

Η ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Κάθε μηχανισμός αντίδρασης, με το αντίστοιχο βραδύ και ρυθμιστικό στάδιο, αντιστοιχεί σε μία εξίσωση ταχύτητας, η οποία περιλαμβάνει από τρεις μέχρι επτά αυθαίρετες σταθερές, τις τιμές των σταθερών ισορροπίας K .

Αλήθεια και προβλεψιμότητα. Το ισχυρότερο επιχείρημα υπέρ της διερεύνησης του πραγματικού μηχανισμού είναι ότι εάν βρούμε έναν, ο οποίος πιστεύουμε ότι αντιπροσωπεύει αυτό που συμβαίνει στην πραγματικότητα, η προεκβολή σε νέες και πλέον ευνοϊκές λειτουργικές συνθήκες επιτυγχάνεται με μεγαλύτερη ασφάλεια.

Η γνώση του μηχανισμού μιας καταλυτικής αντίδρασης μπορεί να βοηθήσει την παραγωγή καλύτερων καταλυτών στο μέλλον, δεν αφορά όμως το σχεδιασμό μιας διεργασίας με δεδομένο τον καταλύτη.

Η ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

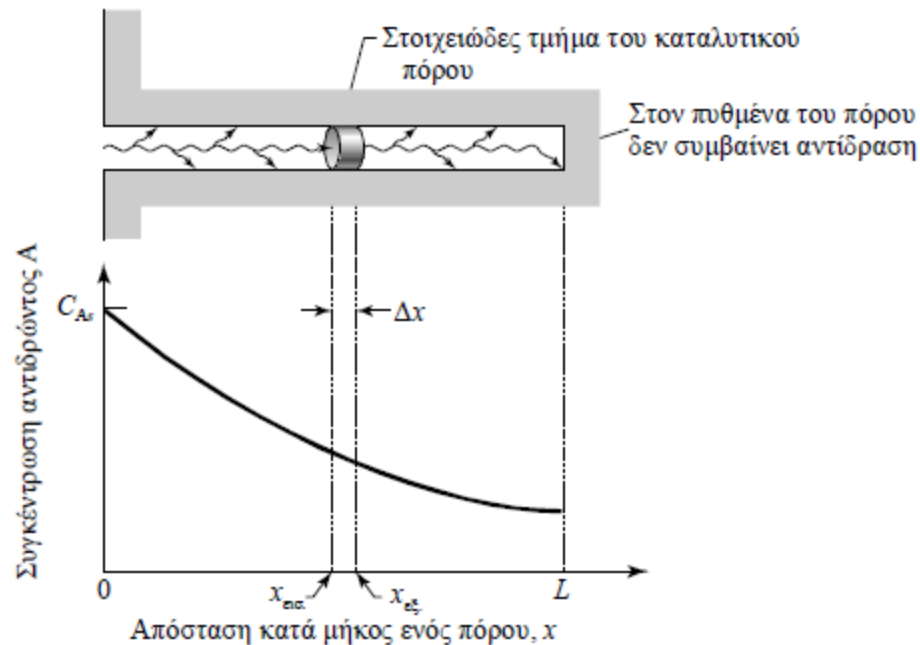
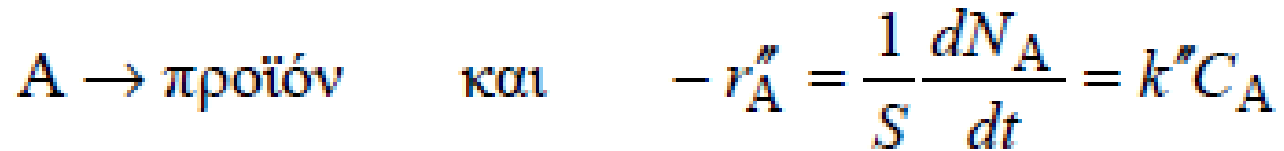
Προβλήματα στο συνδυασμό των επιμέρους αντιστάσεων. Ας υποθέσουμε ότι βρήκαμε το σωστό μηχανισμό και την εξ αυτού απορρέουσα εξίσωση ταχύτητας για το επιφανειακό φαινόμενο. Ο συνδυασμός της εξίσωσης αυτού του σταδίου με οποιαδήποτε εξίσωση άλλου σταδίου, όπως διάχυση στους πόρους ή στο λεπτό στρώμα, είναι συνήθως μη πρακτικός. Αν πρέπει να γίνει αυτό, είναι καλύτερα να αντικαθίσταται η εξίσωση της ταχύτητας με τις πολλές σταθερές από μια ισοδύναμη έκφραση πρώτης τάξης, η οποία μπορεί στη συνέχεια να συνδυασθεί με τα άλλα βήματα της αντίδρασης για την εξαγωγή μιας συνολικής έκφρασης ταχύτητας.

