

Το βραδύ στάδιο της αντίδρασης

- Κατά την πραγματοποίηση αντιδράσεων σε **μόνιμη κατάσταση**, οι ρυθμοί των τριών σταδίων (προσρόφηση, επιφανειακή αντίδραση και εκρόφηση) θεωρούνται ίσοι: $-r'_A = r_{AD} = r_S = r_D$
- Ωστόσο, ένα στάδιο συνήθως είναι το **βραδύ στάδιο του ρυθμού** ή το **στάδιο που ρυθμίζει τον ρυθμό της αντίδρασης**. Δηλαδή, αν μπορούσαμε να επιταχύνουμε το στάδιο αυτό, η συνολική αντίδραση θα προχωρούσε πιο γρήγορα.
- Ο τρόπος προσδιορισμού των καταλυτικών και ετερογενών μηχανισμών αναφέρεται συνήθως ως **προσέγγιση Langmuir-Hinshelwood**.

1. Παραδοχή αλληλουχίας στοιχειωδών βημάτων για την περιγραφή της αντίδρασης. Πρέπει να γίνει επιλογή μεταξύ μηχανισμών όπως η μοριακή ή η ατομική προσρόφηση και η αντίδραση μονού ή διπλού κέντρου.

2. Καταγραφή των κινητικών εξισώσεων για κάθε στάδιο, υποθέτοντας ότι όλα τα στάδια είναι αντιστρεπτά.

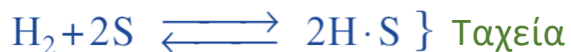
3. Θεωρούμε ένα στάδιο ως το βραδύ και τα υπόλοιπα στάδια που δεν είναι περιοριστικά χρησιμοποιούνται για να απαλειφθούν όλοι οι όροι που σχετίζονται με την κάλυψη της καταλυτικής επιφάνειας.

- Η περισσότερο **αμφισβητήσιμη υπόθεση** κατά τη χρήση αυτής της μεθόδου είναι η υπόθεση ότι η **ενεργότητα** της επιφάνειας σε σχέση με την προσρόφηση, εκρόφηση ή την επιφανειακή αντίδραση είναι ανεξάρτητη από την κάλυψη. Δηλαδή, η καταλυτική επιφάνεια θεωρείται ουσιαστικά **ομοιογενής**.

2. Στάδια Καταλυτικής Αντίδρασης

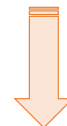
Το βραδύ στάδιο της αντίδρασης (συνέχεια)

Παράδειγμα αντίδρασης η οποία **περιορίζεται από την προσρόφηση** είναι η σύνθεση της αμμωνίας από υδρογόνο και άζωτο σε καταλύτη σίδηρο.



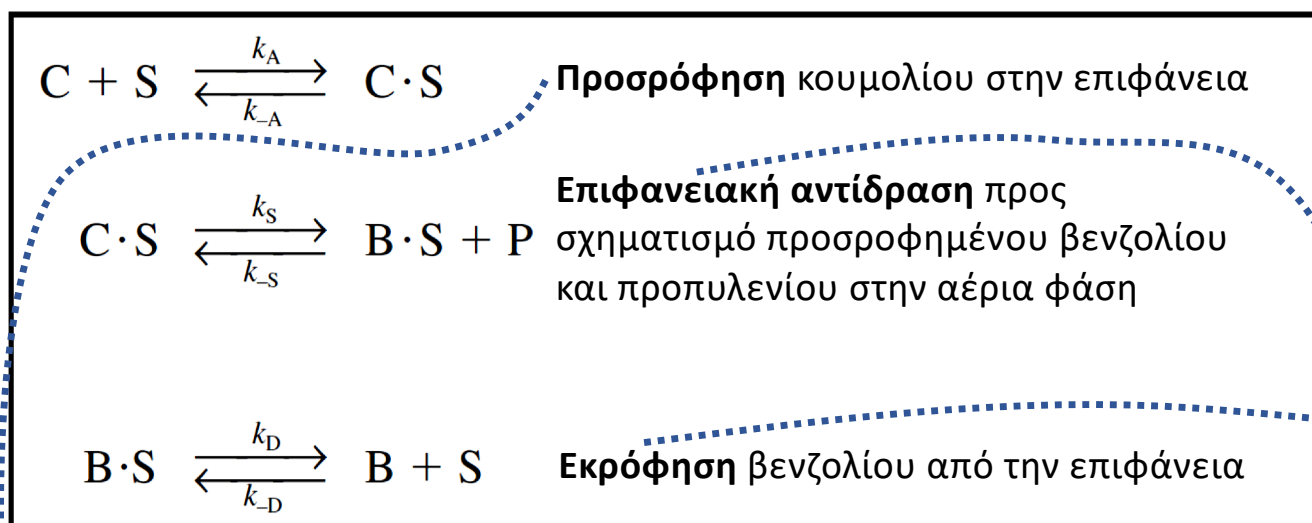
Ταχεία

Παράδειγμα αντίδρασης στην οποία το **βραδύ στάδιο είναι η επιφανειακή αντίδραση** δύο επιβλαβών αέριων ρυπαντών, του CO του NO, σε καταλύτη χαλκό και παράγει N₂ και CO₂.



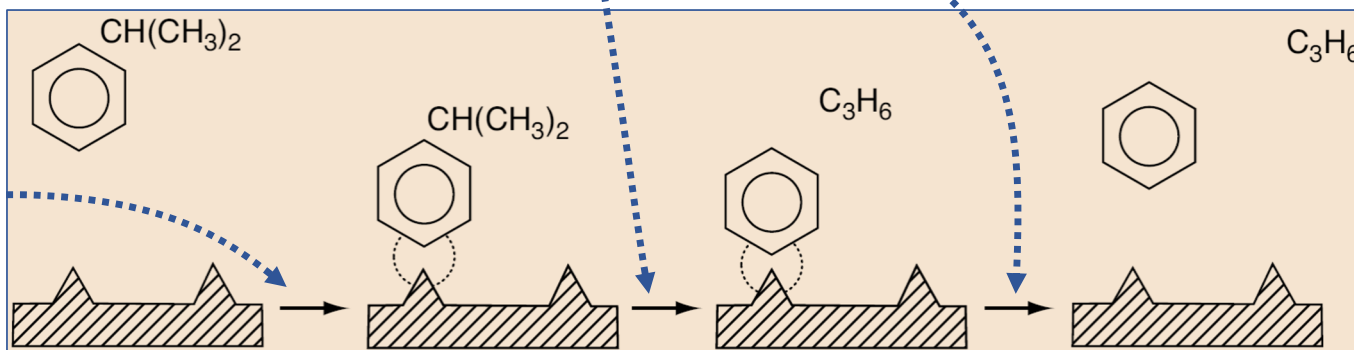
Παράδειγμα καταλυτικής αντίδρασης: διάσπαση του κουμολίου προς βενζόλιο και προπυλένιο

• Η **συνολική αντίδραση**, η οποία καταλύεται από λευκόχρυσο, είναι: $C_6H_5CH(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_6 + C_3H_6$



Ονοματολογία:
C = κουμόλιο
B = βενζόλιο
P = προπυλένιο

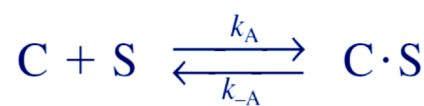
Στάδια του μηχανισμού της κινητικής Langmuir-Hinshelwood.



