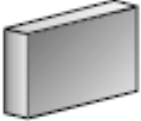
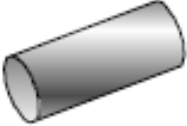



# Σύνοψη - Αντίσταση στη διάχυση στους πόρους

Για να βρούμε πώς η αντίσταση στους πόρους επιδρά στο ρυθμό διεργασίας, υπολογίζουμε το  $M_T$  ή το  $M_W$  κατόπιν ευρίσκουμε το  $\varepsilon$  από τις κατάλληλες εξισώσεις, ή τα ανάλογα σχήματα, και το εισάγουμε στην εξίσωση του ρυθμού.

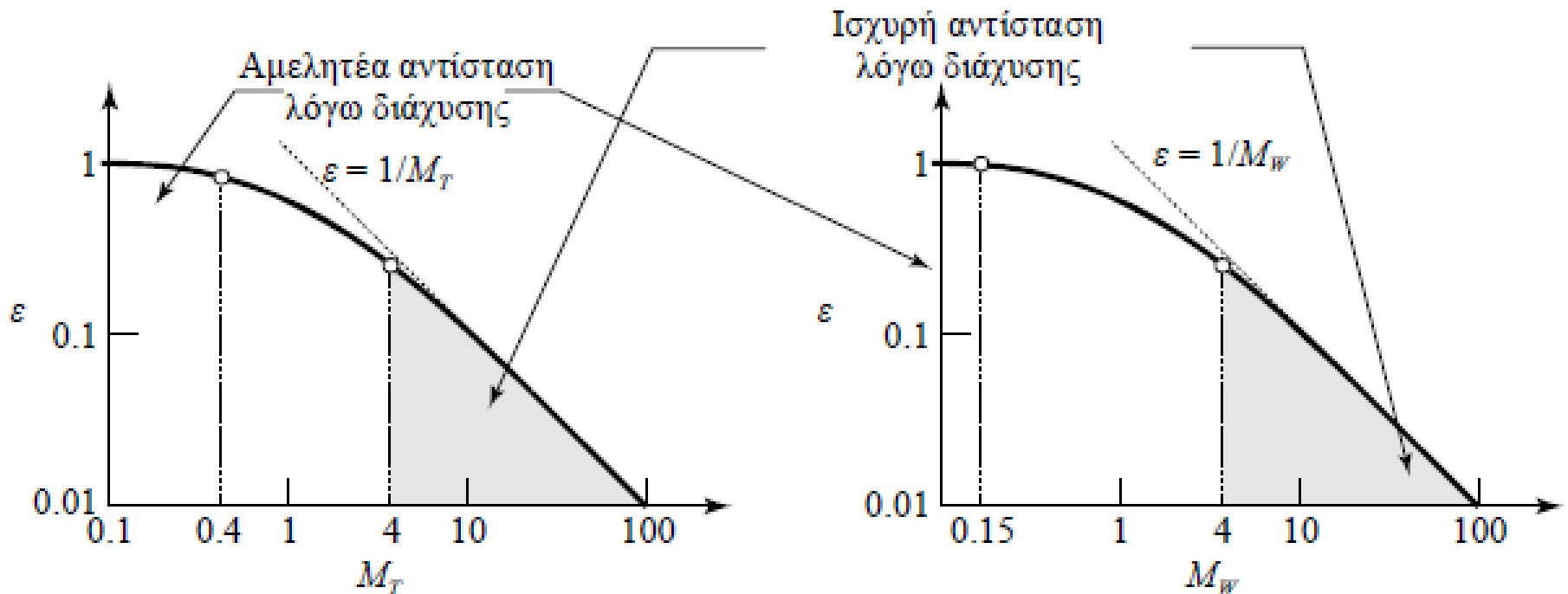
$A \rightarrow R$ $-r_A''' = k''' C_A \varepsilon$	$\left. \vphantom{\begin{matrix} A \rightarrow R \\ -r_A''' = k''' C_A \varepsilon \end{matrix}} \right\} \dots \text{όπου } \varepsilon$	$= \frac{1}{M_T} \cdot \tanh M_T$	
		$= \frac{1}{M_T} \cdot \frac{I_1(2M_T)}{I_0(2M_T)}$	
		$= \frac{1}{M_T} \cdot \left( \frac{1}{\tanh 3M_T} - \frac{1}{3M_T} \right)$	

