

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΥΡΕΣΗΣ ΤΩΝ ΡΥΘΜΩΝ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Οποιοδήποτε είδος αντιδραστήρα με γνωστό τρόπο ανάμειξης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση της κινητικής καταλυτικών αντιδράσεων. Εφόσον στην υπό μελέτη αντίδραση είναι παρούσα μόνο μία ρευστή φάση, η ταχύτητα μπορεί να βρεθεί όπως στις ομογενείς αντιδράσεις.

Η πειραματική στρατηγική κατά τη μελέτη της κινητικής καταλυτικών αντιδράσεων περιλαμβάνει συνήθως τη μέτρηση του βαθμού μετατροπής του αερίου που διέρχεται με σταθερή ροή μέσω μίας ποσότητας στερεών.

Μπορεί να γίνει χρήση οποιουδήποτε προτύπου ροής, εφόσον το επιλεγμένο πρότυπο είναι γνωστό.

Εάν είναι άγνωστο, τότε η κινητική δεν μπορεί να υπολογισθεί. Σε τέτοιες περιπτώσεις περιπτώσεις μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί αντιδραστήρας διαλείποντος έργου.

Διαφορικός αντιδραστήρας συνεχούς ροής

Διαφορικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής έχουμε όταν ο ρυθμός της αντίδρασης θεωρείται σταθερός σε όλα τα σημεία μέσα στον αντιδραστήρα. Αφού οι ρυθμοί εξαρτώνται από τη συγκέντρωση, αυτή η παραδοχή είναι συνήθως λογική μόνο για μικρές μετατροπές ($X_A < 0,05$) ή για πολύ μικρούς αβαθείς αντιδραστήρες. Αλλά αυτό δεν είναι απαραίτητα σωστό, όπως π.χ. στην περίπτωση αργών αντιδράσεων όπου ο αντιδραστήρας μπορεί να έχει μεγάλο μήκος, ή για μηδενικής τάξης κινητική όπου η μεταβολή της σύστασης μπορεί να είναι σημαντική και ο αντιδραστήρας να εξακολουθεί να θεωρείται διαφορικός.

Για κάθε πείραμα σ' ένα διαφορικό αντιδραστήρα η εξίσωση λειτουργίας για εμβολική ροή έχει τη μορφή:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{X_{A\text{εισ.}}}^{X_{A\text{εξ.}}} \frac{dX_A}{-r'_A} = \frac{1}{(-r'_A)_{\text{μέσο}}} \int_{X_{A\text{εισ.}}}^{X_{A\text{εξ.}}} dX_A = \frac{X_{A\text{εξ.}}}{(-r'_A)_{\text{μέσο}}}$$

Έτσι κάθε πείραμα δίδει άμεσα μία τιμή ρυθμού για κάθε τιμή μέσης συγκέντρωσης στον αντιδραστήρα και μία σειρά πειραμάτων δίδει ένα σύνολο δεδομένων ρυθμού – συγκέντρωσης τα οποία μπορούν κατόπιν να αναλυθούν για τον προσδιορισμό μιας εξίσωσης ταχύτητας.

Παράδειγμα πειραματικής διαδικασίας

Η καταλυτική αντίδραση $A \longrightarrow 4R$ διεξάγεται σε πίεση 3.2 atm και θερμοκρασία 117 °C σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής, ο οποίος περιέχει 0.01 kg καταλύτη και τροφοδοτείται με μια παροχή που περιέχει αρχικά 20 L καθαρό A/hr.

Τα αποτελέσματα δίδονται στη συνέχεια

Πείραμα	1	2	3	4
$C_{A,εισ.}, \text{ mol/L}$	0.100	0.080	0.060	0.040
$C_{A,εξ.}, \text{ mol/L}$	0.084	0.070	0.055	0.038

Να ευρεθεί μία εξίσωση ταχύτητας η οποία να περιγράφει την αντίδραση.

Παράδειγμα πειραματικής διαδικασίας

Δεδομένου ότι η μέγιστη απόκλιση από τη μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι 8% (πείραμα 1), μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ο αντιδραστήρας είναι διαφορικός και να εφαρμόσουμε την εξίσωση $\frac{W}{F_{A0}} = \frac{X_A}{(-r_A)}$ για να βρούμε το ρυθμό της αντίδρασης.

