

## ΤΕΧΝΙΚΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

**Διδάσκοντες:** Ν. Καλογεράκης  
Π. Παναγιωτοπούλου

**Γραφείο:** Κ2.119

**Email:** ppanagiotopoulou@isc.tuc.gr

**Μέρες/Ωρες διδασκαλίας:** Δευτέρα (11.00-13.00)-Τρίτη (11.00-13.00)

## ΤΕΧΝΙΚΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

### **Συγγράμματα που διανέμονται:**

- J.M. Smith, 'Μηχανική Χημικών Διεργασιών', 3η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα (μετάφραση Τσιακάρα).
- ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΒΙΟΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ – Βασικές Έννοιες, Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ (2005) «Bioprocess Engineering – Basic Concepts», M.L. Shuler & F. Kargi, Prentice Hall (1992)

## ΤΕΧΝΙΚΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

### Ύλη Χημικών Διεργασιών:

1. Εισαγωγή στις Χημικές Διεργασίες
2. Στοιχειομετρία και κινητική χημικών αντιδράσεων-Εξίσωση του Arrhenius.
3. Ανάλυση και σχεδιασμός ισοθερμοκρασιακών ομογενών αντιδραστήρων (batch, CSTR, PFR).
4. Αντιδραστήρες CSTR σε σειρά-Αντιδραστήρες με ανακύκλωση.
5. Ανάλυση κινητικών δεδομένων από αντιδραστήρες.
6. Ετερογενείς διεργασίες, κατάλυση και στερεοί καταλύτες

## ΤΕΧΝΙΚΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

### Ύλη Βιοχημικών Διεργασιών:

1. Αντιδράσεις ελευθέρων ενζύμων. Κινητική Michaelis--Menten. Παρεμπόδιση ενζυματικών αντιδράσεων.
2. Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων.
3. Μαθηματικά μοντέλα ανάπτυξης μικροοργανισμών.
4. Σχεδιασμός βιοαντιδραστήρων (batch, fed--batch, CSTR).
5. Κινητική αποστείρωσης. Αερισμός και ανάδευση βιοαντιδραστήρων.
6. Προσδιορισμός βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας. Εφαρμογές σε περιβαλλοντικές διεργασίες.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Εισαγωγή

Οι **Χημικές Διεργασίες** αφορούν την μετατροπή πρώτων υλών σε επιθυμητά προϊόντα ή την επεξεργασία ρύπων.

Ο συνολικός σχεδιασμός ενός **ΧΗΜΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ** καλύπτει τα εξής:

- Κόστος Λειτουργίας & Εγκατάστασης
- Ασφάλεια
- Ρύπανση Περιβάλλοντος

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Εισαγωγή

Ο σχεδιασμός ενός **ΧΗΜΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ** απαιτεί να γνωρίζουμε:

- Το τύπο και το μέγεθος του αντιδραστήρα για να επιτευχθεί η επιθυμητή έκταση μιας αντίδρασης.
- Τις συνθήκες λειτουργίας (π.χ. θερμοκρασία, πίεση).
- Τις παροχές των ρευστών για την κατάλληλη εναλλαγή ενέργειας (συνήθως θερμότητας) με το περιβάλλον.
- Μία ανάλυση κόστους, ώστε ο σχεδιασμός να είναι ο πλέον επικερδής.



- ✓ Ισοζύγιο μάζας
- ✓ Ισοζύγιο ενέργειας (όχι πάντα)
- ✓ Κινητική της αντίδρασης (ρυθμός ή ταχύτητα αντίδρασης)
- ✓ Θερμοδυναμικά δεδομένα

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Χημική κινητική

Η χημική κινητική αφορά στη μελέτη του **ρυθμού** και του **μηχανισμού** διαμέσου του οποίου ένα χημικό είδος μετατρέπεται σε ένα άλλο.

**Ρυθμός:** η μάζα σε moles ενός αντιδρώντος που καταναλώνεται ή ενός προϊόντος που παράγεται ανά μονάδα χρόνου.

**Μηχανισμός:** μία ακολουθία χημικών γεγονότων σε ατομική κλίμακα, το συνολικό αποτέλεσμα των οποίων περιγράφει τη χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα.

