СЕЛЕКТИВНОСТЬ (РЕАКТОРЫ)

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

$$A + B \rightarrow X \text{ и } A + B \rightarrow Y,$$

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 удается 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

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

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 удается подобрать.

Приме
р

$$a_1 A \xrightarrow{k_1} R \qquad \text{(целевой продукт)}$$

$$a_2 A \xrightarrow{k_2} S \qquad \text{(побочный продукт)}$$

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 концетрация на входе уменьшается ступенчато вниз.

Последовательные реакции

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

1. A ------> B основная реакция

2. B ------> P побочная реакция

Скорость убыли вещества А равна:

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

а текущая концентрация этого вещества:

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

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

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

Решение дифференциального уравнения

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

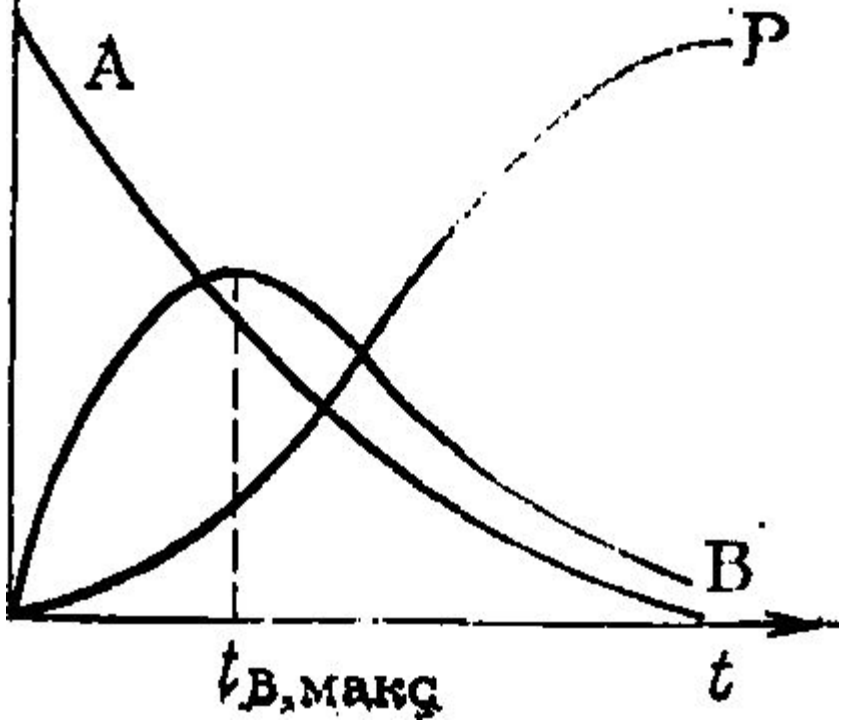
которого приводить не будем, дает текущую концентрацию вещества В:

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

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

t (оптим)=(ln *К 1 / К 2)/(К1*— К2)

Следовательно при последовательной реакции время достижения максимальной концентрации целевого продукта определяется