Η ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

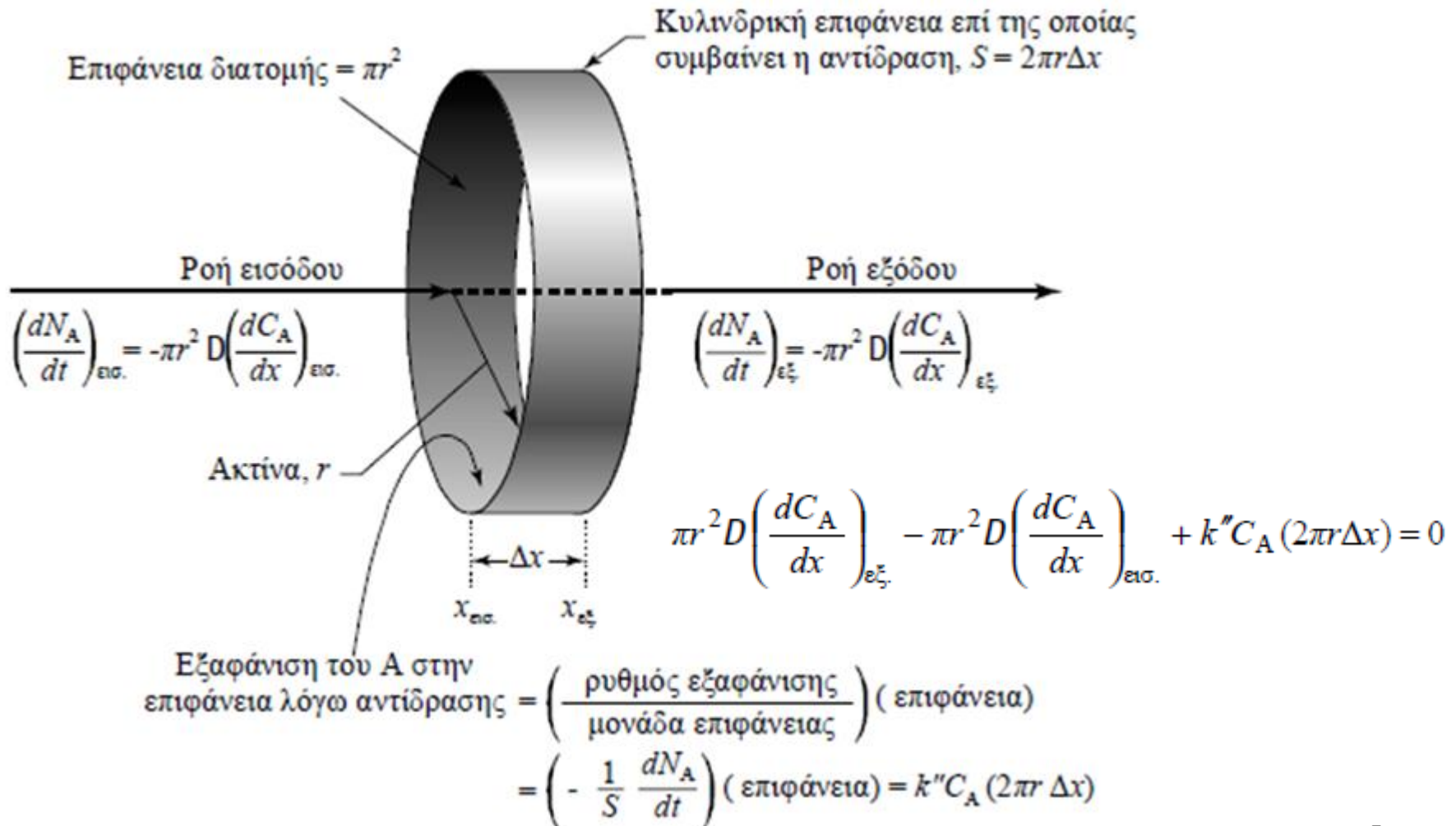
Συμπέρασμα

Είναι αρκετά καλό να χρησιμοποιείται η απλούστερη δυνατή έκφραση ταχύτητας πρώτης ή n -στής τάξης, για την περιγραφή της επιφανειακής αντίδρασης.

ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΤΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ ΜΕ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ



ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΤΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ ΜΕ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ



ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΤΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ ΜΕ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

$$\pi r^2 D \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{\text{εξ.}} - \pi r^2 D \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{\text{εισ.}} + k'' C_A (2\pi r \Delta x) = 0$$

$$\downarrow kV = k'W = k''S$$

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{2k}{D} C_A = 0$$

$$C_A = C_{A_s} \quad \text{στο σημείο} \quad x = 0$$

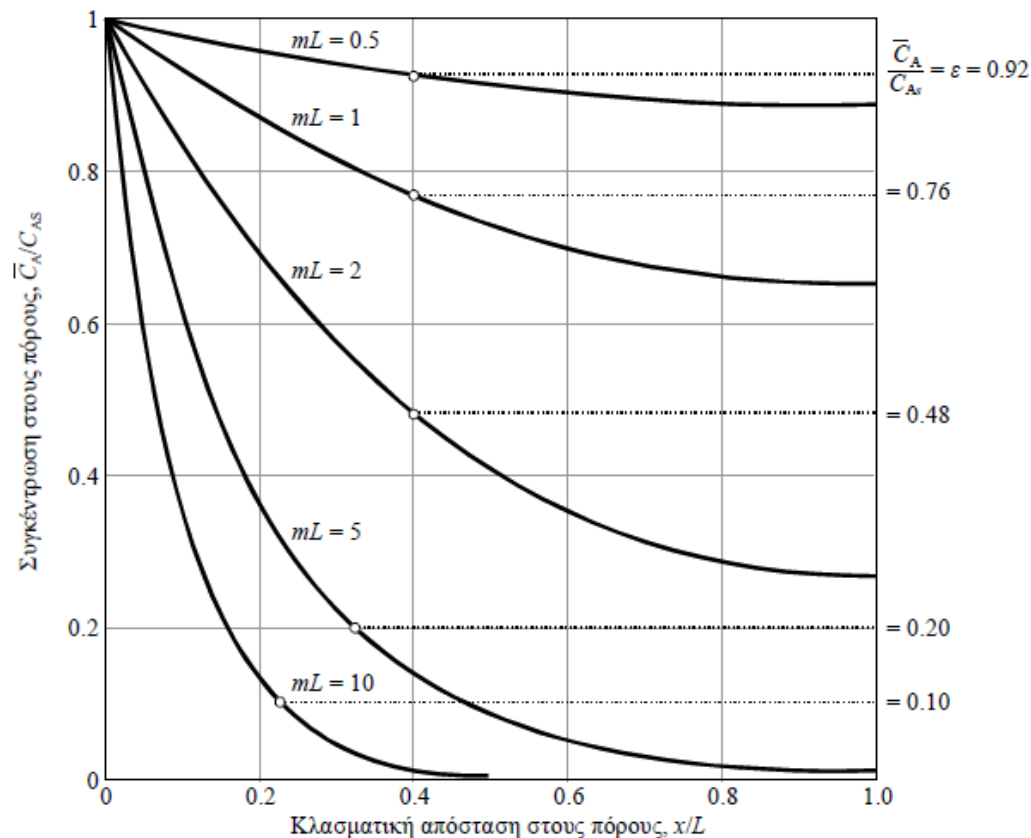
$$\frac{dC_A}{dx} = 0, \quad \text{στο σημείο} \quad x = L$$

