

Конспект лекции

«Стационарная кинетика реакций в открытых системах»

Ранее в курсе мы рассматривали протекание реакции в изотермических условиях в т.н. реакторах периодического действия (РПД), которые по сути представляли собой закрытые системы, поскольку не было никакого обмена веществом с окружающей средой после начала химического превращения. В данном разделе пойдёт речь о реакторах проточного типа: реагенты поступают в сосуд непрерывно с постоянной скоростью, а продукты – выводятся потоком из него. Это могут быть потоки газов и жидкостей как с разбавителями/растворителями, так и без них. Для удобства будем рассматривать примеры химических реакций, протекающих без изменения числа молей компонентов, в термостате (изотермическая кинетика).

Рассмотрим открытый с 2 сторон трубчатый реактор, в котором протекает необратимая реакция 1^{го} порядка $A \rightarrow B$:



dt – время пребывания в слое dV . Слой выбираем настолько маленьким, чтобы пренебречь диффузией и изменением концентрации по сечению слоя dV .

Полагая, что концентрация вещества A может меняться как с течением времени, так и в объёме, запишем изменение A в виде:

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

Поскольку объём реактора постоянный, то можно переписать выражение выше в виде:

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

где v – объёмная скорость потока (в $\text{м}^3/\text{с}$).

Скорость химической реакции, выраженная через изменение концентрации реагента, записывают как: $r_{\text{хим}} = r_A = - \left(\frac{\partial [A]}{\partial t} \right)_V$. Тогда:

$$\frac{d[A]}{dt} = -r_A + v \left(\frac{\partial [A]}{\partial V} \right)_t.$$

Рассмотрим предельные случаи, когда отсутствует какое-либо из 2 слагаемых общей скорости:

а) Если $v = 0$, то наблюдают статический режим (реактор периодического действия);

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

$$r_A = v \left(\frac{\partial [A]}{\partial V} \right)_t$$

Реакторы идеального смешения и идеального вытеснения

Режимов проведения реакций в проточных системах достаточно много, причём их математическое описание может быть очень громоздким, поэтому остановимся на 2 типах: режиме идеального смешения (РИС) и режиме идеального вытеснения (РИВ).

Перед тем, как рассматривать режимы реакций в открытых системах, введём некоторые обозначения:

1) v – объёмная (или линейная при $S = \text{const}$) скорость потока ($\dim\{v\} = \frac{[L^3]}{[t]}$); V_p – объём реактора

2) Массоперенос потоком растворённого газа/жидкости:

Внос вещества **A** на единицу объёма реактора $\frac{v \cdot [A]_0}{V_p} = u[A]_0$

$u \equiv \frac{v}{V_p}$ – число объёмов реактора, перемещаемое потоком за единицу времени ($\dim\{u\} = \frac{1}{[t]}$)

$\tau \equiv u^{-1} = \frac{V_p}{v}$ – время пребывания в реакторе (время контакта);

$u = \tau^{-1}$ – формальная константа скорости массопереноса.

3) $[A]_{cm}$ – концентрация вещества **A** на выходе из реактора

y – степень превращения вещества: $y = \frac{[A]_0 - [A]_{cm}}{[A]_0} = 1 - \frac{[A]_{cm}}{[A]_0}$ или $[A]_{cm} = [A]_0(1 - y)$.

Далее будут рассмотрены примеры реакций в открытых системах, в которых уже установился стационарный режим. Условия выхода на стационарный режим – отдельная задача, которая будет рассмотрена отдельно в конце (это факультативный материал, не требующийся к экзамену).

Здесь и далее жёлтым цветом будет выделено то, на что следует обратить внимание или что можно взять без вывода.

NB: 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 счет действия каких-либо внешних источников, то такое состояние системы называют равновесным.

Реактор/режим идеального смешения (РИС)

Реакционная смесь всё время перемешивается так, что в любой точке системы концентрация вещества одинакова – это условия безградиентного реактора.

