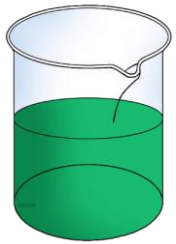
Стационарная кинетика реакций в открытых системах

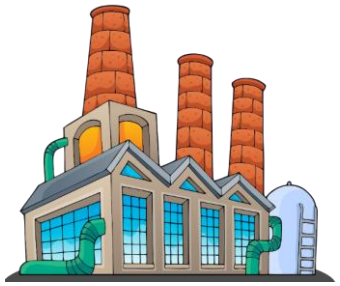
Лекция №8 по курсу «Физической химии»

6 марта 2024 г.

Ранее в курсе лекций…

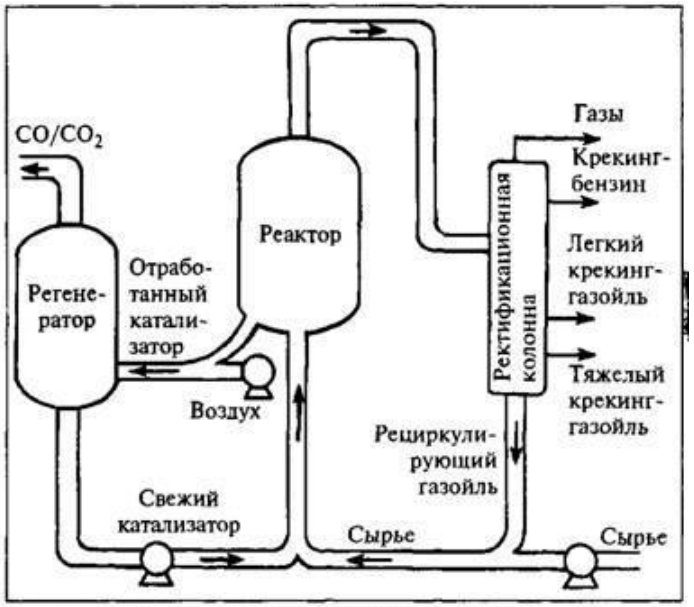


- Формальная кинетика в т.н. реакторах периодического действия (РПД)
  - Постоянные объём и температуры (V = const, T = const)
  - Отсутствие массообмена с внешней средой
- Подходит только для малотоннажной химии



Промышленные реакторы открытого типа

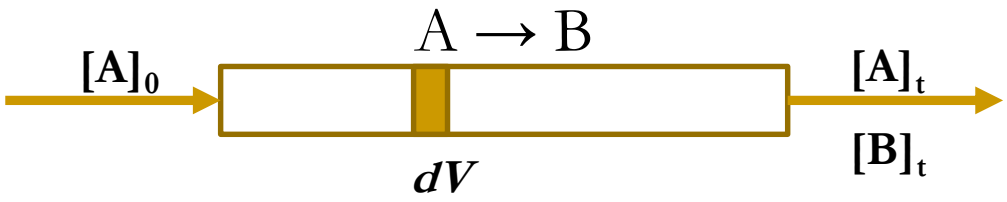
- Подвод сырья
  - Объёмная или линейная (полагаем S = const, где S – площадь поперечного сечения реактора) скорость потока
  - В зависимости от процесса могут протекать экзо- и эндотермические реакции. Температуру необходимо поддерживать постоянной!
- Возможны различные режимы подачи (непрерывный, импульсный, …)



Установка каталитического крекинга

Уравнение материального баланса

- Пусть в системе протекает необратимая реакция 1-го порядка



dt – время пребывания в слое ***dV***

Полагая, что концентрация вещества ***A*** может меняться как с течением времени (в ходе реакции), так и в объёме (движение по реактору), запишем изменение ***A*** в виде:

$$d[A] = \left(\frac{\partial [A]}{\partial t}\right)_V dt + \left(\frac{\partial [A]}{\partial V}\right)_t dV$$

Уравнение материального баланса

- Пренебрегаем диффузией и изменением концентрации по сечению слоя ***dV***. Тогда можно привести полученное уравнение к следующему виду:

$$\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{\partial[A]}{\partial t}\right)_V + \left(\frac{\partial[A]}{\partial V}\right)_t \frac{dV}{dt} = \left(\frac{\partial[A]}{\partial t}\right)_V + \nu\left(\frac{\partial[A]}{\partial V}\right)_t$$

где **ν** – объёмная скорость потока (в $м^3/с$).

