

## 2. Сложные реакции

### 2.1 Обратимые реакции

Для бимолекулярной обратимой реакции



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

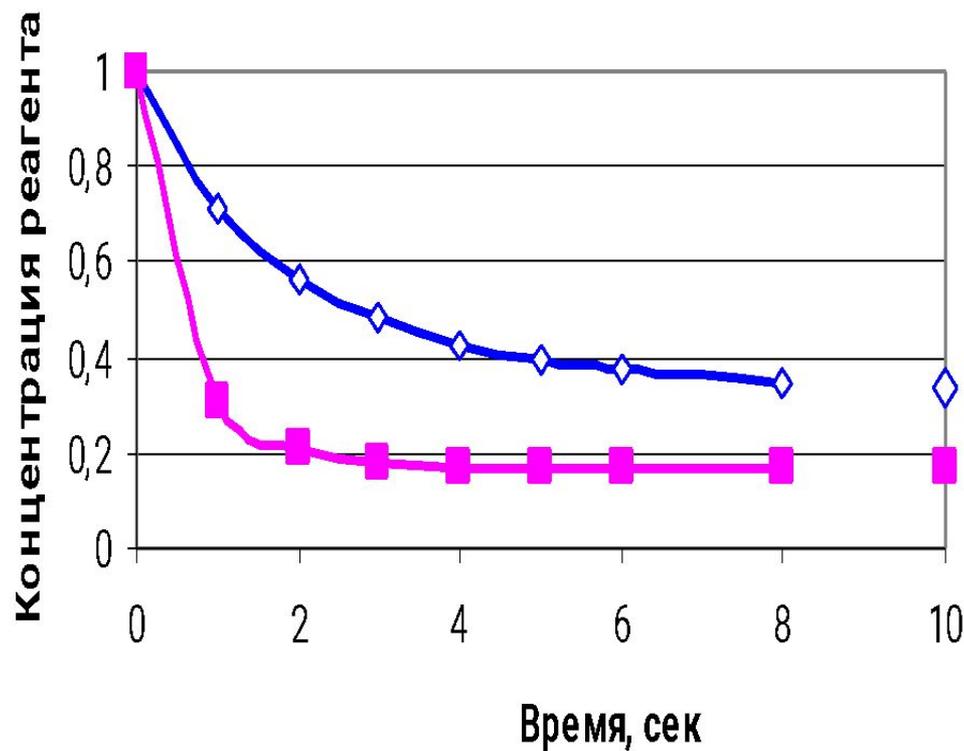
Решение (3.1) имеет вид:

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

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)

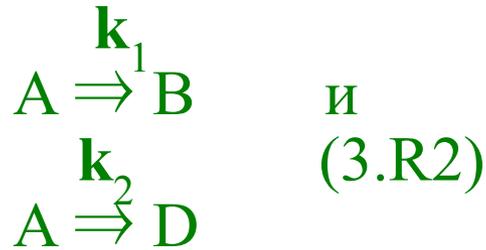


С увеличением  $k_1$  равновесие достигается быстрее; положение равновесия определяет значение  $K$ :

$k_1 = 0,4 \text{ (М.с)}^{-1}$ ,  $K = 4$  (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  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . 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:

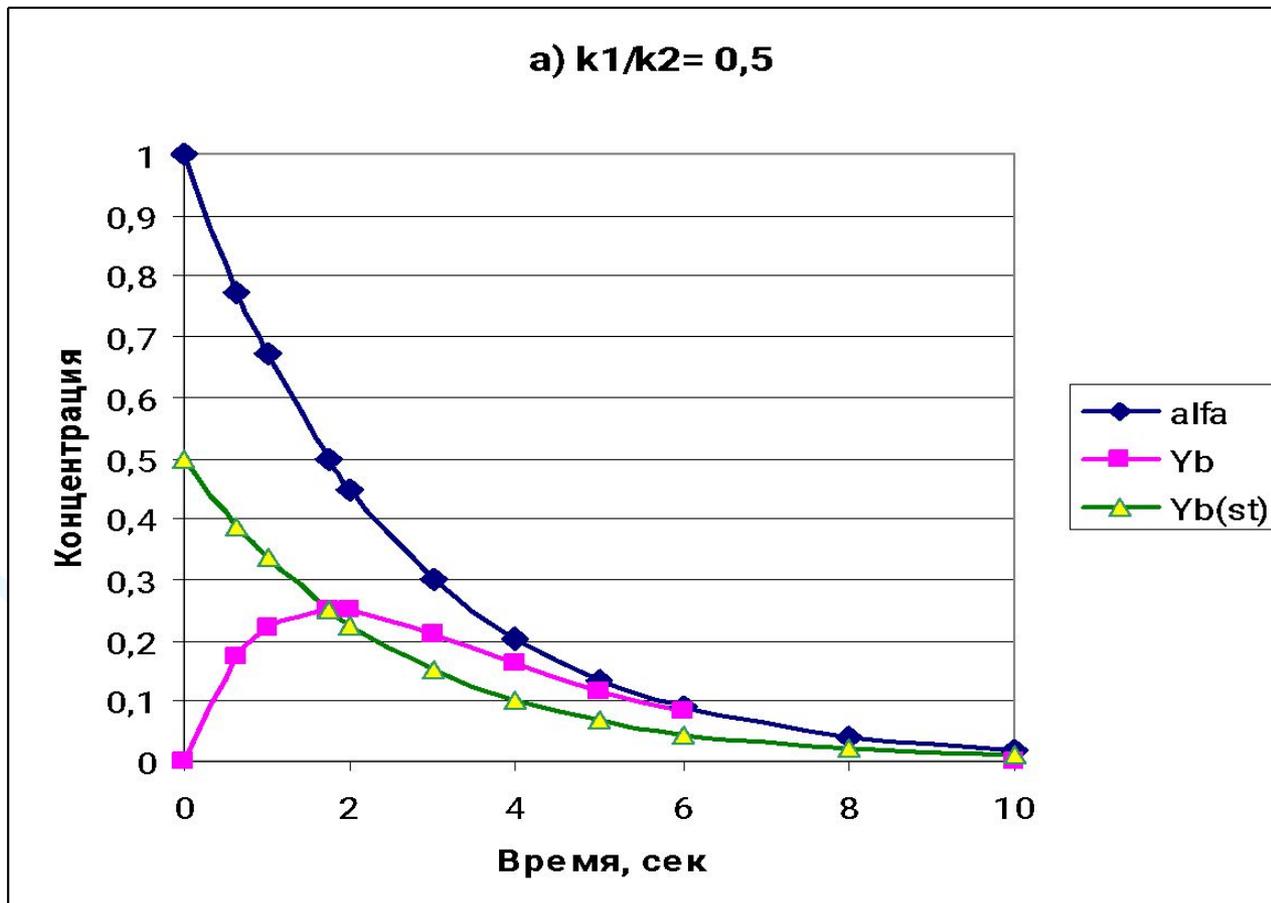
$$\alpha = \exp(-k_1 t) \quad (3.6)$$

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

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

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

# 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:

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

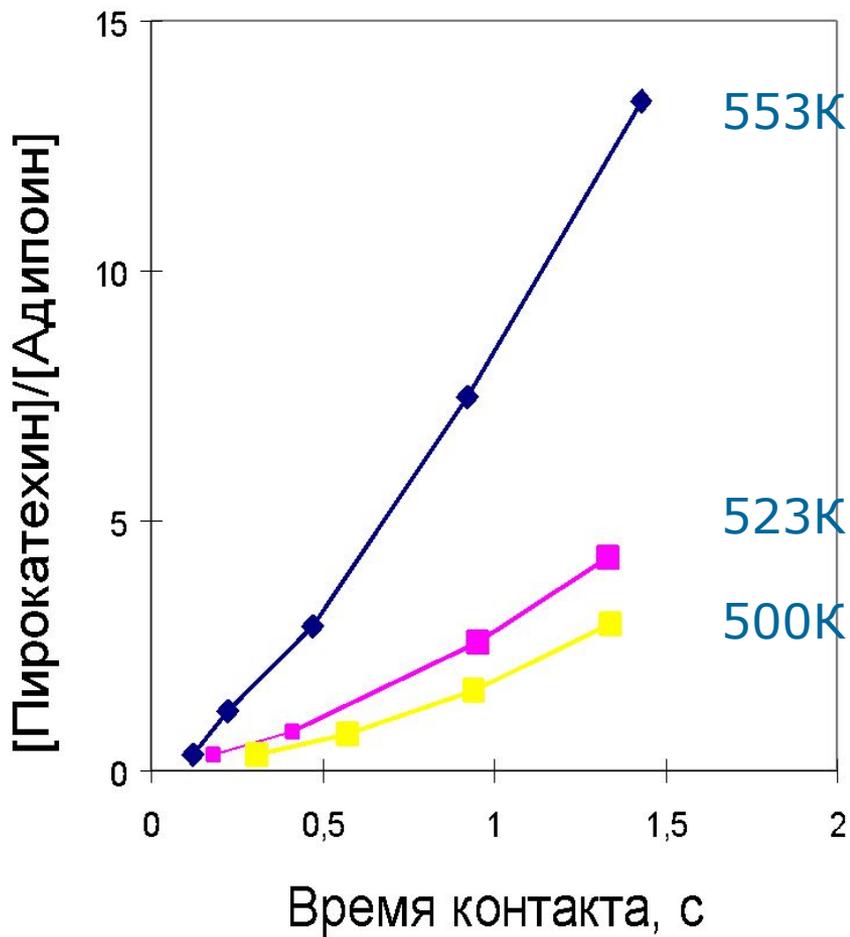
- максимальный выход промежуточного продукта

