Παράρτημα Β1: Ανάπτυξη Μηχανισμών Ομογενών Αντιδράσεων: θερμική αποικοδόμηση του αιθανίου

Η θερμική αποικοδόμηση του αιθανίου σε αιθυλένιο, μεθάνιο, βουτάνιο και υδρογόνο πιστεύεται πως διεξάγεται ως ακολούθως:

Έναρξη:

(1) C_2H_6 ---------> $2\ CH_3^*$ $\qquad r_{1.C2H6} = -k_1 \cdot C_{C2H6}$

Διάδοση:

(2) $CH_3^* + C_2H_6$ --------> $CH_4 + C_2H_5^*$ $\qquad r_{2.C2H6} = -k_2 \cdot C_{CH3.} \cdot C_{C2H6}$

(3) $C_2H_5^*$ ------------> $C_2H_4 + H^*$ $\qquad r_{3.C2H4} = k_3 \cdot C_{C2H5.}$

(4) $H^* + C_2H_6$ --------> $C_2H_5^* + H_2$ $\qquad r_{4.C2H6} = -k_4 \cdot C_{H.} \cdot C_{C2H6}$

Τερματισμός

(5) $2\ C_2H_5^*$ ---------> C_4H_{10} $\qquad r_{5.C2H5.} = -k_5 \cdot C_{C2H5.}^{\ 2}$

α. Να αναπτυχθεί μια έκφραση ρυθμού για τον σχηματισμό του αιθυλενίου με βάση την υπόθεση ψευδο-μόνιμης κατάστασης.
β. Να συγκριθεί η έκφραση ρυθμού που βρέθηκε με την λύση που προκύπτει από την λύση του συστήματος των διαφορικών εξισώσεων. Για κάθε ένωση να γραφει το ισοζύγιο μάζας, να λυθεί και να γίνουν διαγράμματα της συγκέντρωσης του αιθανίου και του αιθυλενίου συναρτήσει του χρόνου.

α. Ανάπτυξη της έκφρασης ρυθμού

Ο ρυθμός για τον σχηματισμό του αιθυλενίου είναι:

$$r_{3.C2H4} = k_3 \cdot C_{C2H5.} \qquad \text{(Εξ. 1)}$$

Για τα ενεργά ενδιάμεσα CH_3^*, $C_2H_5^*$, H^* οι συνολικοί ρυθμοί των αντιδράσεων είναι:

$C_{C2H5.}$ $\quad r_{C2H5.} = r_{2.C2H5.} + r_{3.C2H5.} + r_{4.C2H5.} + r_{5.C2H5.} = 0$

και λόγω στοιχειομετρίας:

$r_{2.C2H5.} = -r_{2.C2H6} \qquad r_{3.C2H5.} = -r_{3.C2H4} \qquad r_{3.C2H5.} = -r_{3.C2H4}$

συνεπώς $\quad r_{C2H5.} = -r_{2.C2H6} - r_{3.C2H4} - r_{4.C2H6} + r_{5.C2H5.} = 0 \qquad$ (Εξ. 2)

$C_{H.}$ $\quad r_{H.} = r_{3.H.} + r_{4.H.} = r_{3.C2H4} + r_{4.C2H6} = 0 \qquad$ (Εξ. 3)

$C_{CH3.}$ $\quad r_{CH3.} = r_{1.CH3.} + r_{2.CH3.} = -2r_{1.C2H6} + r_{2.C2H6} = 0 \qquad$ (Εξ. 4)

Αντικαθιστώντας τις σχέσεις για τους ρυθμούς στην εξίσωση 4:

$$2\cdot k_1\cdot C_{C2H6} - k_2\cdot C_{CH3.}\cdot C_{C2H6} = 0 \qquad \text{(Εξ. 5)}$$

και λύνοντας ως προς την ελεύθερη ρίζα CH_3^*: $C_{CH3.} = \dfrac{2\cdot k_1}{k_2}$

Προσθέτοντας τις εξισώσεις 2 και 3: $-r_{2.C2H6} + r_{5.C2H5.} = 0$

αντικαθιστώντας: $k_2\cdot C_{CH3.}\cdot C_{C2H6} - k_5\cdot C_{C2H5.}{}^2 = 0$

και λύνοντας ως προς την ελεύθερη ρίζα C_2H5^*:

$$C_{C2H5.} = \sqrt{\frac{k_2}{k_5}\cdot C_{CH3.}\cdot C_{C2H6}} = \sqrt{\frac{2\cdot k_1\cdot k_2}{k_2\cdot k_5}\cdot C_{C2H6}} = \sqrt{\frac{2\cdot k_1}{k_5}\cdot C_{C2H6}}$$

