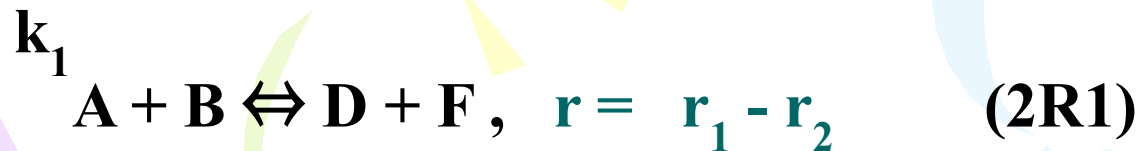


2. Сложные реакции

2.1 Обратимые реакции

Для бимолекулярной обратимой реакции



принимая $\overset{k_2}{C_A = C_B = [A]}$, получим исходное уравнение
 $d[A]/dt = -k_1[A]^2 + k_2 (C(0) - [A])^2$; $t=0, [A]=C(0)$ (3.1)

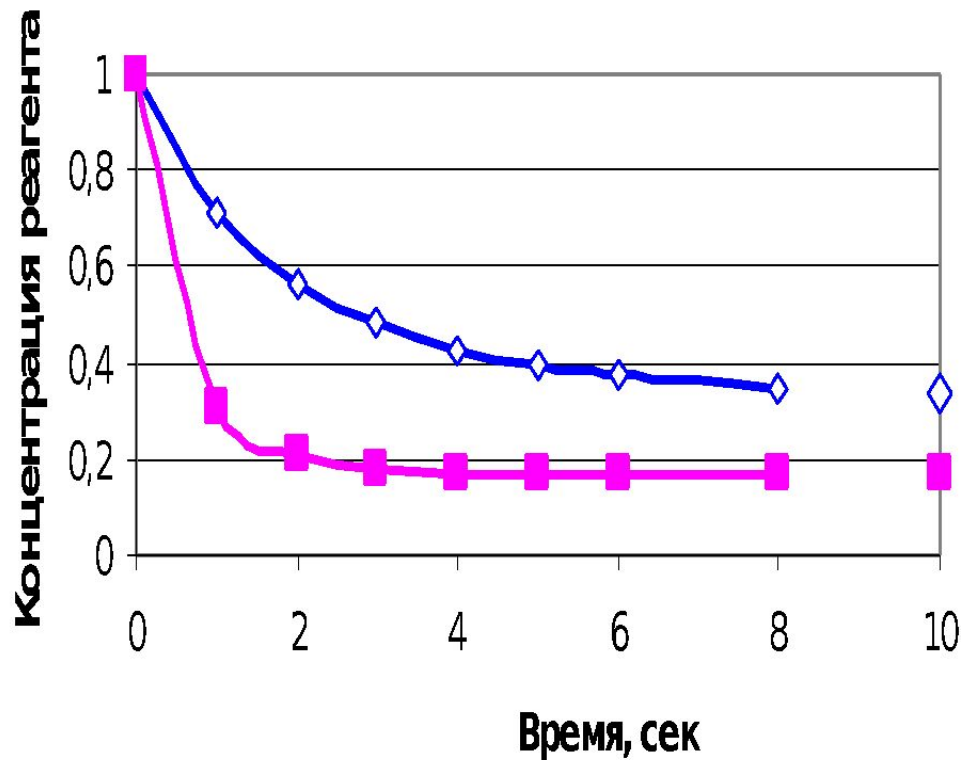
Решение (3.1) имеет вид:

$$\alpha = (1 + \exp(t))(1 + \frac{1}{\sqrt{K}} + (1 - \frac{1}{\sqrt{K}})\exp(t))^{-1} \quad (3.2)$$

где $\exp(t) = \exp(-2C(0)k_1 t / \sqrt{K})$ и $K = k_1/k_2$

Видно, что учет обратимости усложняет вид кинетического уравнения, и для бимолекулярной обратимой реакции концентрацию нельзя выразить в виде явной функции времени.

Кинетические кривые для реакции (2R1)

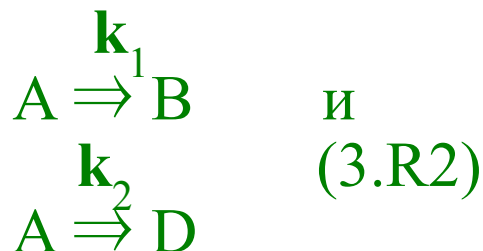


С увеличением k_1 равновесие достигается быстрее; положение равновесия определяет значение K :

$k_1 = 0,4 \text{ (М.с)}^{-1}$, $K = 4$ (1) и
 $k_1 = 2,5 \text{ (М.с)}^{-1}$, $K = 25$ (2)

2.2 Параллельные реакции:

вещество А превращается по двум (и более) направлениям



- например, при окислении органических веществ параллельно протекают парциальное, а также полное окисление – до CO_2 и H_2O . Убыль концентрации А и селективность по веществу В определяются уравнениями

$$[A] = C(0)\exp\{-(k_1 + k_2)t\}; \quad (3.3) \quad \text{и}$$

$$s_B = [B]/([B] + [D]) = k_1/(k_1 + k_2) \quad (3.4)$$

- **Важно:** для этой схемы селективность не является функцией времени и концентрации, а зависит только от соотношения констант скорости. Это - визитная карточка параллельной схемы превращения.