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

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

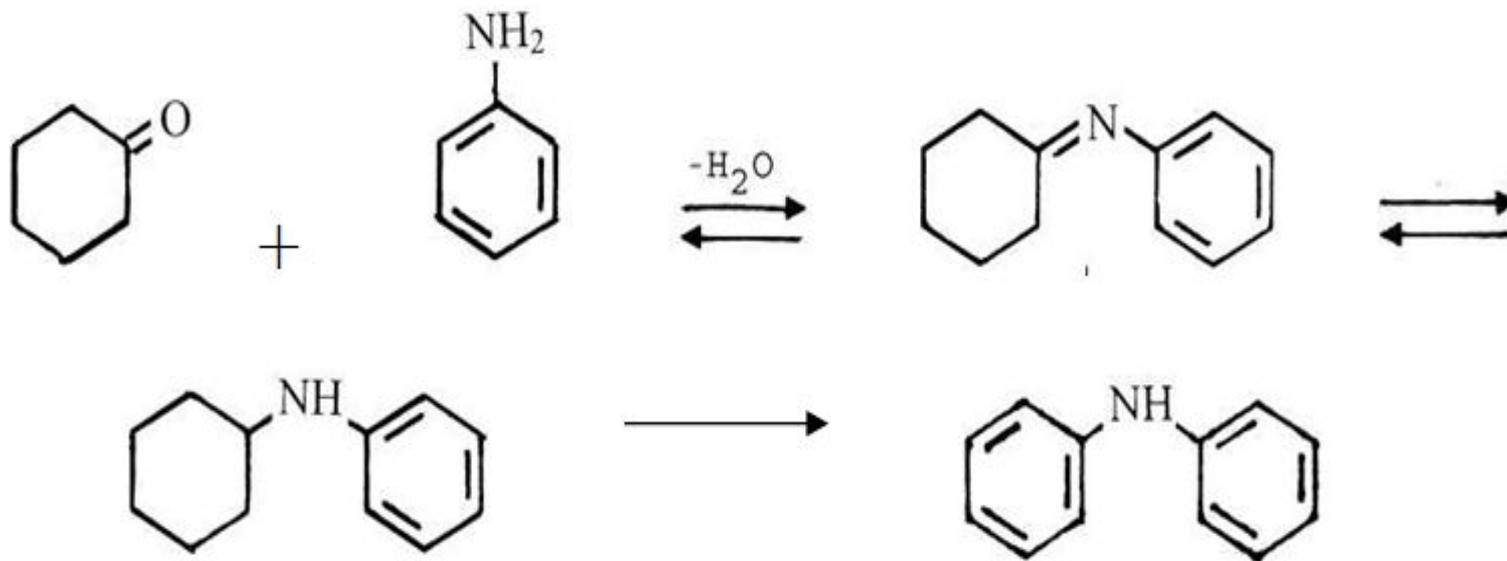
Эти особенности кинетики позволяют обосновать схему протекания сложной реакции с использованием критерия относительной селективности ( $\rho$ ).