Αντικαθιστώντας την σχέση για το $C_2H_5^*$ στην εξίσωση 1 προκύπτει η σχέση για τον ρυθμό σχηματισμού του αιθυλενίου:

$$\boxed{r_{C2H4} = k_3\cdot C_{C2H5.} = k_3\cdot\left(\frac{2\cdot k_1}{k_5}\right)^{0.5}\cdot C_{C2H6}{}^{0.5}}$$

Για τον συνολικό ρυθμό του H^*: $k_3\cdot C_{C2H5.} - k_4\cdot C_{H.}\cdot C_{C2H6} = 0$

Επομένως $C_{H.} = \dfrac{k_3}{k_4}\cdot\sqrt{\dfrac{2\cdot k_1}{k_5}}\cdot C_{C2H6}{}^{-0.5}$

Ο ρυθμός κατανάλωσης του αιθανίου είναι:

$$r_{C2H6} = -k_1\cdot C_{C2H6} - k_2\cdot C_{CH3.}\cdot C_{C2H6} - k_4\cdot C_{H.}\cdot C_{C2H6}$$

και αντικαθιστώντας τις συγκεντρώσεις των ελευθέρων ριζών:

$$\boxed{-r_{C2H6} = 3\cdot k_1\cdot C_{C2H6} + k_3\cdot\sqrt{\frac{2\cdot k_1}{k_5}}\cdot C_{C2H6}{}^{0.5}}$$

Σε έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, συνδυάζοντας τα ισοζύγια μάζας και τις εκφράσεις για τους ρυθμούς κατανάλωσης του αιθανίου και τον σχηματισμό του αιθυλενίου προκύπτει:

$$\frac{d}{dt}\mathrm{Cethane}(t) = -\left(3\cdot k_1\cdot C_{ethane}(t) + k_3\cdot\sqrt{\frac{2\cdot k_1}{k_5}}\cdot C_{ethane}(t)^{0.5}\right)$$

$$\frac{d}{dt}C_{ethylene}(t) = k_3\cdot\sqrt{\frac{2\cdot k_1}{k_5}}\cdot C_{ethane}(t)^{0.5}$$

Επίλυση

$k_1 := 1.5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$ $\quad k_2 := 2.3 \cdot 10^{6}\ \frac{L}{mol \cdot s}$ $\quad k_3 := 5.71 \cdot 10^{4}\ s^{-1}$ $\quad k_4 := 9.53 \cdot 10^{8}\ \frac{L}{mol \cdot s}$

