

ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΤΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ ΜΕ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

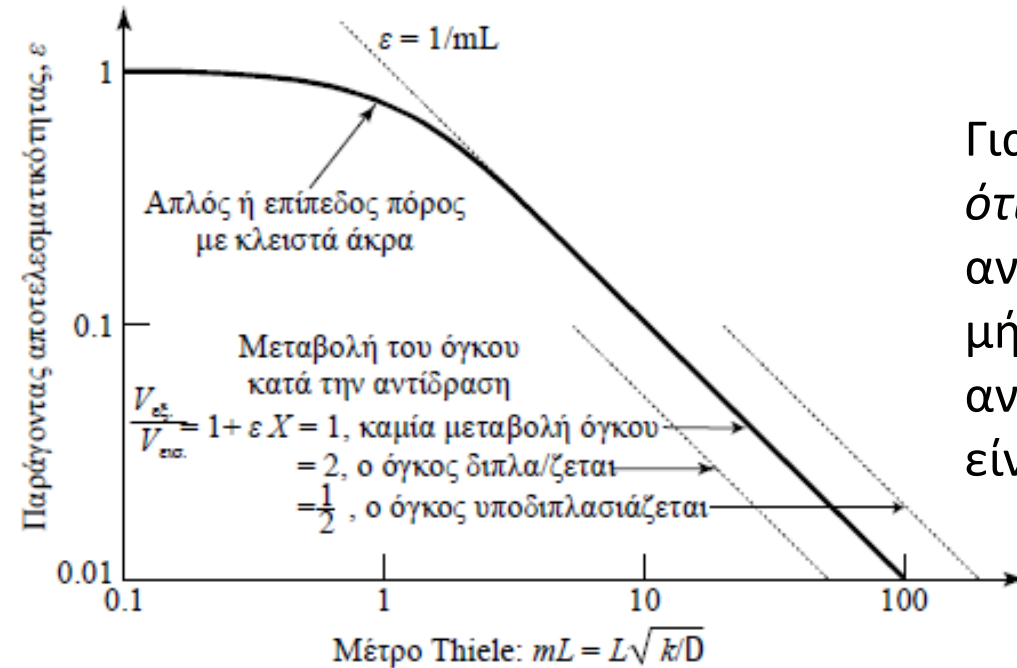
Παράγοντας Αποτελεσματικότητας

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

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

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

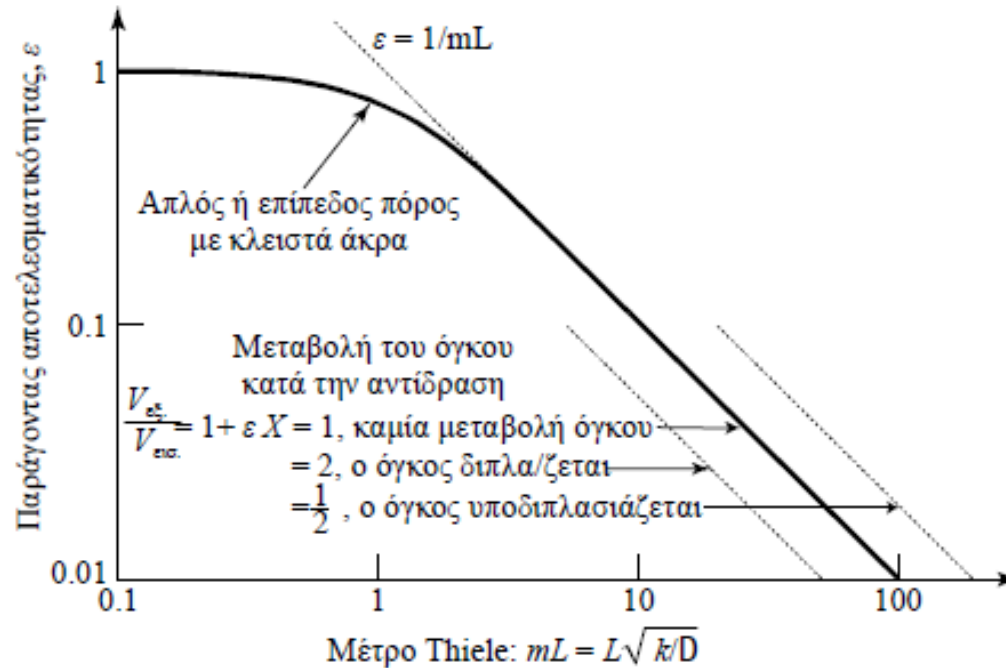
ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΤΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ ΜΕ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ



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*.

ΠΟΡΩΔΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη θεώρηση ενός απλού κυλινδρικού πόρου μπορούν να προσεγγίσουν τη συμπεριφορά σωματιδίων διαφόρων σχημάτων, όπως σφαιρών, κυλίνδρων κλπ. Γι' αυτά τα συστήματα ισχύουν τα ακόλουθα:

- 1. Χρήση του κατάλληλου συντελεστή διάχυσης.** Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να γίνει αντικατάσταση του μοριακού συντελεστή διάχυσης D με τον φαινόμενο συντελεστή διάχυσης του ρευστού στην πορώδη δομή (D_e).
- 2. Κατάλληλη μέτρηση του μεγέθους του σωματιδίου.** Αυτό είναι απαραίτητο για την εύρεση της φαινόμενης απόστασης, την οποία διανύει το αέριο για να φθάσει σε όλη την εσωτερική επιφάνεια του σωματιδίου. Για το σκοπό αυτό ορίζουμε ένα χαρακτηριστικό μέγεθος L του σωματιδίου

ΠΟΡΩΔΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

$$\frac{\text{Όγκος σωματιδίου}}{\text{Εξωτερική Επιφάνεια}}$$

Για σωματίδια με οποιοδήποτε σχήμα

$$\frac{\text{Πάχος}}{2}$$

Για σωματίδια με μορφή επίπεδης πλάκας

$$\frac{R}{2}$$

Για σωματίδια με μορφή κυλίνδρου

$$\frac{R}{3}$$

Για σωματίδια με μορφή σφαίρας

L=

ΠΟΡΩΔΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

3. Προσδιορισμός της έκφρασης του ρυθμού αντίδρασης. Ο ρυθμός αντίδρασης σε καταλυτικά συστήματα μπορεί να εκφρασθεί με πολλούς ισοδύναμους τρόπους. Παραδείγματος χάριν, για κινητική πρώτης τάξης έχουμε τις εξής περιπτώσεις:

Με βάση τον κενό όγκο του αντιδραστήρα $-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k \cdot C_A \quad \frac{\text{moles}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$

Με βάση τη μάζα καταλύτη $-r'_A = -\frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = k' \cdot C_A \quad \frac{\text{moles}}{\text{kg} \cdot \text{s}}$

Με βάση την επιφάνεια του καταλύτη $-r''_A = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k'' \cdot C_A \quad \frac{\text{moles}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$

Με βάση τον όγκο των καταλυτικών σωματιδίων $-r'''_A = -\frac{1}{V_p} \frac{dN_A}{dt} = k''' \cdot C_A \quad \frac{\text{moles}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$

Με βάση τον ολικό όγκο του αντιδραστήρα $-r_A'''' = -\frac{1}{V_r} \frac{dN_A}{dt} = k'''' \cdot C_A \quad \frac{\text{moles}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$

ΠΟΡΩΔΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

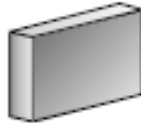
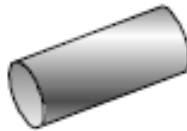

Γενικά μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε οποιοδήποτε ορισμό θεωρούμε κατάλληλο σε κάθε περίπτωση. Όμως, για πορώδη καταλυτικά σωματίδια, οι χρήσιμες εκφράσεις ρυθμών είναι αυτές με βάση τη μάζα και τον όγκο των σωματιδίων, r' και r''' . Για n-στής τάξης αντιδράσεις θα έχουμε:

$$-r'_A \left[\frac{\text{mol A}}{(\text{kg καταλ.}) \cdot \text{s}} \right] = k' C_A^n \quad \text{όπου} \quad k' = \left[\frac{(\text{m}^3 \text{ αερίου})^n}{(\text{mol A})^{n-1} \cdot (\text{kg καταλ.}) \cdot \text{s}} \right]$$

$$-r'''_A \left[\frac{\text{mol A}}{(\text{m}^3 \text{ καταλ.}) \cdot \text{s}} \right] = k''' C_A^n \quad \text{όπου} \quad k''' = \left[\frac{(\text{m}^3 \text{ αερίου})^n}{(\text{mol A})^{n-1} \cdot (\text{m}^3 \text{ καταλ.}) \cdot \text{s}} \right]$$

ΠΟΡΩΔΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

4. Ο Thiele (1939) και ο Aris (1957) συσχέτισαν τους όρους ε και M_T για σωματίδια διαφόρων μεγεθών, με τον ίδιο τρόπο που έγινε για έναν απλό πόρο, ως ακολούθως

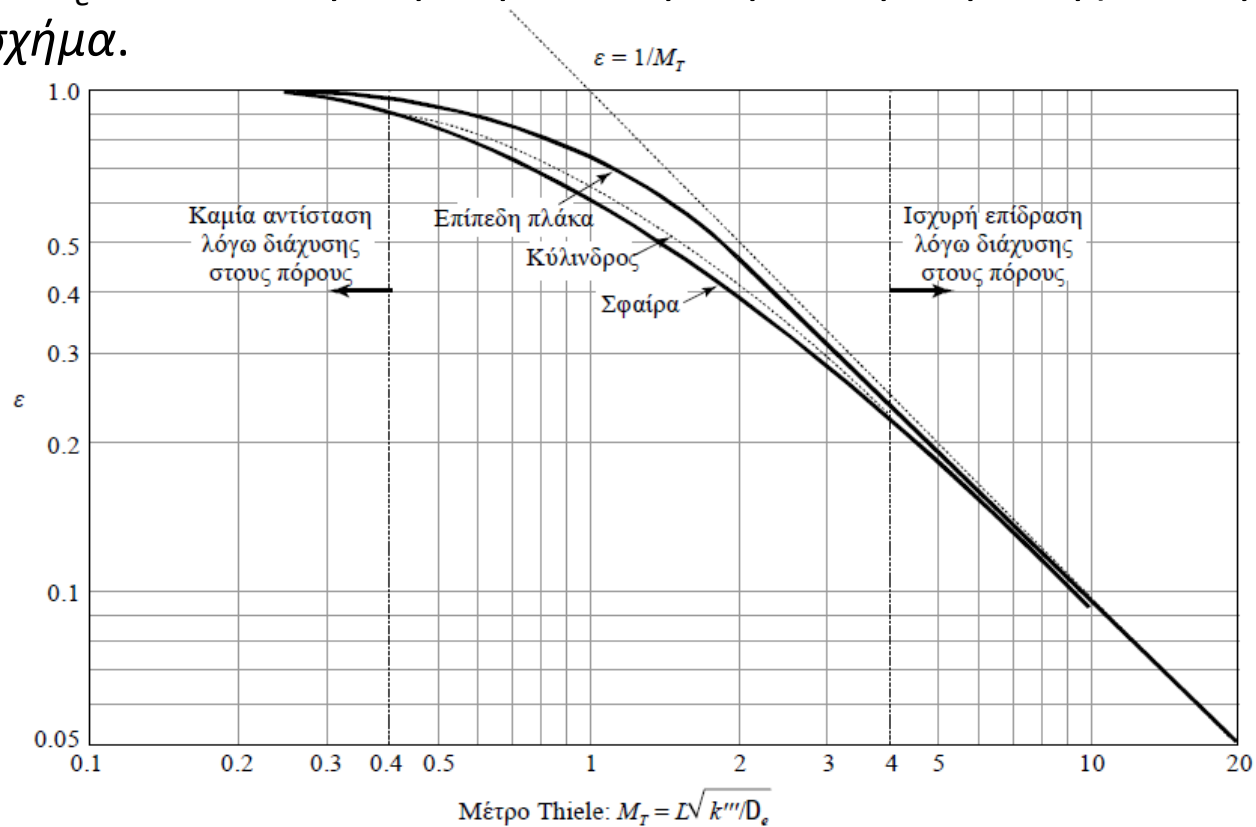
$A \rightarrow R$ $-r_A''' = k''' C_A \varepsilon$	$\left. \vphantom{\begin{matrix} A \rightarrow R \\ -r_A''' = k''' C_A \varepsilon \end{matrix}} \right\}$	$\dots \text{ όπου } \varepsilon$	$= \frac{1}{M_T} \cdot \tanh M_T$ $= \frac{1}{M_T} \cdot \frac{I_1(2M_T)}{I_0(2M_T)}$ $= \frac{1}{M_T} \cdot \left(\frac{1}{\tanh 3M_T} - \frac{1}{3M_T} \right)$	  
			<p style="text-align: center;">συνάρτηση Bessel</p>	