Υπολογίζοντας τη μετατροπή για όλα τα πειράματα με βάση καθαρό A σε 3.2 atm και 117 °C έχουμε:

$$C_{A0} = \frac{N_{A0}}{V} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{3.2 \text{ atm}}{(0.082 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})(390 \text{ K})} = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$F_{A0} = C_{A0}v = \left(0.1 \frac{\text{molA}}{\text{L}}\right) \left(20 \frac{\text{L}}{\text{hr}}\right) = 2 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

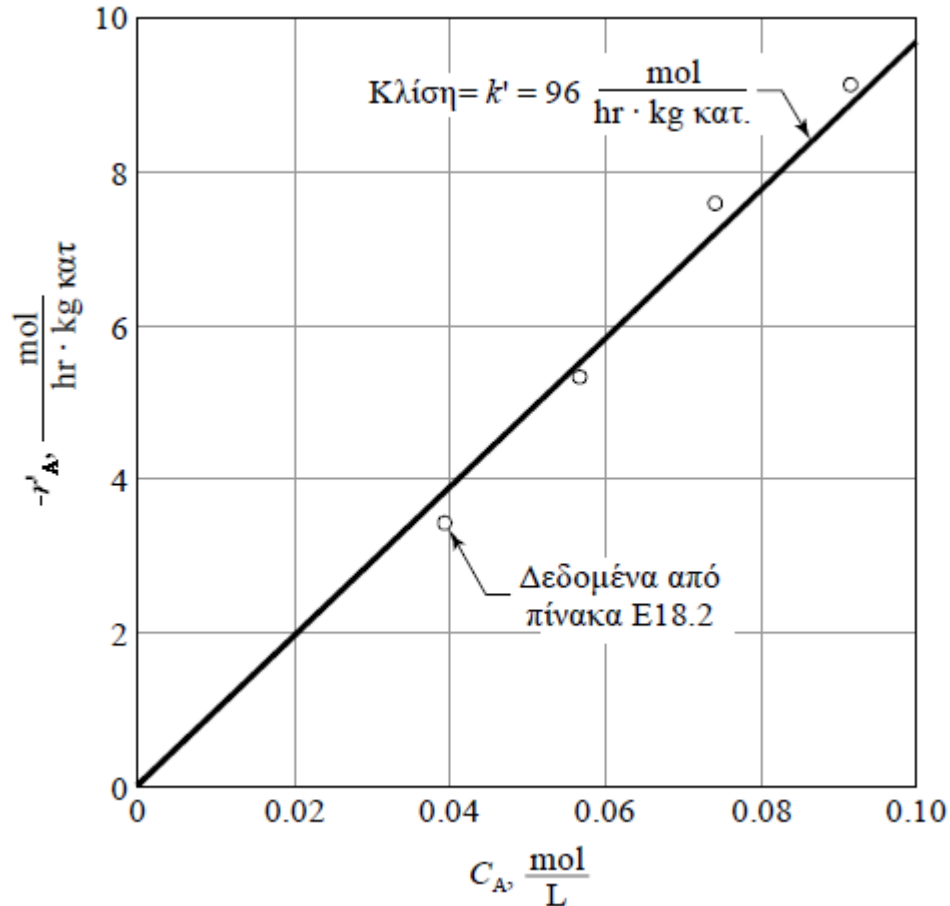
Παράδειγμα πειραματικής διαδικασίας

Λόγω του ότι η πυκνότητα μεταβάλλεται με την πρόοδο της αντίδρασης, οι συγκεντρώσεις και οι μετατροπές υπολογίζονται από τις σχέσεις:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon X_A} \quad \text{ή} \quad X_A = \frac{1 - C_A/C_{A0}}{1 + \varepsilon_A (C_A/C_{A0})}$$

όπου $\varepsilon_A = 3$ με βάση το καθαρό A που επιλέχθηκε σαν βάση των υπολογισμών

Παράδειγμα πειραματικής διαδικασίας



$$-r'_A = -\frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = \left(96 \frac{\text{L}}{\text{hr} \cdot \text{kg κατ}} \right) \left(C_A \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

Ολοκληρωτικός αντιδραστήρας συνεχούς ροής

Όταν η μεταβολή της ταχύτητας αντίδρασης στον αντιδραστήρα είναι τόσο μεγάλη, ώστε να πρέπει να λάβουμε υπόψη μας αυτές τις διαφορές στη μέθοδο ανάλυσης, τότε ο αντιδραστήρας χαρακτηρίζεται ως ολοκληρωτικός.