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

$$M_W = M_T^2 \varepsilon$$

# Σύνοψη - Αντίσταση στη διάχυση στους πόρους

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.



# Σύνοψη - Αντίσταση στη διάχυση στους πόρους

**Δύο λόγια ως προς το επιθυμητό μέγεθος των σωματιδίων της διεργασίας:**

1. Τα λεπτόκοκκα στερεά δεν παρουσιάζουν αντίσταση στη διάχυση αλλά χρησιμοποιούνται δύσκολα (φαντασθείτε την πτώση πίεσης σε μία σταθερή κλίση από σωματίδια μεγέθους πούδρας προσώπου).
2. Στην αντίθετη περίπτωση, μία κλίση μεγάλων σωματιδίων έχει μικρή πτώση πίεσης  $\Delta p$  αλλά πιθανώς να εμφανισθεί ισχυρή αντίσταση λόγω διάχυσης στους πόρους, με αποτέλεσμα μεγάλο μέρος του εσωτερικού των σωματιδίων να μην χρησιμοποιείται.

Στις περισσότερο αποτελεσματικές διεργασίες, αυτό που επιθυμούμε είναι να χρησιμοποιηθούν όσο το δυνατόν μεγαλύτερα σωματίδια, στα οποία δεν θα υπάρχουν διαχυτικές αντιστάσεις, πράγμα που συνήθως ισχύει για

$$M_T \sim 0.4 \quad \text{ή} \quad M_W \sim 0.15$$

# Σύνοψη - Αντίσταση στη διάχυση στους πόρους

Ρυθμός διεργασίας δίχως επιδράσεις διάχυσης

=1 όταν δεν έχουμε αντίσταση λόγω διάχυσης

$$-r_A''' = k''' C_{A_s} \varepsilon$$

...με...

$$\varepsilon = \frac{\tanh M_T}{M_T}$$

αυτή η έκφραση για επίπεδες επιφάνειες είναι καλή προσέγγιση για όλα τα σχήματα των σωματιδίων

$\varepsilon$  = παράγοντας αποτελεσματικότητας, εξαρτώμενος από την αντίσταση της διάχυσης στους πόρους, με τιμές μεταξύ 0 και 1.

φαινόμενος συντελεστής διάχυσης σε πορώδη στερεά  $m^3$  αερίου/ $m$  στερεού  $s$

όπου  $M_T = L \sqrt{\frac{k'''}{D_e}}$  και επίσης

$$M_W = M_T^2 \varepsilon = \frac{L^2 (-r_{A, \text{παρατ}}''')}{C_{A, \text{παρατ}} D_e}$$

$M_T$  = μέτρο Thiele, χρήσιμο για την εκτίμηση της συμπεριφοράς του αντιδραστήρα όταν είναι γνωστή η κινητική, δηλαδή ο  $k'''$

Χαρακτηριστικό μήκος

$M_W$  = μέτρο Wagner, χρήσιμο για την ερμηνεία πειραμάτων το οποίο περιλαμβάνει μόνο παρατηρούμενες ποσότητες.

# ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Όταν η αντίδραση είναι τόσο ταχεία ώστε η εκλυόμενη (ή απορροφούμενη) θερμότητα στο, ή από το, σωματίδιο δεν είναι δυνατόν να απομακρυνθεί αρκετά γρήγορα, έτσι ώστε η θερμοκρασία αυτού να παραμείνει πλησίον της θερμοκρασίας του ρευστού, τότε υπεισέρχονται στη διαδικασία τα λεγόμενα μη ισοθερμοκρασιακά φαινόμενα.

