

СЕЛЕКТИВНОСТЬ (РЕАКТОРЫ)

Параллельные реакции являются одной из причин снижения селективности. К параллельным относятся реакции типа



где X - целевой продукт; Y - побочный продукт

Если основная и побочная реакции отличаются своими кинетическими порядками, то создается благоприятная возможность для выбора наиболее приемлемого типа реактора. **Этого удастся достигнуть потому, что при различных порядках по-разному сказывается влияние концентрации на относительные скорости реакции.** Следовательно, в реакторах может быть достигнут как более высокий, так и более низкий выход целевого продукта в зависимости от условий проведения реакции.

Предположим, что скорости параллельных реакций

$$r_x = k_1 f(a, b, x); \quad r_y = k_2 f(a, b, y)$$

где **a, b, x, y** - соответственно концентрации **ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ** и **ГОТОВОГО ПРОДУКТА**.

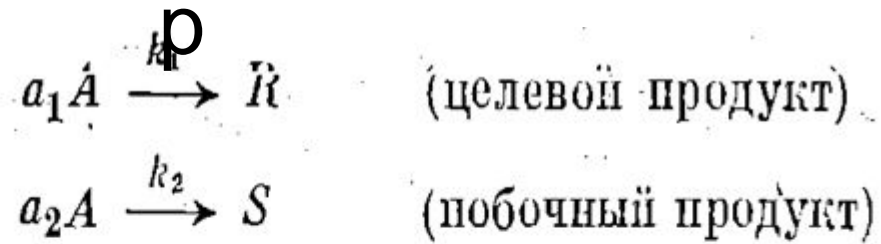
Тогда

$$\frac{r_x}{r_y} = \frac{k_1 f(a, b, x)}{k_2 f(a, b, y)}$$

Отсюда **следует, что условия проведения реакции должны выбираться с таким расчетом, чтобы это отношение было всегда максимальным.**

Несомненно, что лучшим способом достижения этой цели является использование селективного катализатора, если его удастся подобрать.

Приме



в соответствии с уравнениями кинетики

$$w_{rR} = \frac{dc_R}{d\tau} = k_1 c_A^{a_1}$$

$$w_{rS} = \frac{dc_S}{d\tau} = k_2 c_A^{a_2}$$

Разделив первое уравнение на второе, получим скорость образования S относительно R:

$$\frac{w_{rS}}{w_{rR}} = \frac{k_2}{k_1} c_A^{a_2 - a_1}$$

При увеличении или уменьшении правой части полученного уравнения соответственно будет увеличиваться или уменьшаться отношение продуктов S/R .

Это уравнение показывает, что только одна переменная C_A может влиять на величину левой части этого уравнения, так как k_1 , k_2 , a_1 и a_2 — величины постоянные для данной системы при данной температуре.

1. Если $a_1 > a_2$ или порядок реакции для целевого продукта выше, чем для побочного, тогда $(a_2 - a_1)$ — величина отрицательная. Из уравнения следует, что соотношение S/R будет мало при высоких значениях C_A . Проведение в этом случае процесса в реакторах вытеснения привело бы к предпочтительному образованию целевого продукта R и, следовательно, потребовался бы минимальный размер реактора.

2. Если $a_1 < a_2$ или порядок реакции для целевого продукта ниже, чем для побочного, то для предпочтительного образования R нужны были бы более низкие концентрации реагента. Это вызывает необходимость иметь реактор больших размеров. В этом случае оптимальное проектирование обеспечивается экономическим балансом стоимости выделения побочного продукта и большими капитальными затратами на операции, требуемые при громоздком оборудовании.