$$\downarrow m = \sqrt{\frac{k}{D}} = \sqrt{\frac{2k''}{Dr}}$$

$$\frac{C_A}{C_{A_s}} = \frac{e^{m(L-x)} + e^{-m(L-x)}}{e^{mL} + e^{-mL}} = \frac{\cosh m(L-x)}{\cosh mL}$$

ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΤΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ ΜΕ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Η προοδευτική μείωση της συγκέντρωσης κατά μήκος του πόρου φαίνεται στο σχήμα και παρατηρείται ότι εξαρτάται από την αδιάστατη ποσότητα mL , ή MT , καλούμενη και μέτρο *Thiele* (*Thiele Modulus*).



ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΤΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ ΜΕ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Παράγοντας Αποτελεσματικότητας

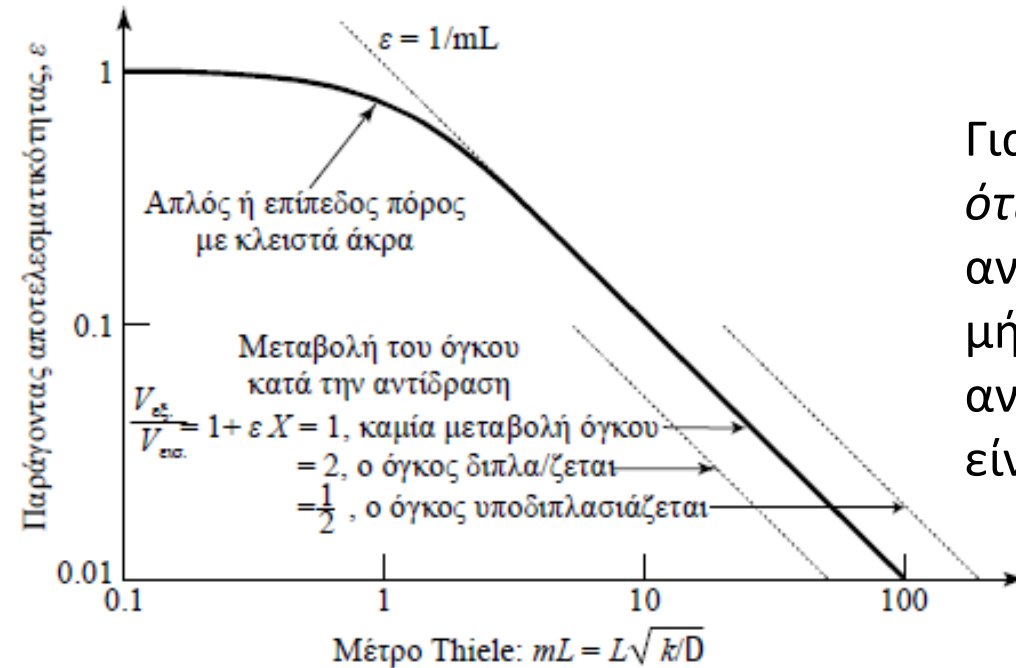
$$\varepsilon = \frac{(\text{πραγματικός μέσος ρυθμός αντίδρασης μέσα στον πόρο})}{(\text{ρυθμός αντίδρασης ανεπηρέαστος από διάχυση στον πόρο})}$$
$$= \frac{\bar{r}_{A, \text{με διάχυση}}}{r_{A, \text{δίχως αντίσταση στη διάχυση}}}$$

Ειδικά για αντίδραση πρώτης τάξης, ο παράγοντας αποτελεσματικότητας ισούται προς $\varepsilon = C_A/C_{As}$, διότι η ταχύτητα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης.