Για το σχεδιασμό ενός αντιδραστήρα δεν είναι απαραίτητο να είναι γνωστός ο μηχανισμός μιας χημικής αντίδρασης, αλλά μόνο η εξίσωση του εγγενούς ρυθμού της.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Χημική κινητική

Ο **ρυθμός** μιας χημικής αντίδρασης μπορεί να παίρνει τιμές από το μηδέν ως το άπειρο.

Για το σχεδιασμό ενός αντιδραστήρα είναι σημαντικό να γνωρίζουμε τη σχέση που συνδέει το ρυθμό της αντίδρασης με τις λειτουργικές παραμέτρους (π.χ. *θερμοκρασία, σύσταση αντιδρώντος μίγματος*).

Η πρώτη προσπάθεια για την ανάπτυξη μίας θεωρίας, που να εξηγεί τον τρόπο με τον οποίο τα μόρια μίας ένωσης αντιδρούν, έγινε από τον **Arrhenious** το 1889.

Ο Arrhenious θεώρησε ότι τα αντιδρώντα περιείχαν ανενεργά και ενεργά μόρια και ότι μόνο τα ενεργά μόρια εμπεριείχαν την απαραίτητη ενέργεια για να λάβουν μέρος στην αντίδραση.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

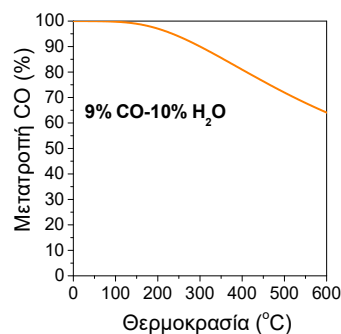
### Θερμοδυναμική και κινητική

Η μέγιστη μετατροπή μέχρι την οποία μπορεί να προχωρήσει μία χημική αντίδραση σε κατάσταση χημικής ισορροπίας μπορεί να υπολογισθεί σύμφωνα με τις αρχές της θερμοδυναμικής.



Για  $T = 500^\circ\text{C}$  και  $P = 1\text{atm} \rightarrow X_{\text{CO}} = 72\%$

Για  $T = 100^\circ\text{C}$  και  $P = 1\text{atm} \rightarrow X_{\text{CO}} = 100\%$

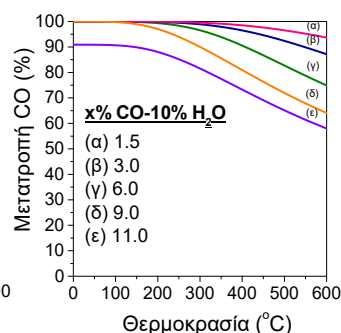
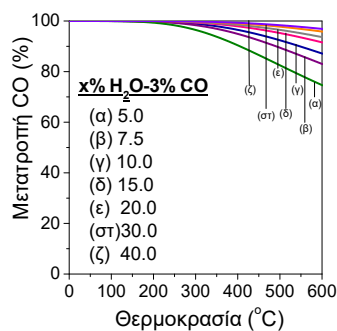


Μεταβολή της μετατροπής ισορροπίας του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για διάφορες συστάσεις του αντιδρώντος μίγματος

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Θερμοδυναμική και κινητική

Η μέγιστη μετατροπή μέχρι την οποία μπορεί να προχωρήσει μία χημική αντίδραση σε κατάσταση χημικής ισορροπίας μπορεί να υπολογισθεί σύμφωνα με τις αρχές της θερμοδυναμικής.



Μεταβολή της μετατροπής ισορροπίας του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για διάφορες συστάσεις του αντιδρώντος μίγματος

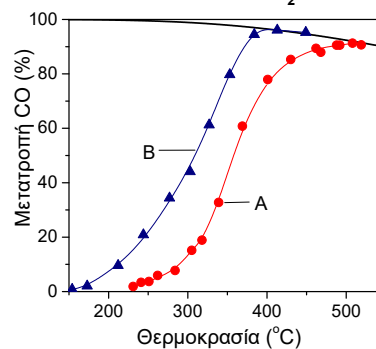
## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Θερμοδυναμική και κινητική

Η μετατροπή που υπολογίζεται από τα θερμοδυναμικά δεδομένα είναι το τελικό σημείο σε μία καμπύλη μετατροπής ως προς τη θερμοκρασία ή το χρόνο.



