ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ

Υδατικό διάλυμα οξικού αιθυλεστέρα πρόκειται να σαπωνοποιηθεί με NaOH σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Η αρχική συγκέντρωση του εστέρα είναι 5g/L και του NaOH 0,1 N. Αν γνωρίζετε ότι η αντίδραση δεν είναι αμφίδρομη και η σταθερά ταχύτητας της λαμβάνει τιμές k_1=23,5 L/mol min και k_2=92,4 L/mol min στους 0 και τους 20 ^oC, αντίστοιχα, να υπολογίσετε το χρόνο που θα απαιτηθεί για τη σαπωνοποίηση του 95% του εστέρα στους 40 ^oC.

ΛΥΣΗ

Στους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου ο χρόνος αντίδρασης δίνεται από την εξίσωση λειτουργίας ή σχεδιασμού που είναι της μορφής

$$t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)V} \quad (1)$$

Επειδή η αντίδραση γίνεται στην υγρή φάση, δεν υπάρχει μεταβολή όγκου επομένως

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} \qquad (2)$$

Αν συμβολίσουμε με Α τον εστέρα και με Β τη βάση (NaOH) μπορούμε να γράψουμε ότι η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση

$$-r_A = k_3 C_A C_B \quad (3)$$

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ

Αντικαθιστώντας την (3) στην (2) προκύπτει ότι: $t = C_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{k_3 C_A C_B}$ (4)

Επίσης, ξέρουμε ότι: $C_A = C_{A0}(1 - X_A)$ (5) και $C_B = 0{,}1 - C_{A0}X_A$ (6)

Η αρχική συγκέντρωση του εστέρα είναι: $C_{A0} = \frac{5g/L}{88g/mol} = 0{,}057\frac{mole}{L}$ (7) επομένως

$$C_B = 0{,}1 - 0{,}057X_A = 0{,}057(1{,}75 - X_A) = C_{A0}(1{,}75 - X_A) \quad (8)$$

Αν αντικαταστήσουμε τα μεγέθη από τις σχέσεις (5) και (8) στην (4) προκύπτει ότι $t = C_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{k_3 C_{A0}^2(1-X_A)(1{,}75-X_A)}$ (9)

ή

$$t = \frac{1}{C_{A0}k_3}\int_0^{0{,}95}\frac{dX_A}{(1-X_A)(1{,}75-X_A)} \quad (10)$$

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ

Για να υπολογίσουμε το χρόνο t από την εξίσωση (10) χρειάζεται να υπολογίσουμε προηγουμένως την τιμή του ολοκληρώματος και την τιμή της k_3. Το τελευταίο μπορεί να γίνει με τη βοήθεια της εξίσωσης του Arrhenius.

$$lnk = lnA - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

Αν την εφαρμόσουμε σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες (0 & 20 ^oC) στις οποίες γνωρίζουμε τις αντίστοιχες τιμές k μπορούμε να βρούμε την E_α

$$ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right) \quad (12)$$

Από την (12) και τις τιμές των k που μας δίνει η άσκηση προκύπτει ότι **E_α=10,88kcal/mole**

Με γνωστή την E_α εφαρμόζοντας την (12) για τους 20 και τους 40 ^oC βρίσκουμε ότι η **k_3=304,9 L/mol min**

Η λύση του ορισμένου ολοκληρώματος της (10) δίνει τιμή 2,92 επομένως ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη 95% μετατροπής του εστέρα θα πρέπει να είναι:

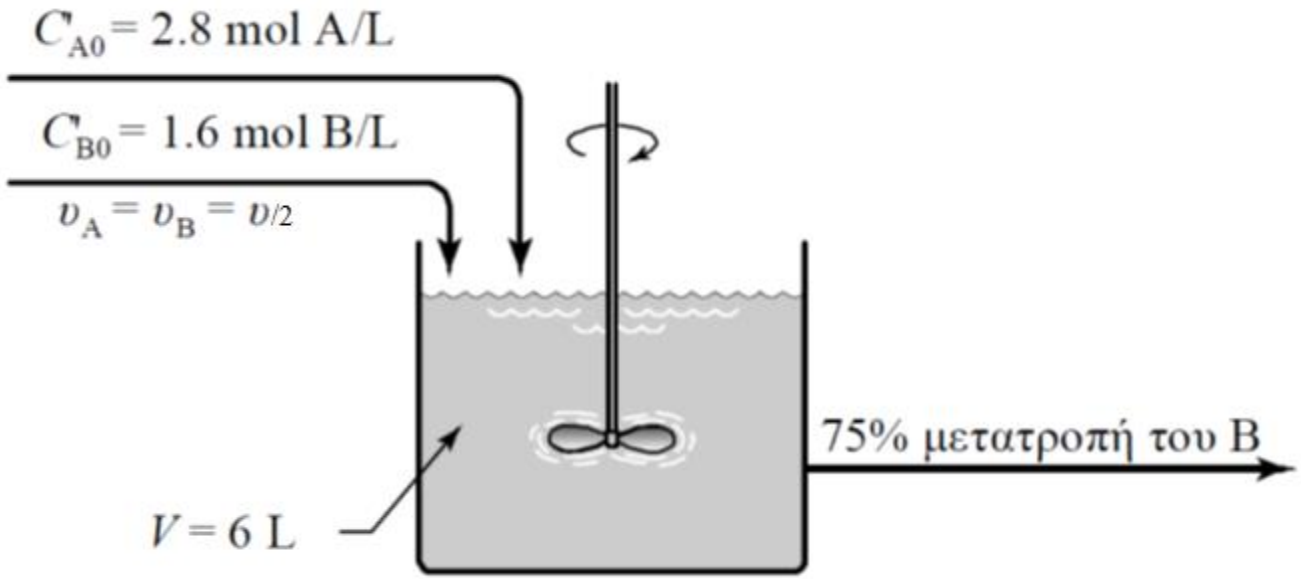
$$t = \frac{1}{0{,}057 \times 304{,}9} 2{,}92 = 0{,}17 min$$

