

# 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**.

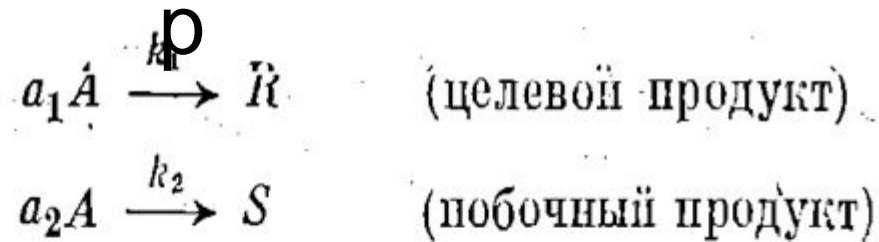
Тогда

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

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:

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

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:

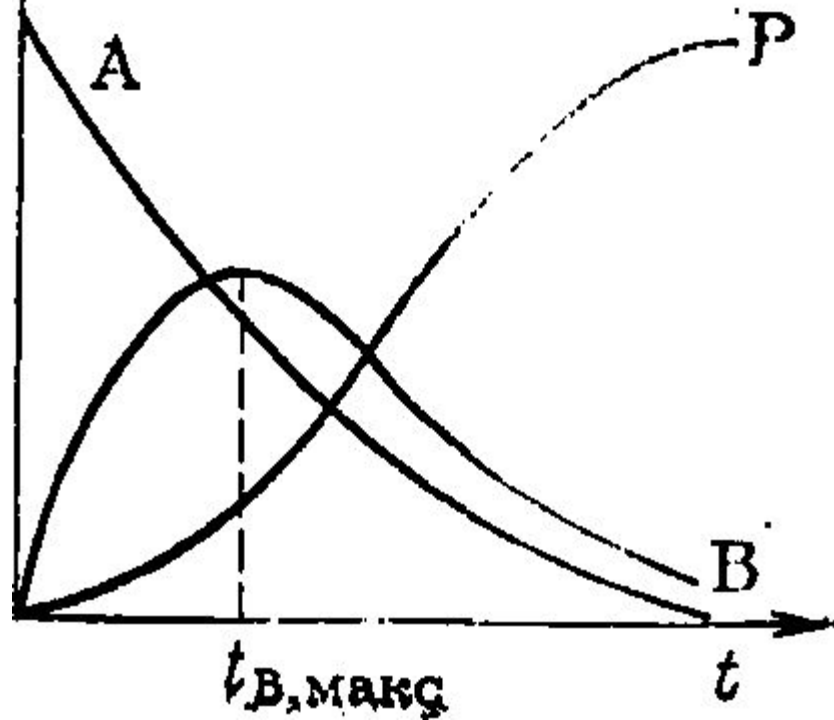
$$[B] = (K_1 / (K_1 - K_2)) [A_0] (\exp (-K_1 t) - \exp (-K_2 t))$$