2.3 Последовательные реакции:



Запишем скорости убыли A и накопления B и D:

$$\begin{aligned} d[A]/dt &= -k_1[A] \\ d[B]/dt &= k_1[A] - k_2[B] \quad (3.5) \\ d[D]/dt &= k_2[B] \end{aligned}$$

Решения системы (3.5) имеют вид:

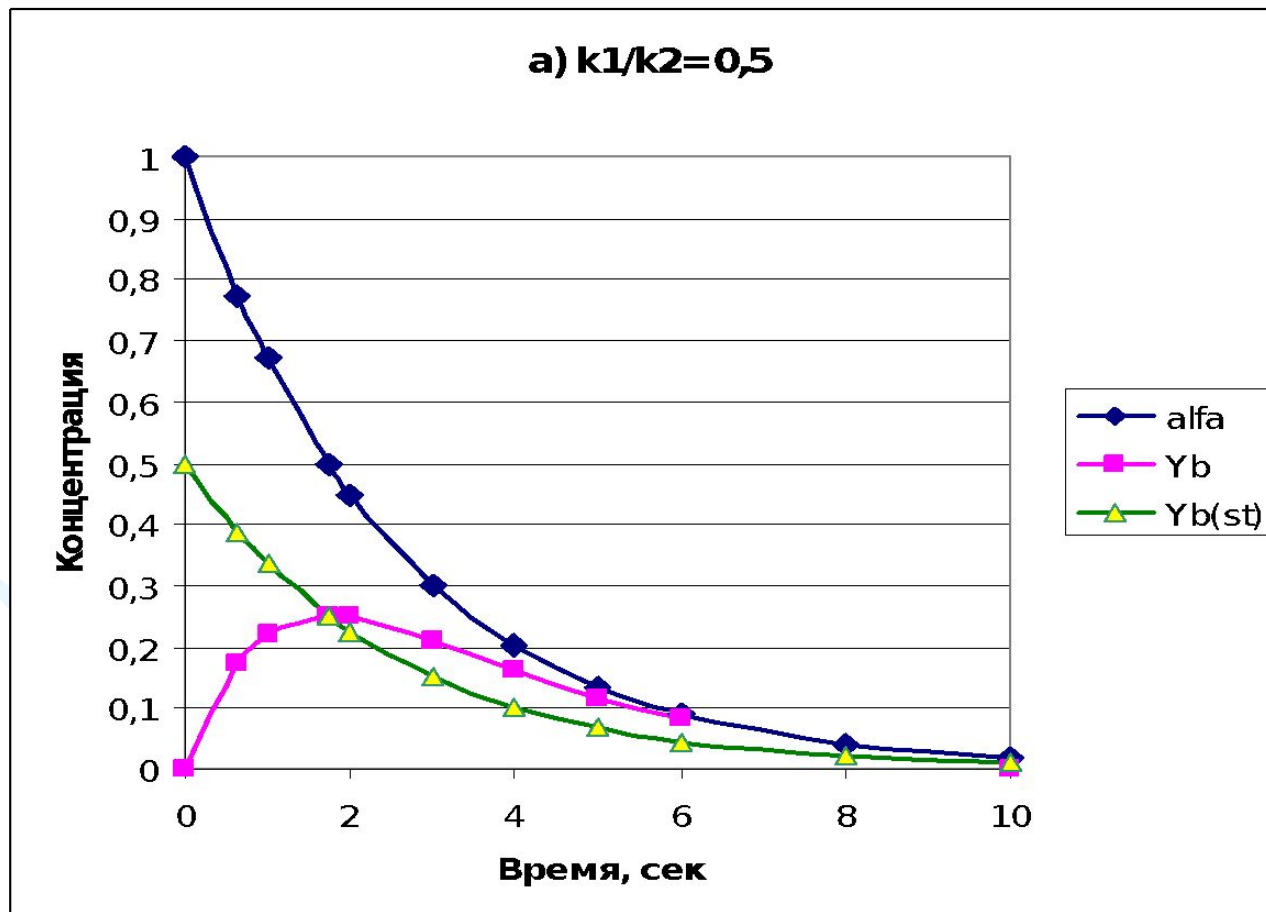
$$\alpha = \exp(-k_1 t) \quad (3.6)$$

$$\frac{[B]}{C(0)} = y_B = \frac{k_1[\exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t)]}{k_1 - k_2} \quad (3.7)$$

$$y_D = \frac{k_1 - k_2 + k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)}{k_1 - k_2} \quad (3.8)$$

$$s_B = \frac{k_1(\exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t))}{(k_1 - k_2) \cdot (1 - \exp(-k_1 t))} \quad (3.9)$$

Кинетические кривые для последовательной реакции: $k_2 = 0,8 \text{ с}^{-1}$



- **Важно:** в последовательной схеме селективность по промежуточному продукту является функцией времени.

Концентрация промежуточного продукта y_B проходит через максимум во времени в точке:

$$t_{\max} = \ln(k_1/k_2)/\Delta k ; \quad \Delta k = (k_1 - k_2), \quad (3.10)$$