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕΙΚΤΗΣ ΡΟΗΣ

Η στοιχειώδης αντίδραση υγρής φάσης $\mathrm{A} + 2\mathrm{B} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{R}$

με εξίσωση ταχύτητας $-r_A = -\frac{1}{2} r_B = (12.5\,\mathrm{L}^2/\mathrm{mol}^2 \cdot \mathrm{min})\, C_A C_B^2 - (1.5\,\mathrm{min}^{-1})\, C_R\,, \quad \left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L} \cdot \mathrm{min}}\right]$

πρόκειται να πραγματοποιηθεί σε αντιδραστήρα αναδευόμενου δοχείου 6 λίτρων υπό πλήρη ανάμειξη και σταθερή ροή.



ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕΙΚΤΗΣ ΡΟΗΣ

Δύο ρευστά Α και Β, τα οποία περιέχουν 2.8 mol/L από το Α, το ένα, και 1.6 mol/L από το Β, το άλλο, εισέρχονται με ίσες ογκομετρικές ροές στον αντιδραστήρα και απαιτείται μία μετατροπή 75% για το συστατικό που βρίσκεται σε μικρότερο ποσοστό (βλέπε Σχ. Ε5.3). Ποιοι πρέπει να είναι οι ρυθμοί ογκομετρικής ροής για κάθε ρευστό; Θεωρείστε σταθερή την πυκνότητα σε όλο τον αντιδραστήρα.

ΛΥΣΗ

Η συγκέντρωση των συστατικών του μείγματος στην τροφοδοσία είναι

$$C_{A0} = 1.4 \text{ mol/L}$$
$$C_{B0} = 0.8 \text{ mol/L}$$
$$C_{R0} = 0$$

Οι τιμές αυτές δείχνουν ότι το Β είναι το συστατικό που βρίσκεται στη μικρότερη αναλογία. Έτσι για 75% μετατροπή του Β και $\varepsilon = 0$, η σύσταση μέσα στον αντιδραστήρα καθώς και στο ρεύμα εξόδου είναι

$$C_A = 1.4 - 0.6/2 = 1.1 \text{ mol/L}$$
$$C_B = 0.8 - 0.6 = 0.2 \text{ mol/L} \quad \text{ή 75\% μετατροπή}$$
$$C_R = 0.3 \text{ mol/L}$$

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕΙΚΤΗΣ ΡΟΗΣ

Γράφοντας την εξίσωση ταχύτητας και επιλύνοντας ως προς B, για τις συνθήκες που επικρατούν μέσα στον αντιδραστήρα, έχουμε

$$-r_B = 2(-r_A) = (2\times 12.5)C_A C_B^2 - (2\times 1.5)C_R$$

$$= \left(25\frac{L^2}{mol^2\cdot min}\right)\left(1.1\frac{mol}{L}\right)\left(0.2\frac{mol}{L}\right)^2 - (3\,min^{-1})\left(0.3\frac{mol}{L}\right)$$

$$= (1.1-0.9)\frac{mol}{L\cdot min} = 0.2\frac{mol}{L\cdot min}$$

Αν η πυκνότητα δεν μεταβάλλεται, η εξίσωση σχεδιασμού

$$\tau = \frac{V}{u} = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0}-C_A}{-r_A}$$

γίνεται

$$\tau = \frac{V}{u} = \frac{C_{B0}-C_B}{-r_B}$$

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕΙΚΤΗΣ ΡΟΗΣ

Επομένως, ο ρυθμός ογκομετρικής ροής στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα είναι

$$\upsilon = \frac{V(-r_B)}{C_{B0} - C_B}$$

$$\underline{\underline{\upsilon}} = \frac{(6\ \mathrm{L})(0.2\ \mathrm{mol/L \cdot min})}{(0.8 - 0.2)\ \mathrm{mol/L}} = \underline{\underline{2\ \mathrm{L/min}}}$$

ή <u>1 L/min για καθένα από τα δύο συστατικά της τροφοδοσίας</u>