Очевидно, что для этого случая необходимо поддерживать низкую концентрацию C_A :

- рецикл, который уменьшает концентрацию на входе и в реакторе,**
- разбавление в случае газофазных реакций инертными газами,**
- уменьшением давления,**
- проведение реакции в РИС, где концентрация на входе уменьшается ступенчато вниз.**

Последовательные реакции

Рассмотрим ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ
ДЛЯ простейшего двух стадийного процесса,
состоящего из односторонних реакций первого
порядка

1. $A \xrightarrow{\quad} B$ основная реакция

2. $B \xrightarrow{\quad} P$ побочная реакция

Скорость убыли вещества А равна:

$$-d[A]/dt = K_1 [A],$$

а текущая концентрация этого вещества:

$$[A] = [A_0] \exp(-Kt).$$

Скорость появления вещества В определяется его прибылью в первой стадии и убылью во второй:

$$d[B]/dt = K_1 [A] - K_2 [B],$$

Решение дифференциального уравнения

$$d[B]/dt = K_1 [A_0] (\exp(-K_1 t) - \exp(-K_2 t)),$$

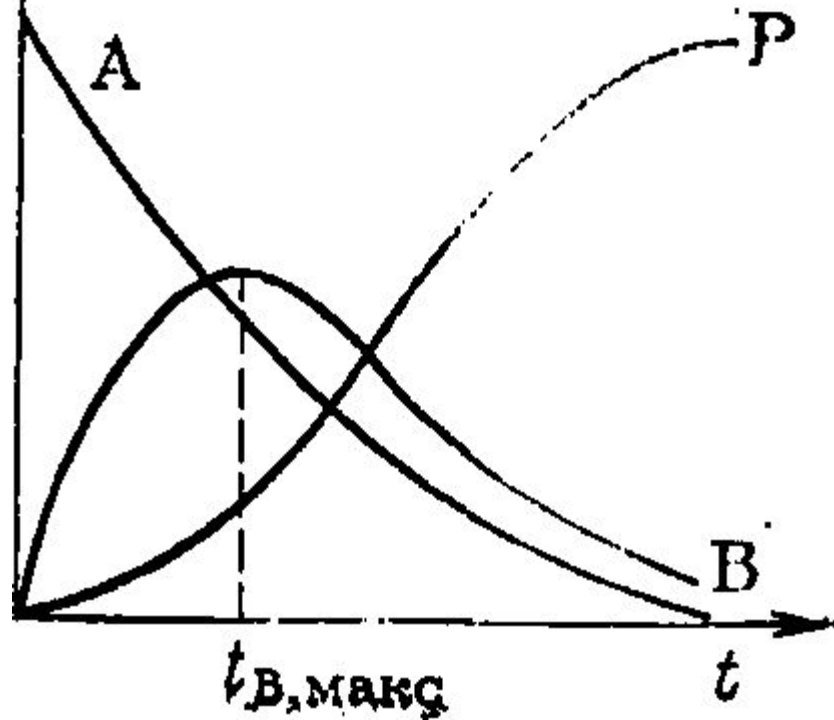
которого приводить не будем, дает текущую концентрацию вещества В:

$$[B] = (K_1 / (K_1 - K_2)) [A_0] (\exp(-K_1 t) - \exp(-K_2 t))$$

Определим теперь момент
максимального значения $[B]$ приравняв
нулю производную
 $d[B]/dt$, находим:

$$t(\text{оптим}) = (\ln K_1 / K_2) / (K_1 - K_2)$$

Следовательно при последовательной
реакции время достижения
максимальной концентрации целевого
продукта определяется
соотношением скоростей реакции 1 и