$$\varepsilon = \frac{\bar{r}_A, \text{ με διάχυση}}{r_A, \text{ δίχως αντίσταση στη διάχυση}}$$

$$M_T = L \sqrt{k''' / D_e}$$

ΠΟΡΩΔΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Αυτές οι σχέσεις παριστάνονται γραφικά στο παρακάτω σχήμα. Έτσι εάν γνωρίζουμε τα D_e , k''' και L μπορούμε να βρούμε το ρυθμό της αντίδρασης από το M_T και το σχήμα.



Όμως τι θα συμβεί αν θελήσουμε να εκτιμήσουμε το k''' από ένα πείραμα, στο οποίο μετρούμε ένα ρυθμό της διεργασίας, ο οποίος πιθανόν να έχει επιβραδυνθεί από αντίσταση λόγω διάχυσης, αλλά αυτό δεν είναι σίγουρο;

ΠΟΡΩΔΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

5. Πειραματικός προσδιορισμός της επίδρασης της αντίστασης λόγω διάχυσης στους πόρους. Στο σημείο αυτό θα χρησιμοποιήσουμε ένα απλό τρικ για βοήθεια. Καθορίζουμε ένα άλλο μέτρο το οποίο περιλαμβάνει μόνο παρατηρήσιμες και μετρήσιμες ποσότητες. Αυτό είναι γνωστό ως μέτρο Wagner-Weisz-Wheeler (M_W)

$$M_W = M_T^2 \varepsilon = L^2 \frac{(-r_A''' / C_A)_{\text{παρατ}}}{D_e}$$

Αυτή την ποσότητα θα ονομάζουμε μέτρο Wagner.

6. Όρια αντίστασης λόγω διάχυσης στους πόρους. Όταν το αντιδρών εισχωρεί πλήρως στο σωματίδιο και φθάνει σε όλη την εσωτερική επιφάνειά του, τότε στο σωματίδιο δεν υφίστανται διαχυτικοί περιορισμοί. Αυτό συμβαίνει όταν $M_T < 0.4$ ή $M_W < 0.15$.

Αντιθέτως, όταν το αντιδρών δεν έχει φτάσει στο κέντρο του σωματιδίου και επομένως μόνο μέρος αυτού χρησιμοποιείται για την αντίδραση, τότε στο σωματίδιο εμφανίζεται ισχυρή αντίσταση λόγω εσωτερικής διάχυσης στους πόρους. Αυτό συμβαίνει όταν $M_T > 4$ ή $M_W > 4$.

ΠΟΡΩΔΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

7. *Σωματίδια διαφορετικού μεγέθους.* Συγκρίνοντας τη συμπεριφορά σωματιδίων μεγέθους R_1 και R_2 βρίσκουμε ότι, σε συνθήκες απουσίας περιορισμών εσωτερικής διάχυσης, ισχύει

$$\frac{r'_{A1}}{r'_{A2}} = \frac{\varepsilon_1 k' C_A}{\varepsilon_2 k' C_A} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = 1$$

Σε συνθήκες ισχυρής επίδρασης της εσωτερικής διάχυσης ισχύει

$$\frac{r'_{A1}}{r'_{A2}} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{M_{T2}}{M_{T1}} = \frac{R_2}{R_1}$$

Ο ρυθμός είναι αντιστρόφως ανάλογος του μεγέθους του σωματιδίου.

ΠΟΡΩΔΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Μείγμα σωματιδίων διαφόρων σχημάτων και μεγεθών. Για καταλυτική κλίνη αποτελούμενη από μίγμα σωματιδίων διαφόρων σχημάτων και μεγεθών ο Aris (1957) έδειξε ότι ο σωστός μέσος παράγοντας αποτελεσματικότητας είναι

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 f_1' + \varepsilon_2 f_2' + \dots$$

όπου f_1', f_2' είναι τα κλάσματα όγκου των σωματιδίων μεγέθους 1, 2, ... στο μείγμα.