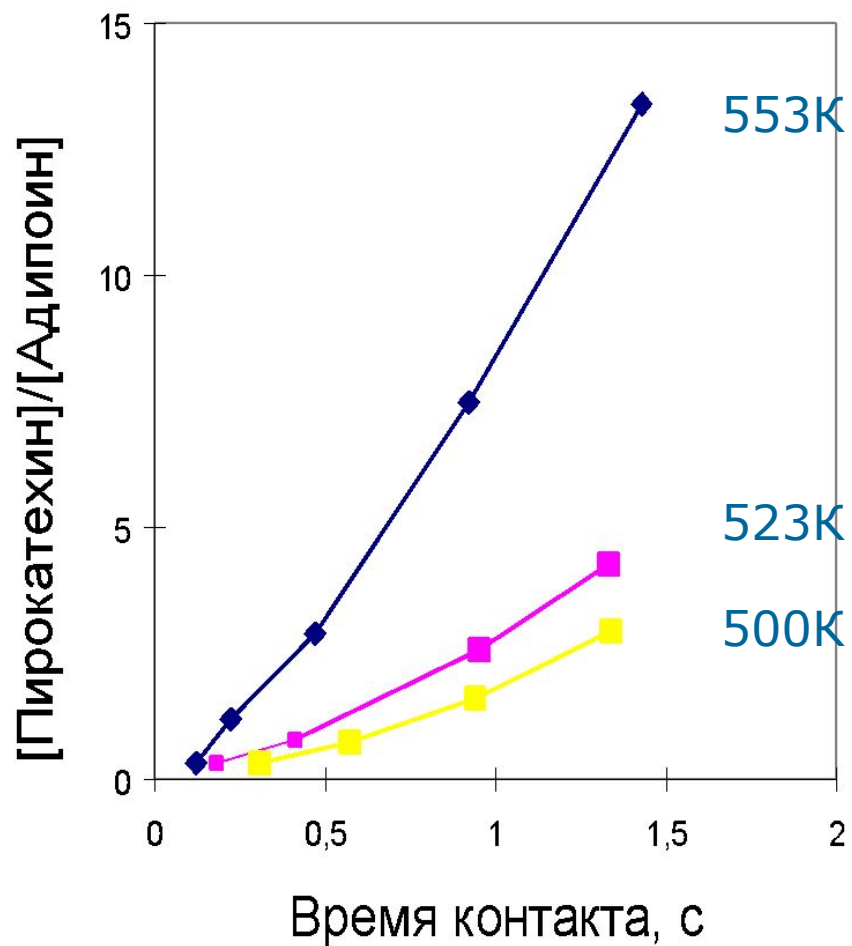
- максимальный выход промежуточного продукта

$$y_{B\max} = (k_1/k_2)^{-k_2/\Delta k} \quad (3.11)$$

- время достижения и величина максимума зависят только от соотношения констант 1й и 2й стадий.

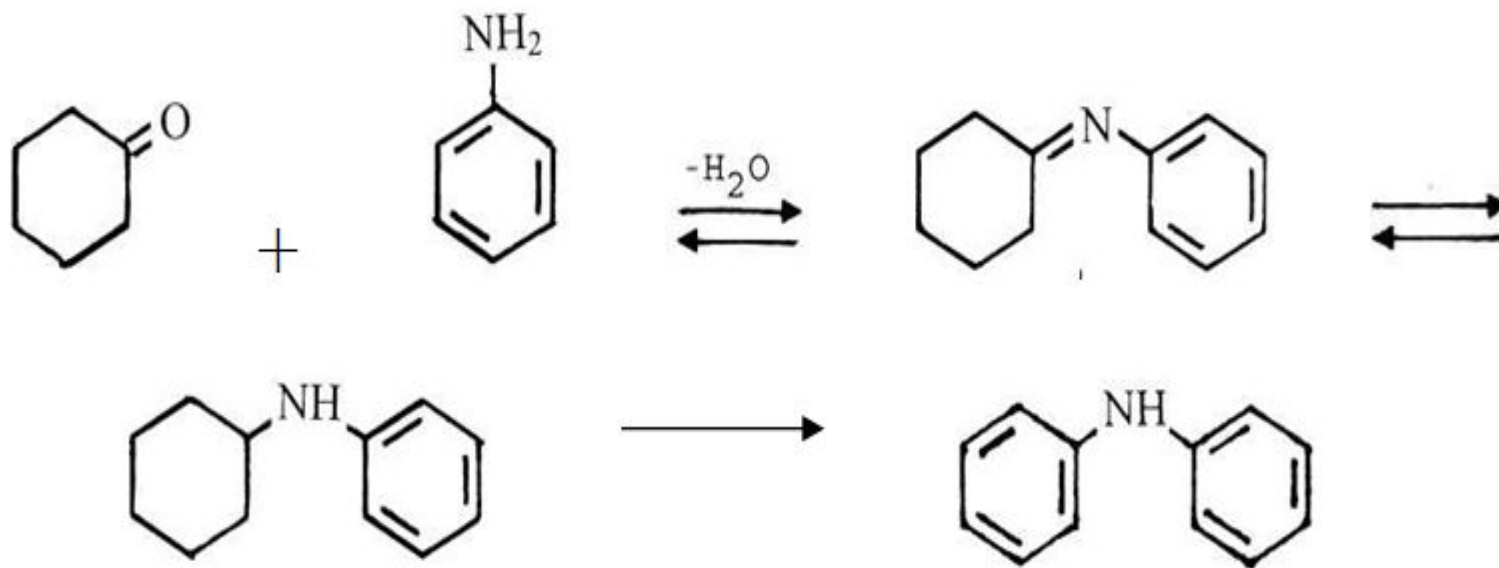
Эти особенности кинетики позволяют обосновать схему протекания сложной реакции с использованием критерия относительной селективности (ρ).

- Если при $t \rightarrow 0$ отношение концентраций продуктов $\rho = [D]/[B]$ отличается от нуля, то D и B образуются в параллельных реакциях: $A \rightarrow B$ и $A \rightarrow D$.
- Если $\rho = [D]/[B] \rightarrow 0$, то эти продукты образуются последовательно: $A \rightarrow B \rightarrow D$.

