

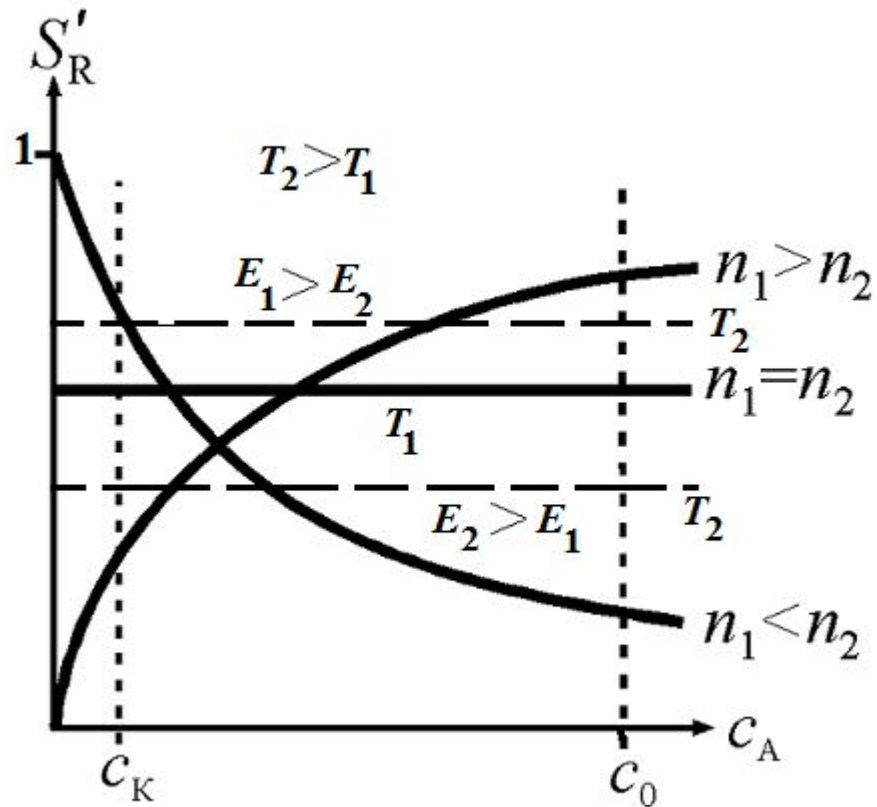
ОХТ лекция 8.

- Селективность процесса зависит не только от концентрации и порядков реакции (целевой и побочной), но и от температуры или соотношения констант скоростей реакций.

$$S'_{\text{R}} = \frac{W_{\text{A} \Rightarrow \text{R}}}{W_{\text{A}}} = \frac{k_1 c_{\text{A}}^{n_1}}{k_1 c_{\text{A}}^{n_1} + k_2 c_{\text{A}}^{n_2}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_{\text{A}}^{n_2 - n_1}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{20}}{k_{10}} e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \cdot c_{\text{A}}^{n_2 - n_1}}.$$

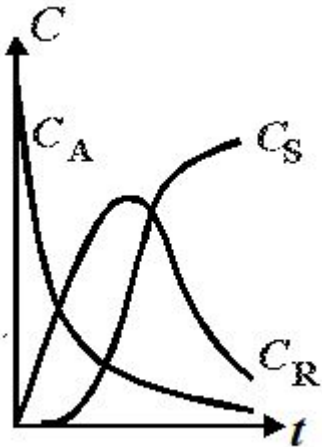
- Повышение температуры благоприятно и для интенсивности, и для селективности процесса, если $E_1 > E_2$ (E_1 - энергия активации целевой реакции). В противном случае ($E_1 < E_2$) для роста селективности благоприятно снижение температуры процесса, но при этом падает его интенсивность.

