# Η ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Λόγω του μεγάλου βιομηχανικού ενδιαφέροντος των καταλυτικών αντιδράσεων έχει καταβληθεί πολύ μεγάλη προσπάθεια για την ανάπτυξη θεωριών, από τις οποίες να είναι δυνατόν να αναπτυχθούν, με λογικό τρόπο κινητικές εξισώσεις. Η πιο χρήσιμη θεωρία για την εξυπηρέτηση αυτού του στόχου προϋποθέτει ότι η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε ένα ενεργό κέντρο στην επιφάνεια του καταλύτη. Έτσι, θεωρείται ότι συμβαίνουν τρία διαδοχικά στάδια στην επιφάνεια και εννέα συνολικά:

$$A_\rho \xrightarrow[(1)]{} A_{\varepsilon\xi} \xrightarrow[(2)]{} A_{\varepsilon\sigma} \overset{S}{\swarrow} \xrightarrow[(3)]{} [A-S]_\varphi \xleftrightarrow[(4)]{} [A-S]^*_{\varphi-x} \xrightarrow[(4)]{} [A-S]_x$$

$$\xleftrightarrow[(5)]{} [A-S-B]^*_x \xleftrightarrow[5]{} [B-S]_x \xleftrightarrow[(6)]{} [S-B]^*_{x-\varphi} \xrightarrow[(6)]{} [S-B]_\varphi \xrightarrow[(7)]{}$$

$$\underset{\searrow S}{B_{\varepsilon\sigma}} \xrightarrow[(8)]{} B_{\varepsilon\xi} \xrightarrow[(9)]{} B_\rho$$

# Η ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

$$A_\rho \xrightarrow[(1)]{} A_{\varepsilon\xi} \xrightarrow[(2)]{} \overset{S\,\swarrow}{A_{\varepsilon\sigma}} \xrightarrow[(3)]{} [A-S]_\varphi \xleftrightarrow[(4)]{} [A-S]^*_{\varphi-x} \xrightarrow[(4)]{} [A-S]_x$$

$$\xleftrightarrow[(5)]{} [A-S-B]^*_x \xleftrightarrow[5]{} [B-S]_x \xleftrightarrow[(6)]{} [S-B]^*_{x-\varphi} \xrightarrow[(6)]{} [S-B]_\varphi \xrightarrow[(7)]{}$$

$$\underset{\searrow\,S}{B_{\varepsilon\sigma}} \xrightarrow[(8)]{} B_{\varepsilon\xi} \xrightarrow[(9)]{} B_\rho$$

- Τα βήματα 1, 2, 8, και 9 είναι τόσο γρήγορα, ώστε δεν επηρεάζουν το ρυθμό της επιφανειακής διεργασίας.
- Η προσρόφηση είναι επίσης ταχεία, ώστε αποκαθίσταται συνεχώς ισορροπία ανάμεσα στα μόρια των ουσιών Α και Β που βρίσκονται στην αέρια φάση και σ' εκείνα που βρίσκονται στη χημειορροφημένη *κατάσταση (προσροφητική ισορροπία).*
- Η προσρόφηση των ουσιών Α και Β ακολουθεί το πρότυπο Langmuir.

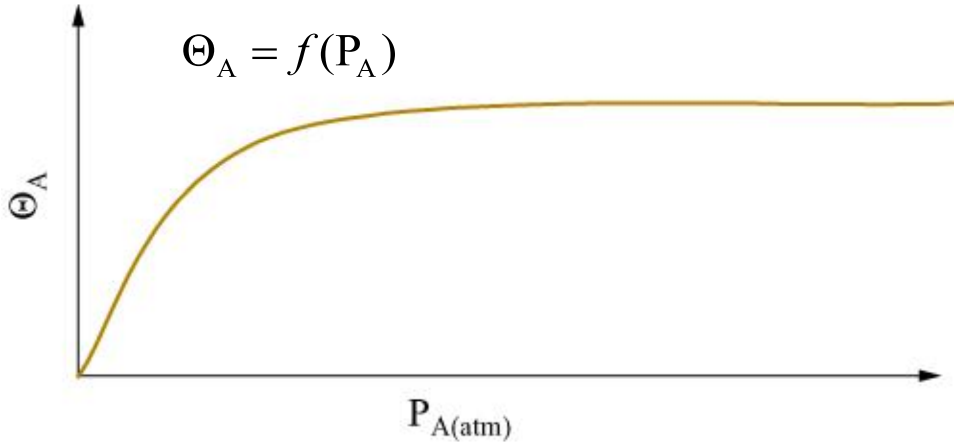
# Η ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