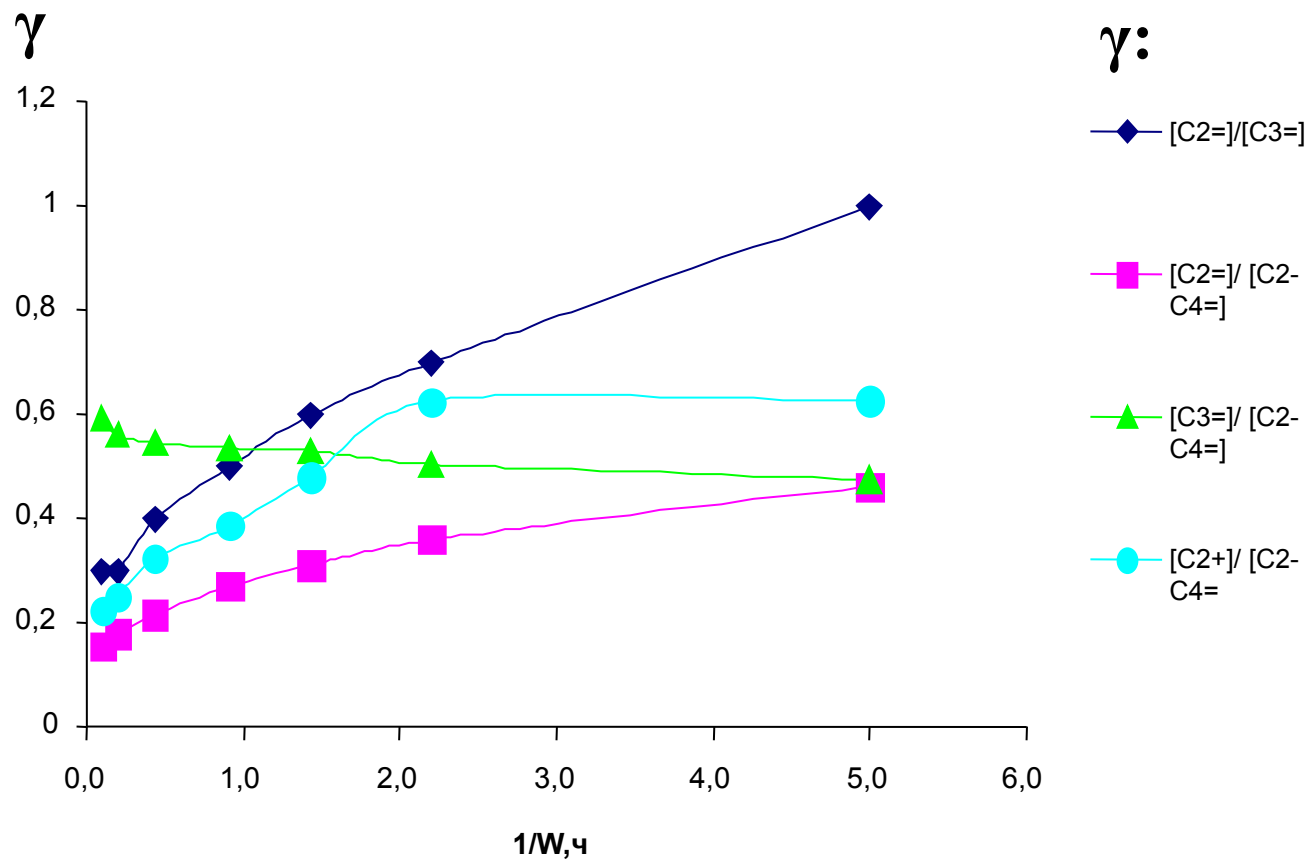


Зависимость
отношения
концентраций
 $\frac{[\text{П}]}{[\text{А}]}$ от времени
контакта ЦГД-1,2 с
(56%Ni-Sn)/SiO₂

• Схема синтеза дифениламина



Зависимость соотношения олефинов от времени контакта
($x_{\text{ДМЭ}} = 100\%$) на HZSM-5/ Al_2O_3 . $T=450^\circ\text{C}$



Стационарное состояние и лимитирующая стадия

- Аналитическое решение и быстрый кинетический анализ невозможны для сложных схем реакции. Поэтому используют упрощения при кинетическом анализе:
- 1. Стационарное состояние (СС) системы (в закрытых системах - «квазистац. состояние): скорость накопления промежуточного соединения (приблизительно) равна нулю;
- В схемах $A \rightarrow B \rightarrow D$ или $A \rightleftharpoons B \rightarrow D$:
$$d[B]/dt \sim 0.$$