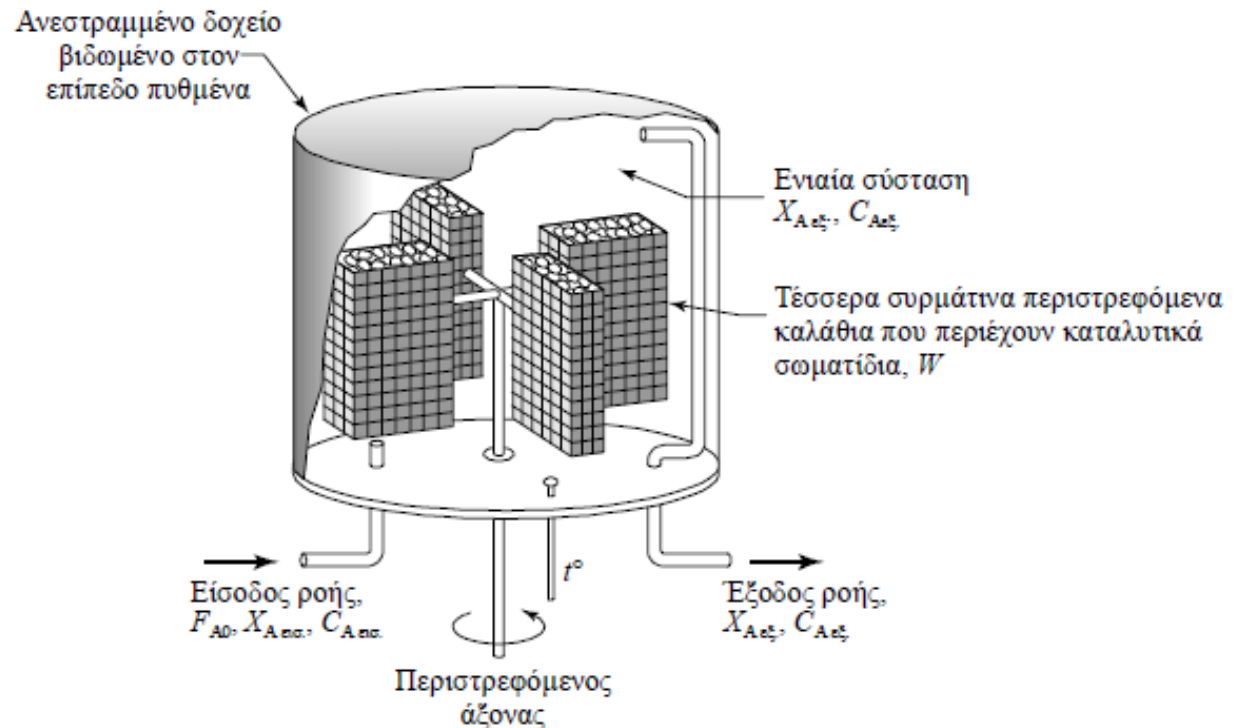
Ολοκληρωτική ανάλυση. Εδώ ελέγχεται ένας συγκεκριμένος μηχανισμός με την αντίστοιχη εξίσωση ρυθμού και ολοκληρώνεται η βασική εξίσωση λειτουργίας.

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r'_A}$$

Διαφορική ανάλυση. Η ολοκληρωτική ανάλυση είναι μία άμεση και γρήγορη διαδικασία για τον έλεγχο μερικών απλών κινητικών εκφράσεων. Παρόλα αυτά οι ολοκληρωτικές μορφές αυτών των εκφράσεων γίνονται δύσχρηστες για πολύπλοκες εκφράσεις ταχύτητας. Σ' αυτές τις περιπτώσεις πιο εύχρηστη είναι η διαφορική μέθοδος ανάλυσης.

