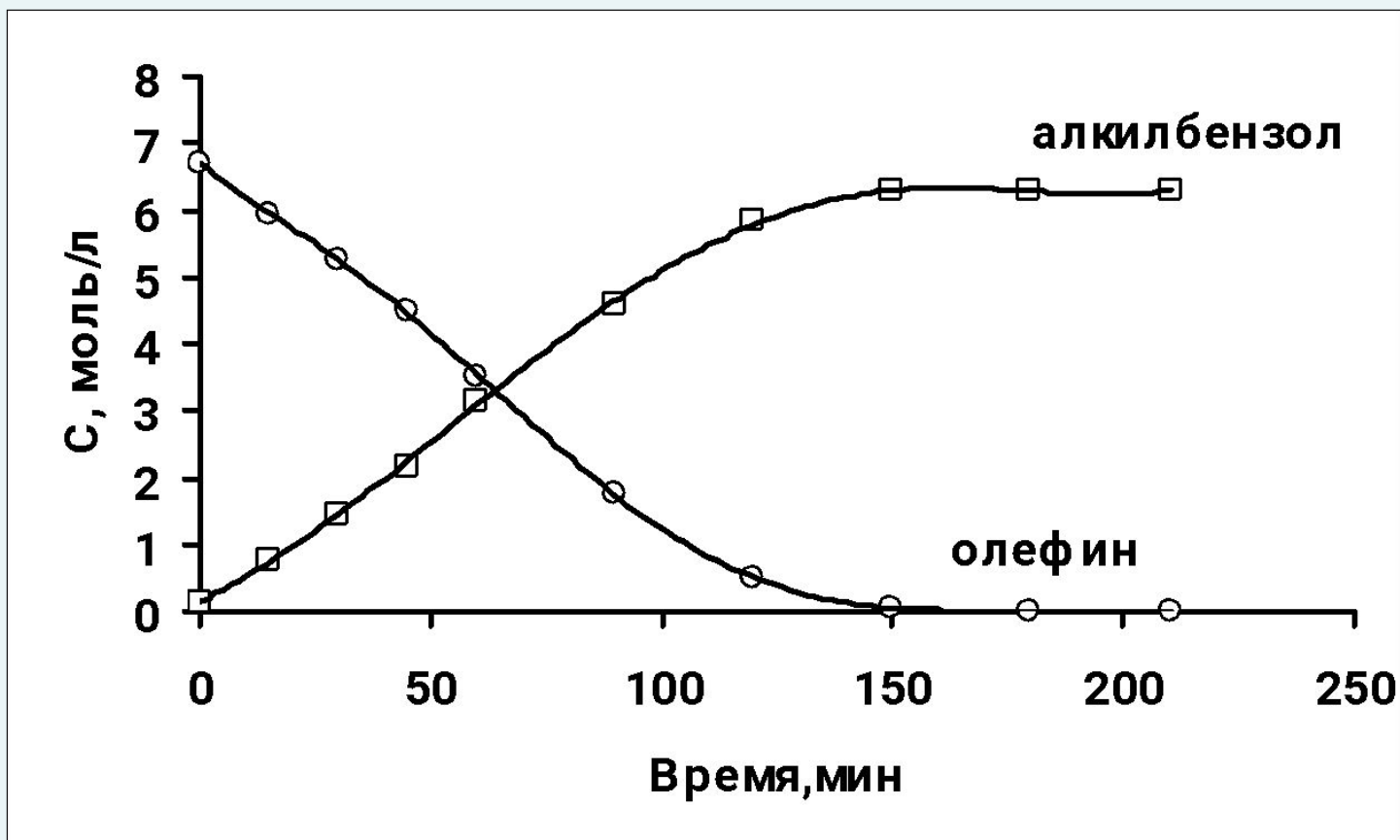
$$r = - \frac{dC_{\text{олефин}}}{d\tau} = k_{\text{эфф}} \cdot C_{\text{олефин}}^a \cdot C_{\text{водород}}^b \cdot C_{\text{катализатор}}^c$$

где $k_{\text{эфф}}$ - эффективная константа скорости, л/(г·мин), размерность массы в знаменателе соответствует массе катализатора;