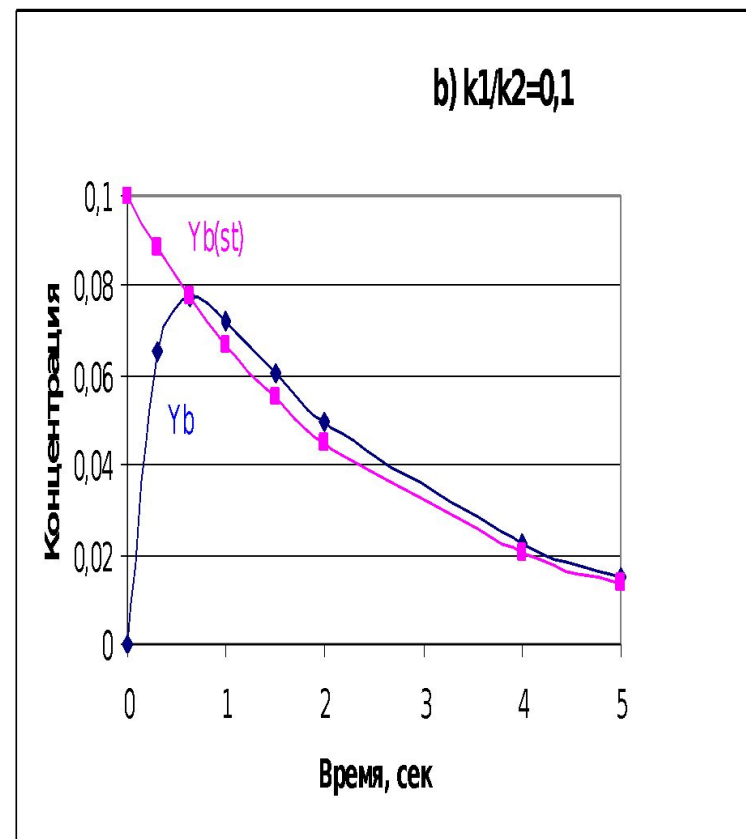
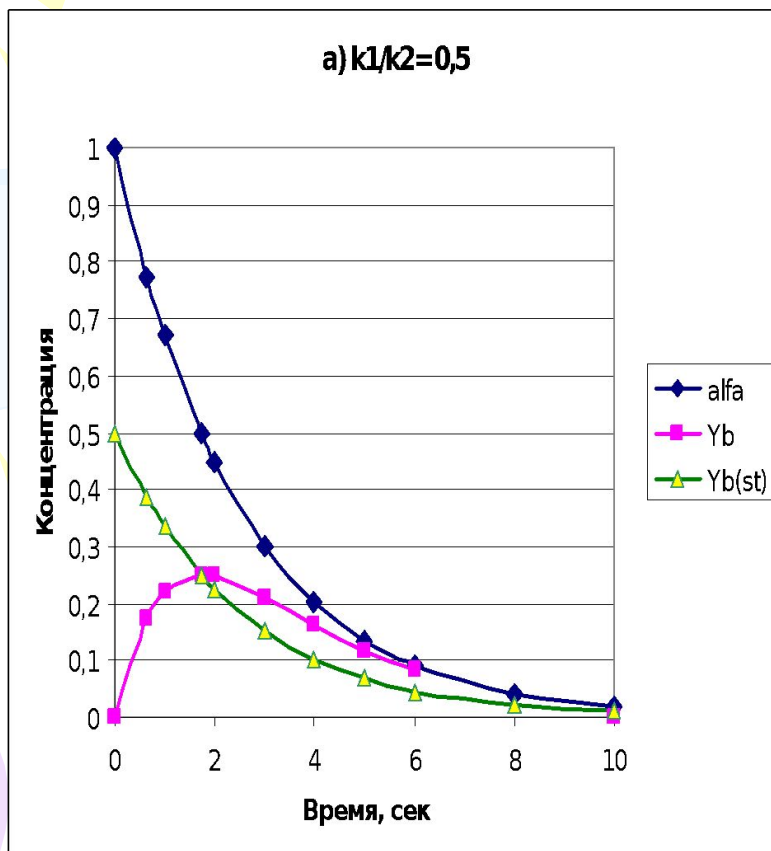
- Применение стационарного приближения позволяет упростить кинетический анализ. Например, система дифференциальных уравнений (3.5) превращается в алгебраические уравнения. Уравнения (3.7) и (3.8) для концентраций продуктов примут простой вид:

$$y_B = k_1 \{ \exp(-k_1 t) \} / k_2 \quad (3.12) \text{ и}$$

$$y_D = 1 - \exp(-k_1 t) \quad (3.13)$$

- точность этого приближенного решения тем выше, чем меньше отношение k_1/k_2 , как видно из рис. 11. (для улучшения описания можно добавлять продукт В в исходную смесь)

Кинетические кривые для последовательной реакции; а) $k_2 = 0,8 \text{ с}^{-1}$ б) $k_2 = 4,0 \text{ с}^{-1}$; y_B (точное решение), $y_B(\text{st})$ стационарное приближение



- 2. Допущение о лимитирующей стадии (ЛС) в системе - т.е. предположение о том, что **скорость суммарного процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии, например, 2й в схеме** $A \rightleftharpoons B \rightarrow D$

Скорость лимитирующей стадии 2 равна:

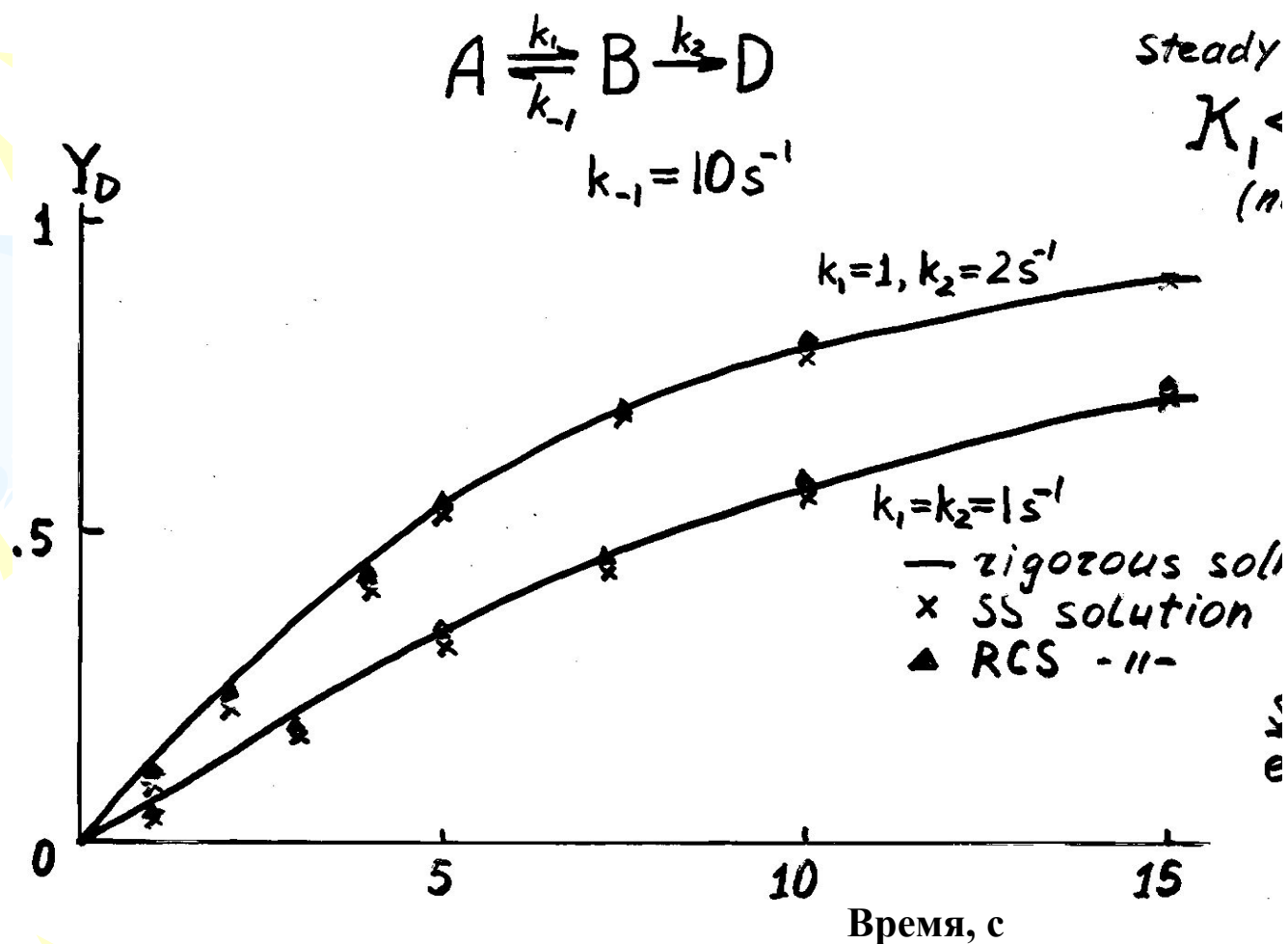
- $r_2 = k_2 [B] = k_2 K_1 [A] \quad (3.14)$

