Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων

Θερμοκρασία
&
Πίεση

Σύσταση ισορροπίας
Ταχύτητα αντίδρασης
Κατανομή προϊόντων

Βέλτιστη εξέλιξη της θερμοκρασίας

Επιλογή κατάλληλου εναλλάκτη

Απλές αντιδράσεις

- Βαθμός μετατροπής
- Θερμική σταθερότητα αντιδραστήρα

Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων

Θερμότητες Αντίδρασης από τη Θερμοδυναμική

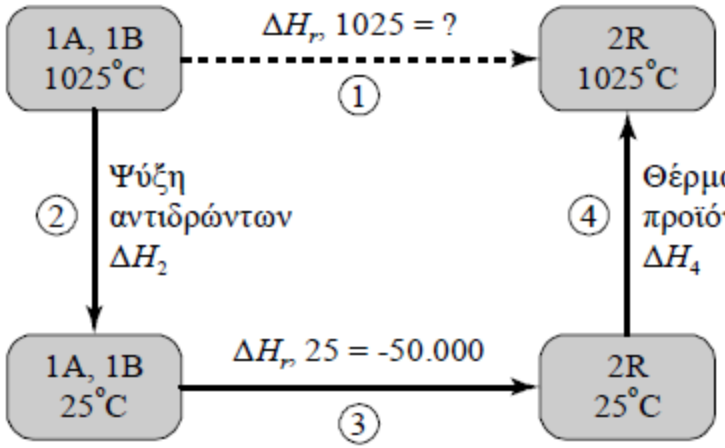
$$\alpha A \rightarrow rR + sS \qquad \Delta H_{rT} \begin{cases} \text{θετική, ενδόθερμη αντίδραση} \\ \text{αρνητική, εξώθερμη αντίδραση} \end{cases}$$

Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων

Θερμότητες Αντίδρασης από τη Θερμοδυναμική

$A + B \rightarrow 2R \ldots \Delta H_{r,298K} = -50\,000\ J \quad \overline{C}_{pA} = 35\ J/mol \cdot K \quad \overline{C}_{pB} = 45\ J/mol \cdot K \quad \overline{C}_{pR} = 70\ J/mol \cdot K$

Έστω ότι θέλουμε να διεξάγουμε την αντίδραση στους 1025°C



$\Delta H_{r,1025^\circ C} = 10\,000\ J$

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

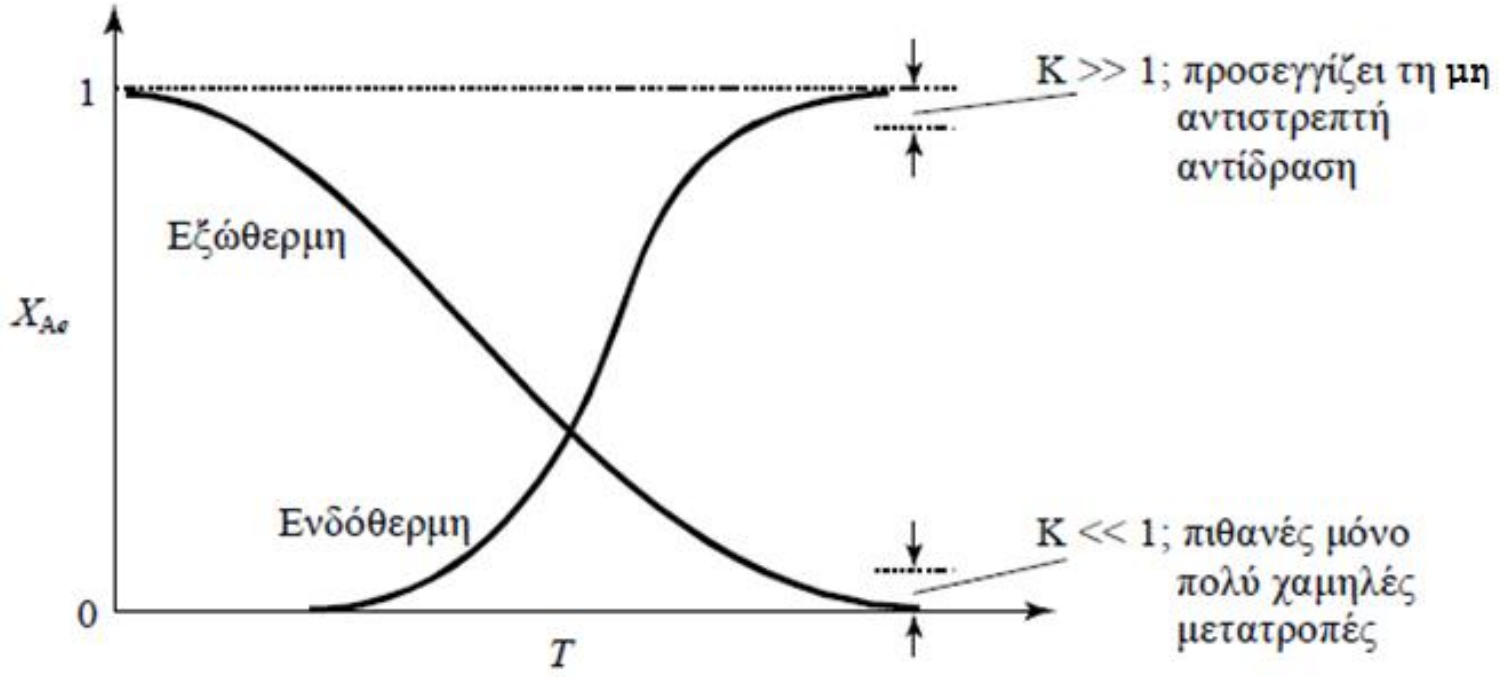
$$= (n\overline{C}_p \Delta T)_{\substack{\text{αντιδρώντα} \\ 1A+1B}} + \Delta H_{r,25^\circ C} + (n\overline{C}_p \Delta T)_{\substack{\text{προϊόντα} \\ 2R}} =$$