## Ποσοτική περιγραφή της Προσρόφησης

$$A+S \rightleftarrows [A\text{-}S]_x$$

$$\Theta_A = \frac{C_s^A}{C_{s,\mu}} = \frac{C_\pi^A}{C_{\pi,\mu}}$$

$$\Theta = \Theta_A + \Theta_B + \Theta_\Gamma = \frac{C_s^A}{C_{s,\mu}} + \frac{C_s^B}{C_{s,\mu}} + \frac{C_s^\Gamma}{C_{s,\mu}}$$




$$\Theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$ , $K_A$: σταθερά προσρόφησης

*Βασικές υποθέσεις Langmuir*

- Τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται σε καθορισμένες προσροφητικές θέσεις.
- Οι θέσεις αυτές είναι ενεργειακά ισοδύναμες.
- Οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα προσροφημένα μόρια είναι αμελητέες.

# Η ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

**Κινητική Μονομοριακών Επιφανειακών Αντιδράσεων**

$$\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B}$$

$$A_\rho + S \xleftrightarrow{K_A} [A - S]_x \xrightarrow{k_1} [B - S]_x \xleftrightarrow{K_B} S + B_\rho$$

$$r = k_1 \cdot C_\pi^A$$

$r$: ρυθμός

$\mathrm{k}_1$: σταθερά ρυθμού

$$\downarrow$$

$$r = k_1 \cdot \Theta_A \cdot C_{\pi,\mu} \rightarrow r = k_1' \cdot \Theta_A \rightarrow r = k_1' \cdot \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

# 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

**Το πρόβλημα εύρεσης του μηχανισμού.** Για να αποδείξουμε ότι ισχύει κάποιος μηχανισμός, πρέπει να δείξουμε ότι οι ομάδες των καμπυλών που αντιπροσωπεύουν την εξίσωση ταχύτητας του προτεινόμενου μηχανισμού, προσαρμόζονται στα δεδομένα *αρκετά καλύτερα από άλλες ομάδες καμπυλών ώστε όλες οι άλλες να απορριφθούν.*

**Δεν είναι σχεδόν ποτέ δυνατόν να καθορίσουμε με σιγουριά ποιος είναι ο σωστός μηχανισμός.**

**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.

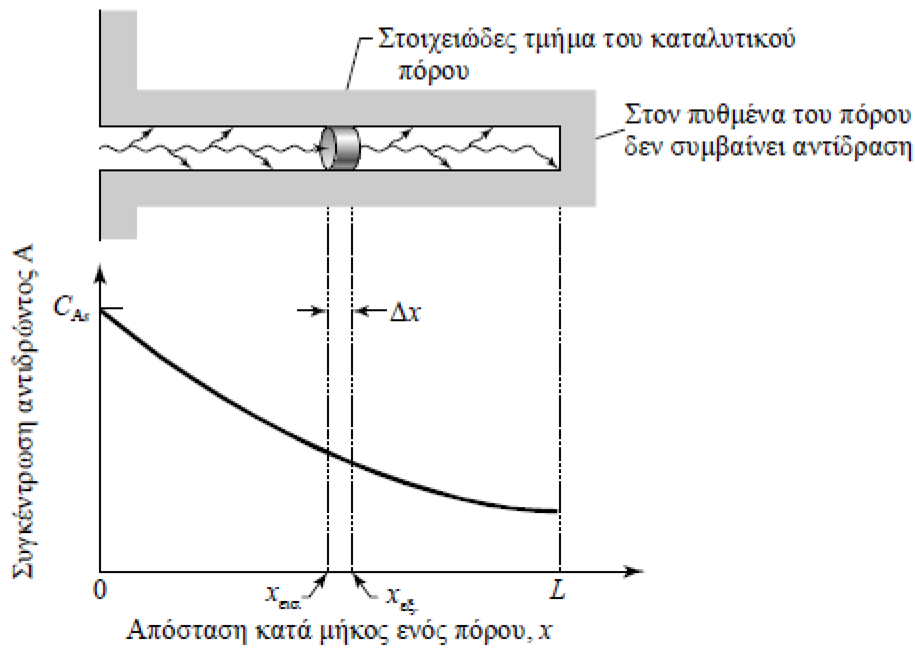
# Η ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

