



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα **ΠΠ**

ΤΙΤΛΟΣ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ: **ΧΗΜΙΚΕΣ & ΒΙΟΧΗΜΙΚΕΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ**

ΕΝΟΤΗΤΑ: 4^ο Μέρος

ΟΝΟΜΑ ΚΑΘΗΓΗΤΗ: **ΑΘΑΝΑΣΙΑ ΤΕΚΕΡΛΕΚΟΠΟΥΛΟΥ**

ΤΜΗΜΑ: Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών
Πόρων

ΑΓΡΙΝΙΟ

Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Πατρών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΑΘΑΝΑΣΙΑ ΤΕΚΕΡΛΕΚΟΠΟΥΛΟΥ

Λέκτορας

του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος
& Φυσικών Πόρων

 26410 74204

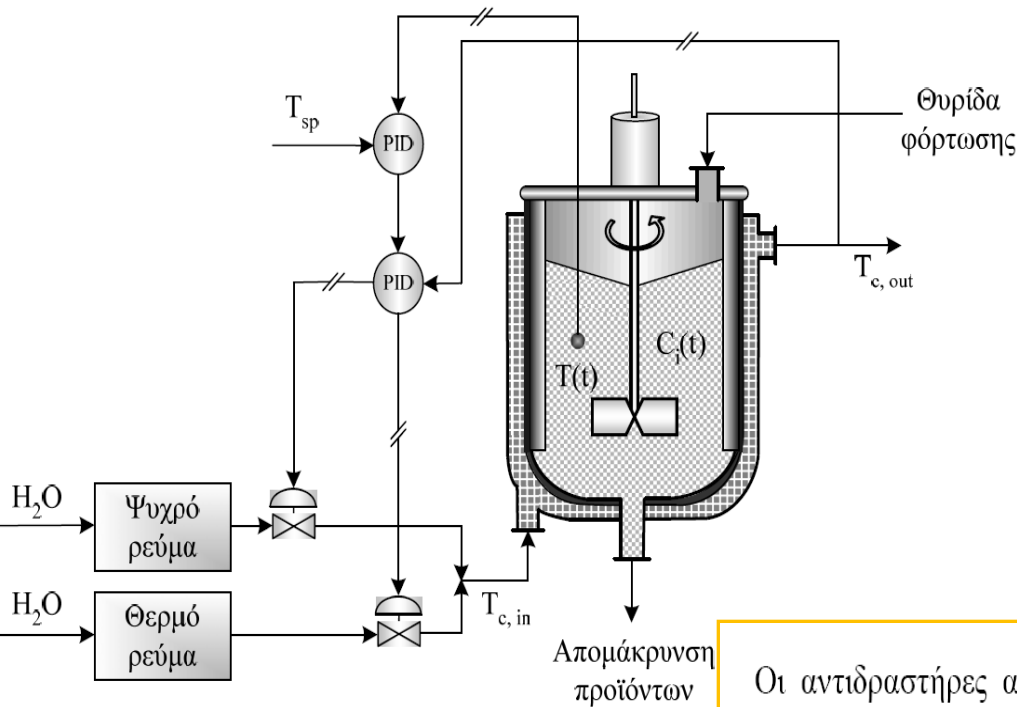
 atekerle@upatras.gr

ΣΧΕΔΙΑΣΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Η πορεία μιας αντίδρασης είναι δυνατό να μελετηθεί, ελέγχοντας τις μεταβολές της συγκέντρωσης κάποιων μοριακών ειδών (αντιδρώντων ή προϊόντων). Σ' ένα σύστημα μιας απλής αντίδρασης, ένα από τα αντιδρώντα είναι συνήθως το περιοριστικό εξαιτίας του κόστους του. Φυσικά, το ισοζύγιο μάζας μπορεί να γραφεί για το καθένα συστατικό ή και για ολόκληρη τη μάζα.

Για πολλαπλές αντιδράσεις είναι δυνατό για κάθε μια αντίδραση να γραφεί ένα ισοζύγιο μάζας. Κάθε ισοζύγιο εκφράζεται ως προς μία εξαρτημένη μεταβλητή, συνήθως τη μετατροπή της αντίδρασης.