Παράδειγμα καταλυτικής αντίδρασης: διάσπαση του κουμολίου προς βενζόλιο και προπυλένιο (συνέχεια)

- Κατά τη γραφή των κινητικών εξισώσεων αντιμετωπίζουμε κάθε στάδιο ως **στοιχειώδη αντίδραση**. Η μόνη διαφορά είναι ότι οι συγκεντρώσεις των χημικών ειδών στην αέρια φάση αντικαθίστανται με τις αντίστοιχες μερικές πιέσεις.

- Η σχέση του **ρυθμού προσρόφησης** του κουμολίου είναι: $r_{AD} = k_A P_C C_v - k_{-A} C_{C \cdot S}$



$$r_{AD} = k_A \left(P_C C_v - \frac{C_{C \cdot S}}{K_C} \right)$$

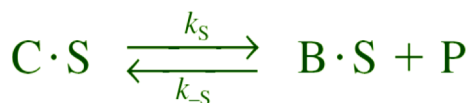
$$k_A [=] (\text{kPa} \cdot \text{sec})^{-1}$$

$$k_{-A} [=] \text{sec}^{-1}$$

$$K_C = k_A / k_{-A} [=] \text{kPa}^{-1}$$

- Η κινητική εξίσωση για την **επιφανειακή αντίδραση** παραγωγής βενζολίου και πολυπροπυλενίου στην αέρια φάση είναι:

$$r_S = k_S C_{C \cdot S} - k_{-S} P_P C_{B \cdot S}$$



$$r_S = k_S \left(C_{C \cdot S} - \frac{P_P C_{B \cdot S}}{K_S} \right)$$

$$k_S [=] \text{sec}^{-1}$$

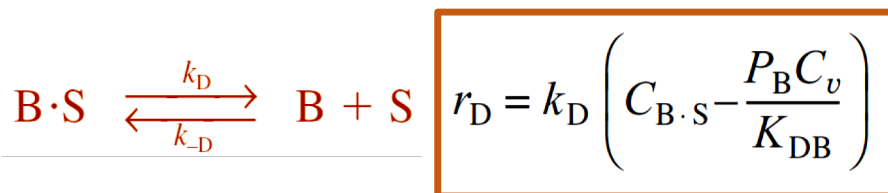
$$k_{-S} [=] (\text{kPa} \cdot \text{sec})^{-1}$$

$$K_S = k_S / k_{-S} [=] \text{kPa}$$

- Το προπυλένιο δεν προσροφάται στην επιφάνεια. Συνεπώς, η επιφανειακή συγκέντρωσή του είναι: $C_{P \cdot S} = 0$

Παράδειγμα καταλυτικής αντίδρασης: διάσπαση του κουμολίου προς βενζόλιο και προπυλένιο (συνέχεια)

- Ο ρυθμός εκρόφησης του βενζολίου είναι: $r_D = k_D C_{B \cdot S} - k_{-D} P_B C_v$



$$k_D [=] \text{sec}^{-1}$$

$$k_{-D} [=] (\text{kPa} \cdot \text{sec})^{-1}$$

$$K_{DB} = k_D / k_{-D} [=] \text{kPa}$$

- Παρατηρούμε η **εκρόφηση** είναι ακριβώς το **αντίθετο της προσρόφησης** του βενζολίου. Συνεπώς, η σταθερά ισορροπίας της προσρόφησης του βενζολίου είναι ακριβώς το αντίθετο της σταθεράς εκρόφησης του βενζολίου: $K_B = \frac{1}{K_{DB}}$

$$r_D = k_D (C_{B \cdot S} - K_B P_B C_v)$$

- Επειδή στην καταλυτική επιφάνεια δεν παρατηρείται συσσώρευση των χημικών ειδών, οι **ρυθμοί όλων των σταδίων** της ακολουθίας των αντιδράσεων στη μόνιμη κατάσταση είναι:

$$-r'_C = r_{AD} = r_S = r_D$$

Παράδειγμα καταλυτικής αντίδρασης: διάσπαση του κουμολίου προς βενζόλιο και προπυλένιο (συνέχεια)
Είναι η προσρόφηση του κουμολίου το βραδύ στάδιο της αντίδρασης?

Υπόθεση

• Η κινητική σταθερά της αντίδρασης του σταδίου αυτού (k_A) είναι μικρή σε σχέση με τις σταθερές των άλλων σταδίων (k_S και k_D).

• Ο ρυθμός προσρόφησης είναι: $-r'_C = r_{AD} = k_A \left(P_C C_v - \frac{C_{C \cdot S}}{K_C} \right)$

• Για λειτουργία **μόνιμης κατάστασης**: $-r'_C = r_{AD} = r_S = r_D$

• Οι λόγοι r_S/k_S και r_D/k_D είναι πολύ μικροί (σχεδόν ίσοι με μηδέν), ενώ ο λόγος r_{AD}/k_A είναι σχετικά μεγάλος.

• Ο ρυθμός επιφανειακής αντίδρασης είναι: $r_S = k_S \left(C_{C \cdot S} - \frac{P_P C_{B \cdot S}}{K_S} \right)$ $\frac{r_S}{k_S} \approx 0$ $C_{C \cdot S} = \frac{C_{B \cdot S} P_P}{K_S}$

• Για να εκφράσουμε το $C_{C \cdot S}$ μόνο ως προς τις μερικές πιέσεις πρέπει να υπολογίσουμε το $C_{B \cdot S}$.