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



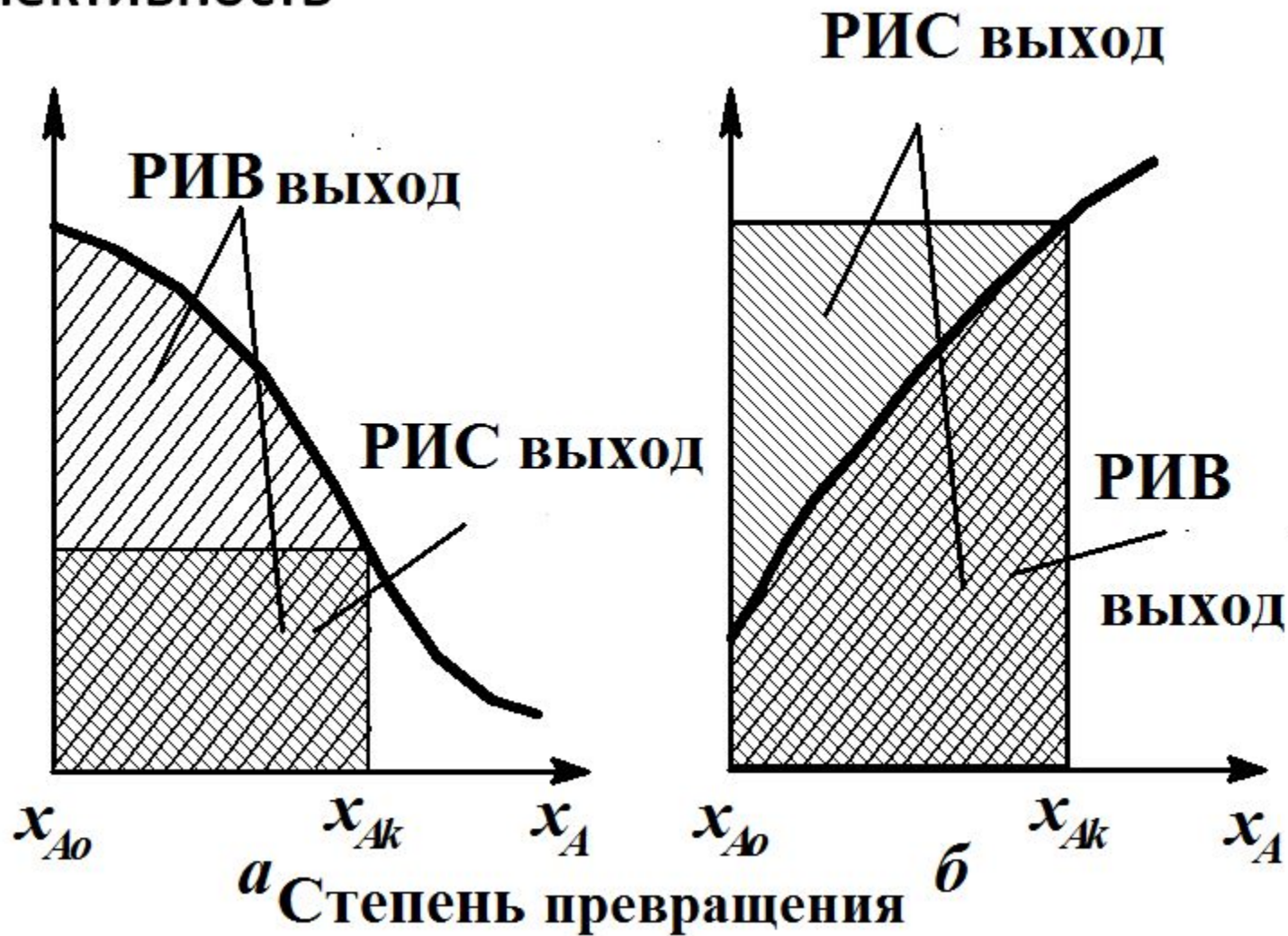
Изменения концентраций реагентов в ходе последовательной реакции с необратимыми элементарными стадиями:  
A — исходное, B — целевое и P — конечное вещество (примесь)  
(точка перегиба при значении  $t$  (оптим)).  
При изменении температуры необходимо воспользоваться уравнением Аррениуса.

Из графика видно, что если, например **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**.

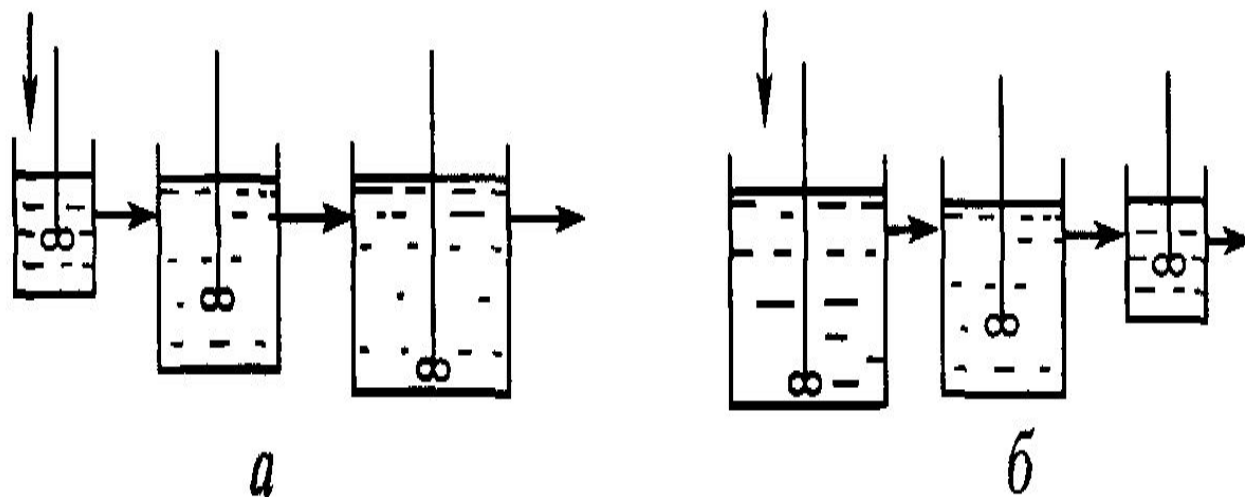
# Селективность



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.