Учитываем 3 процесса: внос вещества, его вынос и химическое превращение в единицу объёма реактора: $r_{\text{общ}} = \frac{1}{V_p} \cdot \left(\frac{dn}{dt}\right) = r_{\text{внос в-ва}} - r_{\text{хим}} - r_{\text{вынос в-ва}} = 0$; $r_{\text{общ}}$ – общая скорость на единицу объёма реактора.

В стационарном состоянии в каждой точке РИС нет накопления вещества. Для реактора в целом и на единицу объёма: $r_{\text{хим}} = r_{\text{внос}} - r_{\text{вынос}}$, или можно записать как «приход – расход»:

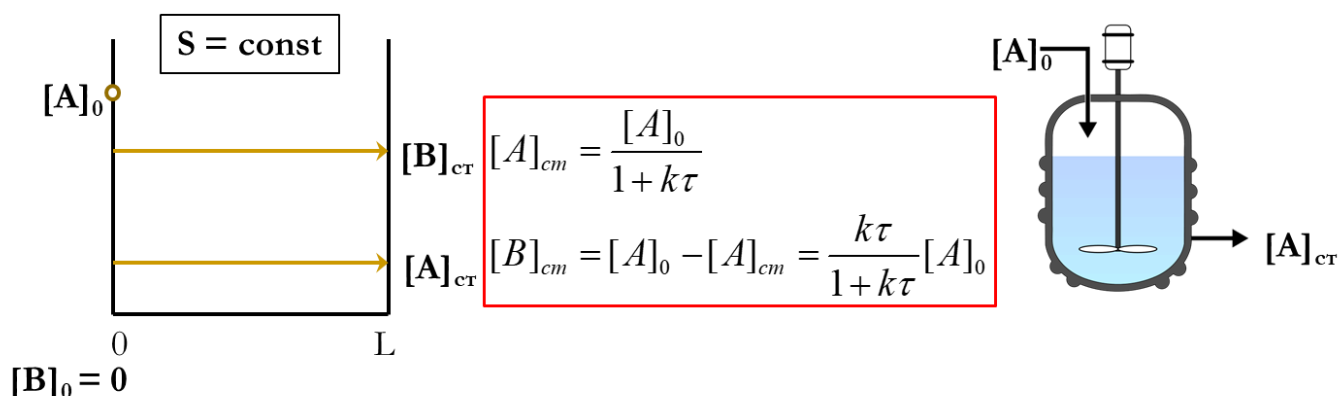
$$r_{\text{внос}} = r_{\text{вынос}} + r_{\text{хим}}.$$

Примеры:

1) Необратимая реакция 1^{го} порядка $A \rightarrow B$, $[B]_0 = 0$.

$$r_{\text{внос}} = r_{\text{вынос}} + r_{\text{хим}} \Leftrightarrow u[A]_0 = u[A]_{\text{cm}} + k[A]_{\text{cm}};$$

$[A]_{\text{cm}} = \frac{u}{u+k}[A]_0$, $[B]_{\text{cm}} = [A]_0 - [A]_{\text{cm}} = \frac{k}{u+k}[A]_0$. Также можно записать выражения через τ :



NB: Стационарная концентрация продукта B падает при повышении интенсивности массопереноса (увеличении v, u):

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

Константу скорости k определяют через известные концентрации участников реакции на выходе из реактора: $k = \frac{1}{\tau} \frac{[B]_{\text{cm}}}{[A]_{\text{cm}}} = u \frac{[B]_{\text{cm}}}{[A]_{\text{cm}}}$, или через степень превращения:

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{[A]_0 - [A]_{\text{cm}}}{[A]_{\text{cm}}} = u \left(\frac{[A]_0}{[A]_{\text{cm}}} - 1 \right) = u \left(\frac{1}{1-y} - 1 \right) = u \cdot \frac{y}{1-y}.$$

2) Необратимая реакция $n^{\text{го}}$ порядка $A \rightarrow B$, $[B]_0 = 0$. Определение порядка реакции n .