**Ενδο-σωματιδιακό  $\Delta T$ .** Η περίπτωση αυτή αναφέρεται στην ανάπτυξη διαφοράς θερμοκρασίας εντός του σωματιδίου.

**$\Delta T$  στο λεπτό στρώμα.** Το σωματίδιο μπορεί να είναι θερμότερο (ή ψυχρότερο) από το περιβάλλον ρευστό.

# ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Στην περίπτωση των εξώθερμων αντιδράσεων απελευθερώνεται θερμότητα και τα σωματίδια είναι θερμότερα από το περιβάλλον ρευστό. Σαν αποτέλεσμα ο μη ισοθερμοκρασιακός ρυθμός αντίδρασης είναι πάντοτε υψηλότερος από τον ισοθερμοκρασιακό ρυθμό μετρούμενο στις συνθήκες της κύριας μάζας του ρευστού.

Αντίθετα, ο μη ισοθερμοκρασιακός ρυθμός των ενδόθερμων αντιδράσεων είναι μικρότερος απ' ό,τι ο ισοθερμοκρασιακός ρυθμός, διότι το σωματίδιο είναι ψυχρότερο από το περιβάλλον ρευστό.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Εάν στα θερμά σωματίδια δεν συμβαίνουν επιζήμια φαινόμενα θερμικού σοκ, ή μείωσης της καταλυτικής επιφάνειας λόγω σύντηξης, ή πτώση της εκλεκτικότητας, τότε μπορούμε να επιδιώξουμε μη ισοθερμοκρασιακή συμπεριφορά σε εξώθερμες αντιδράσεις.

Αντίθετα, στην περίπτωση ενδόθερμων αντιδράσεων πρέπει να καταστείλουμε μια τέτοια μη ισοθερμοκρασιακή συμπεριφορά.

# ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Για να υπολογίσουμε τη  $\Delta T$  στο λεπτό στρώμα εξισώνουμε το ρυθμό της απομάκρυνσης θερμότητας μέσω του επιφανειακού στρώματος (φίλμ) με το ρυθμό παραγωγής θερμότητας στο σωματίδιο.

$$\left. \begin{aligned} Q_{\text{παραγόμενο}} &= (V_{\text{σωματ.}})(-r_{\text{παρατ.}}^{\text{'''}})(-\Delta H_r) \\ Q_{\text{απομακρυνόμενο}} &= hS_{\text{σωματ.}}(T_g - T_s) \end{aligned} \right\} \Delta T_{\text{φίλμ}} = (T_g - T_s) = \frac{L(-r_{A,\text{παρατ.}}^{\text{'''}})(-\Delta H_r)}{h}$$

# ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

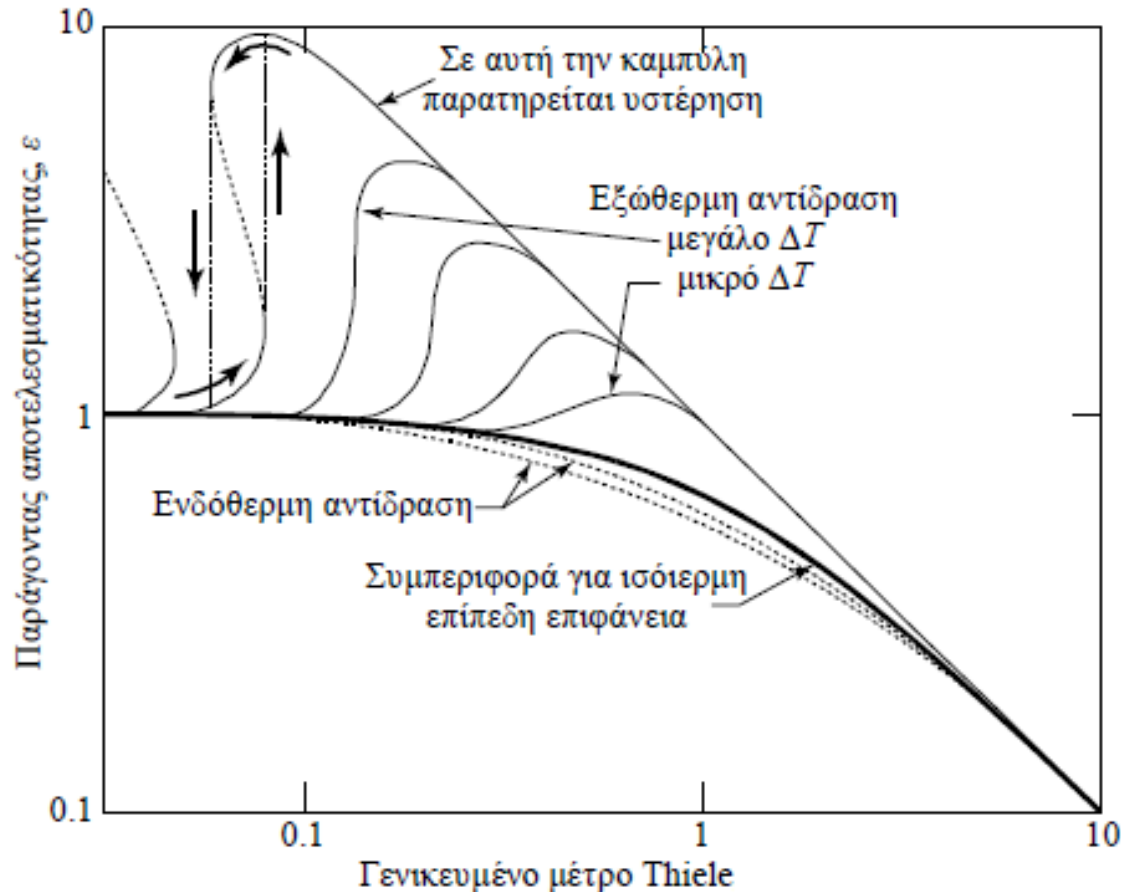
Για ενδοσωματιδιακό  $\Delta T$  η απαιτούμενη έκφραση δίδεται από την απλή ανάλυση του Prater (1958) για οποιαδήποτε γεωμετρία σωματιδίου και οποιαδήποτε κινητική. Ο Prater έδειξε ότι οι κατανομές των  $T$  και  $C_A$  μέσα στο σωματίδιο πρέπει να έχουν το ίδιο σχήμα εφόσον η θερμοκρασία και η συγκέντρωση στο σωματίδιο προκύπτουν από τον ίδιο τύπο διαφορικών εξισώσεων (εξισώσεις Laplace). Έτσι, σε οποιοδήποτε σημείο του σωματιδίου θα ισχύει:

$$-k_{\text{eff}} \frac{dT}{dx} = D_e \frac{dC_A}{dx} (-\Delta H_r) \longrightarrow \Delta T_{\text{σωματ.}} = (T_{\text{κέντρο}} - T_s) = \frac{D_e (C_{As} - C_{A, \text{κέντρο}}) (-\Delta H_r)}{k_{\text{eff}}}$$

όπου  $k_{\text{eff}}$  είναι η φαινόμενη θερμική αγωγιμότητα μέσα στο σωματίδιο.