Αντιδραστήρας με πλήρη ανάδευση και μη συνεχή ροή (Διαλείποντος έργου- Batch reactor)



$$L/D = 1$$

Οι αντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης αποτελούνται από τα ακόλουθα ηλεκτρομηχανολογικά στοιχεία: (i) ένα κυλινδρικό δοχείο στο οποίο επιτελούνται οι χημικές αντιδράσεις, (ii) το σύστημα ανάδευσης (δηλαδή τον αναδευτήρα, ανακλαστήρες και ηλεκτρικό κινητήρα), (iii) το σύστημα θέρμανσης/ ψύξης του αντιδρώντος μίγματος που συνήθως είναι ένας εξωτερικός μανδύας ή/ και μία εσωτερική/ εξωτερική σπείρα θέρμανσης/ ψύξης, (iv) τις αντλίες τροφοδοσίας και απομάκρυνσης του αντιδρώντος μίγματος και (v) διάφορες μετρητικές διατάξεις (π.χ., μέτρησης της θερμοκρασίας, πίεσης συγκέντρωσης, κλπ.) και το σύστημα αυτομάτου ελέγχου (π.χ., ελεγκτές, αυτόματες βάνες, κλπ.),

Σχεδιαστική εξίσωση αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας- Batch reactor

Ως αποτέλεσμα της πλήρους ανάμιξης, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων-προϊόντων και η θερμοκρασία θα είναι ανεξάρτητες της θέσης τους στο χώρο του αντιδραστήρα. Συνεπώς, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων-προϊόντων ή/ και η θερμοκρασία του αντιδρώντος μίγματος μεταβάλλονται μόνο με το χρόνο.

Η γενικευμένη εξίσωση που περιγράφει το ρυθμό μεταβολής των γραμμομορίων του "i" συστατικού σε έναν αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας, στον οποίο επιτελούνται R ανεξάρτητες χημικές αντιδράσεις μεταξύ N συστατικών, διατυπώνεται ως εξής:

Ρυθμός συσσώρευσης του συστατικού i στο στοιχειώδη όγκο ελέγχου

=

Ρυθμό του συστατικού i που εισέρχεται στο στοιχειώδη όγκο ελέγχου

-

Ρυθμό του συστατικού i που εξέρχεται από το στοιχειώδη όγκο ελέγχου

+

Ρυθμό παραγωγής/κατανάλωσης του συστατικού i στο στοιχειώδη όγκο ελέγχου

$$\frac{d(\Delta V \cdot C_A)}{dt}$$



$$Q \cdot C_{A0}$$



$$Q \cdot C_A$$



$$\frac{v_i}{|v_i|} \cdot r_A \cdot \Delta V$$

Εάν ο όγκος παραμένει σταθερός:

$$\frac{\Delta V \cdot d(C_A)}{dt} = Q \cdot C_{A0} - Q \cdot C_A + \frac{v_i}{|v_i|} \cdot r_A \cdot \Delta V$$

➤ Στον αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας δεν υπάρχουν ρεύματα εισόδου και εξόδου, οπότε:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ρυθμός} \\ \text{συσσώρευσης του} \\ \text{συστατικού } i \\ \text{στο στοιχειώδη όγκο} \\ \text{ελέγχου} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Ρυθμό παραγωγής/} \\ \text{κατανάλωσης} \\ \text{του συστατικού } i \\ \text{στο στοιχειώδη} \\ \text{όγκο} \\ \text{ελέγχου} \end{array} \right\}$$

$$\frac{\Delta V \cdot d(C_A)}{dt} = 0 - 0 + \frac{v_i}{|v_i|} \cdot r_A \cdot \Delta V$$

$$\cancel{\frac{\Delta V \cdot d(C_A)}{dt}} = \frac{v_i}{|v_i|} \cdot r_A \cdot \Delta V \longrightarrow \boxed{\frac{d(C_A)}{dt} = \frac{v_i}{|v_i|} \cdot r_A} \quad (1)$$

$$C = \frac{N}{V}$$

και ο όγκος σταθερός οπότε:

$$\frac{1}{V} \frac{d(N_i)}{dt} = \frac{v_i}{|v_i|} \cdot r_A$$

Για περισσότερες εξισώσεις:

$$\frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \sum_{j=1}^R v_{ji} (r)_j \quad , \quad i = 1, 2, \dots, N$$

(2)

$V(t)$: είναι ο όγκος του αντιδρώντος μίγματος, (m^3)

$N_i(t)$: είναι ο αριθμός των γραμμομορίων του "i" συστατικού, (kmol)

v_{ji} : είναι ο στοιχειομετρικός αριθμός του "i" συστατικού στην "j" αντίδραση

$(r)_j$: είναι η εντατική ταχύτητα της "j" αντίδρασης, (kmol/($m^3 \cdot s$)).