$$r_{\text{вынос}} = r_{\text{вынос}} + r_{\text{хим}} \Leftrightarrow u[A]_0 = u[A]_{\text{см}} + k[A]_{\text{см}}^n$$

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

Необходимо провести разные опыты с изменением $[A]_0$, чтобы получить разные значения концентраций вещества A на выходе. Порядок реакции n можно будет определить как

$$n = \frac{\Delta \lg ([A]_0 - [A]_{\text{см}})}{\Delta \lg [A]_{\text{см}}}$$

3) Обратимая реакция 1^{го} порядка $A \leftrightarrow B$, $[B]_0 = 0$.

$$r_{\text{вынос}} = r_{\text{вынос}} + r_{A \rightarrow B} - r_{B \rightarrow A} \Leftrightarrow u[A]_0 = u[A]_{\text{см}} + k_1[A]_{\text{см}} - k_{-1}[B]_{\text{см}} \Leftrightarrow [A]_0(u + k_{-1}) = [A]_{\text{см}}(u + k_1 + k_{-1})$$

$$[A]_{\text{см}} = \frac{u + k_{-1}}{u + k_1 + k_{-1}} [A]_0; \quad [B]_{\text{см}} = \frac{k_1}{u + k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

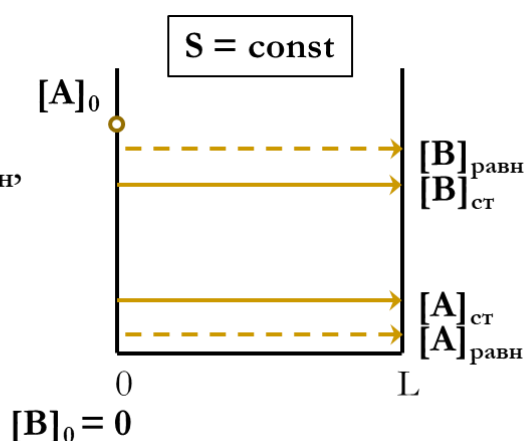
Как и для непроточного реактора, для определения констант скорости k_1 и k_{-1} необходимо знать константу равновесия K :

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

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

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

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



Если же, наоборот, необходимо определить константу равновесия K из кинетических данных, то необходимо провести несколько экспериментов с разной скоростью подачи сырья, т.е. с разными величинами u . Тогда по известной зависимости

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

отрезок прямой линии, отсекаемый на оси ординат, будет давать величину обратной константы равновесия.

NB: В открытой системе, несмотря на протекание в ней химического процесса, могут сколь угодно долго поддерживаться термодинамически неравновесные концентрации веществ!

4) Последовательная реакция 1^{го} порядка $A \rightarrow P \rightarrow B$, $[P]_0 = [B]_0 = 0$.

Здесь задача нахождения стационарных концентраций решают итерационно. Сначала записывают баланс скоростей по веществу A :

$$r_{\text{внос}} = r_{\text{вынос}} + r_{\text{хим}} \Leftrightarrow u[A]_0 = u[A]_{\text{cm}} + k_1[A]_{\text{cm}} \Leftrightarrow [A]_{\text{cm}} = \frac{u}{u + k_1}[A]_0.$$

Далее записывают баланс по промежуточному продукту P (с учётом условия задачи $[P]_0 = 0$):

$$r_{\text{внос}} = r_{\text{вынос}} + r_{\text{хим}} \Leftrightarrow u[P]_0 + k_1[A]_{\text{cm}} = u[P]_{\text{cm}} + k_2[P]_{\text{cm}}$$

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

Стационарная концентрация промежуточного продукта P имеет экстремальную зависимость при изменении интенсивности массопереноса (изменении v, u):

$$\frac{d[P]_{\text{cm}}}{du} = \frac{k_1[A]_0(k_1 k_2 - u^2)}{(u + k_1)^2(u + k_2)^2} = 0 \Leftrightarrow u = \sqrt{k_1 k_2}.$$