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

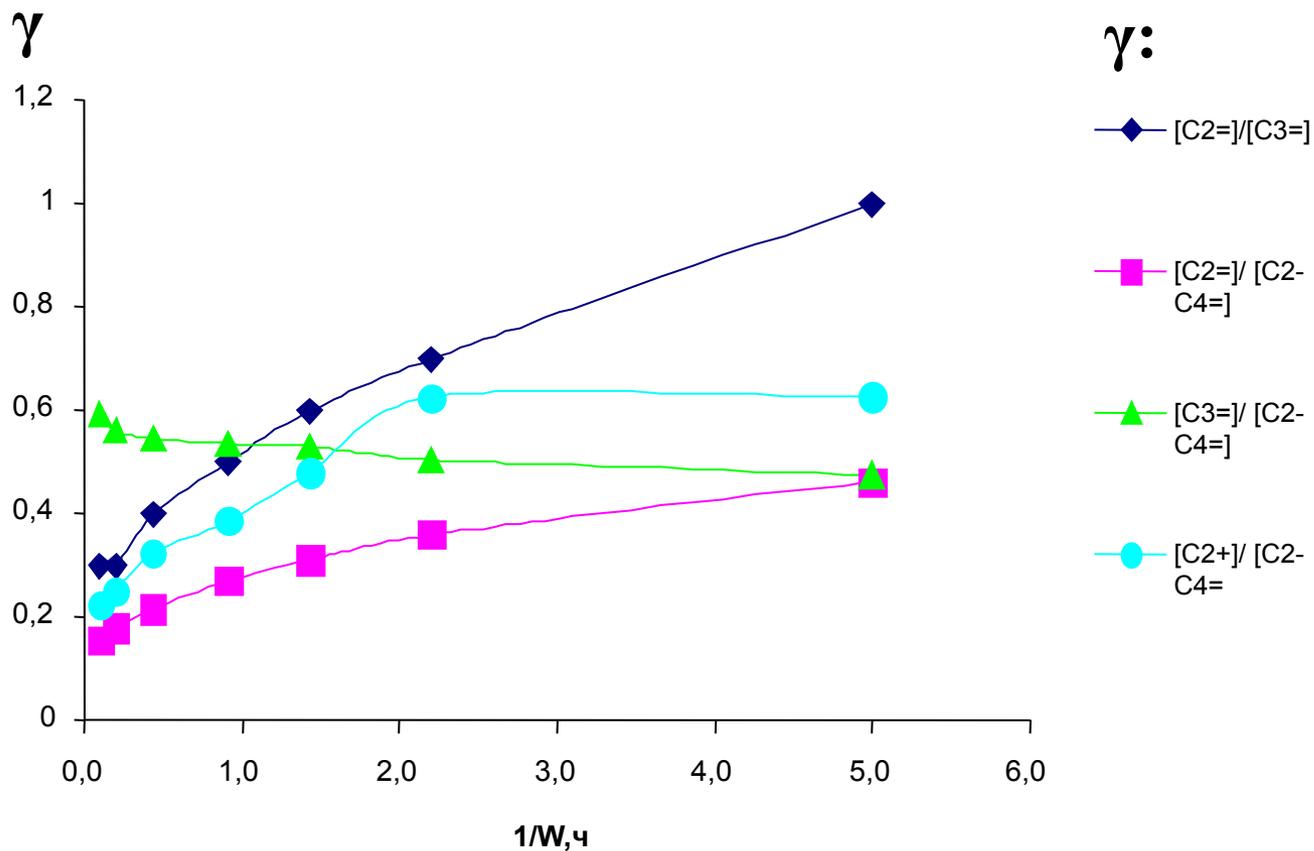


Зависимость  
отношения  
концентраций  
 $\frac{[\text{П}]}{[\text{А}]}$  от времени  
контакта ЦГД-1,2 с  
(56%Ni-Sn)/SiO<sub>2</sub>

# • Схема синтеза дифениламина



Зависимость соотношения олефинов от времени контакта  
( $x_{\text{ДМЭ}} = 100\%$ ) на HZSM-5/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $T = 450^\circ\text{C}$