- Нетрудно видеть, что общее изменение концентрации компонента ***A*** во времени определяется 2 факторами: скоростями образования и расходования ***A*** в химической реакции и скоростями вноса и выноса вещества ***A*** в реакционную систему.

Уравнение материального баланса

$$\boxed{\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{\partial[A]}{\partial t}\right)_V + \nu\left(\frac{\partial[A]}{\partial V}\right)_t}$$

- Если $\nu = 0$, то наблюдают статический режим (реактор периодического действия).

- Если $\frac{d[A]}{dt} = 0$, то получаем кинетическое уравнение в стационарном потоке:

$$\boxed{r_{хим} = -\left(\frac{\partial[A]}{\partial t}\right)_V = \nu\left(\frac{\partial[A]}{\partial V}\right)_t}$$

- **Важно!** В стационарном режиме скорости химической реакции и массопереноса одинаковы!

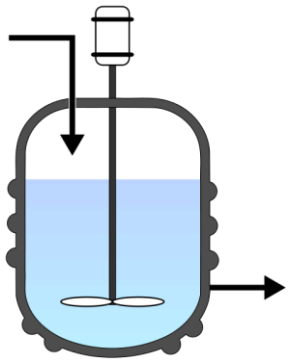
Стационарная кинетика

- Состояние называют стационарным, если параметры системы с течением времени не изменяются.

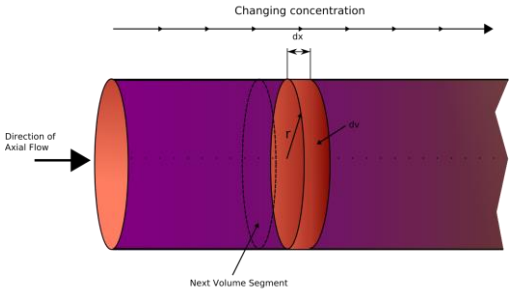
- Если в системе не только все параметры постоянны во времени, но и нет никаких стационарных потоков за счёт действия каких-либо внешних источников, то такое состояние системы называется равновесным.

Режимы работы реакторов

- Реактор идеального (полного) смешения – РИС
  - (*англ.* ***continuously stirred tank reactor – CSTR***)
  - Реакционная смесь всё время перемешивается, так что в любой точке системы концентрация вещества одинакова – условия безградиентного реактора



- Реактор идеального (полного) вытеснения – РИВ
  - (*англ.* ***plug flow reactor – PFR***)
  - Реакционная смесь всё время движется, причём отсутствует какое-либо конвективное и диффузионное перемешивание вдоль направления потока



Параметры и обозначения, используемые в лекции

- Объёмная (или линейная, если S = const) скорость потока – $\boldsymbol{\nu}$
- Время пребывания в реакторе (иногда время контакта) – $\boldsymbol{\tau}$

$$\tau = \frac{V}{\nu}$$

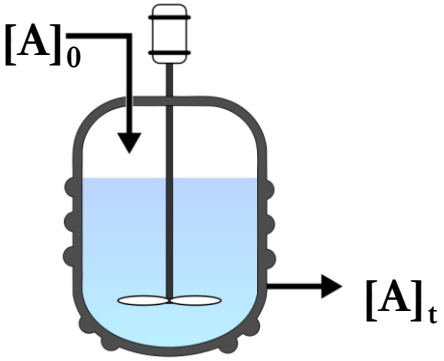
- Формальная константа скорости массопереноса (число объёмов реактора, перемещаемое потоком за единицу времени) – $\boldsymbol{u}$

$$u = \frac{1}{\tau} = \frac{\nu}{V}$$

Реактор идеального смешения (РИС). Необратимая реакция 1-го порядка

- Пусть в системе протекает необратимая реакция 1-го порядка

$$A \rightarrow B$$



- Фактически можно записать баланс по скорости накопления вещества ***A*** в реакторе как

$$\frac{d[A]_t}{dt} = r_{внос\ в-ва\ A} - r_{вынос\ в-ва\ A} - r_{хим} = \nu \frac{[A]_0 - [A]_t}{V} - k[A]_t$$

$$\frac{d[A]_t}{dt} = \frac{[A]_0 - [A]_t}{\tau} - k[A]_t \Leftrightarrow \frac{d[A]}{dt} = \frac{[A]_0}{\tau} - \left(k + \frac{1}{\tau}\right)[A]_t = \left(\frac{1+k\tau}{\tau}\right)\left(\frac{[A]_0}{1+k\tau} - [A]_t\right)$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{\frac{[A]_0}{1+k\tau} - [A]_t} d\left(\frac{[A]_0}{1+k\tau} - [A]_t\right) = -\int_0^t \left(\frac{1+k\tau}{\tau}\right) dt \quad \Rightarrow \quad \ldots$$