Παράδειγμα καταλυτικής αντίδρασης: διάσπαση του κουμολίου προς βενζόλιο και προπυλένιο (συνέχεια)
Είναι η προσρόφηση του κουμολίου το βραδύ στάδιο της αντίδρασης? (συνέχεια)

• Ο ρυθμός εκρόφησης είναι: $r_D = k_D(C_{B \cdot S} - K_B P_B C_v)$

$$\frac{r_D}{k_D} \approx 0$$

$$C_{B \cdot S} = K_B P_B C_v$$

συνέχεια

$$C_{C \cdot S} = \frac{C_{B \cdot S} P_P}{K_S}$$

$$C_{C \cdot S} = K_B \frac{P_B P_P}{K_S} C_v$$

συνέχεια

$$r_{AD} = k_A \left(P_C C_v - \frac{C_{C \cdot S}}{K_C} \right)$$

$$r_{AD} = k_A \left(P_C - \frac{K_B P_B P_P}{K_S K_C} \right) C_v = k_A \left(P_C - \frac{P_B P_P}{K_P} \right) C_v$$

$$\frac{K_S K_C}{K_B} = K_P$$

• Η συγκέντρωση των κενών ενεργών κέντρων C_v μπορεί τώρα να απαλειφθεί χρησιμοποιώντας το ισοζύγιο των ενεργών κέντρων για σταθερή συγκέντρωση όλων των κέντρων C_t :

Σύνολο ενεργών κέντρων = Κενά ενεργά κέντρα + Κατειλημμένα ενεργά κέντρα

Παράδειγμα καταλυτικής αντίδρασης: διάσπαση του κουμολίου προς βενζόλιο και προπυλένιο (συνέχεια)
Είναι η προσρόφηση του κουμολίου το βραδύ στάδιο της αντίδρασης? (συνέχεια)

• Επειδή το κουμόλιο και το βενζόλιο **προσροφώνται στην επιφάνεια**: $C_t = C_v + C_{C \cdot S} + C_{B \cdot S}$

συνέχεια $C_{C \cdot S} = \frac{C_{B \cdot S} P_P}{K_S}$ $C_{B \cdot S} = K_B P_B C_v$

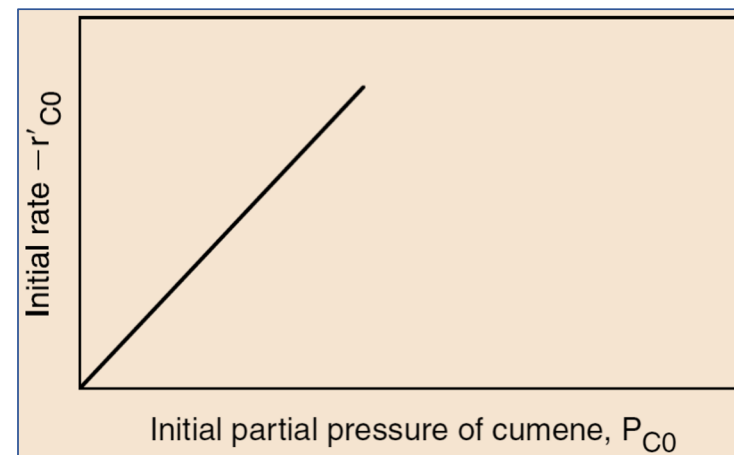
συνέχεια $r_{AD} = k_A \left(P_C - \frac{P_B P_P}{K_P} \right) C_v$

$$C_t = C_v + \frac{K_B}{K_S} P_B P_P C_v + K_B P_B C_v$$

$$C_v = \frac{C_t}{1 + P_B P_P K_B / K_S + K_B P_B}$$

$$-r'_C = r_{AD} = \frac{C_t k_A (P_C - P_B P_P / K_P)}{1 + K_B P_P P_B / K_S + K_B P_B}$$

- Αρχικά, δεν υπάρχουν προϊόντα ($P_{P0} = P_{B0} = 0$): $-r'_{C0} = C_t k_A P_{C0} = k P_{C0}$
- Αν ισχύει η **αρχική υπόθεση**, ο αρχικός ρυθμός θα είναι γραμμικός ως προς την αρχική μερική πίεση του κουμολίου.



Παράδειγμα καταλυτικής αντίδρασης: διάσπαση του κουμολίου προς βενζόλιο και προπυλένιο (συνέχεια)
Είναι η επιφανειακή αντίδραση το βραδύ στάδιο της αντίδρασης?

Υπόθεση

• Η κινητική σταθερά της αντίδρασης του σταδίου αυτού (k_S) είναι μικρή σε σχέση με τις σταθερές των άλλων σταδίων (k_A και k_D):

• Ο ρυθμός επιφανειακής αντίδρασης είναι: $r_S = k_S \left(C_{C \cdot S} - \frac{P_P C_{B \cdot S}}{K_S} \right)$

• Οι λόγοι r_{AD}/k_A και r_D/k_D είναι πολύ μικροί (σχεδόν ίσοι με μηδέν), ενώ ο λόγος r_S/k_S είναι σχετικά μεγάλος.

• Ο ρυθμός προσρόφησης είναι: $r_{AD} = k_A \left(P_C C_v - \frac{C_{C \cdot S}}{K_C} \right)$

$$\frac{r_{AD}}{k_A} \approx 0$$

$$C_{C \cdot S} = K_C P_C C_v$$

• Ο ρυθμός εκρόφησης είναι: $r_D = k_D (C_{B \cdot S} - K_B P_B C_v)$

$$\frac{r_D}{k_D} \approx 0$$

$$C_{B \cdot S} = K_B P_B C_v$$

3. Μηχανισμός, Κινητική και Βραδύ Στάδιο

Παράδειγμα καταλυτικής αντίδρασης: διάσπαση του κουμολίου προς βενζόλιο και προπυλένιο (συνέχεια)
Είναι η επιφανειακή αντίδραση το βραδύ στάδιο της αντίδρασης? (συνέχεια)

συνέχεια $r_S = k_S \left(C_{C \cdot S} - \frac{P_P C_{B \cdot S}}{K_S} \right)$ $C_{C \cdot S} = K_C P_C C_v$ $C_{B \cdot S} = K_B P_B C_v$

$$r_S = k_S \left(P_C K_C - \frac{K_B P_B P_P}{K_S} \right) C_v = k_S K_C \left(P_C - \frac{P_B P_P}{K_P} \right) C_v$$

$$\frac{K_S K_C}{K_B} = K_P$$

• Ισοζύγιο ενεργών κέντρων: $C_t = C_v + C_{C \cdot S} + C_{B \cdot S}$

συνέχεια $C_{C \cdot S} = K_C P_C C_v$ $C_{B \cdot S} = K_B P_B C_v$ $C_v = \frac{C_t}{1 + K_B P_B + K_C P_C}$

$$-r'_C = r_S = \frac{k \overbrace{k_S C_t K_C}^k (P_C - P_P P_B / K_P)}{1 + P_B K_B + K_C P_C}$$

