

УДК 66012.5

Ю.Н. Тюрин

ВЫХОД ПРОДУКТА В СИСТЕМЕ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Анализ уравнений выходов продуктов в системе параллельных и последовательных реакций первого порядка [1] позволил установить следующее:

- в зависимости от схемы протекания химического процесса продукт образуется по одному и более маршрутам;

- маршрутом является совокупность n последовательных реакций, в результате которых образуется данный продукт ($n \geq 1$);

- выход продукта в системе является суммой выходов в каждом маршруте, поэтому уравнение выхода состоит из m блоков или слагаемых, равных числу маршрутов, по которым образуется данный продукт;

- выходом продукта в каждом маршруте в формульном варианте является произведение коэффициента на алгебраическую сумму, заключённую в скобки;

- коэффициентом перед скобкой может быть отдельная константа (k_{iA}), если продукт частично или полностью образуется непосредственно из ключевого компонента А, или произведение констант тех реакций, из которых состоит данный маршрут ($\prod_{i=1}^n k_{iA}$);

- слагаемыми алгебраической суммы являются отношения, в числителях которых стоит z в степени k_{jA} , а в знаменателях – произведение разностей констант ($k_{jA} - k_{iA}$);

- индекс j соответствует обозначению веществ, участвующих в реакциях, составляющих маршрут.

- слагаемые алгебраической суммы располагают с чередованием знака (+, – и т.д.);

- число сомножителей в коэффициенте перед скобкой и в знаменателях слагаемых равно n , а число слагаемых на единицу больше.

Итак, чтобы записать уравнение выхода какого-либо продукта в системе параллельных и последовательных реакций первого порядка, необходимо знать количество маршрутов (m), по которым образуется данный продукт, конкретные реакции, составляющие маршруты, и основные закономерности в формировании уравнения выхода.

Ранее была установлена общая запись уравнений выходов промежуточных продуктов последовательных реакций первого порядка [2]:

$$y_{n, \text{пром}} = (-1)^n \prod_{i=1}^n k_{iA} \left[\sum_{j=1}^{n+1} \frac{z^{k_{jA}}}{\prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{n+1} (k_{jA} - k_{iA})} \right].$$

Из этого уравнения следует, что при $i = 1$ константы скорости первой стадии должны равняться единице ($k_{iA} = k_{1A} = k_1 / k_1 = 1$).

Для системы параллельных и последовательных реакций константа первой стадии меньше единицы ($k_{1A} = k_1 / k_1 = k_1 / \sum k_{1m} < 1$) и выражает начальную избирательность по маршруту, поэтому суммирование выходов продукта в маршрутах, представляющих совокупность n последовательных реакций, не верно. С другой стороны, при определении разности констант скоростей $k_{jA} - k_{iA}$ константа первой стадии должна равняться единице ($k_{iA} = 1$ при $i = 1$). Это противоречие можно разрешить, введя новый индекс для k_{iA} в разности констант скоростей $k_{jA} - k_{iA}$.

Тогда выход промежуточного продукта в маршруте системы параллельных и последовательных реакций можно определить по следующему уравнению:

$$y_{n, \text{пром}} = (-1)^n \prod_{i=1}^n k_{iA} \left[\sum_{j=1}^{n+1} \frac{z^{k_{jA}}}{\prod_{\substack{p=1 \\ p \neq j}}^{n+1} (k_{jA} - k_{pA})} \right].$$

Это позволило установить общую запись уравнений выходов промежуточных продуктов в системе параллельных и последовательных реакций первого порядка, протекающих в интегральном реакторе:

$$y_{n, \text{пром}} = \sum_{k=1}^m y_{n, k} = \sum_{k=1}^m \left\{ (-1)^{n_m} \prod_{i=1}^{n_m} k_{iA} \left[\sum_{j=1}^{n_m+1} \frac{z^{k_{jA}}}{\prod_{\substack{p=1 \\ p \neq j}}^{n_m+1} (k_{jA} - k_{pA})} \right] \right\},$$