**Συμπέρασμα**

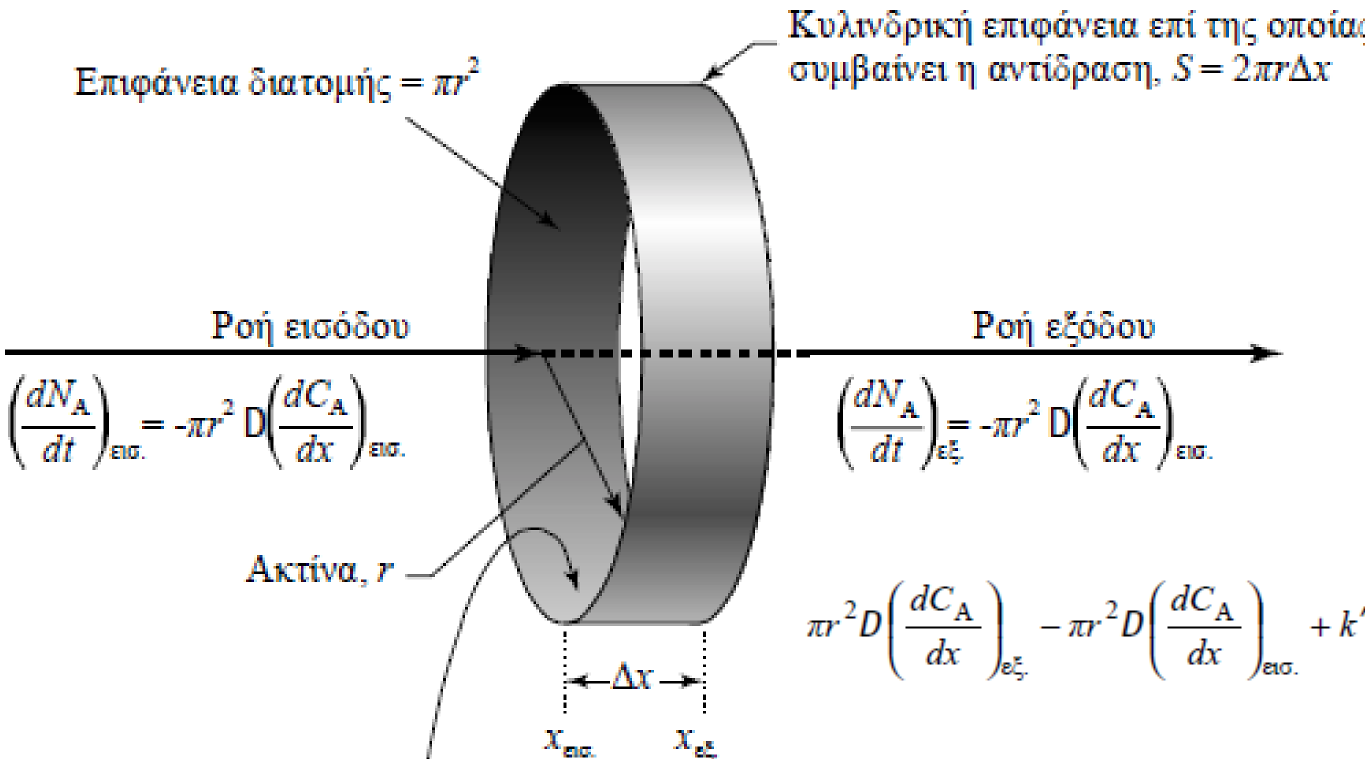
Είναι αρκετά καλό να χρησιμοποιείται η απλούστερη δυνατή έκφραση ταχύτητας πρώτης ή *n-στής τάξης, για την περιγραφή της επιφανειακής* αντίδρασης.

# ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΤΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ ΜΕ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

$$\mathrm{A} \rightarrow \text{προϊόν} \qquad \text{και} \qquad -r''_{\mathrm{A}} = \frac{1}{S}\frac{dN_{\mathrm{A}}}{dt} = k''C_{\mathrm{A}}$$



# ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΤΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ ΜΕ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ




$$\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{εισ.} = -\pi r^2 D\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{εισ.}$$

$$\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{εξ.} = -\pi r^2 D\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{εισ.}$$

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

Εξαφάνιση του A στην επιφάνεια λόγω αντίδρασης $= \left(\dfrac{\text{ρυθμός εξαφάνισης}}{\text{μονάδα επιφάνειας}}\right)(\text{επιφάνεια})$

$$= \left(-\frac{1}{S}\frac{dN_A}{dt}\right)(\text{επιφάνεια}) = k'' C_A (2\pi r\,\Delta x)$$

# ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΤΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ ΜΕ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

$$\pi r^2 D\left(\frac{dC_{\mathrm{A}}}{dx}\right)_{\varepsilon\xi.} - \pi r^2 D\left(\frac{dC_{\mathrm{A}}}{dx}\right)_{\varepsilon\iota\sigma.} + k'' C_{\mathrm{A}}(2\pi r \Delta x) = 0$$

$$\Big\downarrow \; k\,V = k'\,W = k''\,S$$

$$\frac{d^2 C_{\mathrm{A}}}{dx^2} - \frac{2k}{D} C_{\mathrm{A}} = 0$$

$C_{\mathrm{A}} = C_{\mathrm{A}s}$ στο σημείο $x = 0$

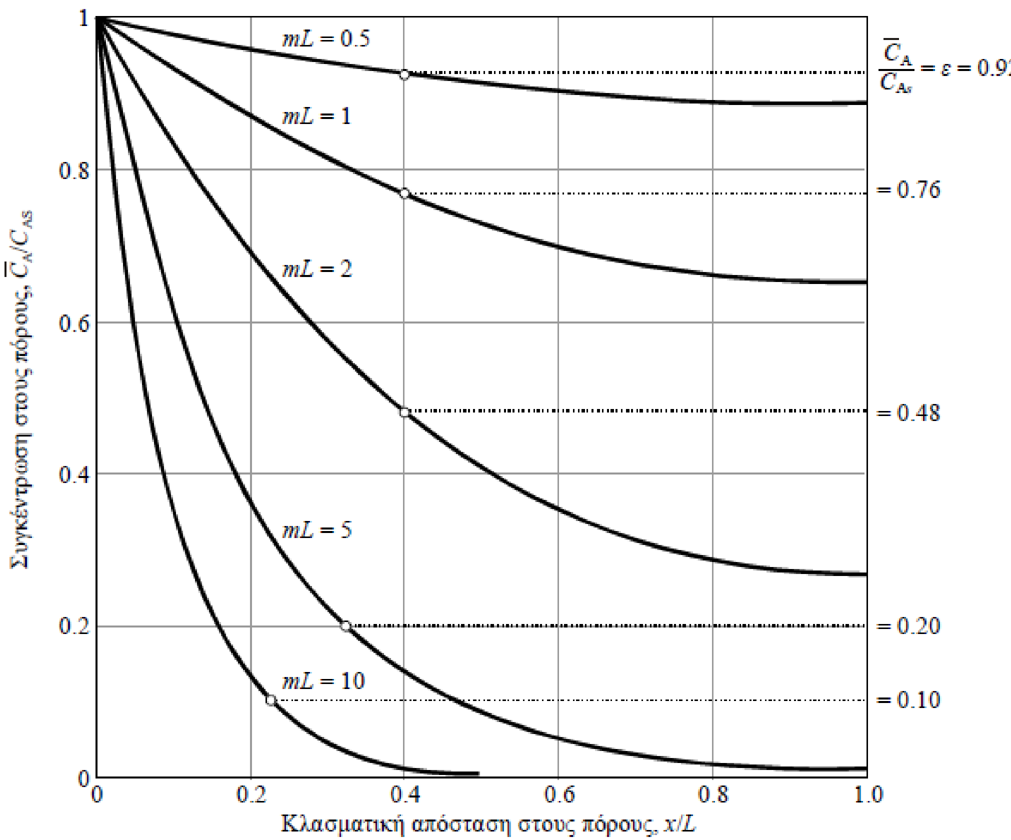
$\frac{dC_{\mathrm{A}}}{dx} = 0,$ στο σημείο $x = L$

$$\Big\downarrow \; m = \sqrt{\frac{k}{D}} = \sqrt{\frac{2k''}{D\,r}}$$

$$\frac{C_{\mathrm{A}}}{C_{\mathrm{A}s}} = \frac{e^{m(L-x)} + e^{-m(L-x)}}{e^{mL} + e^{-mL}} = \frac{\cosh m(L-x)}{\cosh mL}$$