Кинетика образования продуктов В и D при наличии ЛС имеет вид:

- $\beta = K_1 \exp(-K_1 k_2 t) \quad (3.15)$

- $\delta = 1 - (1 + K_1) \exp(-K_1 k_2 t) \quad (3.16)$

Кинетика образования продукта D для схемы
 $A \rightleftharpoons B \rightarrow D$: $K_1 = 0,1$; $k_1 = 1 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 1$ (1) и 2 с^{-1} (2);
 решение: — точное, Δ - для СС и $\times$ - для ЛС



Лимитирующая стадия (ЛС)

- При наличии ЛС вся кинетическая информация относится только к этой медленной стадии. До ЛС происходит накопление вещества, а после ЛС все концентрации промежуточных соединений весьма малы.
- Когда константа $K_1 > 1$, СС (и ЛС) дает плохой результат из-за быстрого превращения реагента в закрытой системе. Для применения СС следует поддерживать концентрацию $[A] \sim \text{const}$ (в проточном реакторе).
- Из рисунка видно, что **приближения СС и ЛС дают хорошее кинетическое описание**, начиная с некоторого момента времени. Поэтому для применения приближения СС рассмотрим динамику накопления продукта D.

- Найдем отношение

$$\frac{y_D}{y_D(\text{ст})} = 1 - \frac{k_1 \exp(-k_2 t)}{k_1 - k_2 + k_2 \exp(-k_1 t)}$$

и оценим возможность реализации СС, а также время его достижения с точностью 90%. Пусть $k_1/k_2 = 0,5$ и $k_2 = 0,8 \text{ с}^{-1}$, тогда $t_m = 1,73 \text{ с}$. Данные расчета по (3.17) приведены ниже:

t, с	0	1	1,5	2	3	4	8
$y_D / y_D (\text{ст})$	0	0,808	0,857	0,895	0,943	0,971	0,999

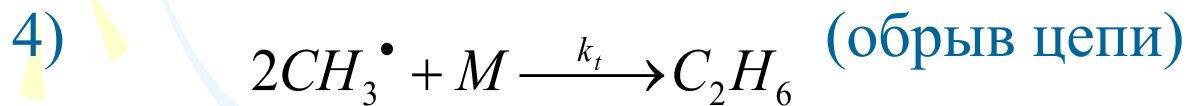
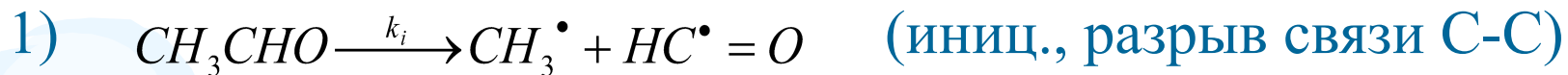
- Видно, что вблизи t_m величина ошибки приближения СС составляет около 11%, быстро снижаясь с увеличением времени. При $t > 3t_m$ величины y_D и $y_D (\text{ст}) \sim$ равны. Следовательно, приближение СС можно использовать при соотношении констант $k_1/k_2 < 1$, начиная с момента максимума концентраций промежуточного соединения В.