$k_5 := 3.98 \cdot 10^{9}\ \frac{L}{mol \cdot s}$

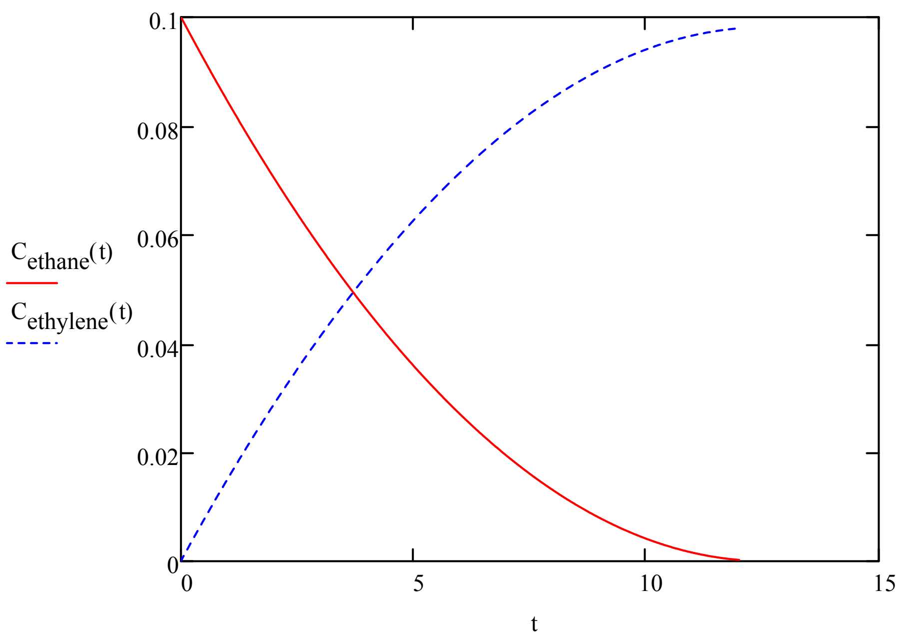
$C_{ethane.0} := 0.1\ \frac{mol}{L}$

Αρχικές συνθήκες $\quad C := \begin{pmatrix} C_{ethane.0} \\ 0 \end{pmatrix}$

$$D(t,C) := \begin{bmatrix} -\left[3 \cdot k_1 \cdot C_0 + k_3 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_1}{k_5}} \cdot \left(C_0\right)^{0.5}\right] \\ k_3 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_1}{k_5}} \cdot \left(C_0\right)^{0.5} \end{bmatrix}$$

$Res := rkfixed(C, 0, 12, 1000, D)$

$t := Res^{\langle 0 \rangle}$ $\quad C_{ethane}(t) := Res^{\langle 1 \rangle}$ $\quad C_{ethylene}(t) := Res^{\langle 2 \rangle}$



β. Σύγκριση $\quad R := 1.987$

Θεωρούμε τις ακόλουθες θερμοκρασιακές εξαρτήσεις για τον ειδικό ρυθμό των στοιχειωδών αντιδράσεων που περιγάφουν τον μηχανισμό της διάσπασης:

$$k_1(T) := 10^3 \cdot \exp\left[\frac{87500}{R} \cdot \left(\frac{1}{1250} - \frac{1}{T}\right)\right] \qquad k_3(T) := 3.2 \cdot 10^2 \cdot \exp\left[\frac{40000}{R} \cdot \left(\frac{1}{1250} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

$$k_2(T) := 8.45 \cdot 10^2 \cdot \exp\left[\frac{13000}{R} \cdot \left(\frac{1}{1250} - \frac{1}{T}\right)\right] \qquad k_4(T) := 2.53 \cdot 10^1 \cdot \exp\left[\frac{9700}{R} \cdot \left(\frac{1}{1250} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

$$k_5(T) := 3.98 \cdot 10^1$$

Ισοζύγια μάζας:

$$\frac{d}{dt} C_{C2H6} = -k_1 \cdot C_{C2H6} - k_2 \cdot C_{C2H6} \cdot C_{CH3.} - k_4 \cdot C_{C2H6} \cdot C_{H.}$$

$$\frac{d}{dt} C_{CH3.} = 2 \cdot k_1 \cdot C_{C2H6} - k_2 \cdot C_{C2H6} \cdot C_{CH3.}$$

$$\frac{d}{dt} C_{CH4} = k_2 \cdot C_{C2H6} \cdot C_{CH3.}$$

$$\frac{d}{dt} C_{C2H5.} = k_2 \cdot C_{C2H6} \cdot C_{CH3.} - k_3 \cdot C_{C2H5.} + k_4 \cdot C_{C2H6} \cdot C_{H.} - k_5 \cdot C_{C2H5.}^{\,2}$$

$$\frac{d}{dt} C_{C2H4} = k_3 \cdot C_{C2H5.}$$

$$\frac{d}{dt} C_{H.} = k_3 \cdot C_{C2H5.} - k_4 \cdot C_{C2H6} \cdot C_{H.}$$

$$\frac{d}{dt} C_{H2} = k_4 \cdot C_{C2H6} \cdot C_{H.}$$

$$\frac{d}{dt} C_{C4H10} = \frac{1}{2} \cdot k_5 \cdot C_{C2H5.}^{\,2}$$

Επίλυση

$T := 1000$

Αρχικές συνθήκες

$$C := \begin{pmatrix} 0.01 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} C_{C2H6} \\ C_{CH3.} \\ C_{CH4} \\ C_{C2H5.} \\ C_{C2H4} \\ C_{H.} \\ C_{H2} \\ C_{C4H10} \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \end{pmatrix}$$