Влияние температуры на селективность



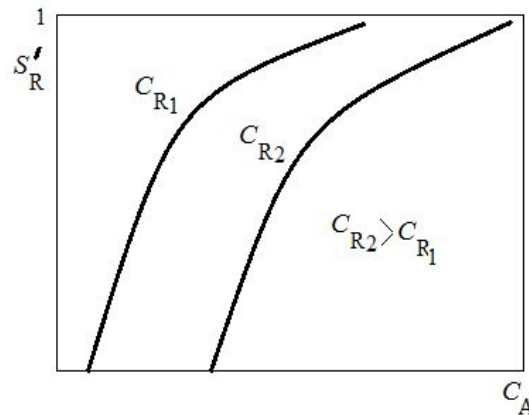
Последовательные реакции

- Например, две реакции 1-го порядка: $A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S$ $W_i = \sum_j v_{ij} r_j$



$$W_A = -r_1; W_R = r_1 - r_2; W_S = r_2;$$

$$S'_R = \frac{W_{A \Rightarrow R}}{W_A} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_R}{k_1 C_A} = 1 - \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A};$$



Выводы

о целесообразном режиме проведения процесса с последовательной схемой превращения

Высокую селективность процесса по промежуточному веществу R можно получить при больших концентрациях A и малом содержании промежуточного R , т.е. при небольшой степени превращения исходного вещества.

Влияние температуры на селективность в последовательной реакции аналогично параллельной схеме превращения.

НЕОДНОЗНАЧНОСТЬ И МНОЖЕСТВЕННОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ В АДИАБАТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

- Если в адиабатическом реакторе проводят экзотермическую реакцию, то система уравнений материального и теплового балансов может иметь как одно, так и несколько решений.
- Покажем на примере РИС-Н при протекании в нем реакции 1-го порядка. Математически процесс в РИС-Н описывается уравнениями:

$$\frac{x_A}{\tau} = \frac{r}{c_0} \qquad \frac{T - T_0}{\tau} = \frac{Q_P \cdot r}{c_p};$$

откуда было получено уравнение адиабаты:

$$T - T_{\text{вд}} = \Delta T \quad x_{\text{Ад}} = \Delta T \cdot \frac{k \cdot \tau}{1 + k \cdot \tau};$$

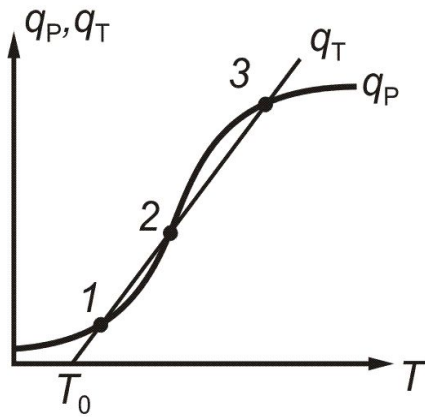
- Левая часть уравнения пропорциональна теплоотводу q_T из реакционной зоны проходящим реакционным потоком и представляет собой прямолинейную зависимость от T , правая часть – теплоподводу q_p за счет протекания экзореакции и представляет собой S-образную зависимость от T . По существу уравнение адиабаты – это уравнение теплового баланса. Решим его графически и найдем температуру T в реакторе.

ГРАФИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА (УРАВНЕНИЯ АДИАБАТЫ)

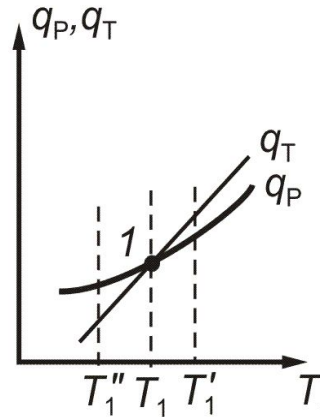
$$\frac{T - T_{\text{ад}}}{q_{\text{ад}}} = \frac{\Delta T}{q_{\text{ад}}} \cdot \frac{\kappa \cdot \tau}{1 + \kappa \cdot \tau}; k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