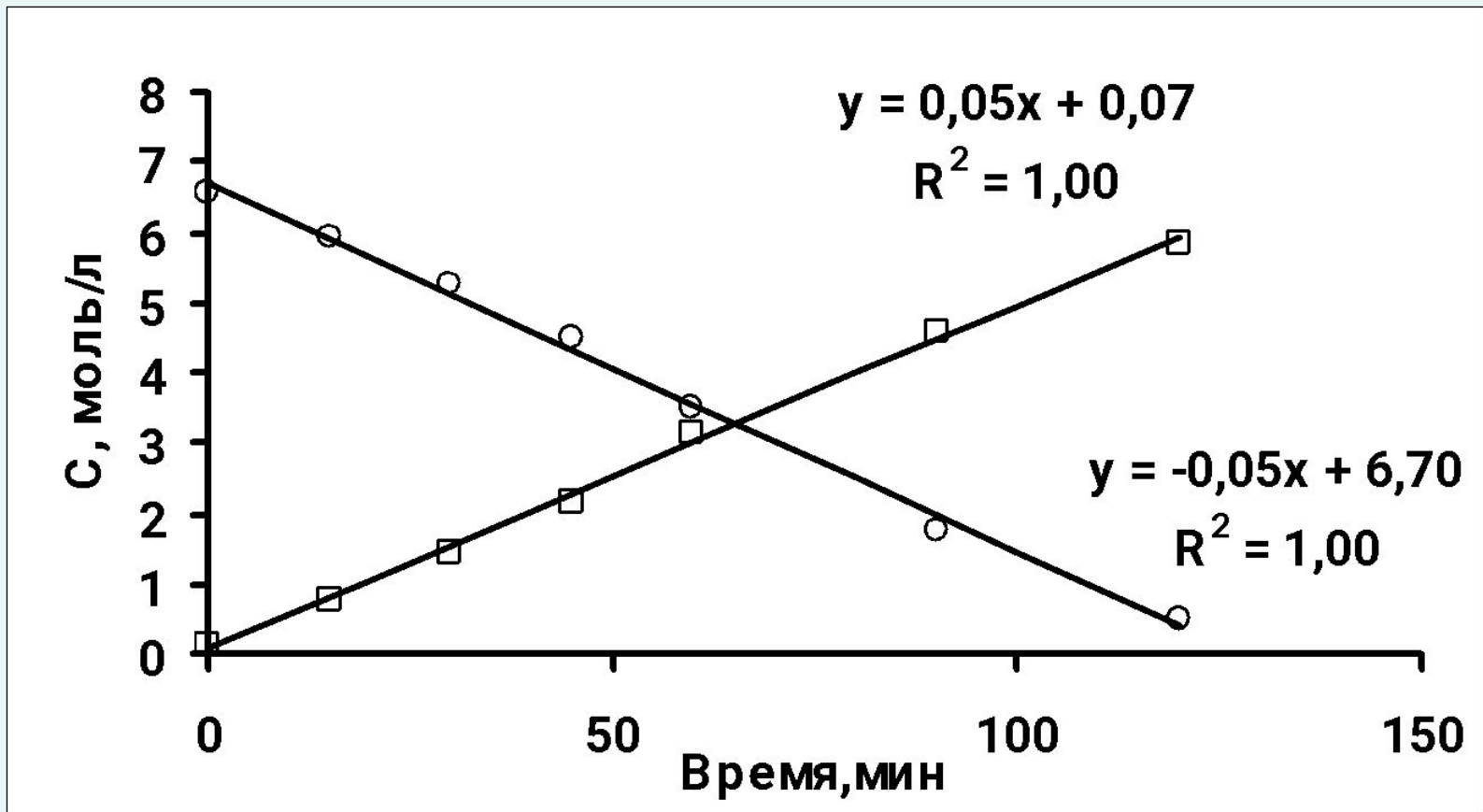
$C_{\text{катализатор}}$ - “концентрация” катализатора (отношение массы катализатора к объему жидкой фазы, г/л);

a, b - наблюдаемые порядки по олефину и водороду;

c - показатель степени при “концентрации” катализатора.