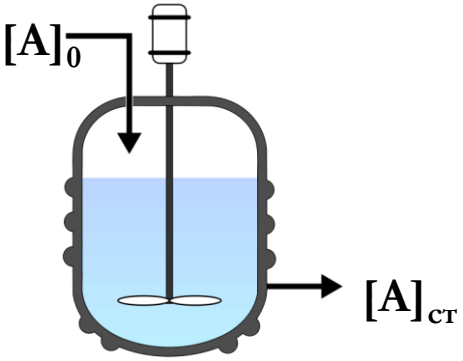
Реактор идеального смешения (РИС). Необратимая реакция 1-го порядка

- Решение уравнения имеет вид:

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{1+k\tau}\left(1+k\tau\cdot e^{-\frac{1+k\tau}{\tau}t}\right)$$

- В отсутствии продукта в начале реакции ($[B]_0 = 0$) уравнение для ***B*** принимает вид:

$$[B]_t = [A]_0 - [A]_t = \frac{k\tau[A]_0}{1+k\tau}\left(1-e^{-\frac{1+k\tau}{\tau}t}\right)$$



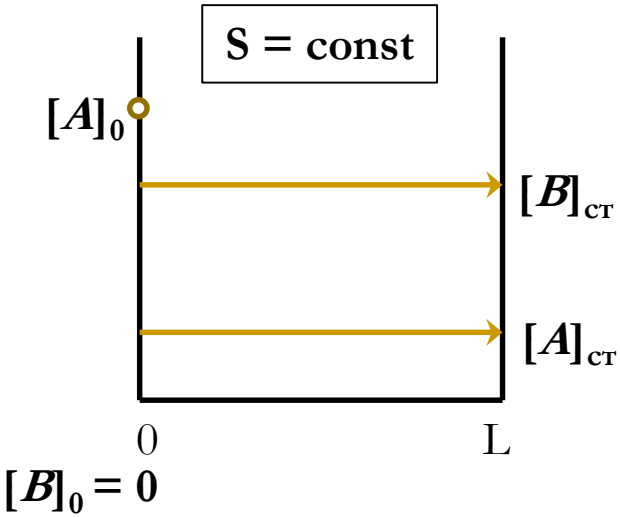
- **Важно!** При $k \neq 0$ и $t >> \frac{\tau}{1+k\tau}$ концентрации ***A*** и ***B*** достигают своего <u>стационарного значения</u> при постоянной скорости массопереноса.

$$[A]_{cm} = \frac{[A]_0}{1+k\tau};$$

$$[B]_{cm} = \frac{k\tau[A]_0}{1+k\tau}.$$

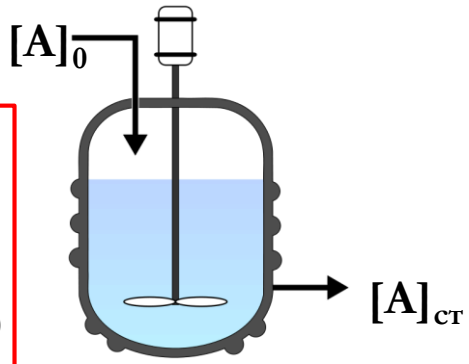
Реактор идеального смешения (РИС)

- Профиль концентраций в реакции A → B в режиме РИС



$$[A]_{ст} = \frac{[A]_0}{1+k\tau}$$

$$[B]_{ст} = [A]_0 - [A]_{ст} = \frac{k\tau}{1+k\tau}[A]_0$$



- Константу скорости ***k*** определяют как

$$k = \frac{1}{\tau}\frac{[B]_{ст}}{[A]_{ст}} = u\frac{[B]_{ст}}{[A]_{ст}}$$

- **<u>Важно!</u>** Стационарная концентрация продукта ***B*** падает при повышении интенсивности массопереноса (увеличении ***ν***, ***u***):

$$\frac{d[B]_{ст}}{du} = -\frac{k[A]_0}{(u+k)^2} < 0$$

Реактор идеального смешения (РИС). Определение порядка реакции *n*

- Баланс по скорости изменения концентрации вещества (любого участника реакции) в реакторе можно записать так:

$$r_{общ} = r_{внос\ в-ва} - r_{вынос\ в-ва} - r_{хим}$$

- В случае стационарной кинетики

$$r_{общ} = 0 \quad \leftrightarrow \quad r_{внос\ в-ва} = r_{вынос\ в-ва} + r_{хим}$$

$$u[A]_0 = u[A]_{ст} + k[A]_{ст}^n$$

$$\lg k + n \lg[A]_{ст} = \lg u + \lg([A]_0 - [A]_{ст})$$

- Необходимо провести разные опыты с изменением $\mathbf{[A]_0}$, чтобы получить разные значения концентраций вещества ***A*** на выходе.
- Порядок реакции ***n*** можно будет определить как $\boxed{n = \dfrac{\Delta \lg([A]_0 - [A]_{ст})}{\Delta \lg[A]_{ст}}}$

Реактор идеального смешения (РИС). Обратимая реакция 1-го порядка

- Пусть в системе протекает обратимая реакция 1-го порядка

$$A \leftrightarrow B$$

- Уравнение материального баланса: $\mathbf{[\mathit{A}]_0 = [\mathit{A}]_{ст} + [\mathit{B}]_{ст}}$
- Уравнение баланса по скорости приобретает вид:

$$r_{внос\ в-ва} = r_{вынос\ в-ва} + r_{A\to B} - r_{B\to A}$$

$$u[A]_0 = u[A]_{ст} + k_1[A]_{ст} - k_{-1}[B]_{ст}$$

$$[A]_0(u + k_{-1}) = [A]_{ст}(u + k_1 + k_{-1})$$

$$\boxed{\begin{aligned} [A]_{ст} &= \frac{u + k_{-1}}{u + k_1 + k_{-1}}[A]_0 \\ [B]_{ст} &= \frac{k_1}{u + k_1 + k_{-1}}[A]_0 \end{aligned}}$$

Реактор идеального смешения (РИС). Обратимая реакция 1-го порядка

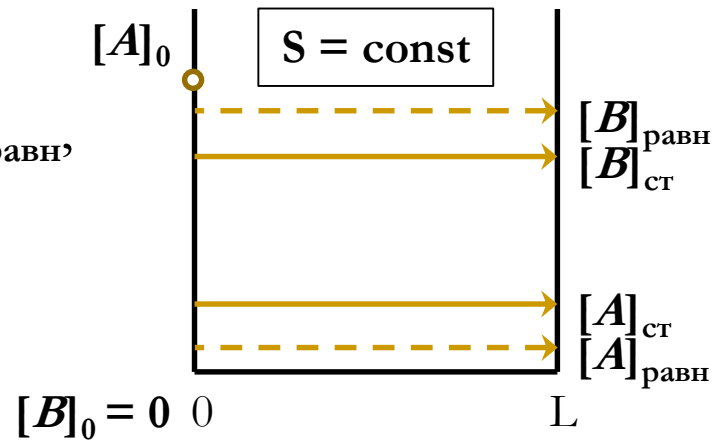
- Как и для непроточного реактора, для определения констант скорости k_1 и k_{-1} необходимо знать константу равновесия K

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_{равн}}{[A]_{равн}}$$

$$\frac{[A]_{ст}}{[B]_{ст}} = \frac{k_{-1} + u}{k_1} = \frac{1}{K} + \frac{u}{k_1}$$

$$k_1 = \frac{u}{\frac{[A]_{ст}}{[B]_{ст}} - \frac{[A]_{равн}}{[B]_{равн}}}$$

Поскольку $[A]_{ст} \geq [A]_{равн}$, $[B]_{ст} \leq [B]_{равн}$, знаменатель всегда положительный.



- **<u>Важно!</u>** В открытой системе, несмотря на протекание в ней химического процесса, могут сколь угодно долго поддерживаться термодинамически неравновесные концентрации веществ!

Реактор идеального смешения (РИС). Последовательная реакция 1-го порядка

- Пусть в системе протекает необратимая реакция 1-го порядка

$$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} B$$

- Уравнение материального баланса: $\mathbf{[A]_0 = [A]_{ст} + [P]_{ст} + [B]_{ст}}$
- Баланс скоростей по веществу ***A***: $u[A]_0 = u[A]_{ст} + k_1[A]_{ст}$

$$[A]_{ст} = \frac{u}{u + k_1}[A]_0$$

- Баланс скоростей по веществу ***P***: $k_1[A]_{ст} = u[P]_{ст} + k_2[P]_{ст}$

$$[P]_{ст} = \frac{k_1}{u + k_2}[A]_{ст} = \frac{k_1 u}{(u + k_1)(u + k_2)}[A]_0$$