$$= 1(35)(25-1025) + 1(45)(25-1025) + (-50000) + 2(70)(1025-25)$$

Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων

1. Η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας δεν επηρεάζεται από την πίεση του συστήματος, από την παρουσία ή απουσία των αδρανών, ή από την κινητική της αντίδρασης, αλλά επηρεάζεται από τη θερμοκρασία του συστήματος.
2. Παρόλο που η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας δεν επηρεάζεται από την πίεση ή τα αδρανή, η συγκέντρωση ισορροπίας των υλικών και η μετατροπή ισορροπίας των αντιδρώντων μπορεί να επηρεάζονται απ' αυτές τις μεταβλητές.
3. Η έκφραση $K >> 1$ δείχνει ότι πρακτικά μπορεί να είναι δυνατή πλήρης μετατροπή και ότι η αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι μη-αντιστρεπτή. Η $K << 1$ δείχνει ότι η αντίδραση δε θα προχωρήσει σε αξιόλογη έκταση.

Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων



Σχήμα 9.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή ισορροπίας όπως προβλέπεται από τη θερμοδυναμική (σε καθορισμένη πίεση).

Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων

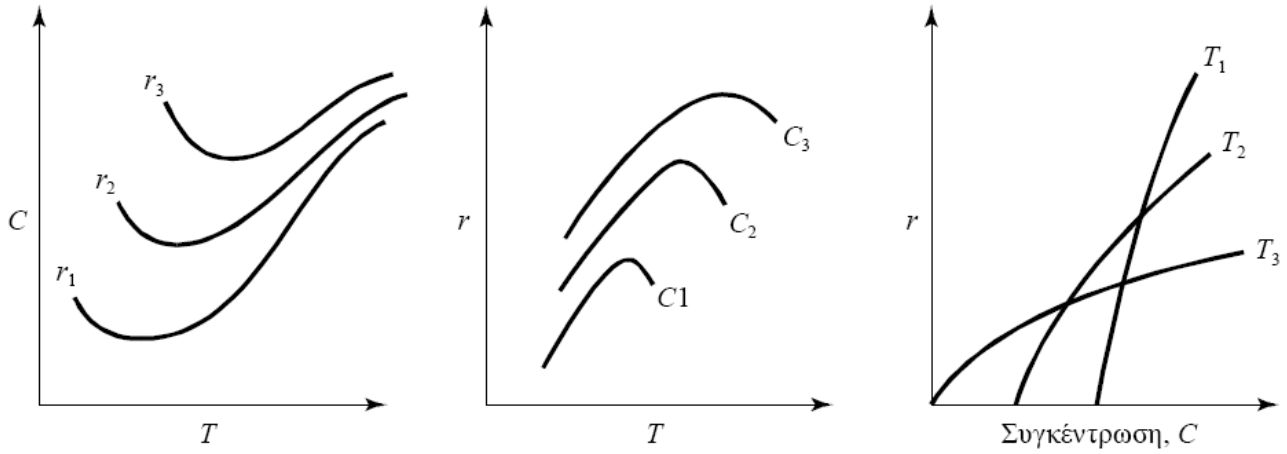
4. Με αύξηση της θερμοκρασίας, η μετατροπή ισορροπίας αυξάνεται για ενδόθερμες αντιδράσεις και μειώνεται για εξώθερμες.
5. Με αύξηση της πίεσης για αέριες αντιδράσεις, η μετατροπή αυξάνει όταν ο αριθμός των moles μειώνεται κατά την αντίδραση. Η μετατροπή μειώνεται όταν ο αριθμός των moles αυξάνει κατά την αντίδραση.
6. Η μείωση στα αδρανή για όλες τις αντιδράσεις δρα με τον ίδιο τρόπο όπως η αύξηση στην πίεση για τις αέριες αντιδράσεις.

Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων

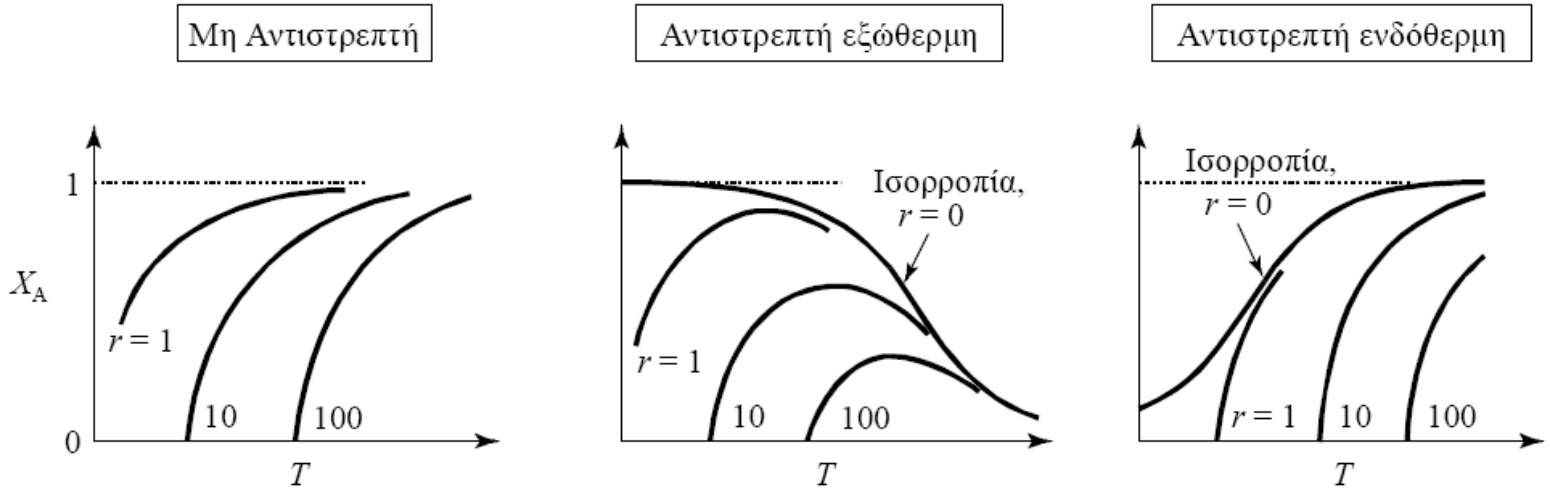
Θερμοκρασία & Πίεση → Σύσταση ισορροπίας, Ταχύτητα αντίδρασης, Κατανομή προϊόντων → Βέλτιστη εξέλιξη της θερμοκρασίας; Επιλογή κατάλληλου εναλλάκτη