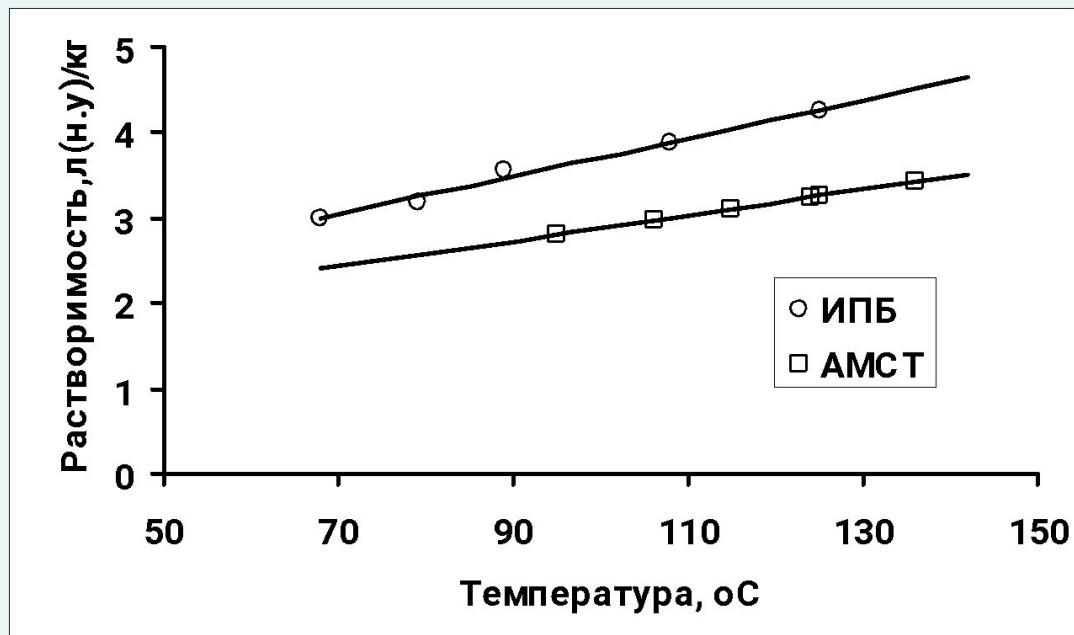


Кинетические кривые изменения концентрации реагента и продукта реакции
($m_{\text{кат.}} = 75 \text{ г}$; $t = 133 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 2,0 \text{ МПа}$)



Определение скорости реакции по линейным участкам кинетических кривых (те же данные, что и для предыдущего рисунка)

Исходя из вида кинетической кривой расходования олефина $dC/dt = \text{const}$ до остаточной концентрации порядка 0,3 моль/л скорость реакции не зависит от концентрации олефина, то есть наблюдаемый порядок по реагенту равен 0



Растворимость водорода в АМСТ и ИПБ в зависимости от температуры;
 давление $P_{\Sigma} = 3,0$ МПа

Полученные экспериментальные результаты по растворимости для температур $60 \div 150^{\circ}\text{C}$ и давлений $4 \div 30$ атм ($0,4 \div 3,0$ МПа) обобщены в виде температурных зависимостей коэффициента H' , аналогичного коэффициенту Генри (H), но без учета давления паров органических компонентов:

для альфа-метилстирола $H' = 5,31 \cdot \exp(629,8/T)$

для изопропилбензола $H' = 2,81 \cdot \exp(781,6/T)$

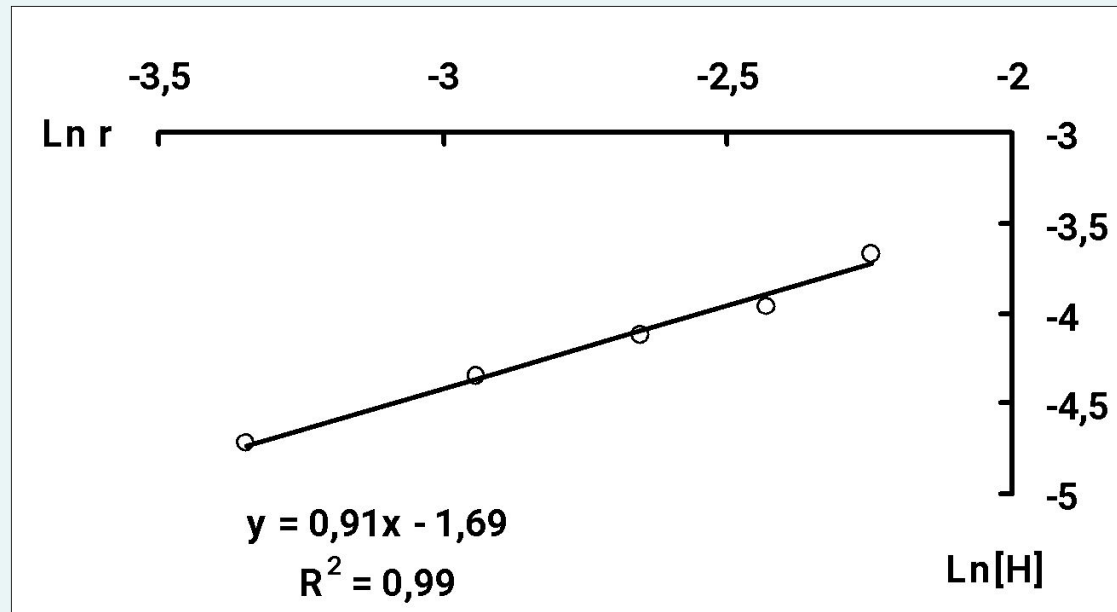
Растворимость водорода (дм³/кг) в присутствии и отсутствии катализатора (t = 149 °С, сырье 100%-й АМСТ)

Давление, МПа	Загрузка катализатора, г/л	
	0	250
1,0	1,173 ± 0,050	1,141 ± 0,050

Вывод: в исследуемых условиях, не зависимо от протекания химической реакции, концентрация водорода в жидкой фазе может быть приравнена к равновесной концентрации водорода в системе водород (газ) – растворитель (жидкость)

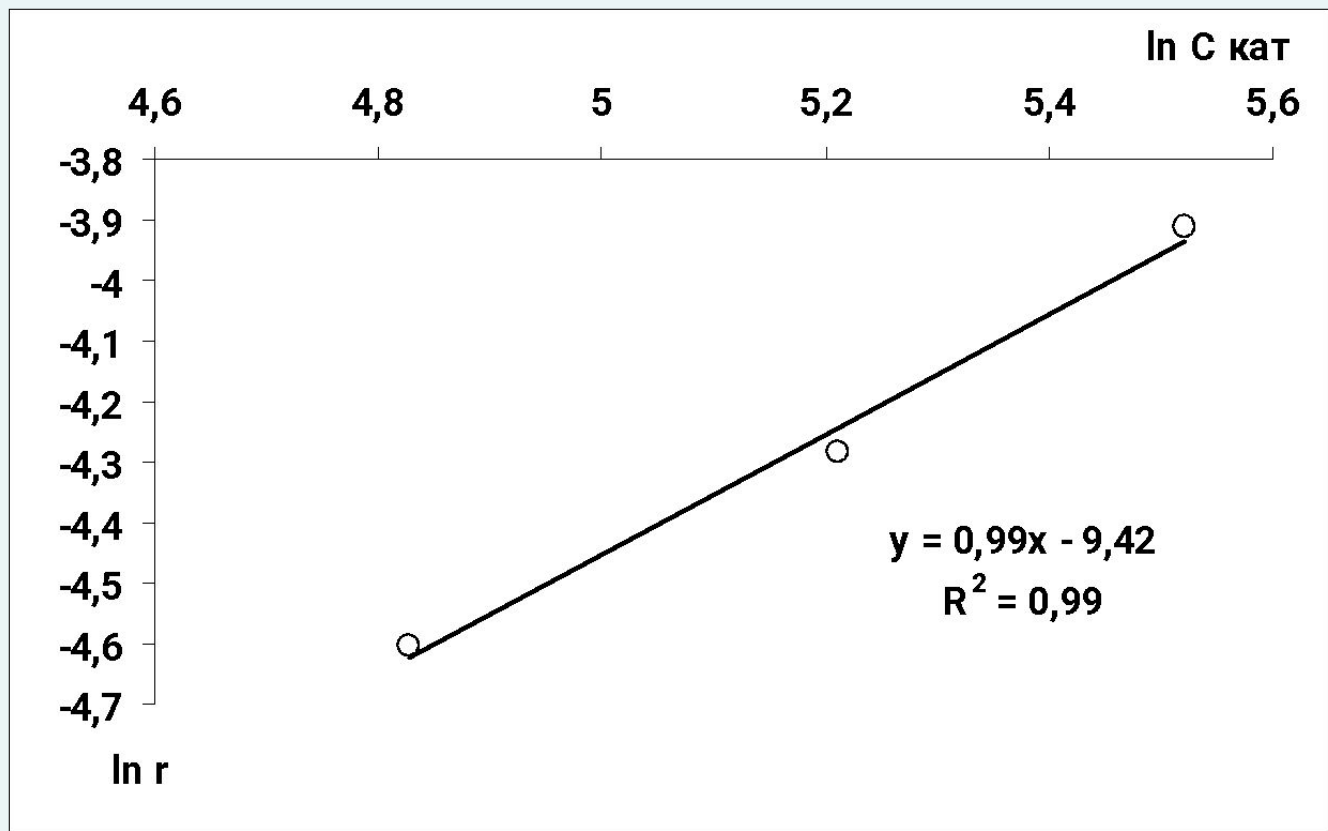
$$r = -\frac{dC_{\text{олефин}}}{d\tau} = k_{\text{эфф}} \cdot C_{\text{олефин}}^a \cdot C_{\text{водород}}^b \cdot C_{\text{катализатор}}^c$$