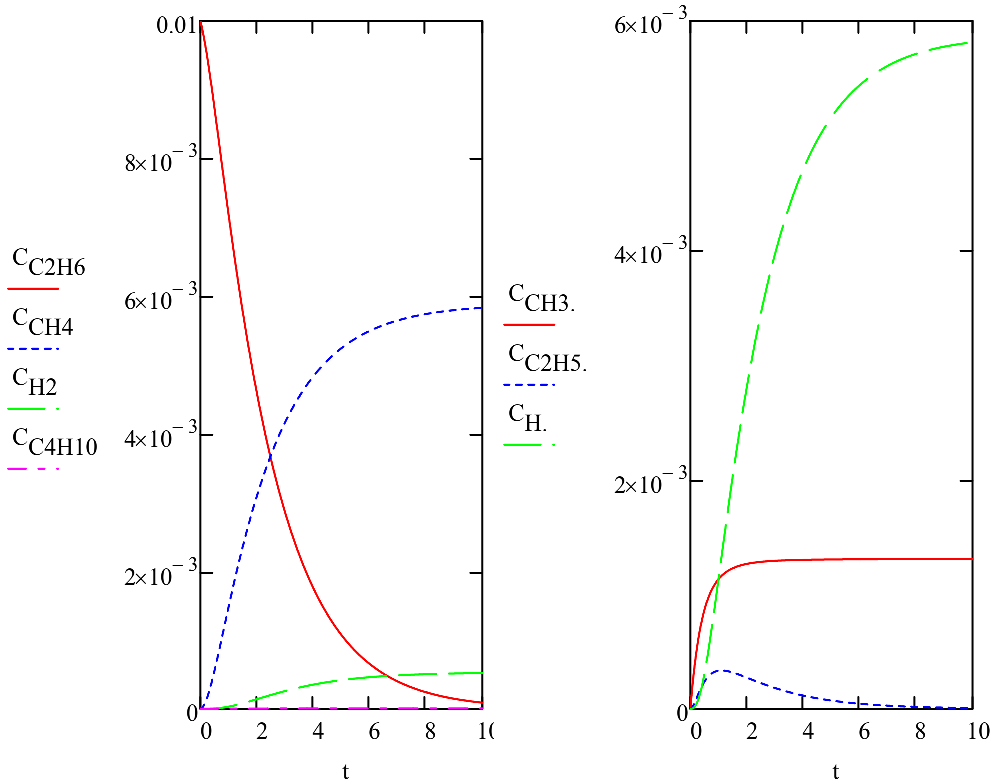
$$D(t,C) := \begin{bmatrix} -k_1(T)\cdot C_0 - k_2(T)\cdot C_0\cdot C_1 - k_4(T)\cdot C_0\cdot C_5 \\ 2\cdot k_1(T)\cdot C_0 - k_2(T)\cdot C_0\cdot C_1 \\ k_2(T)\cdot C_0\cdot C_1 \\ k_2(T)\cdot C_0\cdot C_1 - k_3(T)\cdot C_3 + k_4(T)\cdot C_0\cdot C_5 - k_5(T)\cdot\left(C_3\right)^2 \\ k_3(T)\cdot C_3 \\ k_3(T)\cdot C_3 - k_4(T)\cdot C_0\cdot C_5 \\ k_4(T)\cdot C_0\cdot C_5 \\ \frac{1}{2}\cdot k_5(T)\cdot\left(C_3\right)^2 \end{bmatrix}$$

$Res := \text{rkfixed}(C, 0, 10, 1000, D)$

$t := Res^{\langle 0\rangle}$

$C_{C2H6} := Res^{\langle 1\rangle}$ $C_{CH3.} := Res^{\langle 2\rangle}$ $C_{CH4} := Res^{\langle 3\rangle}$ $C_{C2H5.} := Res^{\langle 4\rangle}$ $C_{C2H4} := Res^{\langle 5\rangle}$

$C_{H.} := Res^{\langle 6\rangle}$ $C_{H2} := Res^{\langle 7\rangle}$ $C_{C4H10} := Res^{\langle 8\rangle}$


0.01
8×10⁻³
6×10⁻³
4×10⁻³
2×10⁻³
0
0 2 4 6 8 10
t
C C2H6
C CH4
C H2
C C4H10
C CH3.
C C2H5.
C H.
6×10⁻³
4×10⁻³
2×10⁻³
0
0 2 4 6 8 10
t