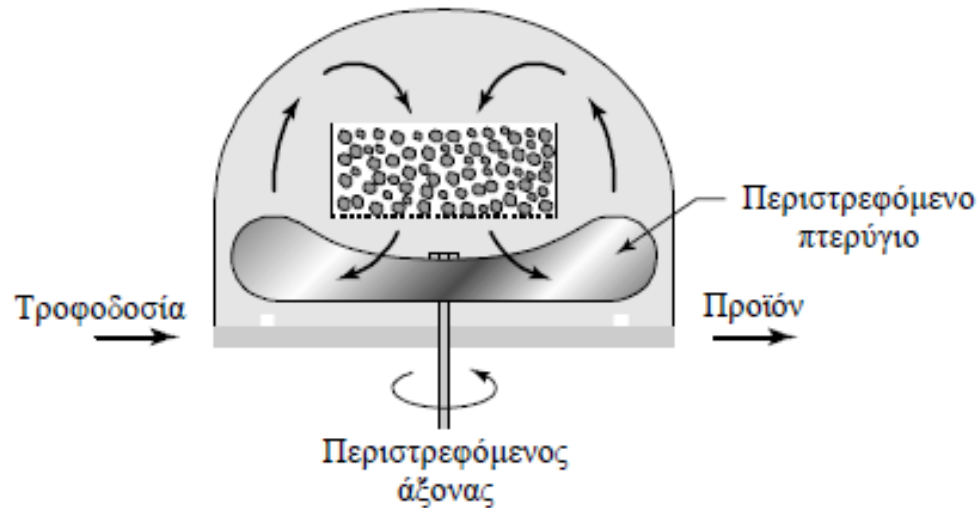
Αντιδραστήρας πλήρους ανάμειξης

Οι αντιδραστήρες πλήρους ανάμειξης απαιτούν ενιαία σύσταση του ρευστού σε όλο το χώρο αντίδρασης. Παρόλο που φαίνεται δύσκολο να προσεγγισθεί αυτή η ιδανικότητα σε συστήματα αερίων-στερεών (εκτός από την περίπτωση της διαφορικής επαφής), τέτοια σχεδόν ιδανική επαφή μεταξύ των ετερογενών αντιδρώντων είναι συχνά εφικτή. Μία απλή πειραματική συσκευή, η οποία πλησιάζει πολύ την ιδανική ανάμειξη, έχει επινοηθεί από τον Carberry (1964). Καλείται αντιδραστήρας πλήρους ανάμειξης με καλάθια και παρίσταται στο παρακάτω σχήμα:



Αντιδραστήρας πλήρους ανάμειξης

Μία άλλη συσκευή για την προσέγγιση της πλήρους αναμεμιγμένης ροής έχει σχεδιασθεί και αναπτυχθεί από τον Berty (1974) και παρίσταται στο παρακάτω σχήμα:



Για τον αντιδραστήρα πλήρους ανάμειξης, η εξίσωση λειτουργίας γίνεται:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \frac{X_{Ae\xi_j}}{-r'_{Ae\xi_j}}$$

Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου

Στο σύστημα αυτό χρησιμοποιούνται προκαθορισμένες ποσότητες καταλύτη και ρευστού. Παρακολουθώντας τη μεταβολή της σύστασης με το χρόνο μπορούμε να ερμηνεύσουμε τα αποτελέσματα με τη χρήση της εξίσωσης λειτουργίας αντιδραστήρων διαλείποντος έργου.

$$\frac{t}{C_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{V}{W} \int \frac{dX_A}{-r'_A} \quad V = \begin{pmatrix} \text{όγκος} \\ \text{αερίου} \end{pmatrix}$$

Σύγκριση πειραματικών αντιδραστήρων

1. Στους ολοκληρωτικούς αντιδραστήρες μπορεί να υπάρχει σημαντική μεταβολή θερμοκρασίας από σημείο σε σημείο, ιδιαίτερα σε συστήματα αερίων - στερεών, ακόμα και όταν υπάρχει ψύξη στα τοιχώματα. Τούτο μπορεί να είναι αιτία κινητικών μετρήσεων εντελώς άχρηστων από έναν τέτοιο αντιδραστήρα, όταν ερευνούμε την έκφραση του ρυθμού της χημικής αντίδρασης. Από αυτή την άποψη ο αντιδραστήρας Carberry είναι ο προτιμότερος.
2. Ο ολοκληρωτικός αντιδραστήρας είναι χρήσιμος για τη μοντελοποίηση της λειτουργίας μεγάλων μονάδων σταθερών κλινών με όλες τις αντίστοιχες επιδράσεις των φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για συστήματα στα οποία η τροφοδοσία και τα προϊόντα είναι υλικά διαφορετικής φύσης.