Απλές αντιδράσεις
- Βαθμός μετατροπής
- Θερμική σταθερότητα αντιδραστήρα

Γενική Γραφική Διαδικασία Σχεδιασμού



Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων



Το μέγεθος αντιδραστήρα για καθορισμένη παραγωγή και δεδομένη εξέλιξη της θερμοκρασίας βρίσκεται ως εξής:

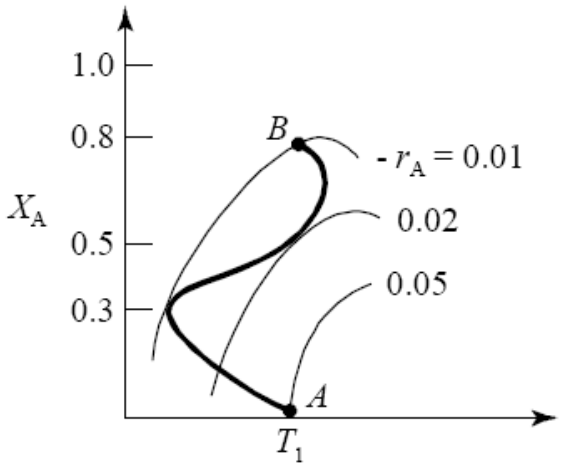
1. Σχεδιάζουμε την πορεία της αντίδρασης στο διάγραμμα X_A-T. Αυτή είναι η *γραμμή λειτουργίας* της διεργασίας.

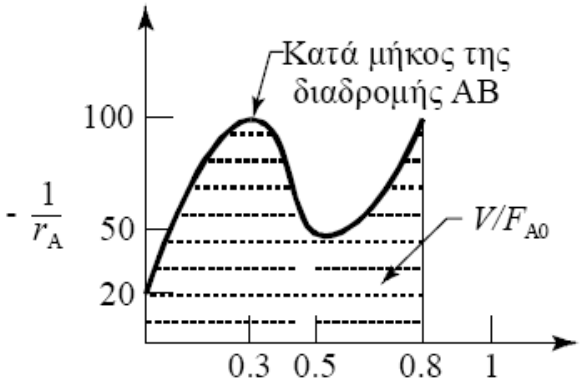
2. Βρίσκουμε τις ταχύτητες σε διάφορες X_A κατά μήκος αυτής της γραμμής.

3. Σχεδιάζουμε την καμπύλη του $1/(-r_A)$ έναντι X_A γι' αυτή την πορεία.

4. Βρίσκουμε την επιφάνεια κάτω απ' αυτή την καμπύλη. Αυτή αντιστοιχεί στον όρο V/F_{A0}.

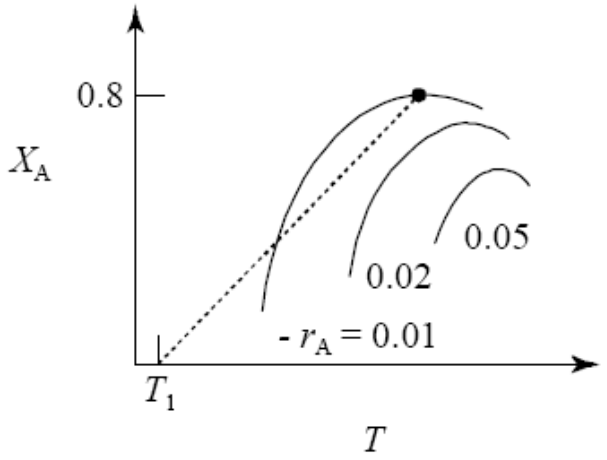
Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων

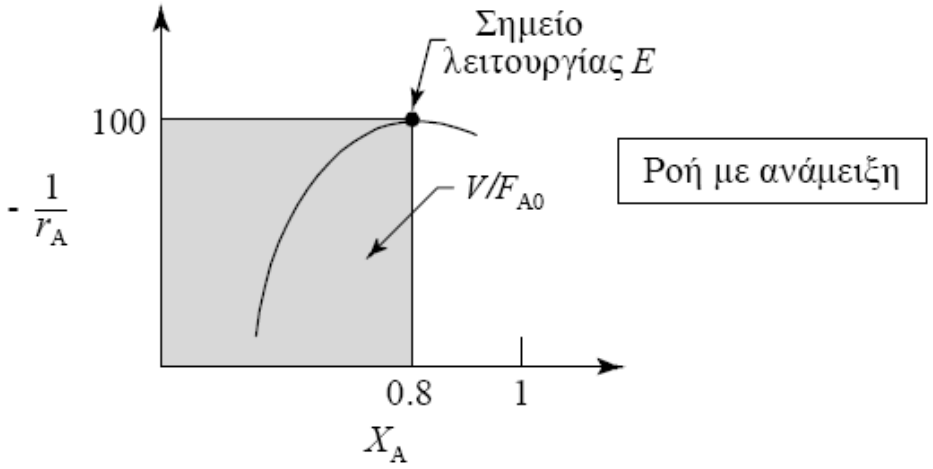




Εμβολική ροή, αυθαίρετο προφίλ θερμοκρασιών

Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων



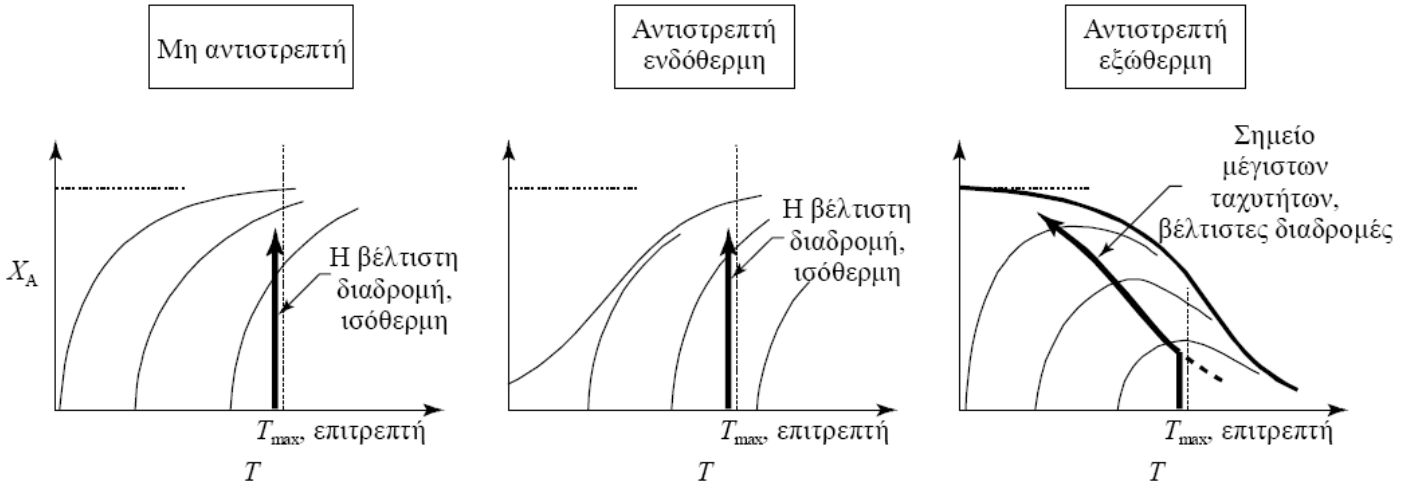


Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων

Βέλτιστη μεταβολή Θερμοκρασίας ή βέλτιστο θερμοκρασιακό διάγραμμα

Ορίζουμε ως τη βέλτιστη μεταβολή της θερμοκρασίας την εξέλιξη που ελαχιστοποιεί το V/F_{A0} για μια δοσμένη μετατροπή του αντιδρώντος.

Η βέλτιστη εξέλιξη της θερμοκρασίας σε οποιοδήποτε τύπο αντιδραστήρα είναι η εξής: Σε κάθε σύσταση, θα βρίσκεται πάντα στη θερμοκρασία όπου η ταχύτητα είναι μέγιστη.



Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων

Επίδραση της θερμότητας της αντίδρασης

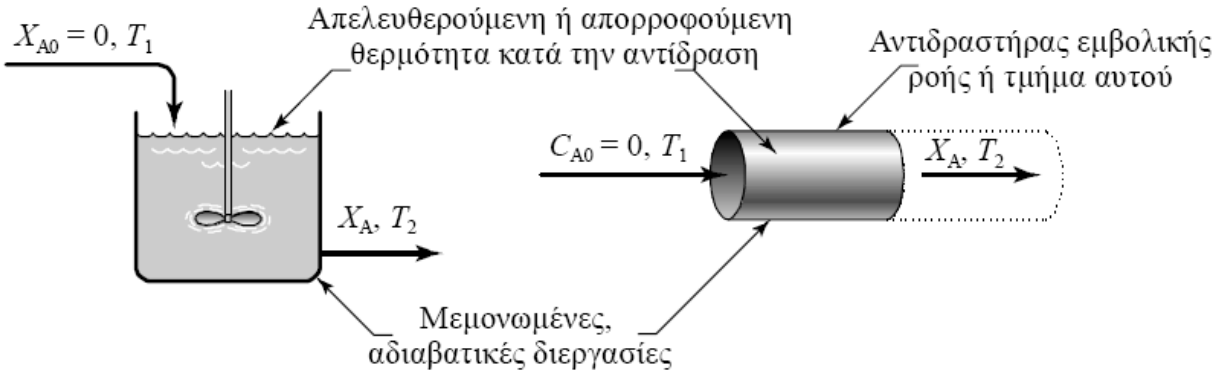
Όταν η θερμότητα που απορροφάται ή απελευθερώνεται από την αντίδραση μπορεί ν' αλλάξει σημαντικά τη θερμοκρασία του αντιδρώντος ρευστού, ο παράγοντας αυτός θα πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά το σχεδιασμό.

Στις εξώθερμες αντιδράσεις το αντιδρών ρευστό θερμαίνεται
Στις ενδόθερμες αντιδράσεις το αντιδρών ρευστό ψύχεται

$$\Delta T = \alpha X_A$$

Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων

Αδιαβατικές συνθήκες λειτουργίας



$$X_A = \frac{\mathbf{C}'_\mathbf{p}\Delta T}{-\Delta H_{r2}} = \left(\frac{\text{θερμότητα απαραίτητη για την ανύψωση του ρεύματος τροφοδοσίας σε } T_2}{\text{ενέργεια που απελευθερώνεται με την αντίδραση σε } T_2} \right)$$

$$-\Delta H_{r2} = \mathbf{C}'_\mathbf{p}\Delta T, \qquad \text{για } X_A = 1$$

$\mathbf{C}'_\mathbf{p}$ = Η μέση ειδική θερμότητα του ρεύματος τροφοδοσίας ανά mole αντιδρώντος Α που εισέρχεται στον αντιδραστήρα.