Μεταβολή του γραμμομοριακού όγκου. Όταν η πυκνότητα του ρευστού μειώνεται (λόγω διαστολής) κατά την αντίδραση, η αυξανόμενη ροή εξόδου των μορίων από τους πόρους δυσχεραίνει τα αντιδρώντα να διαχυθούν προς το εσωτερικό των πόρων, με αποτέλεσμα τη μείωση του ε .

Αντίθετα, η ογκομετρική συστολή έχει ως αποτέλεσμα την καθαρή ροή μάζας προς το εσωτερικό του πόρου με συνέπεια την αύξηση του ε .

ΠΟΡΩΔΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Αυθαίρετη κινητική αντίδρασης. Αν το μέτρο Thiele γενικευθεί ως ακολούθως

$$M_T = \frac{(-r_{As}''')L}{\left[2D_e \int_{C_{Ae}}^{C_{As}} (-r_A''') dC_A \right]^{1/2}}, \quad (C_{Ae} = \text{συγκέντρωση ισορροπίας})$$

τότε οι καμπύλες του ϵ ως προς το M_T για όλους τους τύπους κινητικών εξισώσεων, ευρίσκονται πολύ κοντά στην καμπύλη που αντιστοιχεί σε κινητική πρώτης τάξης.

Το γενικευμένο αυτό μέτρο γίνεται για πρώτης τάξης αντιστρεπτές αντιδράσεις

$$M_T = L \sqrt{\frac{k'''}{D_e X_{Ae}}}$$

ΠΟΡΩΔΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

και για n -στής τάξης αναντίστρεπτες αντιδράσεις

$$M_T = L \sqrt{\frac{(n+1)k'''C_{As}^{n-1}}{2D_e}}$$

Οι αντιδράσεις n -στής τάξης συμπεριφέρονται με μη αναμενόμενο τρόπο στην περιοχή ισχυρής διαχυτικής αντίστασης στους πόρους. Συνδυάζοντας το ρυθμό n -στής τάξης με το γενικευμένο μέτρο της παραπάνω σχέσης λαμβάνουμε:

$$\begin{aligned} -r_A''' &= k'''C_{As}^n \varepsilon = k'''C_{As}^n \frac{1}{M_T} = k'''C_{As}^n \frac{1}{L} \sqrt{\frac{2D_e}{(n+1)k'''C_{As}^{n-1}}} \\ &= \left(\frac{2}{n+1} \frac{k'''D_e}{L^2} \right)^{1/2} C_{As}^{(n+1)/2} \end{aligned}$$

ΠΟΡΩΔΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από τη θερμοκρασία επηρεάζεται από την ισχυρή αντίσταση στους πόρους. Από την τελευταία εξίσωση προκύπτει ότι, η παρατηρούμενη σταθερά ρυθμού για αντίδραση n-στής τάξης είναι:

$$k_{\text{παρατ.}}''' = \left(\frac{2}{n+1} \frac{k''' D_e}{L^2} \right)^{1/2}$$

Λογαριθμίζοντας και διαφορίζοντας ως προς τη θερμοκρασία, παρατηρούμε ότι τόσο ο ρυθμός αντίδρασης όσο και η διεργασία διάχυσης, σε μικρότερη όμως έκταση, εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{d(\ln k_{\text{παρατ.}}''')}{dT} = \frac{1}{2} \left[\frac{d(\ln k''')}{dT} + \frac{d(\ln D_e)}{dT} \right]$$

ΠΟΡΩΔΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Σύμφωνα με τη σχέση Arrhenius η εξάρτηση της αντίδρασης και της διάχυσης από τη θερμοκρασία δίδεται από τις σχέσεις :

$$k''' = k_0''' e^{-E_{\text{αληθής}}/RT} \text{ και } D_e = D_{e0} e^{-E_{\text{διαχ.}}/RT}$$

Αντικαθιστώντας αυτές τις σχέσεις Arrhenius στην προηγούμενη εξίσωση προκύπτει ότι:

$$E_{\text{παρατ}} = \frac{E_{\text{αληθής}} + E_{\text{διαχ.}}}{2}$$