$$\ln r = \ln k_{\text{эфф}} + a \cdot \ln C_{\text{олефин}} + b \cdot \ln C_{\text{водород}} + c \cdot \ln C_{\text{кат}}$$



К определению порядка по водороду: логарифм скорости гидрирования альфа-метилстирола в зависимости от логарифма концентрации водорода в жидкой фазе (mкат. = 75 г; t = 101°C; P = 1÷3 МПа)

Вывод: порядок по водороду ~ 1



К определению порядка по катализатору: логарифм скорости гидрирования альфа-метилстирола в зависимости от логарифма концентрации катализатора в жидкой фазе ($C_{\text{кат.}} = 125 - 250$ г/л; $t = 101^\circ\text{C}$; $P = 1 \div 3$ МПа)

Итого:

порядок по олефину принимаем равным 0
порядок по водороду принимаем равным 1
порядок по катализатору принимаем равным 1
и преобразуем кинетическое уравнение к виду:

$$\begin{aligned} r &= -\frac{dC_{\text{олефин}}}{d\tau} = k_{\text{эфф}} \cdot C_{\text{олефин}}^a \cdot C_{\text{водород}}^b \cdot C_{\text{катализатор}}^c = \\ &= k_{\text{эфф}} \cdot C_{\text{олефин}}^0 \cdot C_{\text{водород}}^1 \cdot C_{\text{катализатор}}^1 = \\ k_{\text{эфф}} \cdot C_{\text{водород}} \cdot C_{\text{катализатор}} &= \left[k_{\text{эфф},0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \right] \cdot C_{\text{водород}} \cdot C_{\text{катализатор}} \end{aligned}$$

Как определяются параметры уравнения Аррениуса

$$k_{\text{эфф},0} \text{ и } E_A$$

1. Проводится серия экспериментов в изотермических условиях, когда переменной величиной в серии является только температура реакции, начальная концентрация реагента, общее давление, концентрация катализатора в каждом эксперименте одинаковы.
2. Для каждого эксперимента, выполненного при отдельной температуре определяется численное значение скорости реакции.
3. Исходя из вида кинетического уравнения по значению скорости химической реакции определяется численное значение эффективной константы скорости для каждого значения температуры реакции, для нашего примера это:

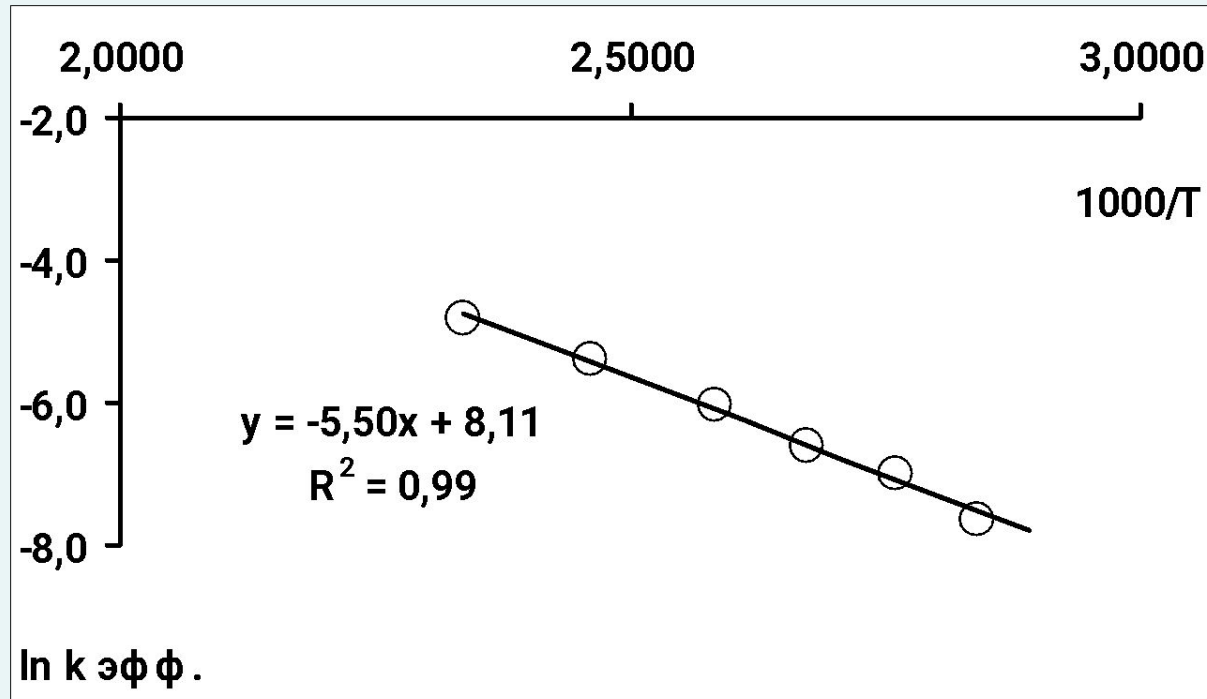
$$k_{\text{эфф}} = \frac{r}{C_{\text{водород}} \cdot C_{\text{катализатор}}}$$

4. После выполнения п. 3 мы получаем дискретную зависимость

$$k_{\text{эфф}} = f(\text{температура})$$

5. Преобразуем зависимость $k_{\text{эфф}} = f(\text{температура})$ в координатах

$$\ln k_{\text{эфф}} = f(1000/T)$$



Температурная зависимость логарифма $k_{\text{эфф.}}$
 ($C_{\text{кат.}} = 125 \text{ г/л}$; $t = 80 \div 155 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\Sigma} = 2,0 \text{ МПа}$)

Зависимость должна быть линейна, то есть аппроксимироваться уравнением

$$y = a + b \cdot x$$

Угловой коэффициент данной зависимости b равен величине « $- E_A/R$ »
 коэффициент a натуральному логарифму предэкспоненциального множителя
 $k_{\text{эфф.},0}$

Итоговое кинетическое уравнение скорости химической реакции:

$$\begin{aligned} r &= -\frac{dC_{\text{олефин}}}{d\tau} = k_{\text{эфф}} \cdot C_{\text{водород}} \cdot C_{\text{катализатор}} = \\ &= \left[k_{\text{эфф},0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \right] \cdot C_{\text{водород}} \cdot C_{\text{катализатор}} = \\ &= \left[3327 \cdot \exp\left(-\frac{45,7}{R \cdot T}\right) \right] \cdot C_{\text{водород}} \cdot C_{\text{катализатор}} \end{aligned}$$

Область применения кинетического уравнения ограничивается крайними значениями варьирования переменных параметров в ходе выполнения эксперимента.

В нашем примере это:

-диапазон температур 80 – 155 °С,

- диапазон давлений 1 – 3 МПа,

- диапазон концентраций катализатора 125 – 250 г/л

То есть мы можем вполне корректно рассчитать скорость реакции для следующих рабочих условий:

$$t = 123^{\circ} \text{C}$$

$$P_{\Sigma} = 2,25 \text{ МПа}$$

$$C_{\text{кат}} = 200 \text{ г/л}$$

Но не корректна экстраполяция за пределы варьирования, например расчет скорости для следующих рабочих условий:

$$t = 123^{\circ} \text{C}$$

$$P_{\Sigma} = 2,25 \text{ МПа}$$

$$C_{\text{кат}} = 280 \text{ г/л}$$

и т.п.