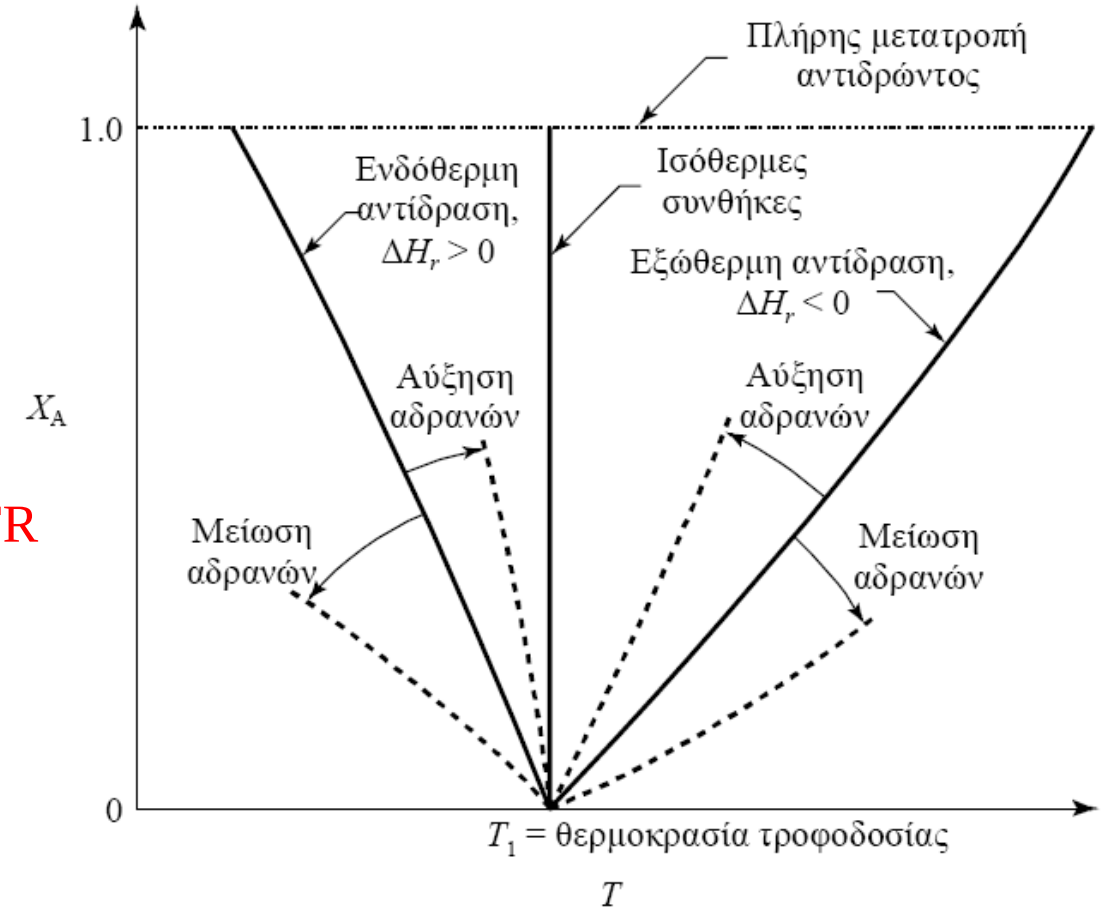
ΔH_{ri} = η θερμότητα της αντίδρασης ανά mole αντιδρώντος Α σε θερμοκρασία T_i.

Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων

Αδιαβατικές συνθήκες λειτουργίας

$$X_A = \frac{C_p \Delta T}{-\Delta H_r}$$

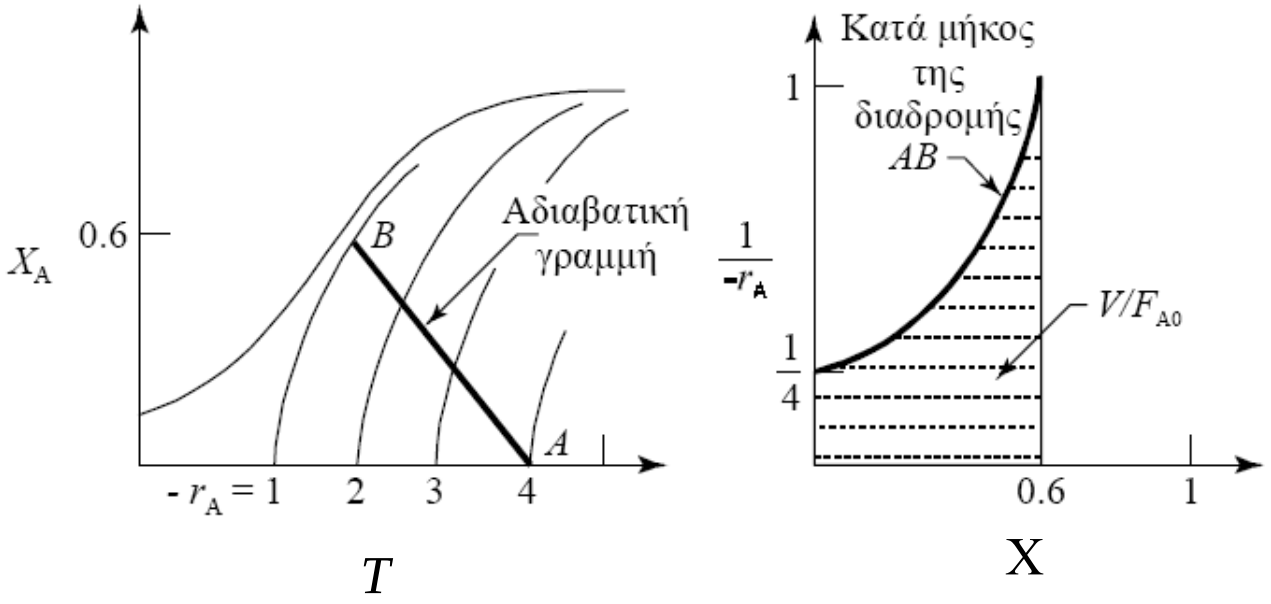
Το σχήμα ισχύει για PFR &MFR



Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων

Αδιαβατικές συνθήκες λειτουργίας

$$X_A = \frac{C_p \Delta T}{-\Delta H_r}$$

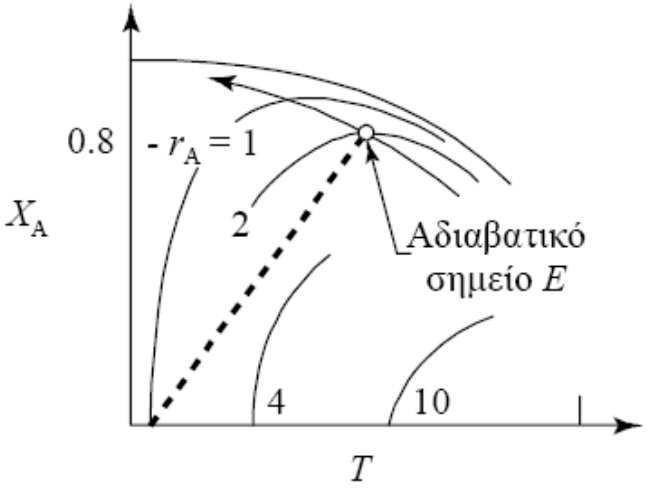


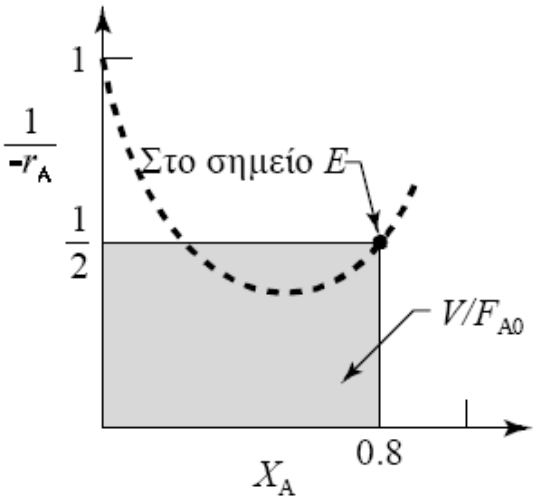
Ενδόθερμη, εμβολική ροή

Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων

Αδιαβατικές συνθήκες λειτουργίας

$$X_A = \frac{C_p \Delta T}{-\Delta H_r}$$



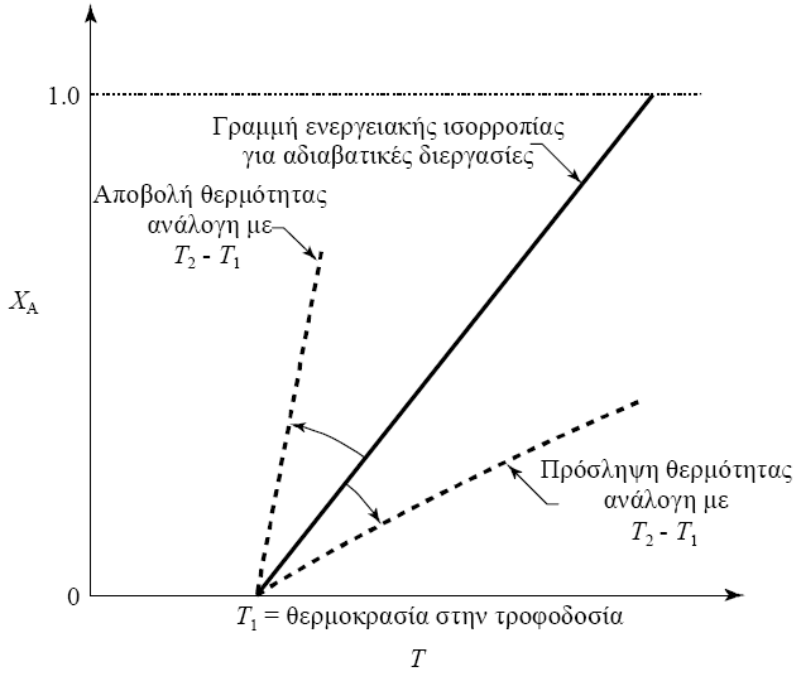


Εξώθερμη, ροή με ανάμειξη

Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων

Μη-αδιαβατικές συνθήκες λειτουργίας

$$X_A = \frac{C_p' \Delta T - Q}{-\Delta H_{r2}} = \left(\frac{\text{απαιτούμενη ενέργεια για την ανύψωση της τροφοδοσίας σε } T_2 \text{ λόγω μεταφοράς θερμότητας}}{\text{ενέργεια που απελευθερώνεται με την αντίδραση σε } T_2} \right)$$



Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων

Πολλαπλές αντιδράσεις
- Βαθμός μετατροπής
- Θερμική σταθερότητα αντιδραστήρα
- Κατανομή προϊόντων

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_{10} e^{-\mathbf{E}_1/\mathbf{R}T}}{k_{20} e^{-\mathbf{E}_2/\mathbf{R}T}} = \frac{k_{10}}{k_{20}} e^{(\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1)/\mathbf{R}T}$$

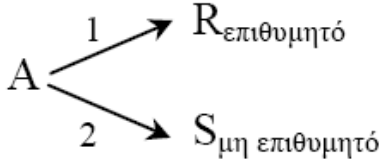
όταν η T αυξάνει
- το k_1/k_2 αυξάνεται αν $\mathbf{E}_1 > \mathbf{E}_2$
- το k_1/k_2 μειώνεται αν $\mathbf{E}_1 < \mathbf{E}_2$

Μια υψηλή θερμοκρασία ευνοεί την αντίδραση υψηλότερης ενέργειας ενεργοποίησης, μια χαμηλή θερμοκρασία ευνοεί την αντίδραση χαμηλότερης ενέργειας ενεργοποίησης.