Реактор идеального смешения (РИС). Последовательная реакция 1-го порядка

- Баланс скоростей по веществу ***B***: $k_2[P]_{ст} = u[B]_{ст}$

$$[B]_{ст} = \frac{k_2}{u}[P]_{ст} = \frac{k_1 k_2}{(u+k_1)(u+k_2)}[A]_0$$

- **<u>Важно!</u>** Стационарная концентрация продукта ***B*** падает при повышении интенсивности массопереноса (увеличении ***ν***, ***u***):

$$\frac{d[B]_{ст}}{du} = -\frac{k_1 k_2 [A]_0 (k_1 + k_2 + 2u)}{(u+k_1)^2 (u+k_2)^2} < 0$$

- Экспериментально константы k_1 и k_2 можно определить так:

$$\boxed{\begin{aligned} k_1 &= u\left(\frac{[A]_0}{[A]_{ст}} - 1\right) \\ k_2 &= u\frac{[B]_{ст}}{[P]_{ст}} \end{aligned}}$$

Реактор идеального смешения (РИС). Параллельная реакция 1-го порядка

- Пусть в системе протекает параллельная реакция 1-го порядка

$$A \xrightarrow{k_B} B;\ A \xrightarrow{k_C} C$$

- Используем принцип независимости протекания химических реакций
- Баланс скоростей по веществу ***A***: $u[A]_0 = u[A]_{ст} + (k_B + k_C)[A]_{ст}$

$$[A]_{ст} = \frac{u}{u + k_B + k_C}[A]_0$$

- Баланс скоростей по веществу ***B(C)***: $k_B[A]_{ст} = u[B]_{ст},\ если\ [B]_0 = 0$

$$[B]_{ст} = \frac{k_B}{u}[A]_{ст} = \frac{k_B}{u + k_B + k_C}[A]_0$$

Реактор идеального смешения (РИС). Параллельная реакция 1-го порядка

- Экспериментально в этом случае константы $\boldsymbol{k_B}$ и $\boldsymbol{k_C}$ можно определить так:

$$k_B + k_C = u\frac{[A]_0 - [A]_{cm}}{[A]_{cm}} = u\left(\frac{[A]_0}{[A]_{cm}} - 1\right)$$

$$\frac{k_B}{k_C} = \frac{[B]_{cm}}{[C]_{cm}}$$

- Отношение констант скоростей определяется отношением концентраций продуктов независимо от режима проведения реакции (РИС, РИВ, РПД).

Реактор идеального вытеснения (РИВ). Необратимая реакция 1-го порядка

- Пусть в системе протекает необратимая реакция 1-го порядка

$$A \rightarrow B$$

- Идеальному вытеснению соответствует ламинарное течение жидкости или газа по реактору постоянного сечения (как правило). Критерий соответствия определяют по числу Рейнольдса:

$$\mathrm{Re} = \frac{v\rho d}{\eta} << \mathrm{Re}_{кр}$$

где $\boldsymbol{v}$ – характерная скорость жидкости или газа (м/с), $\boldsymbol{\varrho}$ – плотность среды, $\boldsymbol{d}$ – диаметр трубы, $\boldsymbol{\eta}$ – динамическая вязкость среды.

$\mathrm{Re}_{кр} \cong 2000$ *предел для ламинарного течения*

Реактор идеального вытеснения (РИВ). Необратимая реакция 1-го порядка

- Пусть в системе протекает необратимая реакция 1-го порядка

$$A \rightarrow B$$

- Уравнение баланса при S = const примет вид (Внимательно следим за знаками! Количество А уменьшается!):

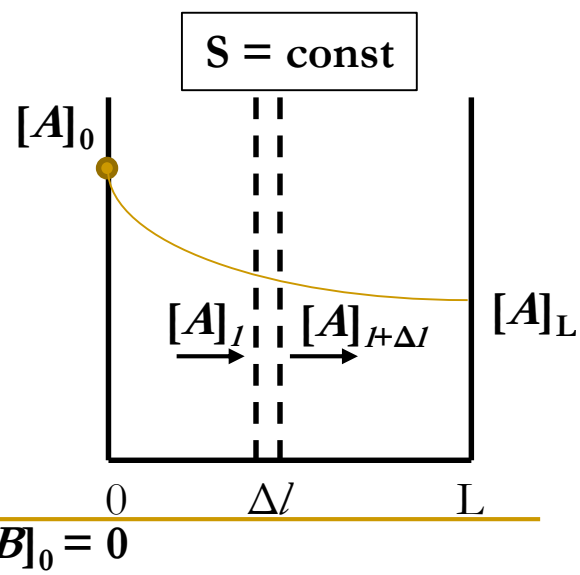
$$\boxed{r_{хим} = \frac{\nu}{S}\left(\frac{\partial [A]}{\partial l}\right)_t} \Leftrightarrow k[A]_l = \frac{\nu}{S}\frac{[A]_l - [A]_{l+\Delta l}}{\Delta l} = -\frac{\nu}{S}\frac{d[A]_l}{dl}$$