Παράδειγμα καταλυτικής αντίδρασης: διάσπαση του κουμπολίου προς βενζόλιο και προπυλένιο (συνέχεια)
Είναι η επιφανειακή αντίδραση το βραδύ στάδιο της αντίδρασης? (συνέχεια)

• Ο αρχικός ρυθμός ($P_{P0} = P_{B0} = 0$) είναι:
$$-r'_{C0} = \frac{\overbrace{k_s C_t K_C}^k P_{C0}}{1 + K_C P_{C0}} = \frac{k P_{C0}}{1 + K_C P_{C0}}$$

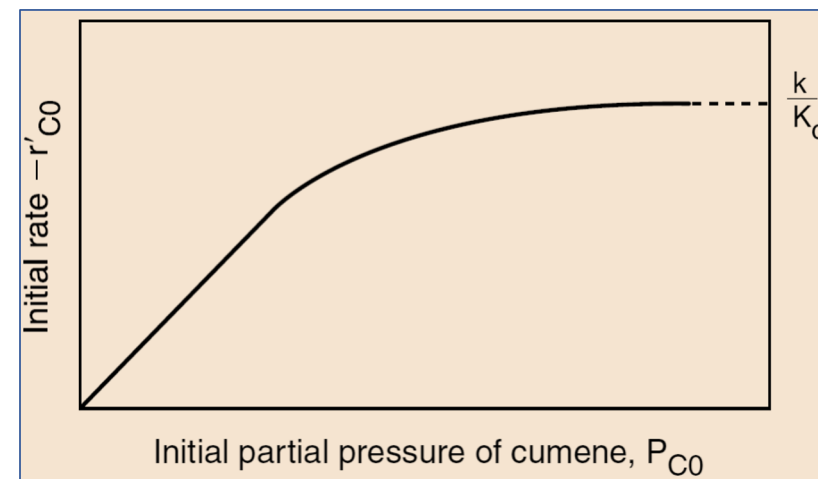
- Σε χαμηλές μερικές πιέσεις κουμπολίου, ο αρχικός ρυθμός αυξάνεται γραμμικά με την αρχική μερική πίεση του κουμπολίου:

$$-r'_{C0} \approx k P_{C0} \quad \left| \quad 1 \gg K_C P_{C0} \right|$$

- Σε υψηλές μερικές πιέσεις κουμπολίου, ο ρυθμός είναι ανεξάρτητος της μερικής πίεσης του κουμπολίου.

$$-r'_{C0} \approx \frac{k P_{C0}}{K_C P_{C0}} = \frac{k}{K_C} \quad \left| \quad K_C P_{C0} \gg 1 \right|$$

- Για να ισχύει η αρχική υπόθεση, πρέπει να ικανοποιούνται οι προηγούμενες δύο συνθήκες.



Παράδειγμα καταλυτικής αντίδρασης: διάσπαση του κουμολίου προς βενζόλιο και προπυλένιο (συνέχεια)
Είναι η εκρόφηση του βενζολίου το βραδύ στάδιο της αντίδρασης?

Υπόθεση

• Η κινητική σταθερά της αντίδρασης του σταδίου αυτού (k_D) είναι μικρή σε σχέση με τις σταθερές των άλλων σταδίων (k_A και k_S).

• Ο ρυθμός εκρόφησης είναι: $r_D = k_D (C_{B.S} - K_B P_B C_v)$

• Οι λόγοι r_S/k_S και r_{AD}/k_A είναι πολύ μικροί (σχεδόν ίσοι με μηδέν), ενώ ο λόγος r_D/k_D είναι σχετικά μεγάλος.

• Ο ρυθμός προσρόφησης είναι: $r_{AD} = k_A \left(P_C C_v - \frac{C_{C.S}}{K_C} \right)$

$$\frac{r_{AD}}{k_A} \approx 0$$

$$C_{C.S} = K_C P_C C_v$$

• Ο ρυθμός επιφανειακής αντίδρασης είναι: $r_S = k_S \left(C_{C.S} - \frac{P_P C_{B.S}}{K_S} \right)$

$$\frac{r_S}{k_S} \approx 0$$

$$C_{B.S} = K_S \left(\frac{C_{C.S}}{P_P} \right)$$

• Συνδυάζοντας: $r_D = k_D K_C K_S \left(\frac{P_C}{P_P} - \frac{P_B}{K_P} \right) C_v$ $\frac{K_S K_C}{K_B} = K_P$

Παράδειγμα καταλυτικής αντίδρασης: διάσπαση του κουμολίου προς βενζόλιο και προπυλένιο (συνέχεια)
Είναι η εκρόφηση του βενζολίου το βραδύ στάδιο της αντίδρασης? (συνέχεια)

συνέχεια

$$C_{C.S} = K_C P_C C_v \quad C_{B.S} = K_S \left(\frac{C_{C.S}}{P_P} \right) \quad r_D = k_D K_C K_S \left(\frac{P_C}{P_P} - \frac{P_B}{K_P} \right) C_v$$

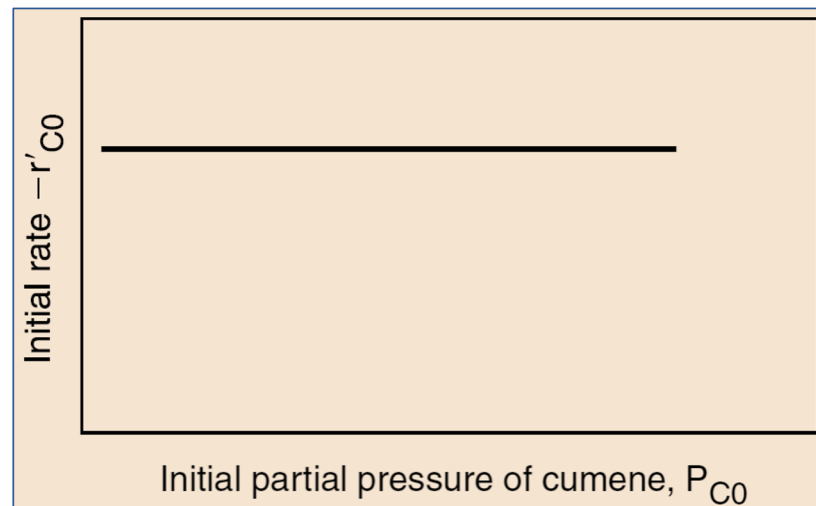
● Ισοζύγιο ενεργών κέντρων: $C_t = C_v + C_{C.S} + C_{B.S}$

$$C_v = \frac{C_t}{1 + K_C K_S P_C / P_P + K_C P_C}$$

$$-r'_C = r_D = \frac{k_D C_t K_S K_C (P_C - P_B P_P / K_P)}{P_P + P_C K_C K_S + K_C P_P P_C}$$