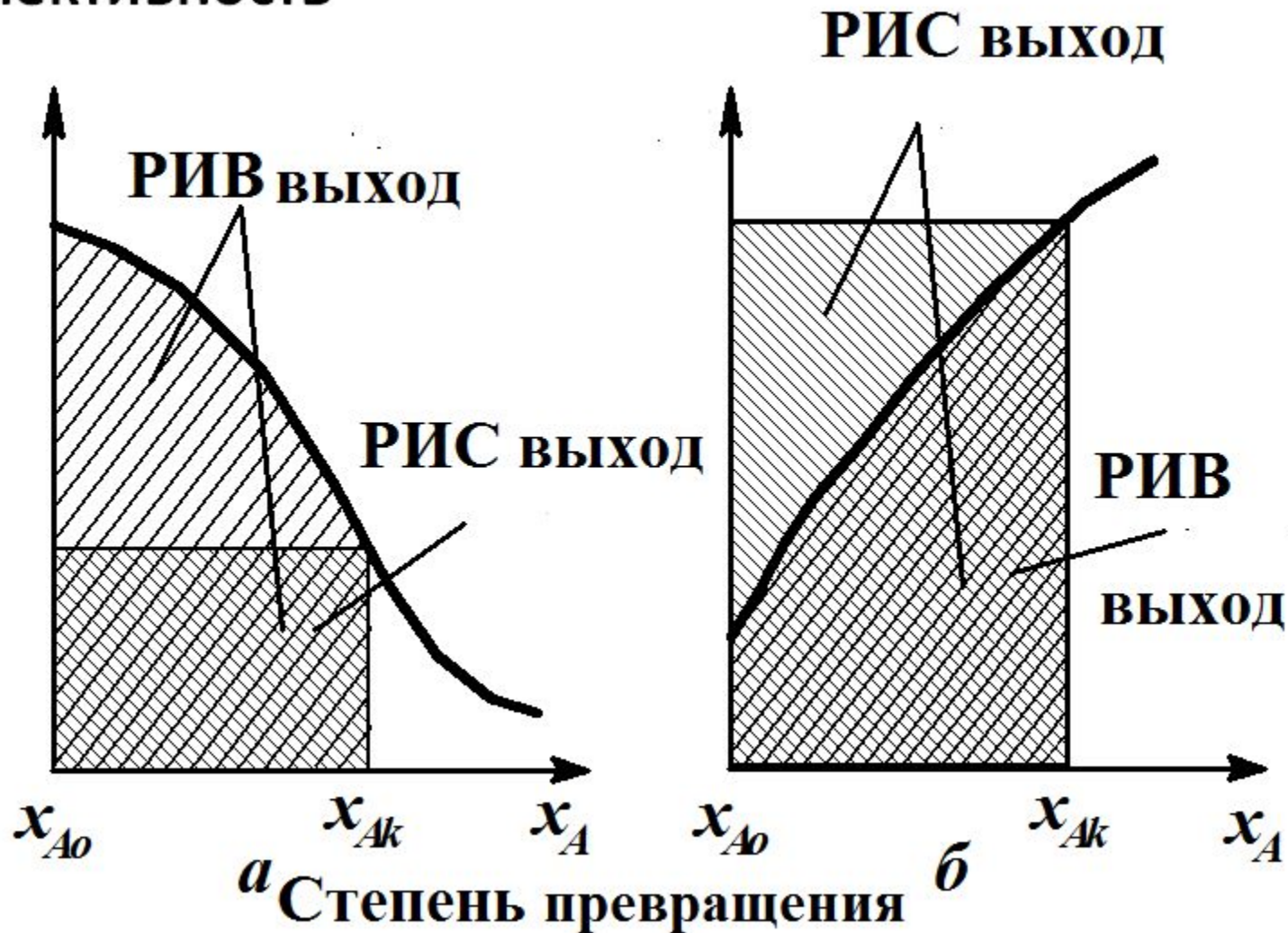
Изменения концентраций реагентов в ходе последовательной реакции с необратимыми элементарными стадиями:
 А — исходное, В — целевое и Р — конечное вещество (примесь)
 (точка перегиба при значении t (оптим)).
 При изменении температуры необходимо воспользоваться уравнением Аррениуса.

Из графика видно, что если, например **A** жидкость, **B** и **P** газ, то вести реакцию, до формально оптимального времени **t (оптим)** не выгодно, так как основной продукт **B** загрязнен и более целесообразно остановить реакцию на более ранней стадии.

Зависимость селективности от степени превращения в общем случае может быть различной.

Графическое представление зависимости селективности от степени превращения x_A (параллельные реакции) позволяет непосредственно выбрать оптимальную модель реактора для достижения максимального выхода. Можно показать (без вывода), что **выход**, достигаемый в реакторе идеального вытеснения, представляется на **графике площадью** под кривой между значениями x_{A0} и x_A , выход же в реакторе смешения – **площадью прямоугольника** со сторонами, равными $x_A - x_{A0}$ и **Селективностью**.