# 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**

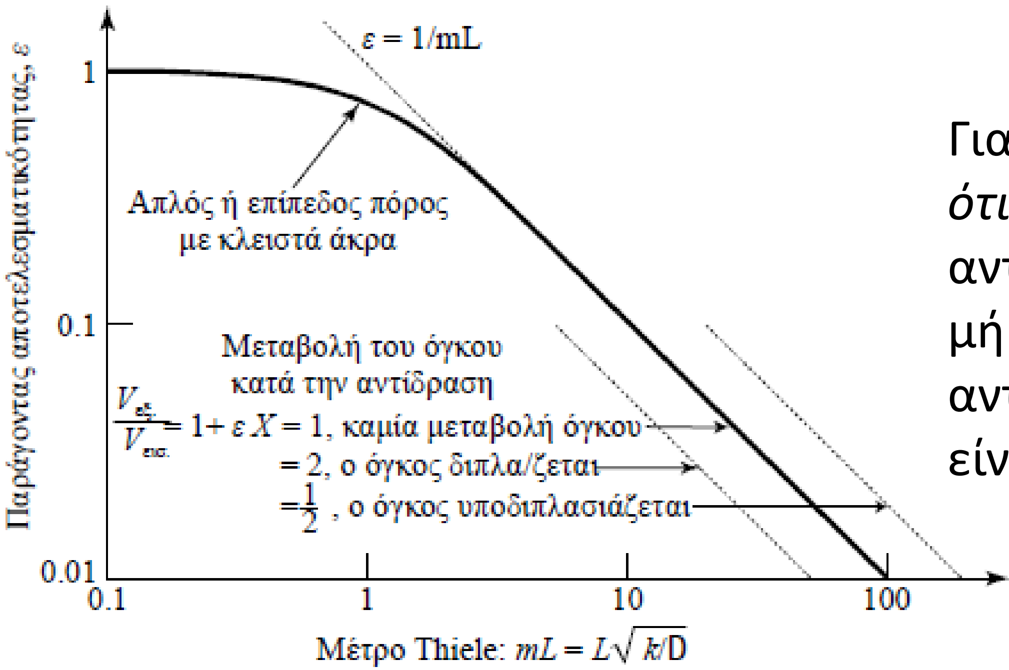
$$\varepsilon = \frac{(\text{πραγματικός μέσος ρυθμός αντίδρασης μέσα στον πόρο})}{(\text{ρυθμός αντίδρασης ανεπηρέαστος από διάχυση στον πόρο})}$$

$$= \frac{\bar{r}_{\text{A,με διάχυση}}}{r_{\text{A,δίχως αντίσταση στη διάχυση}}}$$

Ειδικά για αντίδραση πρώτης τάξης, ο παράγοντας αποτελεσματικότητας ισούται προς $\varepsilon = C_A/C_{As}$, *διότι η ταχύτητα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης.*
Η μέση ταχύτητα στον πόρο δίνεται από τη σχέση:

$$\varepsilon_{\text{πρώτης τάξης}} = \frac{\bar{C}_{\text{A}}}{C_{\text{A}s}} = \frac{\tanh mL}{mL}$$

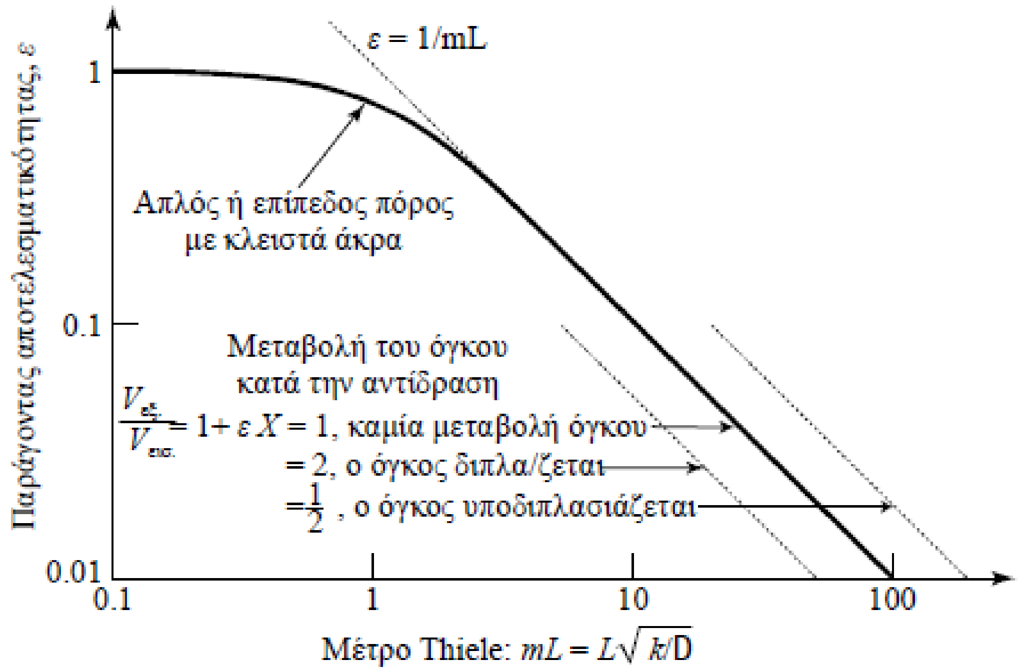
# ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΤΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ ΜΕ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ




Για μικρό *mL, ή mL < 0.4, παρατηρούμε ότι ε ≈ 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 ε = 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.*