$N_i(t) = N_{i0} (1 - X_i(t))$ οπότε για μια συνάρτηση έχουμε:

$$\frac{N_{i0}}{V} \frac{dX_i}{dt} = r_i(T, X_i) \quad , \quad X_i(t=0) = 0$$

(3)

Ολοκλήρωση των Σχεδιαστικών Εξισώσεων

Η αναλυτική ή αριθμητική ολοκλήρωση της σχεδιαστικής εξίσωσης ενός αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε:

- (i) Το χρόνο λειτουργίας του αντιδραστήρα, t_f , για δεδομένες τιμές του αρχικού N_{i0} (ή $X_{i0}, C_{i0}, \xi_0, \lambda_0$) και του τελικού αριθμού των γραμμομορίων του "i" συστατικού N_{if} (ή $X_{if}, C_{if}, \xi_f, \lambda_f$).
- (ii) Την τελική τιμή του N_{if} (ή $X_{if}, C_{if}, \xi_f, \lambda_f$) για δεδομένες τιμές των t_f και N_{i0} (ή $X_{i0}, C_{i0}, \xi_0, \lambda_0$).

Η ολοκληρωμένη διατύπωση της σχεδιαστικής εξίσωσης (3) για τις αρχικές συνθήκες $N_{i0} \neq 0$, $C_{i0} \neq 0$, $X_{i0} = 0$ δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$t_f = - \int_{N_{i0}}^{N_{if}} \frac{1}{V} \frac{dN}{r_i(T, N_i)} = N_{i0} \int_0^{X_f} \frac{1}{V} \frac{dX}{r_i(T, X_i)} \quad (4)$$

Ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων μπορεί να γίνει αναλυτικά (απλές συναρτήσεις ταχύτητας) ή αριθμητικά για πιο σύνθετες συναρτήσεις ταχύτητας

Μη αντιστρεπτή αντίδραση πρώτης τάξης σε
αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας- Batch
reactor



$$r_A = -kC_A$$

$$C_A(t) = C_{A0}(1 - X_A(t))$$

Συνεπώς η εξίσωση (1) γίνεται:

$$\frac{d(C_A)}{dt} = -kC_A \Rightarrow \frac{d(C_{A0}(1 - X_A))}{dt} = -kC_A$$

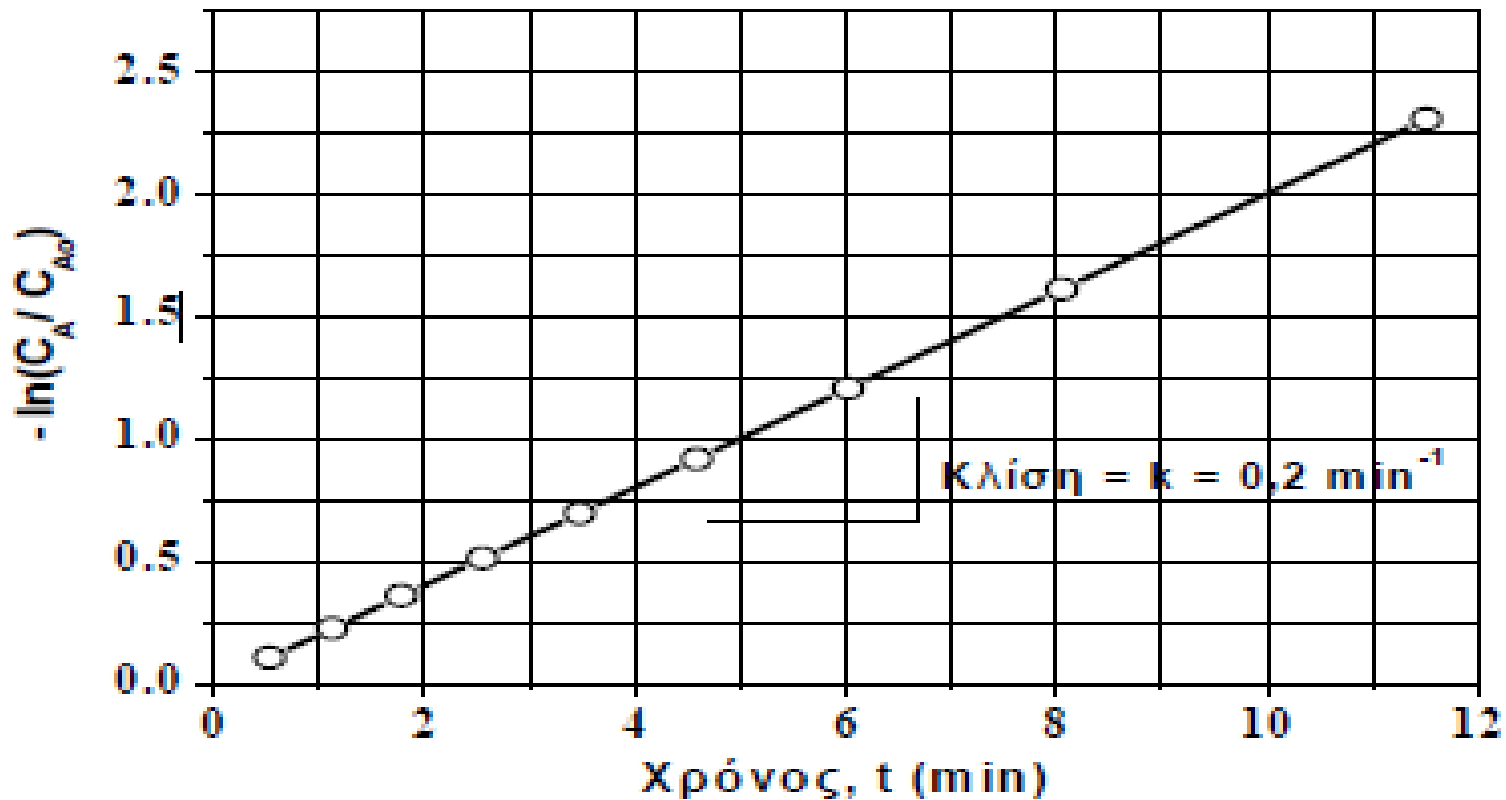
$$\Rightarrow \frac{C_{A0}dX_A}{dt} = kC_{A0}(1 - X_A) \Rightarrow \frac{dX_A}{dt} = k(1 - X_A)$$

$$\frac{dX_A}{dt} = k(1 - X_A) \Rightarrow \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)} = \int_0^t k dt$$

$$\Rightarrow -\ln(1 - X_A) = kt$$

ñ

$$-\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = kt \Rightarrow C_A = C_{A0}e^{-kt}$$



Χρονική μεταβολή του $-\ln(C_A/C_{A0})$

Η σταθερά της ταχύτητας k , είναι ίση με την κλίση της ευθείας γραμμής και συνεπώς μπορεί εύκολα να υπολογιστεί από πειραματικές μετρήσεις του X_A ή του C_A ως προς το χρόνο της αντίδρασης, t .

Μη ισοθερμοκρασιακή λειτουργία

Όταν ο αντιδραστήρας λειτουργεί μη ισοθερμοκρασιακά, οι σχεδιαστικές εξισώσεις που διέπουν τη χρονική μεταβολή της σύστασης του αντιδρώντος μίγματος θα πρέπει να επιλυθούν ταυτόχρονα με το δυναμικό ισοζύγιο ενέργειας.