Применение стационарного приближения для описания неразветвленной цепной реакции

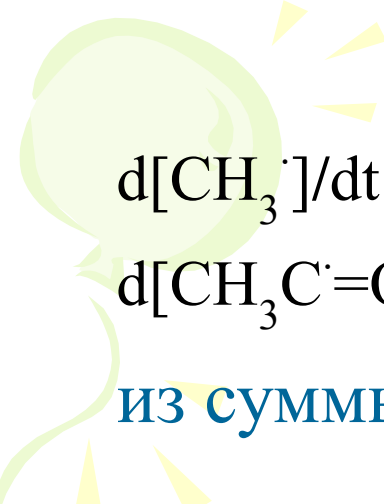
разложение ацетальдегида (А) с образованием метана, СО и

этана: $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ $m_A = 1,5$

- Схема протекания реакции:



Из условия стационарности для радикалов, участвующих в продолжении цепи, получим 2 алгебраических уравнения


$$d[\text{CH}_3\cdot]/dt = k_1 C_A - k_2 C_A [\text{CH}_3\cdot] + k_3 [\text{CH}_3\text{C}\cdot=\text{O}] - k_4 [\text{CH}_3\cdot]^2 = 0$$

$$d[\text{CH}_3\text{C}\cdot=\text{O}]/dt = k_2 C_A [\text{CH}_3\cdot] - k_3 [\text{CH}_3\text{C}\cdot=\text{O}] = 0 \quad (3.18)$$

из суммы уравнений (3.18) найдем:

$$[\text{CH}_3\cdot] = (k_1 C_A / k_4)^{0,5}$$

Скорость образования метана (стадия 2)

$d[\text{CH}_4]/dt = k_2 C_A [\text{CH}_3\cdot]$ и получим кинетическое уравнение

$$d[\text{CH}_4]/dt = k_2 (k_1 / k_4)^{0,5} C_A^{1,5} \quad (3.19)$$

которое правильно отражает наблюдаемые закономерности.



Этапы разработки формальной кинетической модели процесса

1. Экспериментальное исследование зависимости концентрации реагентов от времени реакции $C_i(t)$,
2. Рассчитывают начальную скорость реакции $r_0 = dC_i/dt$, (при малой конверсии) и исследуют зависимость $r_0(C_i)$ при различных температурах с целью определения значений порядка реакции по всем реагентам (m_i) и значений E_n .
3. Применимость найденного порядка реакции проверяют путем расчета константы скорости, используя одно из уравнений в табл. 2.
4. После нахождения констант скорости определяют энергию активации по уравнению Аррениуса. Найденные значения E и m_i сопоставляют с имеющимися в литературе, и в случае существенных различий, проводится анализ причин таких расхождений.

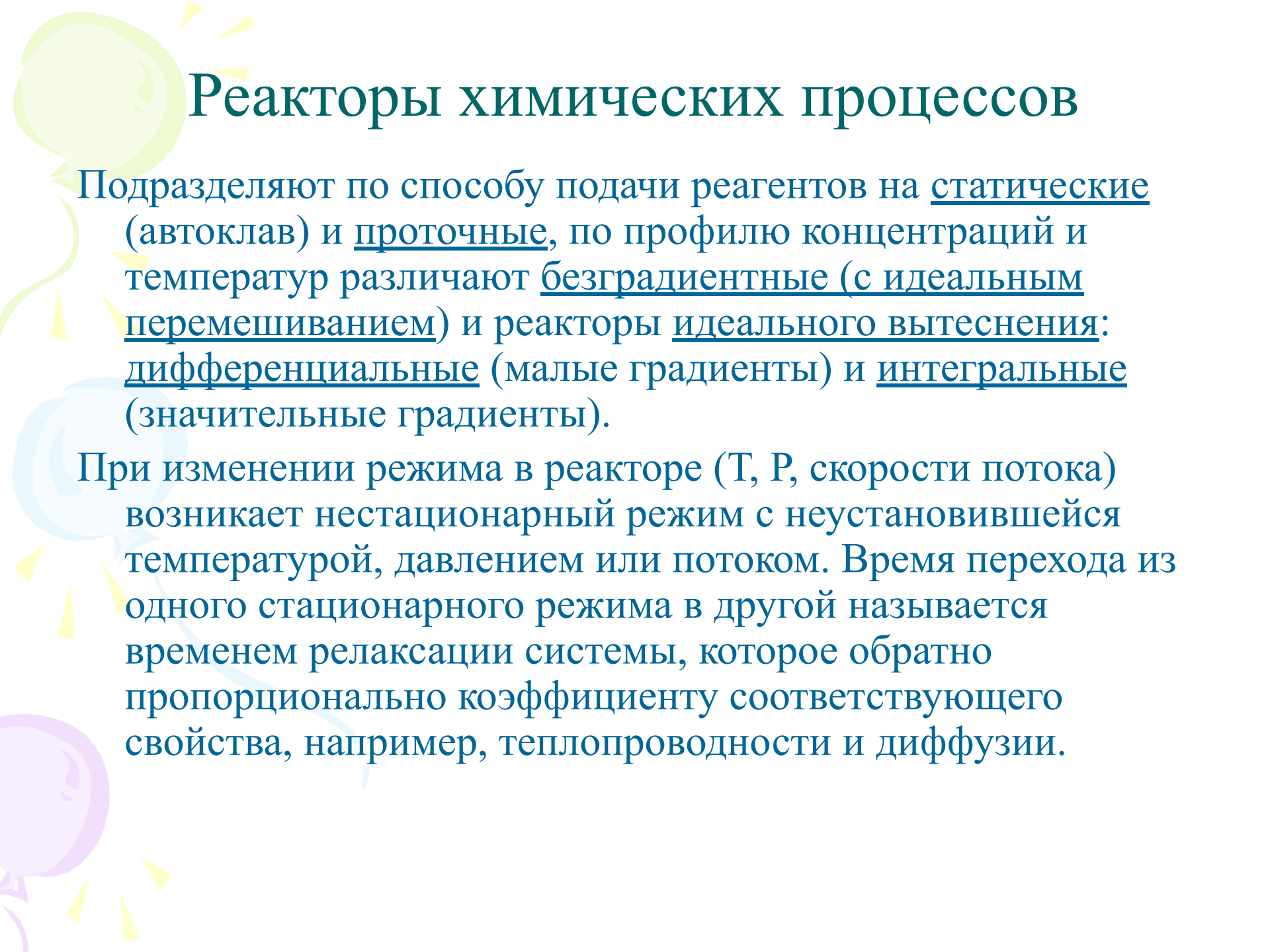
Проверка применимости кинетических уравнений в линеаризующих координатах

Порядок реакции	Линеаризующие координаты
0	$\alpha \propto t$
0,5	$\alpha^{0,5} \propto t$
1	$-\ln \alpha \propto t$
2	$\alpha^{-1} \propto t$
1 (обр.)	$-\ln (1-y/y_{\infty}) \propto t$

Полученное кинетическое уравнение вида:

$$r_A = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(C_A, C_B, C_D \dots)$$

используют для выбора реактора, параметров его работы (Т, С и др.), обеспечивающих максим. эффективность процесса.