И, наконец, баланс скоростей по конечному продукту B ($[B]_0 = 0$):

$$r_{\text{внос}} = r_{\text{вынос}} + r_{\text{хим}} \Leftrightarrow u[B]_0 + k_2[P]_{\text{cm}} = u[B]_{\text{cm}}$$

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

NB: Стационарная концентрация продукта B и в случае последовательных реакций падает при повышении интенсивности массопереноса (увеличении v, u):

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

Экспериментально константы k_1 и k_2 можно определить так:

$$k_1 = u \left(\frac{[A]_0}{[A]_{\text{cm}}} - 1 \right) = u \cdot \frac{y_A}{1 - y_A};$$

$$k_2 = u \frac{[B]_{\text{cm}}}{[P]_{\text{cm}}}$$

5) Параллельная реакция $1^{\text{го}}$ порядка $A \rightarrow B, A \rightarrow C, [B]_0 = [C]_0 = 0$.

Используем принцип независимости протекания химических реакций для нахождения стационарных концентраций реагента и продуктов, а также баланс по скоростям процессов для каждого участника реакции.

$$u[A]_0 = u[A]_{\text{cm}} + (k_B + k_C)[A]_{\text{cm}}$$

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

$$k_B[A]_{\text{cm}} = u[B]_{\text{cm}}, \text{ если } [B]_0 = 0$$

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

и для продукта $B(C)$

Экспериментально в этом случае константы k_B и k_C можно определить так:

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

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

Реактор/режим идеального вытеснения (РИВ)

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

$$Re = \frac{v\rho d}{\eta} \ll Re_{кр},$$

где v – характерная скорость жидкости или газа (м/с), ρ – плотность среды, d – диаметр трубы, η – динамическая вязкость среды. В данном режиме нет перемешивания в потоке по длине реактора. Следовательно, объём, движущийся с потоком, находится в таких же условиях, как и для непроточного реактора. Отличие от закрытых систем (РПД) – ограничение по времени пребывания в РИВ, которое соответствует $\tau = \frac{V_p}{v}$.

Рассмотрим реактор постоянного сечения, в котором протекает необратимая реакция 1^{го} порядка $A \rightarrow B$, $[B]_0 = 0$. Воспользуемся уравнением баланса скоростей в стационарном режиме:

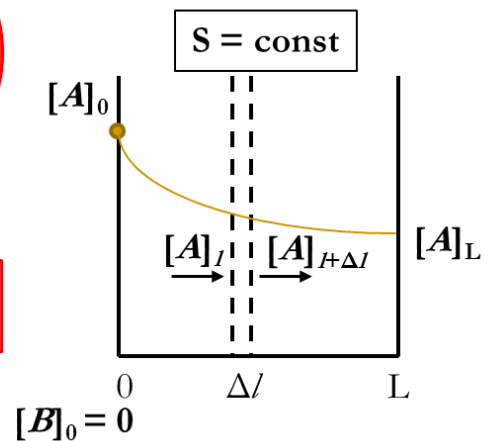
$$r_{хим} = v \left(\frac{\partial [A]}{\partial V} \right)_t = \frac{v}{S} \left(\frac{\partial [A]}{\partial l} \right)_t.$$

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

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

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

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



Нетрудно видеть, что для стационарной концентрации продукта B на выходе из реактора имеем: $[B]_L = [A]_0 - [A]_L = [A]_0 - [A]_0 e^{-k\tau} = [A]_0 (1 - e^{-k\tau})$.

Таким образом, на примере реакции 1^{го} порядка делаем вывод, что выражения для стационарных концентраций в открытых системах идентичны известным выражениям из кинетики реакций в закрытых системах с разницей лишь во времени реакции t и времени пребывания в реакторе τ .