q_{T}

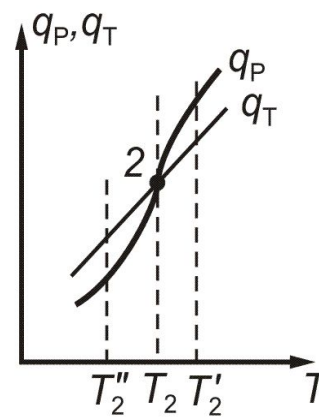
q_{P}



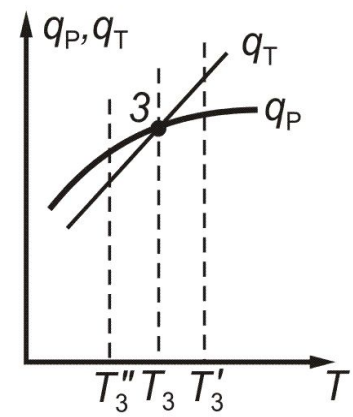
a



б



в



г

АНАЛИЗ РЕШЕНИЯ

- Решение уравнение адиабаты имеет 1 или 3 корня (рис.) Все режимы 1, 2 или 3 – стационарные. Нелинейная зависимость между тепловыделением $q_p(T)$ в реакторе от температуры обуславливает возможность появления неоднозначных стационарных режимов (несколько точек пересечения с линейной зависимостью $q_T(T)$).
- В низкотемпературном режиме 1 скорость и степень превращения в реакторе – небольшие. При почти полном превращении в режиме 3 температура в реакторе будет большая, \approx равная адиабатическому разогреву. Привлекательным может оказаться среднетемпературный режим 2.
- Для проверки условий его реализации рассмотрим свойства всех стационарных режимов.

УСТОЙЧИВОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ

- Пусть процесс находится в стационарном режиме 1 (рис. б). Температура в реакторе T_1 . Пусть по каким-либо причинам температура увеличилась до T_1' . При этом q_T возрастет больше, чем q_p . Если источник возмущения устранен, то преобладающий теплоотвод (q_T) приведет к снижению температуры. Режим самопроизвольно вернется в первоначальное состояние с температурой T_1 . Если температура в реакторе уменьшится до T_1'' , то тепловыделение q_p станет больше теплоотвода q_T . Реактор будет разогреваться до температуры стационарного режима T_1 . Аналогичная ситуация будет и в высокотемпературном стационарном состоянии 3 (рис. г).
- Такие стационарные состояния называются устойчивыми, и для них выполняется условие

$$dq_p/dT < dq_T/dT$$

- В среднетемпературном режиме 2 (рис. в) повышение температуры от T_2 до T_2' из-за возможного возмущения режима приведет к более сильному возрастанию тепловыделения q_p , чем теплоотвода q_T . Температура в реакторе будет продолжать увеличиваться вплоть до высокотемпературного стационарного состояния. Самопроизвольно прежний среднетемпературный режим не восстановится. Понижение температуры до T_2'' приведет к дальнейшему остыванию реактора, вплоть до достижения низкотемпературного состояния. И такое будет происходить при любых малых изменениях T - первоначальный стационарный режим не будет восстанавливаться самопроизвольно. Такой режим называется неустойчивым. Для него

$$dq_p/dT > dq_T/dT.$$

- **Вывод:** Если в стационарное состояние внесено кратковременное возмущение, и после его снятия первоначальное состояние самопроизвольно восстановится - оно считается **устойчивым**.
- **Неустойчивое стационарное состояние** самопроизвольно не восстанавливается после внесения в него кратковременных возмущений.

СПОСОБЫ ПОДДЕРЖАНИЯ УСТОЙЧИВОГО ТЕПЛОВОГО РЕЖИМА

Чтобы перевести процесс в реакторе в благоприятный режим работы, нужно изменить взаимное расположение q_p и q_T , например, путем увеличения входной температуры T_0 (**а**), изменения теплоемкости реакционной смеси (**б**), влияя на концентрацию реагентов, также изменив время пребывания реагентов в реакторе (**в**).

$$T_p(T - \theta) Q_{A0} c_A \cdot x_p Q_{A0} c \cdot \frac{k \cdot \tau}{1 + k \cdot \tau} = \frac{Q_p \cdot A_0}{\frac{E}{e^{RT}} + 1} \tau \cdot k_0$$