>0 <0

$$\int_{[A]_0}^{[A]_l} \frac{d[A]_l}{[A]_l} = -\frac{kS}{\nu}\int_0^l dl$$

$$[A]_l = [A]_0 e^{-\frac{kS}{\nu}l}$$

$$\boxed{[A]_L = [A]_0 e^{-\frac{kS}{\nu}L} = [A]_0 e^{-k\tau}}$$



Реактор идеального вытеснения (РИВ). Реакция ***n***-го порядка

- В режиме РИВ нет перемешивания в потоке по длине реактора. Следовательно, объём, движущийся с потоком, находится в таких же условиях, как и для непроточного реактора. Единственное отличие – ограничение по времени пребывания в РИВ, характеризующееся τ.

- В стационарном режиме в РИВ можно заменить t на τ в известных формах записи кинетических уравнений.

- Для реакции А $\rightarrow$ В n-го ($n \neq 1$) порядка в РИВ можно записать:

$$[A]_L^{1-n} - [A]_0^{1-n} = (n-1)k\tau$$

Реактор идеального вытеснения (РИВ). Определение порядка реакции ***n***

- Используют те же методы, что и в непроточных системах.
- Введём величину степени превращения ***y***:

$$y = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = 1 - \frac{[A]}{[A]_0} \quad \textit{или} \quad [A] = [A]_0(1 - y)$$

- Тогда для реакции А $\longrightarrow$ В ***n***-го (***n*** $\neq$ 1) порядка в РИВ можно записать:

$$\frac{1}{(n-1)[A]_0^{n-1}}\left(\frac{1}{(1-y)^{n-1}} - 1\right) = k\tau$$

Сравнение эффективности работы РИВ и РИС для необратимых реакций ***n***-го порядка

- Пусть в системе протекает необратимая реакция без изменения числа молей:

$$A \rightarrow B$$

- Сравним времена пребывания в реакторе ***τ***:

$$\tau_{РИВ} = \frac{1}{k(n-1)[A]_0^{n-1}}\left(\frac{1}{(1-y)^{n-1}} - 1\right)$$

$$\frac{[A]_0 - [A]_{ст}}{\tau_{РИС}} = k[A]_{ст}^n$$

$$\frac{[A]_0(1-1+y)}{\tau_{РИС}} = k[A]_0^n(1-y)^n$$

$$\tau_{РИС} = \frac{y}{k[A]_0^{n-1}(1-y)^n}$$

Сравнение эффективности работы РИВ и РИС для необратимых реакций ***n***-го порядка

- Возьмём отношение двух времён контакта:

$$\frac{\tau_{РИВ}}{\tau_{РИС}} = \frac{k[A]_0^{n-1}(1-y)^n}{k(n-1)[A]_0^{n-1}y}\left(\frac{1}{(1-y)^{n-1}}-1\right) = \frac{(1-y)-(1-y)^n}{(n-1)y}$$

- При ***n*** = 2:

$$\frac{\tau_{РИВ}}{\tau_{РИС}} = \frac{(1-y)-(1-y)^2}{(2-1)y} = 1-y < 1$$

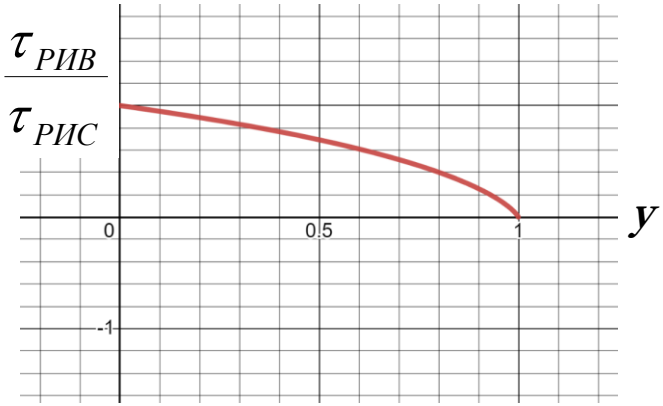
- Одна и та же степень превращения реагента достигается при меньшем времени контакта, т.е. РИВ эффективнее РИС.