Следовательно, для реакции $n^{\text{го}}$ порядка $A \rightarrow B$ в режиме идеального вытеснения можно записать решение дифференциального уравнения через концентрации реагента или через степень превращения:

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

Для определения порядка реакции n в РИВ используют те же методы, что и в непроточных системах. Варьирование величины τ означает варьирование скорости подачи сырья в реактор.

Сравнение эффективности РИВ и РИС

По определению реакторы постоянного сечения отличаются профилем концентрации по длине. Поэтому можно сравнить либо времена пребывания реагентов в реакторе (чем меньше, тем эффективнее), либо концентрации реагентов или продуктов на выходе из реактора.

а) по временам контакта τ

$$r_{хим} = v \left(\frac{\partial [A]}{\partial V} \right)_t = u([A]_0 - [A]_{cm}) = \frac{[A]_0 - [A]_{cm}}{\tau_{РИС}} = k[A]_{cm}^n$$

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

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

Возьмём отношение двух времён контакта: $\frac{\tau_{РИВ}}{\tau_{РИС}} = \frac{k[A]_0^{n-1}(1-y)^n}{k(n-1)[A]_0^{n-1}y} \left(\frac{1}{(1-y)^{n-1}} - 1 \right) = \frac{(1-y) - (1-y)^n}{(n-1)y}$.

0^й порядок: эффективность по определению одинакова, т.к. скорость реакции нулевого порядка не зависит от концентрации, а, следовательно, от профиля концентрации в реакторе.

Отношение времён контакта равно:

$$\frac{\tau_{РИВ}}{\tau_{РИС}} = \frac{(1-y) - (1-y)^0}{(0-1)y} = \frac{1-y-1}{-y} = 1.$$

1^й порядок: РИВ эффективнее РИС при $u \rightarrow \infty$

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

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



При $y \ll 1$ $\frac{\tau_{РИВ}}{\tau_{РИС}} \approx - \frac{(1-y)(-y)}{y} = 1-y < 1$, но $\frac{\tau_{РИВ}}{\tau_{РИС}} \rightarrow 1$;

При $y \rightarrow 1$ $\frac{\tau_{РИВ}}{\tau_{РИС}} \rightarrow 0$.

б) по концентрациям реагентов/продуктов на выходе из реактора

0^й порядок:

$$\tau_{PИС} = \frac{y_{PИС}}{k[A]_0^{0-1}(1-y_{PИС})^0} \Leftrightarrow y_{PИС} = \frac{k\tau}{[A]_0};$$

$$\tau_{PИВ} = \frac{1}{k(0-1)[A]_0^{0-1}} \left(\frac{1}{(1-y_{PИВ})^{0-1}} - 1 \right) \Leftrightarrow y_{PИВ} = \frac{k\tau}{[A]_0}$$

Степени превращения реагентов в обоих режимах одинаковы.

1^й порядок:

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

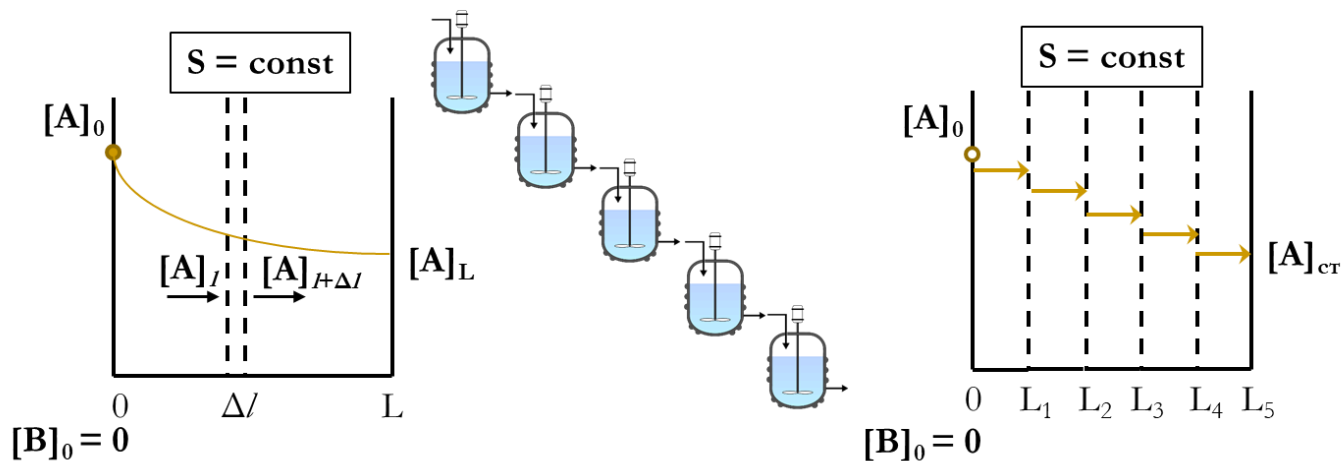
$$[B]_{PИВ} = [A]_0 - [A]_{PИВ} = [A]_0 - [A]_0 e^{-k\tau} = [A]_0(1 - e^{-k\tau})$$