# 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  $A \rightleftharpoons B \rightarrow D$ :
$$d[B]/dt \sim 0.$$

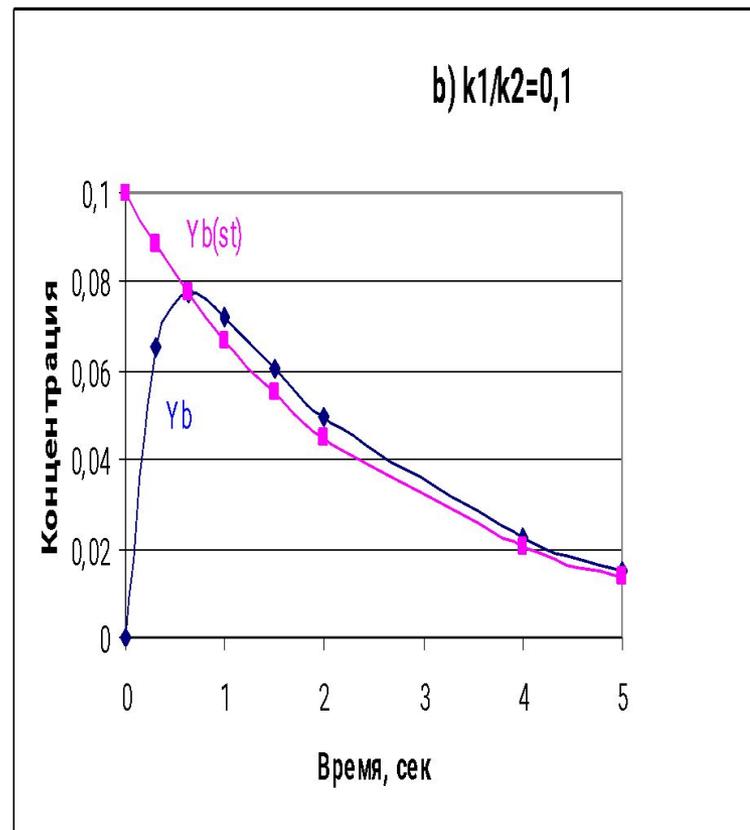
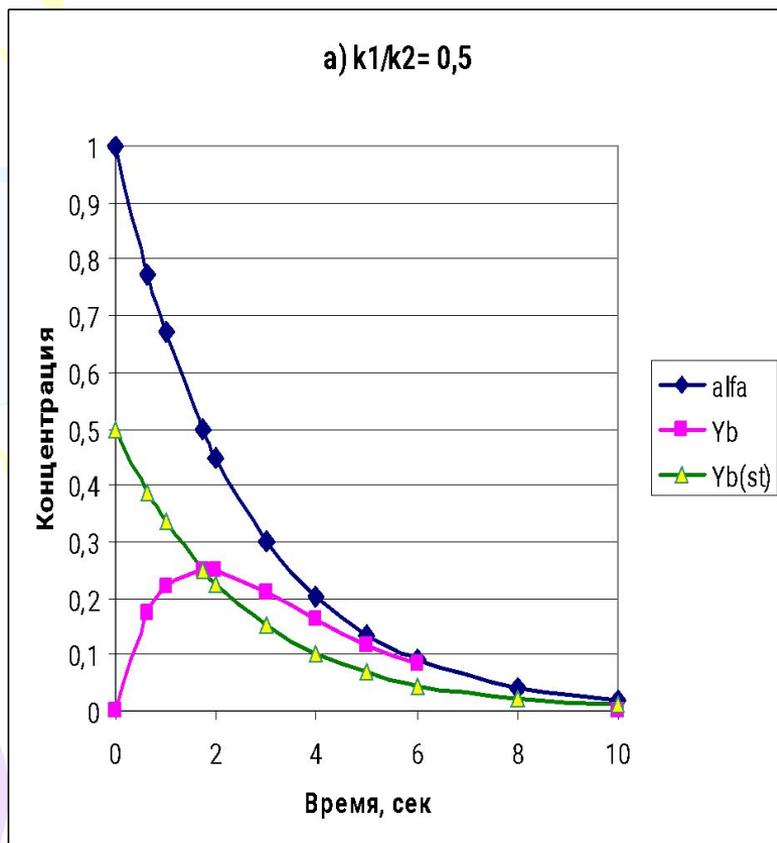
- Применение стационарного приближения позволяет упростить кинетический анализ. Например, система дифференциальных уравнений (3.5) превращается в алгебраические уравнения. Уравнения (3.7) и (3.8) для концентраций продуктов примут простой вид:

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

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

- 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),  $y_B(st)$  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:

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

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

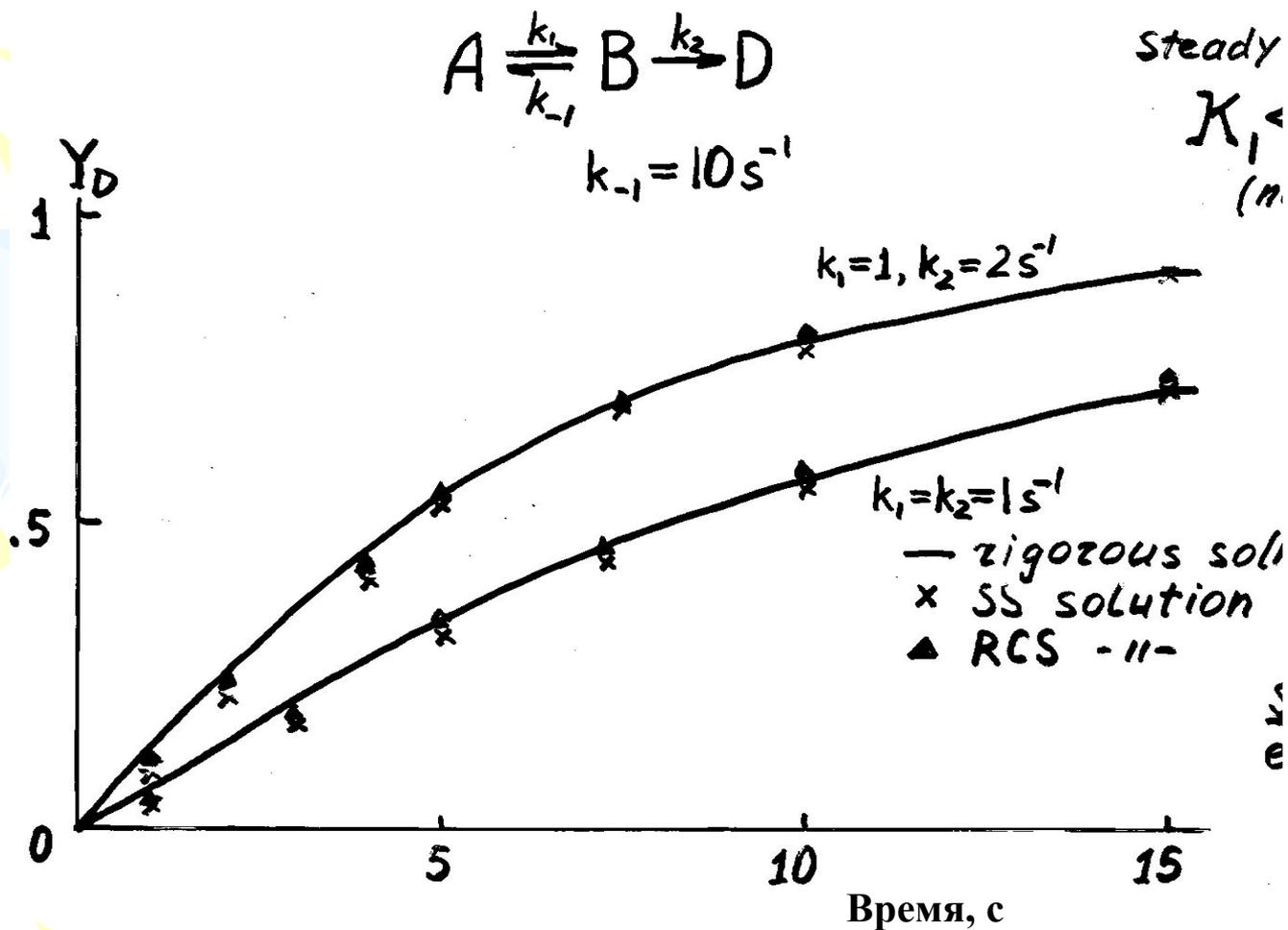
- $\beta = K_1 \exp(-K_1 k_2 t)$  (3.15)