Λαμβάνοντας υπόψη τη μέση ταχύτητα αντίδρασης στον πόρο ο παράγοντας αποτελεσματικότητας θα δίνεται από τη σχέση:

$$\varepsilon_{\text{πρώτης τάξης}} = \frac{\bar{C}_A}{C_{As}} = \frac{\tanh mL}{mL}$$

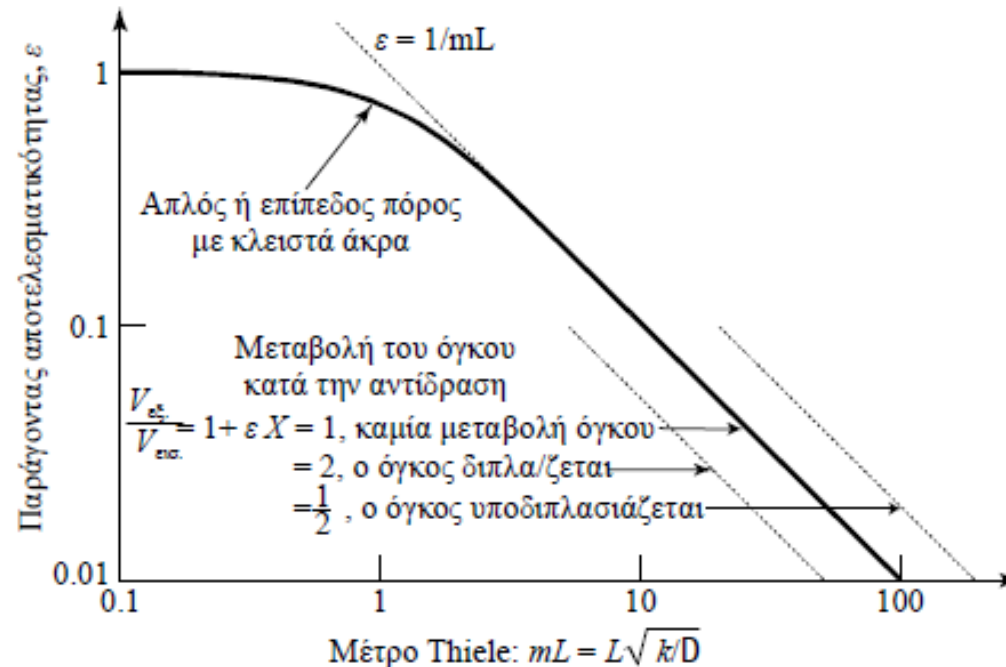
ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΤΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ ΜΕ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ



Για μικρό mL , ή $mL < 0.4$, παρατηρούμε ότι $\varepsilon \approx 1$, δηλαδή η συγκέντρωση του αντιδρώντος δεν μειώνεται αισθητά κατά μήκος του πόρου. Αυτό σημαίνει ότι η αντίσταση στη διάχυση στους πόρους είναι αμελητέα.

Αυτό μπορεί επίσης να επιβεβαιωθεί από την παρατήρηση ότι μικρή τιμή του $mL = L\sqrt{k/D}$ σημαίνει είτε ότι έχουμε αβαθή πόρο είτε ότι έχουμε βραδεία αντίδραση ή γρήγορη διάχυση. Και οι τρεις αυτοί παράγοντες ευνοούν την ελάττωση της αντίστασης στη διάχυση.

ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΤΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ ΜΕ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ



Για μεγάλες τιμές του mL , ή $mL > 4$, προκύπτει ότι $\varepsilon = 1/mL$, δηλαδή η συγκέντρωση του αντιδρώντος μειώνεται γρήγορα καθώς κινούμαστε προς το εσωτερικό του πόρου, και ως εκ τούτου η διάχυση επιδρά ισχυρά στον ρυθμό της αντίδρασης. Αυτή η περιοχή ονομάζεται *περιοχή ισχυρής αντίστασης στους πόρους*.