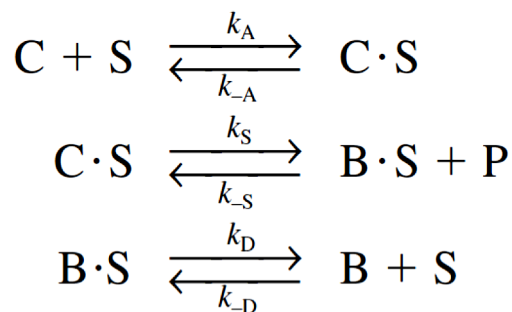
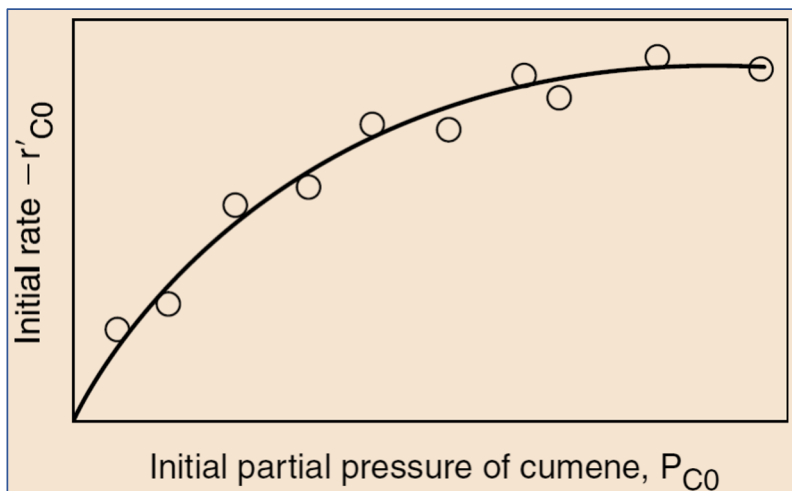
● Ο αρχικός ρυθμός ($P_{P0} = P_{B0} = 0$) είναι: $-r'_{C0} = k_D C_t$

● Για να ισχύει η **αρχική υπόθεση**, πρέπει ο αρχικός ρυθμός να είναι ανεξάρτητος της αρχικής μερικής πίεσης του κουμολίου.

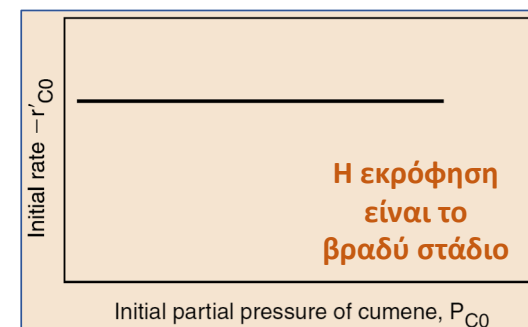
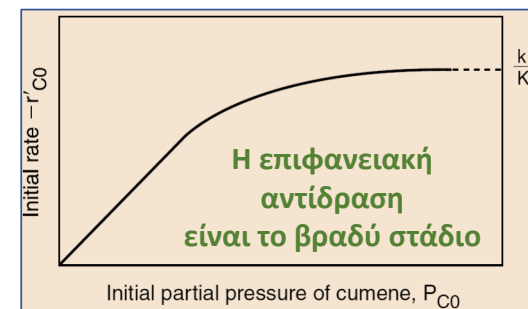
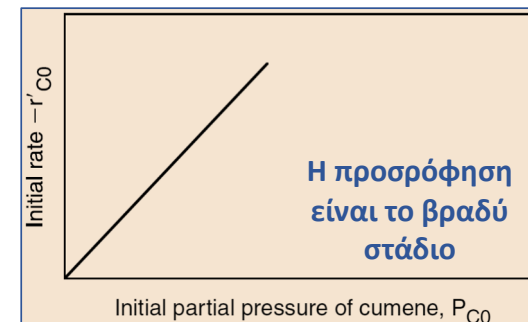


Παράδειγμα καταλυτικής αντίδρασης: διάσπαση του κουμολίου προς βενζόλιο και προπυλένιο (συνέχεια)
Συνοπτική παρουσίαση της αντίδρασης και του μηχανισμού της

Οι πειραματικές μετρήσεις του $-r'_{C_0}$ συναρτήσει του P_{C_0} φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



$$-r'_C = \frac{k(P_C - P_B P_P / K_P)}{1 + K_B P_B + K_C P_C}$$

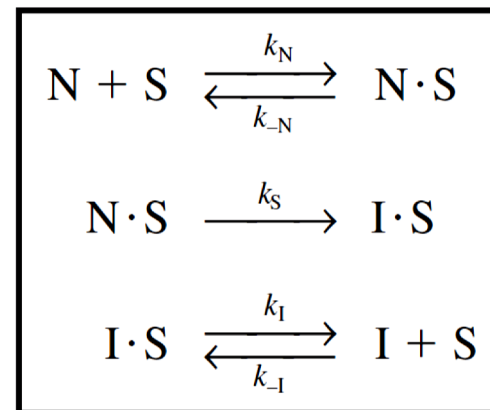


Ούτε η προσρόφηση ούτε και η εκρόφηση αποτελούν το ρυθμορυθμιστικό στάδιο της αντίδρασης.

Η κινητική εξίσωση που προκύπτει υποθέτοντας ότι η επιφανειακή αντίδραση είναι το βραδύ στάδιο της αντίδρασης συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα.

Υπόθεση ψευδο-μόνιμης κατάστασης (PSSH)

- Ένας εναλλακτικός τρόπος εξαγωγής μίας καταλυτικής εξίσωσης ρυθμού είναι να υποθέσουμε ότι κάθε χημικό είδος που προσροφάται στην επιφάνεια είναι ένα **ενεργό ενδιάμεσο χημικό είδος**. Συνεπώς: $r_{i \cdot S}^* = 0$



- Έστω η **ισομερίωση** του η-πεντανίου (N) προς ι-πεντάνιο (I) σε καταλύτη Al_2O_3 :

- Κατά τη διατύπωση των κινητικών εξισώσεων αντιμετωπίστε το κάθε στάδιο ως **στοιχειώδη αντίδραση**.

