Kjemiske reaksjoner - oppsummering av forelesning 9.februar

Innledning

Åpne systemer med kjemisk reaksjon håndteres med massebalanser (massen er en konservert størrelse):

Akkumulert = Inn - Ut + Tilført på annen måte

Vi ser stort sett på stasjonær tilstand, akkumulert = 0, og leddet Tilført på annen måte har vanligvis liten betydning for massebalansen (viktigst for energibalansen), dermed reduseres massebalansen til:

Inn = Ut

Kjemiske forbindelser som inngår i reaksjoner er ikke konservert, men kan dannes eller forbrukes, massebalansen for forbindelsene blir dermed:

0 = Inn - Ut + Dannet ved reaksjon
(dannet kan være positivt (produkt) eller negativt (reaktant)

For et lukket system (batch- eller sats-reaktor) er dette ennå enklere: Inn = Ut = 0, dermed

Akkumulert = Dannet ved reaksjon

Generelle støkiometriske koeffisienter

Verktøyet vi bruker for å regne på reaksjonene er støkiometrien.
For reaksjonen

$$aA + bB + \ldots \leftrightarrows sS + tT + \ldots$$

defineres de generelle støkiometriske koeffisientene ν_i slik at

$$0 = \nu_B B + \nu_C C + \ldots + \nu_S S + \nu_T T + \ldots$$

dermed: $\nu_B = -b$ $\nu_S = +s$
$\nu_C = -c$ $\nu_T = +t$ osv..

Mao.: koeffisientene er definert som negative for reaktanter, positive for produkter.

Generelt, for et system ned komponentene A_i (reaktanter og produkter) har vi:

$$0 = \sum_i \nu_i \cdot A_i$$

Massebalanser

Generelt kan vi over reaktorer sette opp

- massebalanser på vektbasis

- komponentbalanser på vekt eller molbasis for komponenter som ikke reagerer kjemisk
- komponentbalanser med kjemisk reaksjon definert ved hjelp av de støkiometriske ligningene
- atombalanser (elementbalanser) på vekt eller molbasis for hvert element

NB! Ikke alle elementbalansene er uavhengige (alle er riktige, men bare uavhengige balanser kan kombineres for å løse ligningssettene)

Reaksjonsvariable - hvor langt har reaksjonen gått?

Definerer

Reaksjonsomfang (engelsk: extent of reaction)	***Omsetningsgrad*** (engelsk: conversion)
Ekstensiv størrelse, tallverdi avhenger av systemets masse	Intensiv størrelse, varierer mellom 0 og 1
Alle komponenter definert, har samme verdi	Kun reaktanter inngår (kan ha ulik verdi, men vanligvis bare definert for begrensende reaktant)
Enhet: [mol] (lukkede systemer) [mol/tid] (åpne systemer) Symbol: ξ (ksi - ikke zeta som den feilaktig ble kalt i forelesningen)	Enhet : Ubenevnt Symbol: X

Definisjoner:

$$\xi_j = \frac{mol\ komponent\ dannet\ i\ reaksjon\ j}{støkiometrisk\ koeffisient\ \ for\ komponenten\ i\ reaksjon\ j}$$

$$X_A = \frac{antall\ mol\ av\ komponent\ A\ omsatt\ i\ systemet}{totalt\ antall\ mol\ A\ tilført\ systemet}$$

I åpent system, reaksjonen A→P har vi:

$$\xi_A = \frac{F_A - F_{A,0}}{\nu_A} = \xi_P = \frac{F_P - F_{P,0}}{\nu_P}$$

$$X_A = \frac{F_{A,0} - F_A}{F_{A,0}}$$

Begrensende reaktant

(også kalt nøkkelreaktant, engelsk key reactant eller limiting reactant LR)
Den reaktant som først blir forbrukt etterhvert som reaksjonen forløper, i et system med flere reaktanter finnes den begrensende reaktant LR ved å finne den laveste verdien av forholdet mellom antall mol av komponentene i føden delt på tallverdien av den støkiometriske koeffisient.
Denne verdien gir også den maksimale verdien av reaksjonsomfanget (ξ_{max}).

Flere reaksjoner samtidig

Ofte skjer det flere reaksjoner samtidig:

Hovedreaksjonen - den ønskede reaksjonen som gir det verdifulle produktet (ønsket produkt)
Bireaksjoner - uønskede (men ofte uungåelige) reaksjoner som gir uønskede produkter (biprodukter)

Definerer 3 størrelser:

Utbytte (Y)

Utbyttet Y er definert som mengden ønsket produkt dannet, som fraksjon av teoretisk oppnåelig (uten bireaksjoner og tap)

$$Y = \frac{antall\ mol\ ønsket\ produkt\ dannet}{antall\ mol\ begrensende\ reaktant\ i\ føden \times støkiometrisk\ forhold}$$

Brukes vanligvis på hele prosessen, og inkluderer tap i reaktor, separasjonsanlegg osv., men kan selvfølgelig også beregnes for reaktoren alene.

Selektivitet (S)

Selektiviteten er definert som S = forholdet mellom mengde reaktant omsatt til ønsket produkt og til uønsket produkt

$$S = \frac{mol\ \ reaktant\ omsatt\ til\ ønsket\ produkt}{mol\ reaktant\ omsatt\ til\ biprodukter}$$

Reaksjonsutbytte Y_D

Reaksjonsutbyttet er definert som Y_D = fraksjon av reaktant som danner ønsket produkt

$$Y_D = \frac{mol\ reaktant\ omsatt\ til\ ønsket\ produkt}{mol\ reaktant\ omsatt\ totalt}$$

(Nevneren innbefatter også biprodukter)

{Denne størrelsen kalles enkelte steder selektivitet, viktig å passe på definisjonen av de begrepene man bruker!}

S og Y_D henger sammen: $Y_D = \frac{S}{1+S}$ (vis dette!)

Videre har vi også at $Y = Y_D \cdot X_A$
Dersom vi ikke har bireaksjoner er $Y_D = 1$, og $Y = X_A$
$Y \leq 1$ (X_A så og si alltid < 1)

I et åpent system, hovedreaksjon (H): 2A→P, bireaksjon (B): A→B har vi da:

$$S = \frac{\xi_H \cdot \nu_{A,H}}{\xi_B \cdot \nu_{A,B}} \qquad Y_D = \frac{\xi_H \cdot \nu_{A,H}}{\xi_H \cdot \nu_{A,H} + \xi_B \cdot \nu_{A,B}} \qquad Y = \frac{\xi_H \cdot \nu_{P,H}}{F_A \cdot \nu_{A,H}}$$