Сравнение эффективности работы РИВ и РИС для необратимых реакций *n*-го порядка

- А что же для первого порядка?

$$\tau_{РИВ} = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_0}{[A]_L} = \frac{1}{k}\ln\frac{1}{1-y}; \quad \tau_{РИС} = \frac{[A]_0 - [A]_{ст}}{k[A]_{ст}} = \frac{y}{k(1-y)}$$

$$\frac{\tau_{РИВ}}{\tau_{РИС}} = \frac{\frac{1}{k}\ln\frac{1}{1-y}}{\frac{y}{k(1-y)}} = -\frac{(1-y)\ln(1-y)}{y}$$

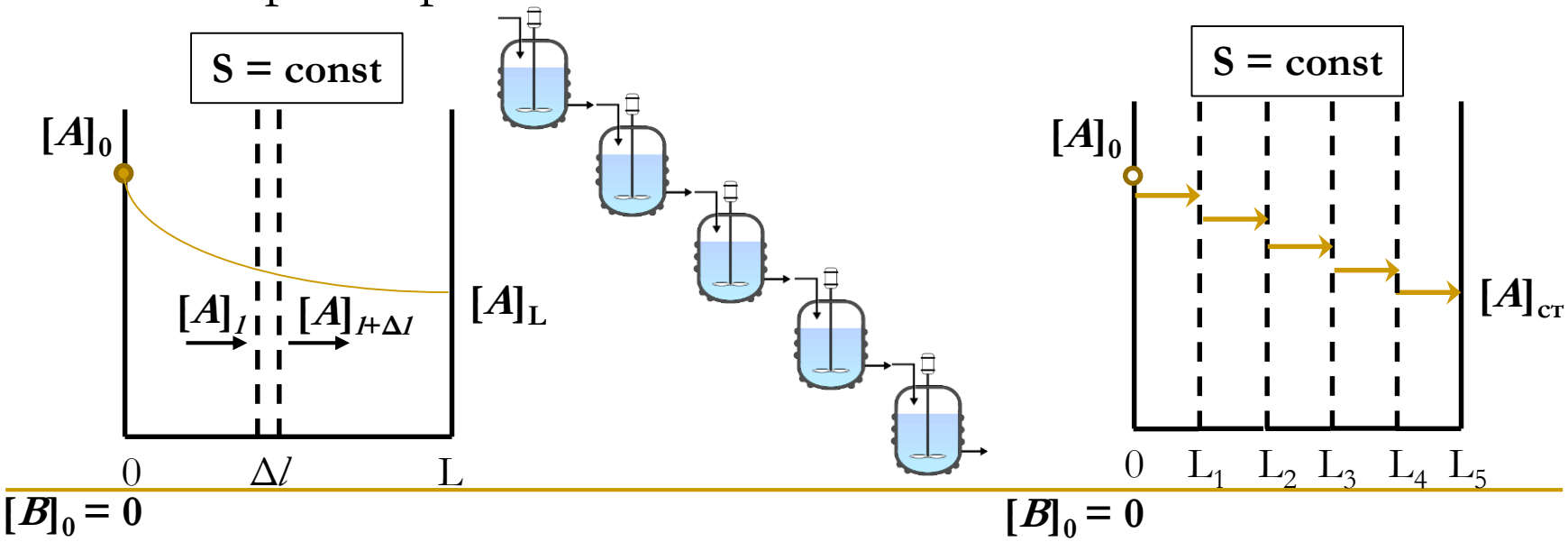


$$При\ y \to 1 \quad \frac{\tau_{РИВ}}{\tau_{РИС}} \to 0;$$

$$При\ y << 1 \quad \frac{\tau_{РИВ}}{\tau_{РИС}} \approx -\frac{(1-y)(-y)}{y} = 1 - y < 1, \quad но \quad \frac{\tau_{РИВ}}{\tau_{РИС}} \to 1.$$

Сравнение эффективности работы РИВ и РИС для необратимых реакций *n*-го порядка

- А что же для первого порядка?
  - Всё равно РИВ эффективнее РИС там, где можно проводить сравнение.
- Строго говоря, РИВ можно представить как каскад из последовательно составленных РИС с малой характерной длиной реактора.



$[B]_0 = 0$ $[B]_0 = 0$

Где находят применение режимы РИВ и РИС?