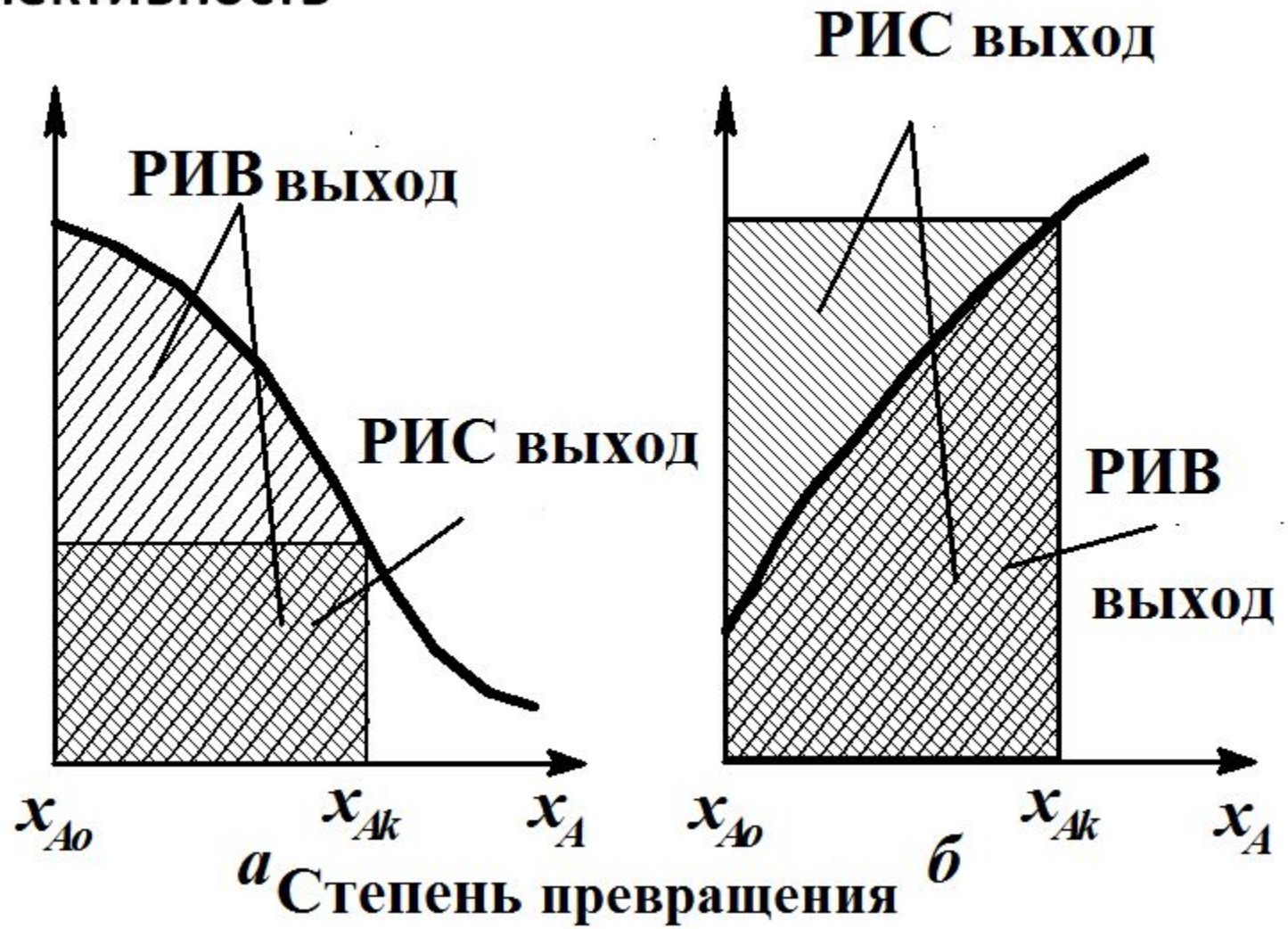
Изменения концентраций реагентов в ходе последовательной реакции с необратимыми элементарными стадиями:
A —исходное, B —целевое и P — конечное вещество (примесь)
(точка перегиба при значении (t (оптим)).
При изменении температуры необходимо воспользоваться уравнением Аррениуса.

Из графика видно, что если, например **А жидкость, В и Р газ**, то вести реакцию, до формально оптимального времени **t (оптим) не выгодно, так как основной продукт В 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_{Ao} и x_A, выход же в **реакторе смешения** – **площадью прямоугольника** со сторонами, равными $x_A - x_{Ao}$ и ***Селективностью***.

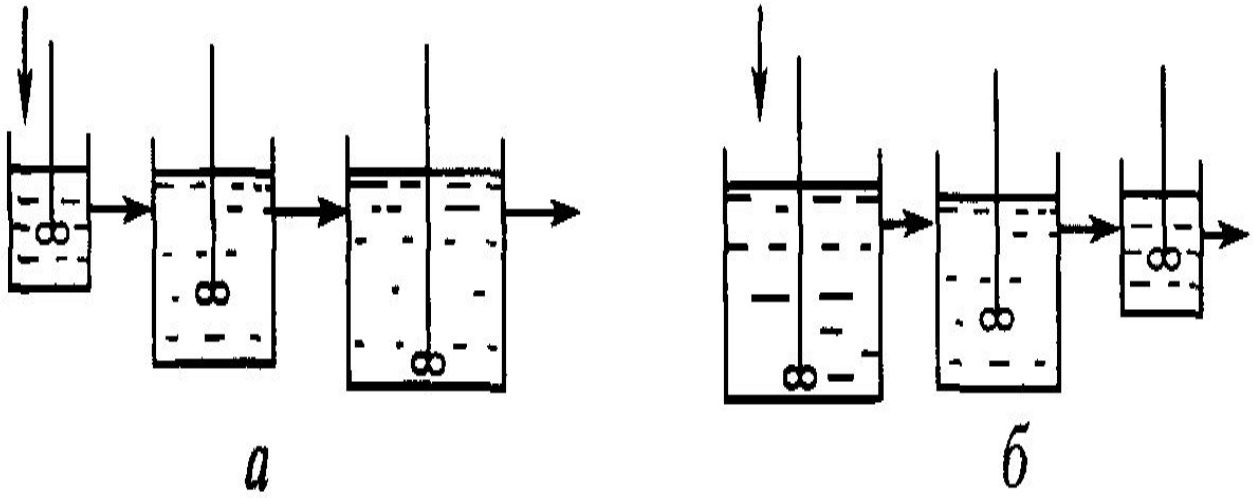
Селективность



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

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:



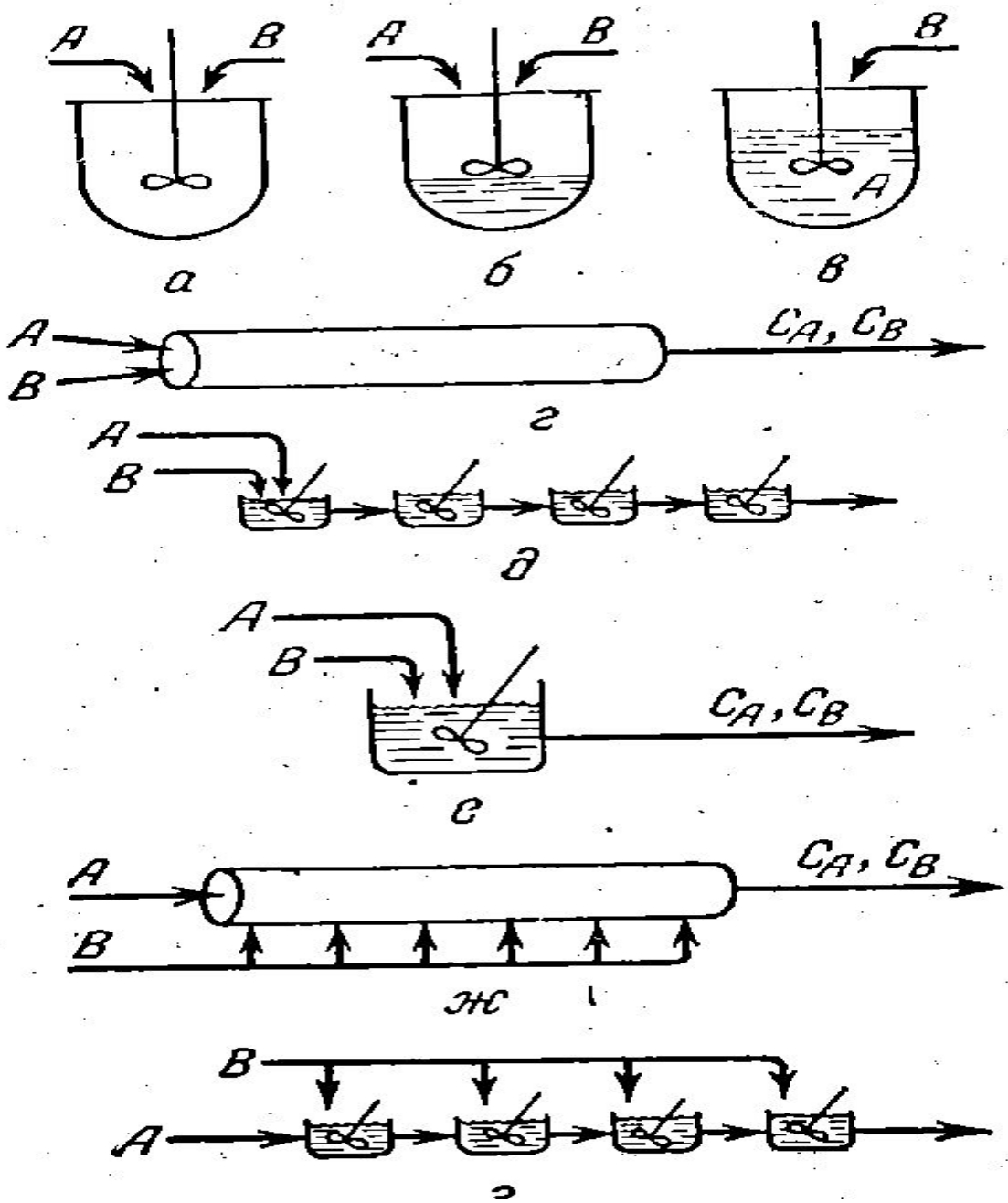
а - основная реакция имеет более высокий порядок по сравнению с побочной,
б - основная реакция имеет более низкий порядок по сравнению с побочной.

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
B
а
A
B
б
B
A
в
A
B
C_A, C_B
г
A
B
д
A
B
C_A, C_B
е
A
B
C_A, C_B
ж
B
A
з

а — 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* — *А* загружается сразу; *В* — 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.