Возьмём отношение концентраций продуктов на выходе из реактора:

$$\frac{[B]_{PИВ}}{[B]_{PИС}} = \frac{[A]_0(1 - e^{-k\tau})}{k\tau[A]_0} (1 + k\tau) = \frac{1 + k\tau}{k\tau} (1 - e^{-k\tau}) \xrightarrow{u \rightarrow +\infty} \frac{1 + k\tau}{k\tau} (1 - 1 + k\tau) = 1 + k\tau > 1, \text{ т.е. в случае РИВ}$$

при одном и том же времени контакта продукта на выходе из реактора больше.

Таким образом, независимо от порядка реакции ($n > 0$) РИВ эффективнее РИС там, где можно проводить сравнение. Строго говоря, РИВ можно представить как каскад из последовательно составленных РИС с малой характерной длиной реактора.



Время установления стационарной концентрации в проточном реакторе

Рассмотрим необратимую реакцию 1^{го} порядка $A \rightarrow B$, $[B]_0 = 0$ в режиме идеального смешения (РИС), хотя выбор режима для данной задачи произвольный. Воспользуемся уравнением баланса скоростей в общем случае:

$$\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{\partial[A]}{\partial t} \right)_V + v \left(\frac{\partial[A]}{\partial V} \right)_t = \left(\frac{\partial[A]}{\partial t} \right)_V + v \frac{[A]_0 - [A]_t}{V_p}; \text{ в нестационарном случае } \frac{d[A]}{dt} \neq 0.$$

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

Проинтегрируем полученное дифференциальное уравнение:

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

Решение уравнения имеет вид: $[A]_t = \frac{[A]_0}{1 + k\tau} \left(1 + k\tau \cdot e^{-\frac{1+k\tau}{\tau}t} \right) = \frac{[A]_0}{u + k} \left(u + k \cdot e^{-(u+k)t} \right).$

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

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

При $k \neq 0$ и $t \gg \frac{\tau}{1 + k\tau}$ концентрации A и B достигают своего стационарного значения при

постоянной скорости массопереноса: $[A]_{cm} = \frac{[A]_0}{1 + k\tau}$; $[B]_{cm} = \frac{k\tau[A]_0}{1 + k\tau}$. Время выхода на

стационарный режим в первую очередь определяется скоростью подачи реагентов. Нетрудно видеть, что:

1) при $t = 3 \frac{\tau}{1 + k\tau} = \frac{3}{u + k}$

$$[B]_t = [B]_{cm} \left(1 - e^{-(u+k)t} \right) = [B]_{cm} \left(1 - e^{-3} \right) \approx 0,95 [B]_{cm};$$

2) при $t = 5 \frac{\tau}{1 + k\tau} = \frac{5}{u + k}$

$$[B]_t = [B]_{cm} \left(1 - e^{-(u+k)t} \right) = [B]_{cm} \left(1 - e^{-5} \right) \approx 0,99 [B]_{cm}.$$