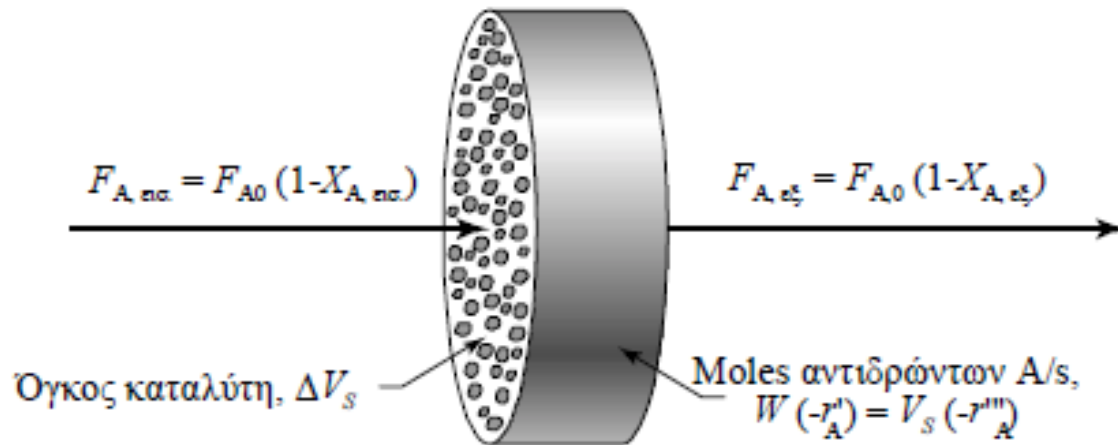
# ΘΕΡΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ



Ο παράγοντας αποτελεσματικότητας μπορεί να λάβει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας στην περίπτωση εξώθερμων αντιδράσεων όπου αρχίζει να υπεισέρχεται η αντίσταση στους πόρους. Αυτό το εύρημα είναι μη αναμενόμενο από τη συζήτηση που προηγήθηκε.

# ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΠΟΡΩΔΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

**Εμβολική Ροή.** Λαμβάνουμε μία λεπτή κυλινδρική τομή ενός αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR - Plug Flow Reactor). Κατόπιν, ακολουθώντας την ανάλυση για ομογενείς αντιδράσεις, έχουμε την κατάσταση η οποία φαίνεται στο Σχήμα:



Για σταθερές συνθήκες λειτουργίας, ισχύει το ακόλουθο ισοζύγιο μάζας για το αντιδρών A:

# ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΠΟΡΩΔΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

$$\text{είσοδος} = \text{έξοδος} + \text{συσσώρευση} \left[ \frac{\text{molA}}{\text{s}} \right]$$

↓

$$F_{A0} - F_{A0}X_{A\text{είσοδου}} = F_{A0} - F_{A0}X_{A\text{εξόδου}} + (-r'_A)\Delta W$$

Σε διαφορική μορφή η παραπάνω σχέση γράφεται

$$F_{A0}dX_A = (-r'_A)dW = (-r''_A)dV_s$$

Ολοκληρώνοντας σε όλο τον αντιδραστήρα προκύπτει:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_{A\text{εξόδου}}} \frac{dX_A}{-r'_A} \quad \eta \quad \frac{V_s}{F_{A0}} = \int_0^{X_{A\text{εξόδου}}} \frac{dX_A}{-r''_A}$$

# ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΠΟΡΩΔΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Αντιδραστήρας με πλήρη ανάμειξη. Ακολουθώντας την ανάλυση του που εφαρμόσαμε στον αντίστοιχο ομογενή αντιδραστήρα προκύπτει:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \frac{X_{Aeξ.} - X_{Aεισ.}}{(-r'_{Aeξ.})} \quad \text{ή} \quad \frac{V_s}{F_{A0}} = \frac{X_{Aeξ.} - X_{Aεισ.}}{1 - X_{Aeξ.}}$$

Αντιδραστήρας που περιέχει συγκεκριμένη ποσότητα καταλύτη και αερίου. Τότε ισχύει:

$$\frac{t}{C_{A0}} = \frac{V}{W_s} \int \frac{dX_A}{-r'_A} \quad \text{ή} \quad \frac{t}{C_{A0}} = \frac{V}{V_s} \int \frac{dX_A}{-r''_A} \quad \left[ \frac{\text{m}^3 \cdot \text{s}}{\text{mol}} \right]$$