- РИВ
  - Изучение кинетики гетерогенно-каталитических реакций
    - Труды профессоров МГУ А.А. Баландина (кафедра химии нефти и органического катализа) и А.В. Фроста (кафедра физической химии)

А.А. Баландин

Создатель мультиплетной теории гетерогенного катализа

А.В. Фрост

Кинетический анализ в гетерогенном катализе

Где находят применение режимы РИВ и РИС?

- РИВ
  - Изучение кинетики гетерогенно-каталитических реакций
    - Уравнение Фроста для мономолекулярных реакций, идущих в адсорбционном слое:

$$\nu \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta \nu y$$

    - Здесь α – наблюдаемая константа скорости сложной реакции, β – величина, определяющаяся отношением адсорбционных коэффициентов
    - Типы исследуемых реакций: дегидрирование алканов, дегидратация спиртов, крекинг тяжёлых углеводородов

Где находят применение режимы РИВ и РИС?

- РИС
  - Несмотря на кажущуюся высокую эффективность режима РИВ по сравнению с РИС, добиться условий проведения как в РИВ значительно сложнее, чем как в РИС
  - Изучение процессов с быстрым растворением реагентов. Часто рассматривают биопроцессы.
  - Реакторы используют в промышленных процессах ферментации биомасс, получение биогаза, а также в системах очистки воды.

Это должен знать каждый:
Необратимая реакция 1-го порядка

РИВ $\quad A \rightarrow B \quad$ **РИС**

$$[A]_L = [A]_0 e^{-k\tau}$$

$$\tau = \frac{1}{u} = \frac{V}{v}$$

$$[A]_{ст} = \frac{[A]_0}{1 + k\tau}$$

Часто используют конверсию (или степень превращения) ***y***:

$$y = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = 1 - \frac{[A]}{[A]_0} \quad \textit{или} \quad [A] = [A]_0(1 - y)$$

$$\tau_{РИВ} = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_0}{[A]_L} = \frac{1}{k}\ln\frac{1}{1-y}$$

$$\tau_{РИС} = \frac{[A]_0 - [A]_{ст}}{k[A]_{ст}} = \frac{y}{k(1-y)}$$

Спасибо за внимание!

…А теперь тест №8!

Вопрос №1

- В реакторе периодического действия при некоторых условиях для реакции 1-ого порядка А → В была определена степень превращения реагента ***A***: ***y*** = 75 %. Как изменится степень превращения ***A***, если проводить реакцию в тех же условиях (***T***, ***p***), но в режиме РИС?
  - (а) Может возрасти (***y*** ≥ 75 %);
  - (б) Не изменится (***y*** = 75 %);
  - (в) Это зависит от скорости подачи вещества в реактор;
  - (г) Невозможно однозначно ответить на данный вопрос задачи.

Вопрос №2

- В каком режиме эффективнее будет протекать односубстратная реакция 0-ого порядка $A \rightarrow B$?
  - (а) в режиме РИВ;
  - (б) в режиме РИС;
  - (в) эффективность будет одинаковой;
  - (г) невозможно однозначно ответить на данный вопрос задачи.

Вопрос №3

- Реакцию 1-ого порядка A → B проводят в режиме РИВ в разных цилиндрических реакторах. В первом случае скорость подачи сырья равна $\boldsymbol{\nu}$, а диаметр реактора равен $\boldsymbol{d}$. Во втором случае использовали реактор вдвое меньшего диаметра ($0{,}5\boldsymbol{d}$) с вдвое меньшей скоростью подачи сырья ($0{,}5\boldsymbol{\nu}$). Начальные концентрации $\boldsymbol{A}$ и объёмы реакторов $\boldsymbol{V}$ были одинаковыми. В каком случае глубина протекания реакции будет больше?
  - (а) в 1-ом эксперименте;
  - (б) во 2-ом эксперименте;
  - (в) глубина протекания будет одинаковой;
  - (г) невозможно однозначно ответить на данный вопрос задачи.

Вопрос №4

- Необратимую реакцию 1-ого порядка А → В, проводят в каскаде из 2 реакторов в режимах РИВ и РИС. Все параметры реакторов одинаковые, меняют только последовательность реакторов (1) РИС → РИВ и (2) РИВ → РИС. В каком случае степень превращения продукта ***В*** будет больше на выходе из каскада?
  - (а) в 1-ом случае;
  - (б) во 2-ом случае;
  - (в) степень превращения будет одинаковой;
  - (г) невозможно однозначно ответить на данный вопрос задачи.