Σύγκριση πειραματικών αντιδραστήρων

3. Οι διαφορικοί αντιδραστήρες και οι αντιδραστήρες πλήρους ανάμειξης είναι πιο χρήσιμοι στην ανάλυση αντιδράσεων μεταξύ πολύπλοκων συστημάτων δεδομένου ότι δίδουν άμεσα το ρυθμό της αντίδρασης. Ο έλεγχος οποιασδήποτε σχετικά πολύπλοκης κινητικής μπορεί να καταλήξει επίπονη ή και ακατόρθωτη διαδικασία με τη χρήση ολοκληρωτικού αντιδραστήρα.
4. Οι μικρές μετατροπές στους διαφορικούς αντιδραστήρες απαιτούν πιο ακριβείς μετρήσεις της σύστασης απ' ό,τι σε μεγάλες σχετικά μετατροπές για άλλους τύπους αντιδραστήρων.
5. Οι αντιδραστήρες ανακύκλωσης με μεγάλο λόγο ανακυκλοφορίας λειτουργούν ως αντιδραστήρες πλήρους ανάμειξης και έχουν τα πλεονεκτήματά τους. Για τη μείωση των θερμικών επιδράσεων ο καταλύτης είναι προτιμότερο να μην είναι συγκεντρωμένος σε ένα σημείο αλλά να είναι κατανεμημένος σε όλο το βρόχο ανακύκλωσης.

Σύγκριση πειραματικών αντιδραστήρων

6. Σχετικά με τη διερεύνηση της επίδρασης της μεταφοράς μάζας και θερμότητας στην όλη διαδικασία, ο ολοκληρωτικός αντιδραστήρας είναι ένα πολύ καλό πρότυπο για μεγαλύτερους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. Όμως οι αντιδραστήρες με καλάθια, ανακύκλωσης και διαλείποντος έργου σε συστήματα αερίου/στερεού είναι πλέον κατάλληλοι για τον προσδιορισμό των ορίων τέτοιων θερμικών επιδράσεων, την αποφυγή περιοχών όπου υπεισέρχονται τέτοια φαινόμενα, και τη μελέτη της κινητικής της αντίδρασης χωρίς να παρεμποδίζεται από αυτά τα φαινόμενα.
7. Οι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου αερίου/στερεού, όπως οι ολοκληρωτικοί αντιδραστήρες, δίδουν το τελικό συνολικό αποτέλεσμα και είναι χρήσιμοι για την παρακολούθηση της προόδου πολλαπλών αντιδράσεων. Σ' αυτούς τους αντιδραστήρες είναι ευκολότερη η μελέτη αντιδράσεων που δεν παρεμποδίζονται από αντιστάσεις λόγω μεταφοράς μάζας και θερμότητας, πράγμα που μπορεί εύκολα να επιτευχθεί με απλή αύξηση του ρυθμού ανάδευσης. Είναι επίσης απλό να επιβραδυνθεί η πρόοδος της αντίδρασης με χρήση μιας μεγαλύτερης ποσότητας ρευστού ή λιγότερο καταλύτη. Όμως, η άμεση μοντελοποίηση των αντιδραστήρων σταθεράς κλίνης, με όλες τις πολυπλοκότητές τους, είναι προτιμότερο να επιχειρηθεί με τη χρήση ολοκληρωτικού αντιδραστήρα.

Σύγκριση πειραματικών αντιδραστήρων

8. Οι αντιδραστήρες πλήρους ανάμειξης είναι μάλλον οι πιο ελκυστικοί αντιδραστήρες για τη μελέτη της κινητικής αντιδράσεων που καταλύονται από στερεούς καταλύτες λόγω της εύκολης ερμηνείας των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από αυτούς.