- Η κινητική εξίσωση για το **στάδιο επιφανειακής αντίδρασης** είναι: $-r'_N = r_S = k_S C_{\text{N} \cdot \text{S}}$

- Οι ρυθμοί παραγωγής των **ενεργών ενδιάμεσων ειδών** είναι:

$$r_{\text{N} \cdot \text{S}}^* = k_N P_N C_v - k_{-N} C_{\text{N} \cdot \text{S}} - k_S C_{\text{N} \cdot \text{S}} = 0 \xrightarrow{\text{PSSH}} C_{\text{N} \cdot \text{S}} = \frac{k_N P_N C_v}{k_{-N} + k_S}$$

$$r_{\text{I} \cdot \text{S}}^* = k_S C_{\text{N} \cdot \text{S}} - k_I C_{\text{I} \cdot \text{S}} + k_{-I} P_I C_v = 0 \xrightarrow{\text{PSSH}} C_{\text{I} \cdot \text{S}} = \frac{k_S C_{\text{N} \cdot \text{S}} + k_{-I} P_I C_v}{k_I} = \left(\frac{k_S k_N P_N}{k_I (k_{-N} + k_S)} + \frac{k_{-I}}{k_I} P_I \right) C_v$$

>75% των ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων έχουν βραδύ στάδιο την επιφανειακή αντίδραση!

Υπόθεση ψευδο-μόνιμης κατάστασης (PSSH) (συνέχεια)

συνέχεια

$$-r'_N = k_S C_{N \cdot S} \quad C_{N \cdot S} = \frac{k_N P_N C_v}{k_{-N} + k_S} \quad C_{I \cdot S} = \left(\frac{k_S k_N P_N}{k_I (k_{-N} + k_S)} + \frac{k_{-I} P_I}{k_I} \right) C_v \quad -r'_N = \frac{k_N k_S}{k_{-N} + k_S} P_N C_v$$

• Ισοζύγιο ενεργών κέντρων: $C_t = C_{N \cdot S} + C_{I \cdot S} + C_v$

Υπόθεση

- Το στάδιο της επιφανειακής αντίδρασης είναι το **βραδύ στάδιο** της αντίδρασης:

$$1 \gg \frac{k_S}{k_{-N}}$$

$$-r'_N = \frac{k P_N}{1 + K_N P_N + K_I P_I}$$

$$-r'_N = \left(\frac{k_N k_S C_t}{k_{-N} + k_S} \right) \frac{P_N}{1 + \frac{k_N}{k_{-N} + k_S} \left(1 + \frac{k_S}{k_I} \right) P_N + \frac{k_{-I}}{k_I} P_I}$$

Η τεχνική της PSSH προτιμάται εάν:

- Κάποιο/α από τα στάδια είναι μη αντιστρεπτά.
- Δύο ή περισσότερα στάδια καθορίζουν τον ρυθμό της αντίδρασης.
- Κανένα από τα στάδια δεν είναι το βραδύ στάδιο της αντίδρασης.

Εξάρτηση της κινητικής εξίσωσης από τη θερμοκρασία

- Θεωρείστε ότι για τη μη αντιστρεπτή ισομερίωση $A \rightarrow B$ η **επιφανειακή αντίδραση** είναι το **βραδύ στάδιο** και στην οποία τόσο το A όσο και το B **προσροφώνται στην επιφάνεια**:

$$-r'_A = \frac{kP_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

- Η κινητική σταθερά k σχετίζεται με τη θερμοκρασία με την **εξίσωση Arrhenius** και αυξάνεται εκθετικά με αυτή.
- Ωστόσο, η προσρόφηση των χημικών ειδών στην επιφάνεια είναι μία **εξώθερμη διεργασία**. Συνεπώς, όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία τόσο μικρότερη είναι η σταθερά ισορροπίας προσρόφησης. Δηλαδή, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, τα K_A και K_B ελαττώνονται, με αποτέλεσμα τη **μικρότερη κάλυψη** της επιφάνειας από τα A και B.
- Έτσι, σε υψηλές θερμοκρασίες (**χαμηλή κάλυψη**): $1 \gg (P_A K_A + P_B K_B)$

- Τότε: $-r'_A \approx kP_A$

- Ανάλογα, για μία αντιστρεπτή ισομερίωση:

$$-r'_A \approx k \left(P_A - \frac{P_B}{K_P} \right)$$

Γενικά

• Στόχοι:

(1) Εξαγωγή αλγεβρικής κινητικής εξίσωσης από διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα

(2) Ανάλυση κινητικών εξισώσεων για τον υπολογισμό των κινητικών σταθερών από πειραματικά δεδομένα

(3) Εύρεση του μηχανισμού αντίδρασης και του βραδέως σταδίου σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα

(4) Σχεδιασμός καταλυτικού αντιδραστήρα για δεδομένη μετατροπή

- **Παράδειγμα:** Τολουόλιο (T) και υδρογόνο (H₂) αντιδρούν πάνω σε στερεό μεταλλικό καταλύτη (κρυσταλλικό οξείδιο του πυριτίου και οξείδιο του αργιλίου) σχηματίζοντας βενζόλιο (B) και μεθάνιο (M):



- Για να εκπληρωθούν οι παραπάνω 4 στόχοι πραγματοποιείται μία σειρά **πειραματικών μετρήσεων** με διαφορετικές αρχικές συνθήκες.

4. Ανάλυση Ετερογενών Αντιδράσεων

Εξαγωγή της κινητικής εξίσωσης από τα πειραματικά δεδομένα

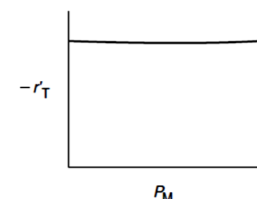


Η αντίδραση είναι πρακτικά μη αντιστρεπτή:
 $\text{T} + \text{H}_2 \rightarrow \text{B} + \text{M}$

Run	$-r'_T \times 10^{10}$ ($\frac{\text{g mol toluene}}{\text{g-cat} \cdot \text{s}}$)	Partial Pressure (atm)			
		Toluene (T), P_T	Hydrogen (H ₂), P_{H_2}	Methane (M), P_M	Benzene (B), P_B
Set A					
1	71.0	1	1	1	0
2	71.3	1	1	4	0
Set B					
3	41.6	1	1	0	1
4	19.7	1	1	0	4
5	42.0	1	1	1	1
6	17.1	1	1	0	5
Set C					
7	71.8	1	1	0	0
8	142.0	1	2	0	0
9	284.0	1	4	0	0
Set D					
10	47.0	0.5	1	0	0
11	71.3	1	1	0	0
12	117.0	5	1	0	0
13	127.0	10	1	0	0
14	131.0	15	1	0	0
15	133.0	20	1	0	0
16	41.8	1	1	1	1

Εξάρτηση από το προϊόν μεθάνιο. Αν τα M ήταν προσροφημένο, η μερική πίεση του θα εμφανιζόταν στον παρονομαστή του ρυθμού και ο ρυθμός θα μεταβαλλόταν αντιστρόφως ανάλογα από τη συγκέντρωση του M:

$$-r'_T \sim \frac{[\cdot]}{1 + K_M P_M + \dots}$$



Ωστόσο, η τετραπλάσια αύξηση της πίεσης του M επηρεάζει ελάχιστα τον ρυθμό. Άρα, είναι πολύ ασθενώς προσροφημένο $K_M P_M \ll 1$ ή πηγαίνει απευθείας στην αέρια φάση.