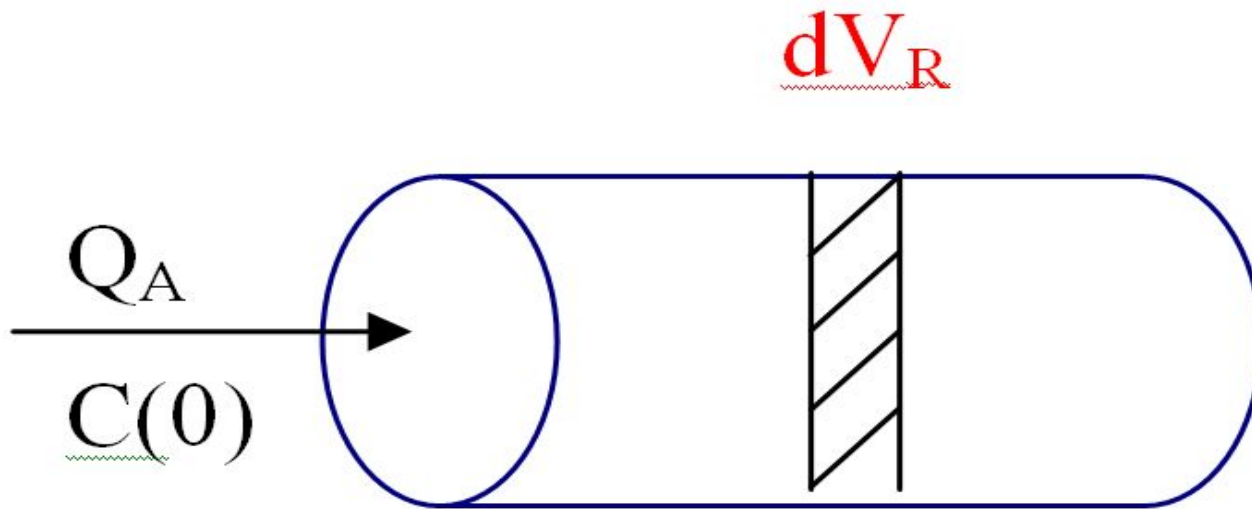
Реакторы химических процессов

Подразделяют по способу подачи реагентов на статические (автоклав) и проточные, по профилю концентраций и температур различают безградиентные (с идеальным перемешиванием) и реакторы идеального вытеснения: дифференциальные (малые градиенты) и интегральные (значительные градиенты).

При изменении режима в реакторе (T , P , скорости потока) возникает нестационарный режим с неустановившейся температурой, давлением или потоком. Время перехода из одного стационарного режима в другой называется временем релаксации системы, которое обратно пропорционально коэффициенту соответствующего свойства, например, теплопроводности и диффузии.

- Нестационарный режим является нежелательным, особенно в промышленности, поэтому наиболее распространенными являются проточные реакторы, в которых процессы тепло- и массообмена легко регулируются.
- В статическом реакторе время реакции является отрезком астрономического времени. В проточном реакторе время реакции (время пребывания) равно отношению объема реакционного пространства к объемной скорости потока $\tau = V_R / Q_A$ и не связано с астрономическим временем. Для реактора идеального вытеснения, справедливы указанные выше кинетические уравнения, при использовании вместо времени t величины τ .
- Покажем это на примере реакции 1-го порядка $A \rightarrow B$, протекающей в цилиндрическом реакторе идеального вытеснения

Цилиндрический реактор идеального вытеснения: Q_A – объемная скорость потока; dV_R – элемент объема реактора, в котором превращается часть вещества dx .



В стационарном режиме в элементе объема нет накопления вещества:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = Q_A C(0) - r dV_R - Q_A C(0)(1 + dx) = 0 \quad (3.20)$$

откуда $rdV_R = Q_A C(0)dx$ и, разделяя переменные, получим

$$dV_R/Q_A = C(0)dx/r \quad (3.21)$$

С учетом начального условия: при $\tau = 0$, $x = 0$ найдем общее выражение связи времени пребывания со степенью превращения для реакции, протекающей в реакторе идеального вытеснения:

$$\tau \stackrel{(3.22)}{=} C(0) \int_0^x \frac{dx}{r}$$

Для реакции 1-го порядка $r = kC_A = kC(0)(1-x)$
и после взятия интеграла, получим

$$k \cdot \tau = -\ln(1-x) \quad (3.23)$$

Реактор идеального перемешивания

является безградиентным, т.е. скорость процесса в реакторе не зависит от тепло- и массопереноса, геометрии реактора, скорости потока и др. В таком реакторе расчеты упрощаются по причине отсутствия градиентов концентраций – следовательно, не надо интегрировать дифференциальные уравнения. Из уравнения материального баланса по исходному веществу А

$$Q_A(C(0) - C_A) - rV_R = 0$$

вводя время пребывания в реакторе, для реакции 1-го порядка получим кинетическое уравнение в реакторе идеального перемешивания:

$$k\tau = \frac{x}{1 - x} \quad (3.24)$$