Το ισοζύγιο ενέργειας, που διέπει τη μη ισοθερμοκρασιακή λειτουργία ενός αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης, γράφεται ως εξής:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Συσσώρευση} \\ \text{ενέργειας στο} \\ \text{στοιχειώδη} \\ \text{όγκο ελέγχου} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Ενέργεια ρευμάτων} \\ \text{που εισέρχεται στο} \\ \text{στοιχειώδη όγκο} \\ \text{ελέγχου} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Ενέργεια ρευμάτων} \\ \text{που εξέρχεται από} \\ \text{το στοιχειώδη όγκο} \\ \text{ελέγχου} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Ενέργεια που} \\ \text{μεταφέρεται} \\ \text{από το} \\ \text{περιβάλλον} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Συσσώρευση} \\ \text{ενέργειας στο} \\ \text{στοιχειώδη} \\ \text{όγκο ελέγχου} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Ενέργεια που} \\ \text{μεταφέρεται} \\ \text{από το} \\ \text{περιβάλλον} \end{array} \right\} \quad (5)$$

- Στους χημικούς αντιδραστήρες η εναλλαγή ενέργειας με το περιβάλλον οφείλεται μόνο στη θερμότητα Q .

Ύστερα από ένα χρονικό διάστημα dt , στο οποίο η μεταφερόμενη θερμότητα είναι dQ η εξίσωση (5) γίνεται:

$$dQ = dU \quad (6)$$

όπου με U παριστάνεται η εσωτερική ενέργεια του αντιδρώντος μίγματος.

Στους αντιδραστήρες είναι ιδιαίτερα σημαντική η διαφορά ανάμεσα στη μεταβολή της ενέργειας και στη μεταβολή της ενθαλπίας ενός συστήματος. Για αντιδραστήρες διαλείποντος έργου η εξίσωση (6) είναι δυνατό να γραφεί ως εξής:

$$dQ = dH \quad (7)$$

Η εναλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον είναι δυνατό να εκφραστεί ως προς ένα ολικό συντελεστή μεταφοράς θερμότητας h_0 , της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος T_s και της επιφάνειας μεταφοράς θερμότητας A_h . Επομένως, το ποσό της ενέργειας που μεταφέρεται στον αντιδραστήρα με τη μορφή της θερμότητας σε χρόνο dt είναι ίσο με :

$$dQ = h_0 A_h (T_s - T) dt$$

Η απαιτούμενη μεταβολή της ενθαλπίας, αν δεν ληφθούν υπόψη οι μεταβολές της ποσότητας C_p με τη σύσταση και τη θερμοκρασία, είναι :

$$dH = m_t c_p dT + \Delta H_R (r \cdot V) dt$$

Η εξίσωση (7) τότε γίνεται :

$$h_0 A_h (T_s - T) = m_t c_p \frac{dT}{dt} + \Delta H_R (r \cdot V)$$

Το ισοζύγιο ενέργειας είναι δυνατό να εκφραστεί ως προς το βαθμό μετατροπής X_A , συνδυάζοντας κατάλληλα το ισοζύγιο μάζας, αντικαθιστώντας το ρυθμό r .

$$h_0 A_h (T_s - T) = m_t c_p \frac{dT}{dt} + \Delta H_R (V_0 C_{A0}) \frac{dX_A}{dt}$$

Για αδιαβατική λειτουργία του αντιδραστήρα $dQ=0$, οπότε:

$$m_t c_p \frac{dT}{dt} = -\Delta H_R (V_0 C_{A0}) \frac{dX_A}{dt}$$

Αν θεωρηθεί ότι η ποσότητα C_p είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και της σύστασης, τότε:

$$T - T_0 = - \frac{\Delta H_R (V_0 C_{A0})}{m_t c_p} (X - 0)$$

Όπου T_0 και $X=0$ είναι η αντίστοιχα η αρχική θερμοκρασία και ο αρχικός βαθμός μετατροπής .

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την 1^η έκδοση.

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών,

ΑΘΑΝΑΣΙΑ ΤΕΚΕΡΛΕΚΟΠΟΥΛΟΥ, «ΧΗΜΙΚΕΣ & ΒΙΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ». Έκδοση: 1.0.

Αγρίνιο 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <https://eclass.upatras.gr/courses/ENV108/index.php>

Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά Δημιουργού, Απαγόρευση Εμπορικής Χρήσης και Όχι Παράγωγα Έργα. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».

« Το υλικό της παρουσίασης προέρχεται από τις πανεπιστημιακές παραδόσεις του καθηγητή Δ. Καραμάνη».