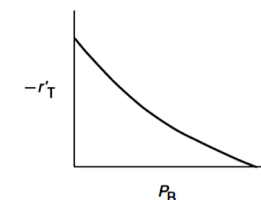
4. Ανάλυση Ετερογενών Αντιδράσεων

Εξαγωγή της κινητικής εξίσωσης από τα πειραματικά δεδομένα (συνέχεια)

Run	$-r'_T \times 10^{10}$ ($\frac{\text{g mol toluene}}{\text{g-cat} \cdot \text{s}}$)	Partial Pressure (atm)			
		Toluene (T), P_T	Hydrogen (H ₂), P_{H_2}	Methane (M), P_M	Benzene (B), P_B
Set A					
1	71.0	1	1	1	0
2	71.3	1	1	4	0
Set B					
3	41.6	1	1	0	1
4	19.7	1	1	0	4
5	42.0	1	1	1	1
6	17.1	1	1	0	5
Set C					
7	71.8	1	1	0	0
8	142.0	1	2	0	0
9	284.0	1	4	0	0
Set D					
10	47.0	0.5	1	0	0
11	71.3	1	1	0	0
12	117.0	5	1	0	0
13	127.0	10	1	0	0
14	131.0	15	1	0	0
15	133.0	20	1	0	0
16	41.8	1	1	1	1

Εξάρτηση από το προϊόν βενζόλιο. Για καθορισμένες μερικές πιέσεις H₂ και T η ταχύτητα ελαττώνεται με αύξηση της μερικής πίεσης του B:

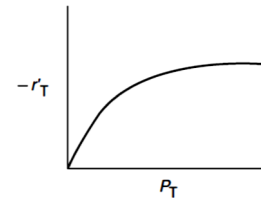
$$-r'_T \sim \frac{1}{1 + K_B P_B + \dots}$$



Το είδος της εξάρτησης αυτής υποδηλώνει ότι το B προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη.

Εξάρτηση από το αντιδρών τολουόλιο. Σε χαμηλές πιέσεις T (μετρήσεις 10 και 11), ο ρυθμός αυξάνεται κατά την αύξηση της πίεσης του T, ενώ σε υψηλές πιέσεις T (μετρήσεις 14 και 15), ο ρυθμός είναι ανεξάρτητος από την πίεση του T:

$$-r'_T \sim \frac{P_T}{1 + K_T P_T + \dots}$$



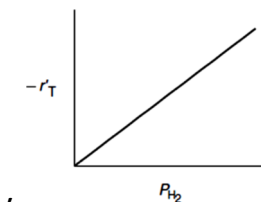
4. Ανάλυση Ετερογενών Αντιδράσεων

Εξαγωγή της κινητικής εξίσωσης από τα πειραματικά δεδομένα (συνέχεια)

Run	$-r'_T \times 10^{10}$ ($\frac{\text{g mol toluene}}{\text{g-cat} \cdot \text{s}}$)	Partial Pressure (atm)			
		Toluene (T), P_T	Hydrogen (H ₂), P_{H_2}	Methane (M), P_M	Benzene (B), P_B
Set A					
1	71.0	1	1	1	0
2	71.3	1	1	4	0
Set B					
3	41.6	1	1	0	1
4	19.7	1	1	0	4
5	42.0	1	1	1	1
6	17.1	1	1	0	5
Set C					
7	71.8	1	1	0	0
8	142.0	1	2	0	0
9	284.0	1	4	0	0
Set D					
10	47.0	0.5	1	0	0
11	71.3	1	1	0	0
12	117.0	5	1	0	0
13	127.0	10	1	0	0
14	131.0	15	1	0	0
15	133.0	20	1	0	0
16	41.8	1	1	1	1

Εξάρτηση από το αντιδρών υδρογόνο. Ο ρυθμός αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της πίεσης του H₂, οπότε η αντίδραση είναι 1^{ης} τάξης ως προς H₂. Το H₂ δεν προσροφάται ή η κάλυψη της επιφάνειας είναι εξαιρετικά μικρή:

$$1 \gg K_{H_2} P_{H_2}$$



Αν υπήρχε προσρόφηση, η πίεση του H₂ θα εμφανιζόταν στον παρονομαστή. Για 1^{ης} τάξης εξάρτηση:

$$-r'_T \sim P_{H_2}$$

$$-r'_T \sim \frac{[\cdot]}{1 + K_M P_M + \dots}$$

$$-r'_T \sim \frac{1}{1 + K_B P_B + \dots}$$

$$-r'_T \sim \frac{P_T}{1 + K_T P_T + \dots}$$

$$-r'_T \sim P_{H_2}$$

• Συνδυάζοντας:

$$-r'_T = \frac{k P_{H_2} P_T}{1 + K_B P_B + K_T P_T}$$

4. Ανάλυση Ετερογενών Αντιδράσεων

Διερεύνηση του μηχανισμού

Υποθέσεις

- Το **τολουόλιο** προσροφάται στην επιφάνεια και **αντιδρά** στη συνέχεια με το **υδρογόνο** στην αέρια φάση, σχηματίζοντας **βενζόλιο** προσροφημένο στην επιφάνεια και **μεθάνιο** στην αέρια φάση. Το **βενζόλιο** εκροφάται στη συνέχεια από την επιφάνεια.
- Η **αντίδραση** μεταξύ προσροφημένου τολουολίου και αερίου υδρογόνου είναι το βραδύ στάδιο.
- Ο **προτεινόμενος μηχανισμός** και οι κινητικές εξισώσεις για κάθε στοιχειώδες στάδιο είναι:



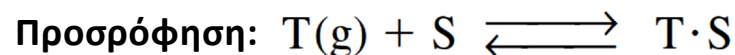
- Για μηχανισμούς όπου η **επιφανειακή αντίδραση** είναι το βραδύ στάδιο:

$$\frac{r_{AD}}{k_A} \approx 0$$

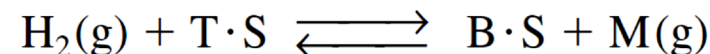
$$C_{T \cdot S} = K_T P_T C_v$$

$$\frac{r_D}{k_D} \approx 0$$

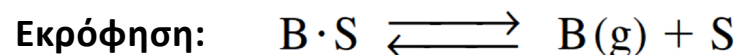
$$C_{B \cdot S} = K_B P_B C_v$$



$$r_{AD} = k_A \left(C_v P_T - \frac{C_{T \cdot S}}{K_T} \right)$$



$$r_S = k_S \left(P_{H_2} C_{T \cdot S} - \frac{C_{B \cdot S} P_M}{K_S} \right)$$



$$r_D = k_D (C_{B \cdot S} - K_B P_B C_v)$$

Διερεύνηση του μηχανισμού (συνέχεια)



συνέχεια

$$C_{T \cdot S} = K_T P_T C_v$$

$$C_{B \cdot S} = K_B P_B C_v$$

• Ισοζύγιο ενεργών κέντρων: $C_t = C_v + C_{T \cdot S} + C_{B \cdot S}$

$$C_v = \frac{C_t}{1 + K_T P_T + K_B P_B}$$

Υπόθεση

• Μη αντιστρεπτή αντίδραση, αγνοώντας δηλαδή την αντίστροφη αντίδραση:

• Καταλήγουμε στην ίδια κινητική εξίσωση του ρυθμού της αντίδρασης που επαληθεύει τα πειραματικά δεδομένα.

$$r_s = k_s \left(P_{\text{H}_2} C_{T \cdot S} - \frac{C_{B \cdot S} P_M}{K_S} \right)$$

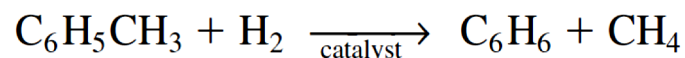
$$\frac{K_S K_C}{K_B} = K_P$$

$$-r'_T = \frac{\overbrace{C_t k_s K_T}^k (P_{\text{H}_2} P_T - P_B P_M / K_P)}{1 + K_T P_T + K_B P_B}$$

$$-r'_T = \frac{k P_{\text{H}_2} P_T}{1 + K_B P_B + K_T P_T}$$

Παράδειγμα 10.2 (1/2)

- ❖ Η υδρογονομεθυλίωση του τολουολίου (T) προς βενζόλιο (B) και μεθάνιο (M) πρόκειται να πραγματοποιηθεί σε **καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης**.



- ❖ Ο **μοριακός ρυθμός τροφοδοσίας** του T στον αντιδραστήρα είναι **50 mol/min**, ενώ ο αντιδραστήρας λειτουργεί στις **40 atm** (στην είσοδο) και στους **640 °C** (σταθερή θερμοκρασία).
- ❖ Η **τροφοδοσία** αποτελείται από (mol/mol) **30% T**, **45% H₂** και **25% αδρανή**. Το υδρογόνο χρησιμοποιείται σε περίσσεια προς αποφυγή των εναποθέσεων άνθρακα στον καταλύτη.
- ❖ Η παράμετρος της **πτώσης πίεσης** α είναι ίση με **9,8·10⁻⁵ kg⁻¹**. Η **κινητική σταθερά** της αντίδρασης είναι **k = 0,00087 mol/(atm²·kg-cat·min)**, ενώ οι **σταθερές προσρόφησης** είναι **K_T = 1,0038 atm⁻¹** και **K_B = 1,39 atm⁻¹**.
- Απεικονίστε **γραφικά τη μετατροπή, την αναλογία πίεσης p** και τις **μερικές πιέσεις** του τολουολίου, του υδρογόνου και του βενζολίου συναρτήσει του **βάρους του καταλύτη**. Ποια είναι η **μετατροπή** στην έξοδο του αντιδραστήρα;
- Υπολογίστε ακόμη το **βάρος του καταλύτη** σε αντιδραστήρα **CSTR** (απουσία πτώσης πίεσης) με **φαινόμενη πυκνότητα 400 kg-cat/m³**.

Παράδειγμα 10.2 (2/2)

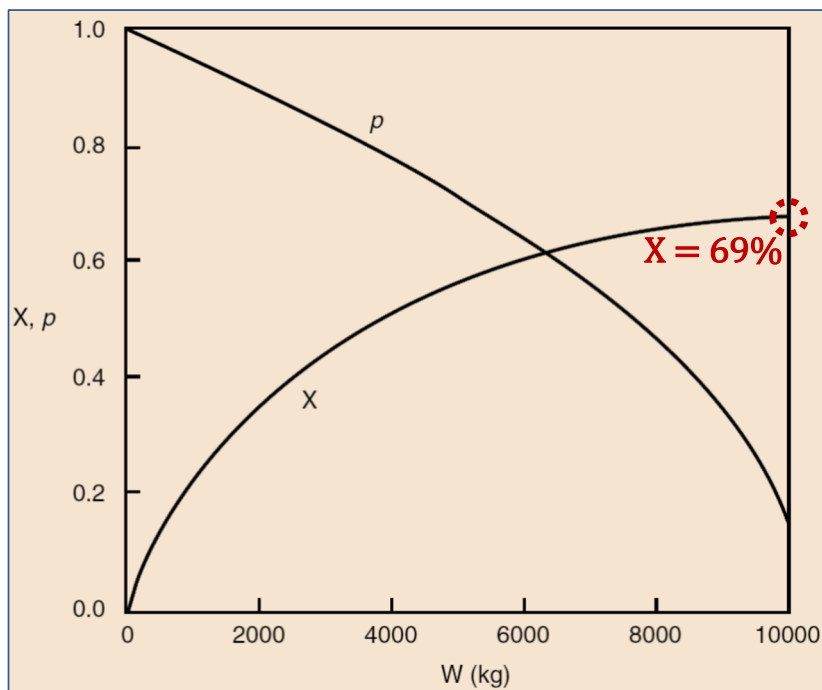
Για ισοθερμοκρασιακή
λειτουργία και $\varepsilon = 0$:

$$p = \frac{P}{P_0} = (1 - \alpha w)^{1/2}$$

$$\frac{dX}{dW} = \frac{0,0025 \cdot (1,5 - X) \cdot (1 - X) \cdot (1 - 9,8 \cdot 10^{-5} \cdot W)}{1 + 16,68 \cdot X \cdot (1 - 9,8 \cdot 10^{-5} \cdot W)^{1/2} + 12,456 \cdot (1 - X) \cdot (1 - 9,8 \cdot 10^{-5} \cdot W)^{1/2}}$$

$W = 0 \rightarrow X = 0$

Κατανομή του βαθμού μετατροπής
και της πτώσης πίεσης ως προς το
βάρος του καταλύτη.



Κατανομή των μερικών πιέσεων ως
προς το βάρος του καταλύτη.