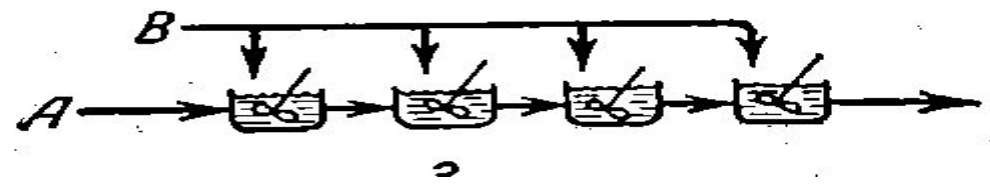
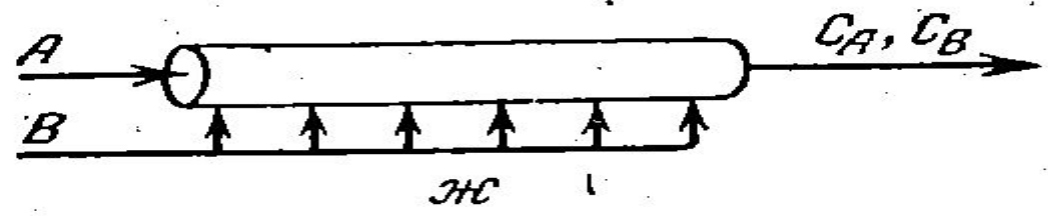
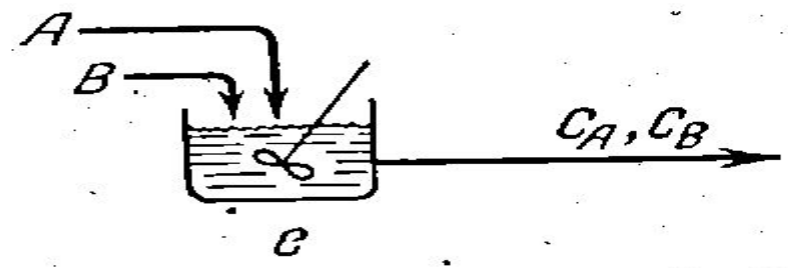
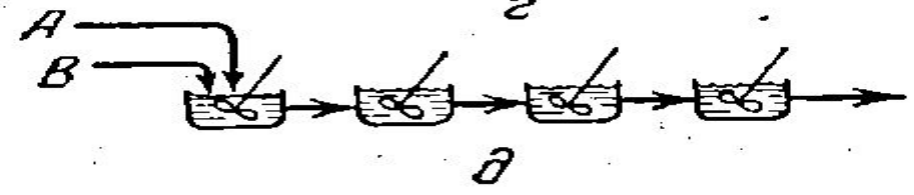
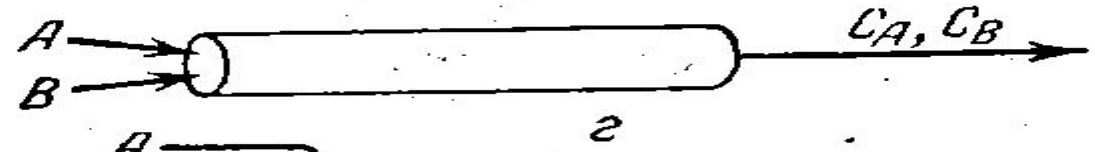
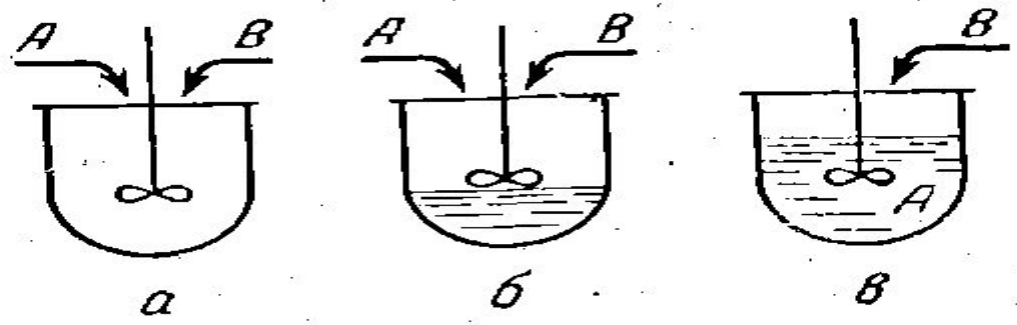
В результате проведенного анализа для параллельных реакций распределение продуктов подчиняется следующим правилам:

**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.