Επίδραση της Θερμοκρασίας και της Πίεσης στον Σχεδιασμό Χημικών Αντιδραστήρων

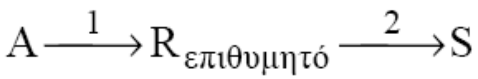
Πολλαπλές αντιδράσεις

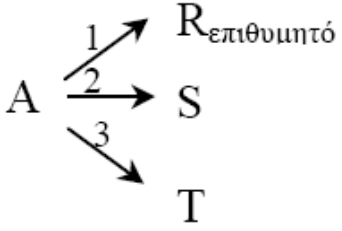
•Κατανομή προϊόντων



εάν $\mathbf{E}_1 > \mathbf{E}_2$ απαιτείται χρήση υψηλής T

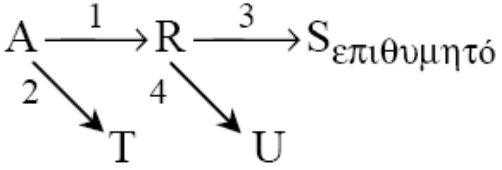
εάν $\mathbf{E}_1 < \mathbf{E}_2$ απαιτείται χρήση χαμηλής T





όπου $\mathbf{E}_1 > \mathbf{E}_2,\ \mathbf{E}_1 < \mathbf{E}_3$

$$\frac{1}{T_{\text{βελτ.}}} = \frac{\mathbf{R}}{\mathbf{E}_3 - \mathbf{E}_2} \ln\left[\frac{\mathbf{E}_3 - \mathbf{E}_1}{\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_2}\frac{k_{30}}{k_{20}}\right]$$



Επιλογή του σωστού τύπου αντιδραστήρα

Κανόνας 1. Για Απλές Αντιδράσεις

Για να ελαχιστοποιηθεί ο όγκος του αντιδραστήρα, διατηρήστε τη συγκέντρωση όσο γίνεται πιο υψηλή για ένα αντιδρών με τάξη $n > 0$. Για συστατικά όπου $n < 0$ διατηρήστε τη συγκέντρωση χαμηλή.

Κανόνας 2. Για Αντιδράσεις σε Σειρά

Θεωρήστε τις αντιδράσεις σε σειρά, όπως παρακάτω:

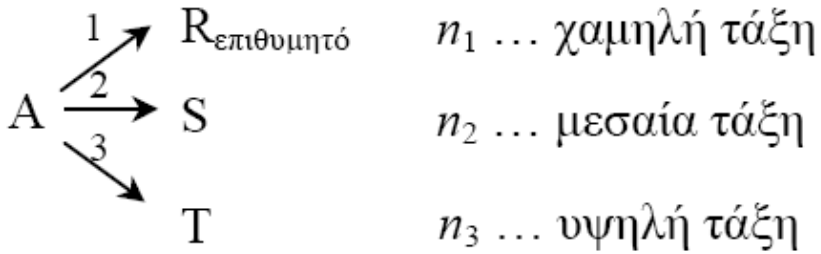
$$A \rightarrow R \rightarrow S \ldots Y \rightarrow Z$$

Για να μεγιστοποιηθεί κάποιο ενδιάμεσο προϊόν, μην αναμειγνύετε ρευστά που έχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις από αυτές των ενεργών συστατικών -

Επιλογή του σωστού τύπου αντιδραστήρα

Κανόνας 3. Για Παράλληλες Αντιδράσεις

Θεωρήστε τις παράλληλες αντιδράσεις με τάξεις αντίδρασης n_i



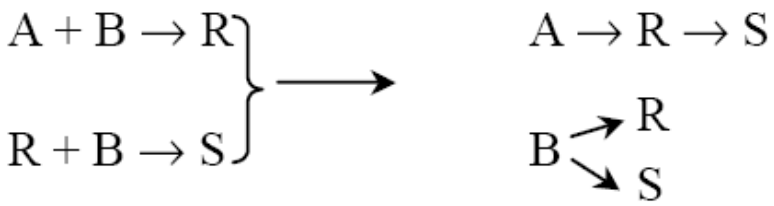
Για να πάρουμε την καλύτερη κατανομή προϊόντος,

- η χαμηλή C_A ευνοεί την αντίδραση μικρότερης τάξης,
- υψηλή C_A ευνοεί την αντίδραση μεγαλύτερης τάξης,
- αν η επιθυμητή αντίδραση είναι ενδιάμεσης τάξης, τότε κάποια ενδιάμεση C_A θα δώσει την καλύτερη κατανομή προϊόντος,
- για αντιδράσεις ίδιας τάξης, η κατανομή προϊόντος δεν επηρεάζεται από τη συγκέντρωση.

Επιλογή του σωστού τύπου αντιδραστήρα

Κανόνας 4. Σύνθετες Αντιδράσεις

Τα συστήματα αυτά μπορούν να αναλυθούν διαχωρίζοντάς τα σε απλές αντιδράσεις παράλληλες και σε σειρά. Για παράδειγμα, για τις παρακάτω στοιχειώδεις αντιδράσεις, όπου το R είναι το επιθυμητό προϊόν, ο διαχωρισμός γίνεται ως εξής:

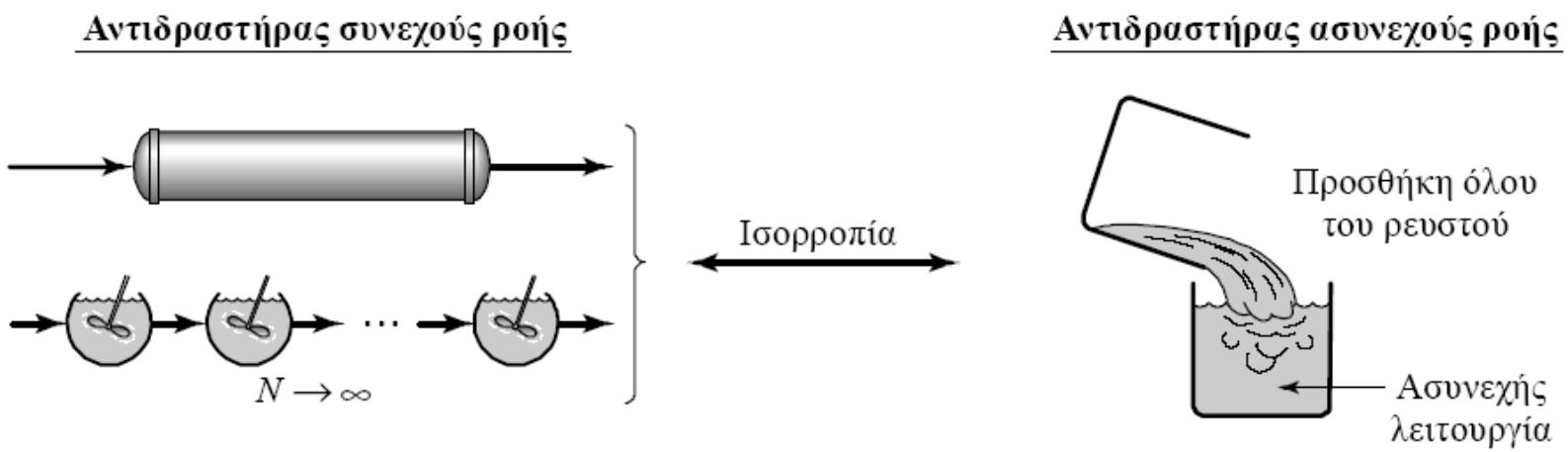


Η απλούστευση αυτή σημαίνει ότι το A και το R πρέπει να υποστούν αντίδραση σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής, χωρίς ανακύκλωση, ενώ το B μπορεί να εισαχθεί με οποιαδήποτε συγκέντρωση και με οποιονδήποτε τρόπο, αφού δε θα επιδράσει στην κατανομή των προϊόντων.

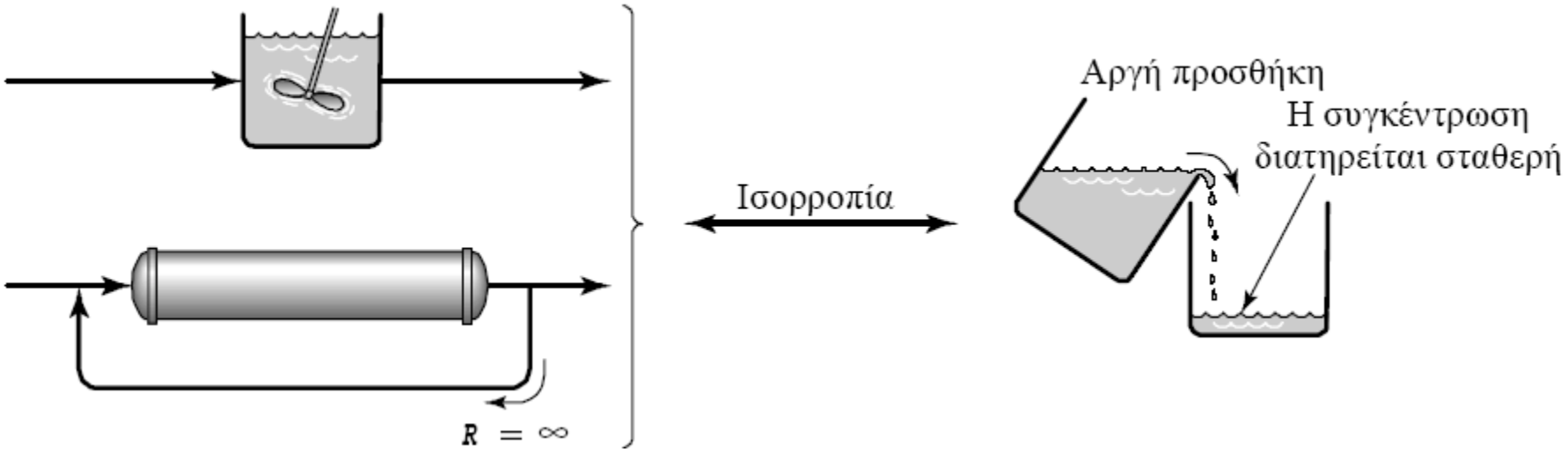
Επιλογή του σωστού τύπου αντιδραστήρα

Κανόνας 5. Οι Συνεχείς Λειτουργίες έναντι των Ασυνεχών

Κάθε κατανομή προϊόντος που μπορεί να προκύψει με συνεχή ροή σταθερής κατάστασης είναι δυνατό να ληφθεί και σε σύστημα ασυνεχούς ροής, και αντιστρόφως. Αυτό διευκρινίζεται στο Σχ. 10.2.



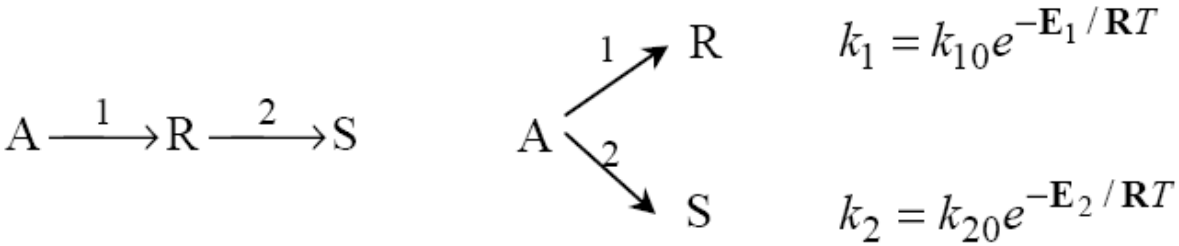
Επιλογή του σωστού τύπου αντιδραστήρα



Επιλογή του σωστού τύπου αντιδραστήρα

Κανόνας 6. Επίδραση της Θερμοκρασίας στην Κατανομή Προϊόντων

Δίνεται



Υψηλή θερμοκρασία ευνοεί την αντίδραση με τη μεγαλύτερη **E**, ενώ χαμηλή θερμοκρασία ευνοεί την αντίδραση με τη χαμηλότερη **E**.