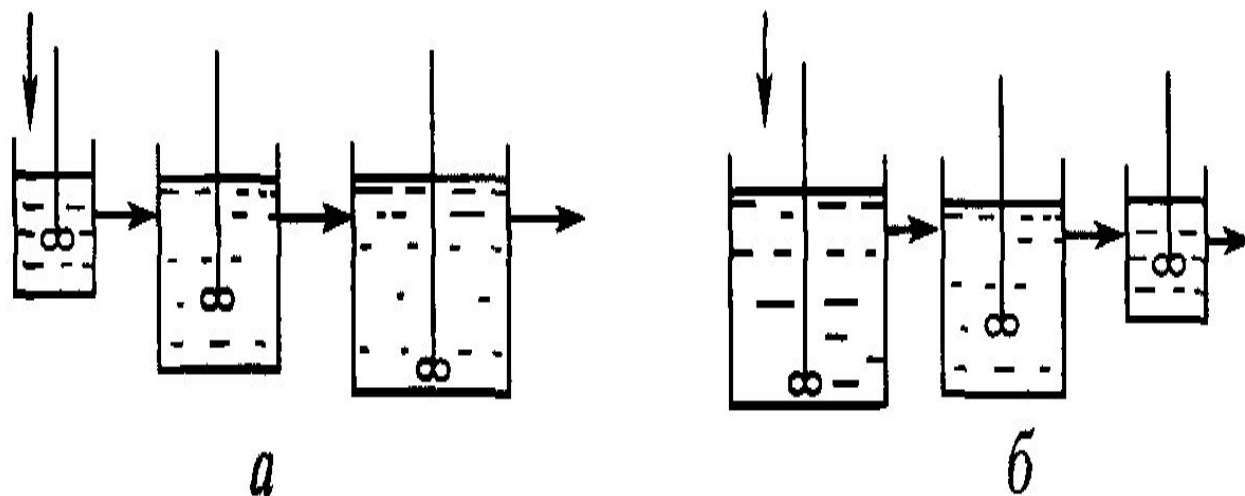
Селективность



Если селективность
уменьшается с ростом степени
превращения, для получения
большого выхода необходим
реактор вытеснения, так как
площадь под кривой для этого
реактора будет больше $S_{\text{выт}} > S_{\text{см}}$.

Если селективность
увеличивается с ростом x_A , то
большой выход достигается в
реакторе идеального смешения,

Если порядки реакции сильно отличаются, то возможно следующее решение для повышения селективности:



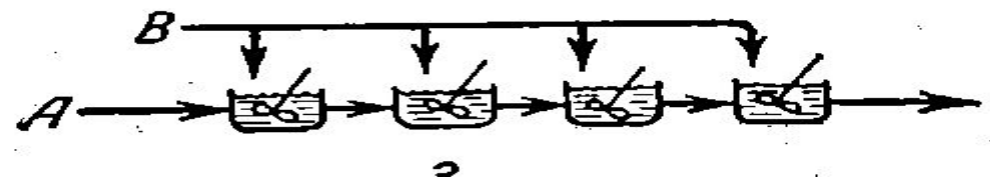
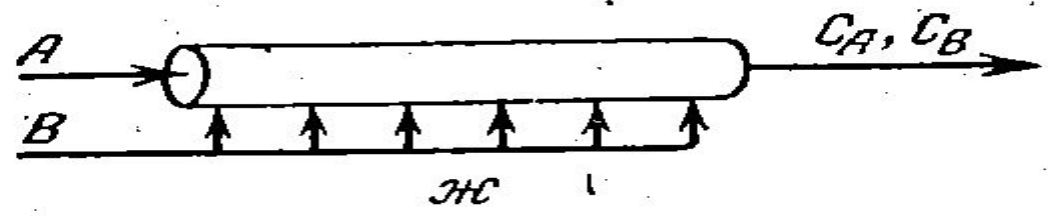
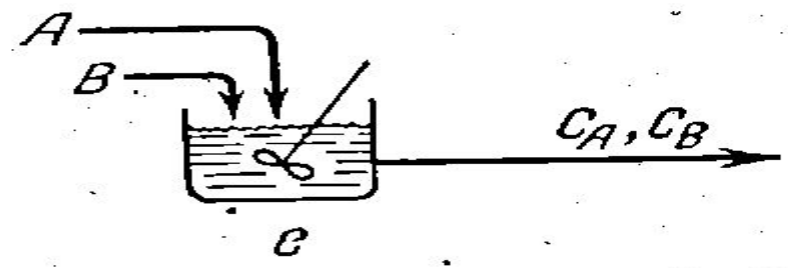
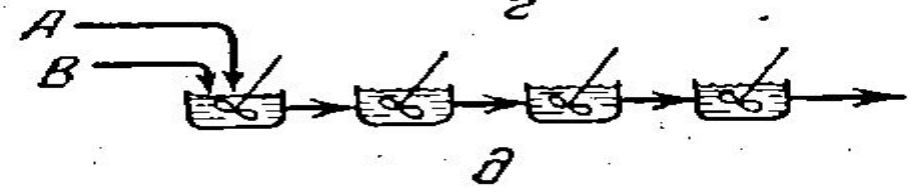
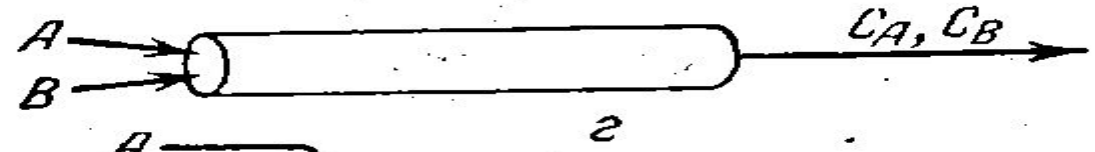
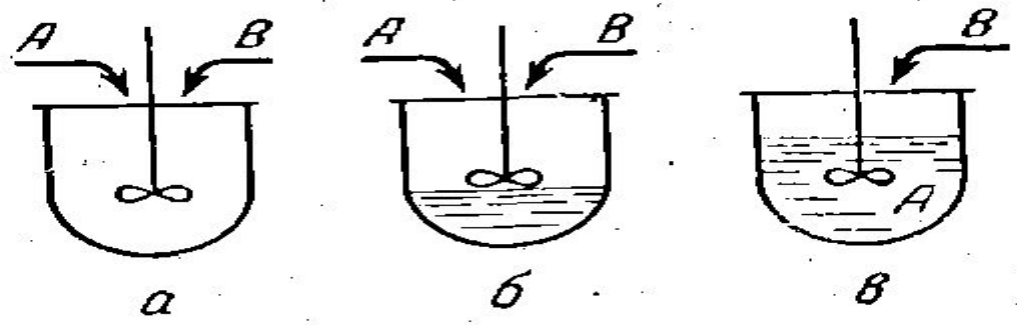
а - основная реакция имеет более высокий порядок по сравнению с побочной,
б - основная реакция имеет более низкий порядок по сравнению с побочной.

В результате проведенного анализа для параллельных реакций распределение продуктов подчиняется следующим правилам:

1. Для реакций одного и того же порядка распределение продуктов не зависит от типа реактора и концентрации реагентов.

2. Для основных реакций различных порядков высокая концентрация предпочтительнее при реакции высокого порядка, низкая — при реакции низкого порядка.

3. Для достижения желаемого распределения продуктов нужно поддерживать концентрации компонентов на требуемом уровне.



a — оба реагента вводятся в одно и то же время до начала реакции (c_A и c_B — высокие); *б* — оба реагента вводятся медленно до завершения реакции после каждой порции (c_A и c_B — высокие); *в* — *A* загружается сразу; *B* — постепенно (c_A — высокая, c_B — низкая); *г* — реактор идеального вытеснения (c_A и c_B — высокие); *д* — каскад реакторов; *е* — реактор идеального смешения (c_A и c_B — низкие); *ж* — реактор идеального вытеснения с питанием по ходу процесса (c_A — высокая, c_B — низкая); *з* — каскад с питанием каждого реактора.