- $\delta = 1 - (1 + K_1) \exp(-K_1 k_2 t)$  (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  $2 \text{ с}^{-1}$  (2);

решение: — точное,  $\Delta$ - 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

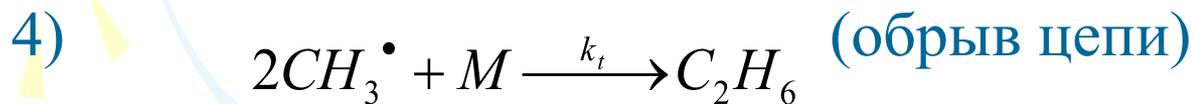
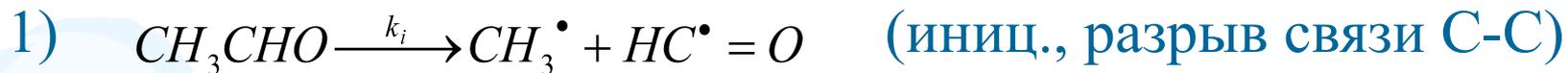
- Видно, что вблизи  $t_m$  величина ошибки приближения СС составляет около 11%, быстро снижаясь с увеличением времени. При  $t > 3t_m$  величины  $y_D$  и  $y_D(\text{ст}) \sim$  равны. Следовательно, приближение СС можно использовать при соотношении констант  $k_1/k_2 < 1$ , начиная с момента максимума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

# Применение стационарного приближения для описания неразветвленной цепной реакции

разложение ацетальдегида (А) с образованием метана, СО и



• 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	$\alpha \odot t$
0,5	$\alpha^{0,5} \odot t$
1	$-\ln \alpha \odot t$
2	$\alpha^{-1} \odot t$
1 (обр.)	$-\ln (1-y/y_{\infty}) \odot t$

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.

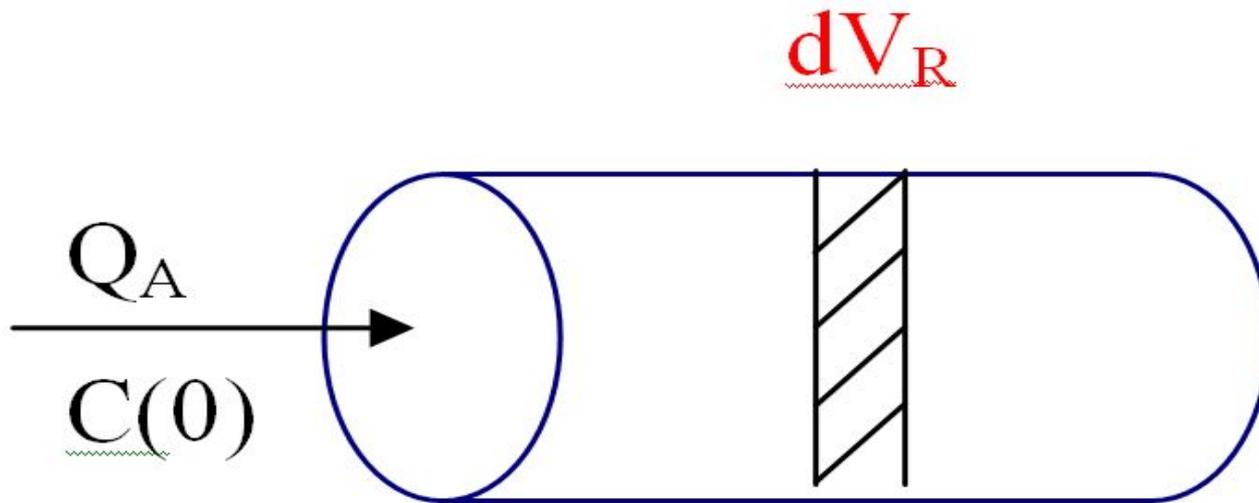
# Реакторы химических процессов

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  $\tau$ .
- 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  $r dV_R = Q_A C(0) dx$  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:

$$(3.22) \quad C(0) \int_0^x \frac{dx}{r}$$

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:

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