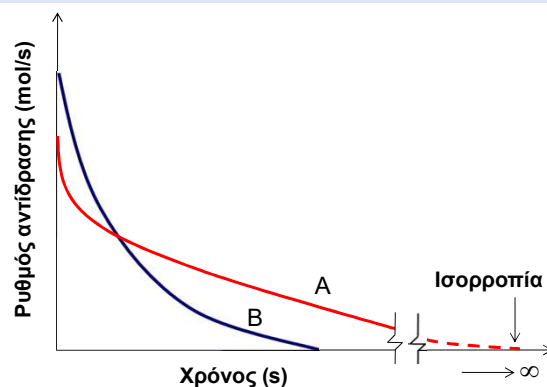
3% CO-10% H<sub>2</sub>O



## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Θερμοδυναμική και κινητική

Ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης στο σημείο ισορροπίας πρέπει να ισούται με το μηδέν.



Σε βιομηχανική κλίμακα επιδιώκουμε, για οικονομικούς λόγους, τη πραγματοποίηση μιας αντίδρασης σε όσο το δυνατό μικρότερο χρόνο.

Η τιμή της μετατροπής στην ισορροπία είναι σημαντική για τον υπολογισμό της απόδοσης ενός αντιδραστήρα.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Θερμοδυναμική ανάλυση χημικών αντιδράσεων

**Θερμότητα αντίδρασης:** Η μεταβολή ενέργειας που παρατηρείται σαν αποτέλεσμα μιας χημικής αντίδρασης.

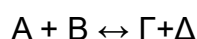
Αν η πίεση αντιδρώντων και προϊόντων είναι ίδια τότε η θερμότητα της αντίδρασης είναι ισοδύναμη με την μεταβολή της ενθαλπίας και είναι γνωστή ως **θερμοτονισμός της αντίδρασης,  $\Delta H$** .

- Ενδόθερμη αντίδραση → απορρόφηση θερμότητας →  $\Delta H > 0$
- Εξώθερμη αντίδραση → έκλυση θερμότητας →  $\Delta H < 0$

**Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού** μιας ένωσης είναι η ενέργεια που εκλύεται ή απορροφάται από ένα σύστημα για τον σχηματισμό ενός mole της ένωσης στη θερμοκρασία αναφοράς (25°C) και σε πίεση 1 atm από τα καθαρά στοιχεία που την συνθέτουν τα οποία βρίσκονται στην πιο σταθερή τους μορφή στις ίδιες συνθήκες.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Θερμοδυναμική ανάλυση χημικών αντιδράσεων



Θερμοτονισμός αντίδρασης:  $\Delta H_{R,T}^0 = \sum v_i \cdot H_i$  Όπου:  $H_i$  (cal·mol<sup>-1</sup>) η ενθαλπία της ένωσης i  
 $v_i$  ο στοιχειομετρικός συντελεστής της ένωσης i.

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{R,T}^0 &= \sum v_i \cdot H_i \\ \left( \frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_P &= C_{p,i} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left( \frac{\partial \Delta H_{R,T}^0}{\partial T} \right)_P = \sum v_i \cdot C_{p,i}$$

Όπου:  $C_{p,i}$  (cal·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) η ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση της ένωσης i  
 $T$  η θερμοκρασία.

$$\int_{\Delta H_{R,T_0}^0}^{\Delta H_{R,T}^0} d\Delta H_{R,T}^0 = \int_{T_0}^T \Delta C_{p,i} dT \Rightarrow \Delta H_{R,T}^0 = \Delta H_{R,T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_{p,i} dT$$

Πρέπει να γνωρίζουμε τη συνάρτηση  $C_{p,i} = f(T)$ .

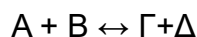
Όπου  $T_0$  είναι μια οποιαδήποτε θερμοκρασία. Αν ορίσουμε  $T_0 = 298K$ :

$$\Delta H_{R,T}^0 = \Delta H_{R,298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_{p,i} dT$$

όπου  $\Delta H_{R,298}^0$  (cal·mol<sup>-1</sup>) ο θερμοτονισμός της αντίδρασης στους 298K.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Θερμοδυναμική ανάλυση χημικών αντιδράσεων



$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2, \quad \left( \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$$

Όπου:  $a$  ( $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )  
 $b$  ( $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ )  
 $c$  ( $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}$ )

$$\Delta H_{R,T}^{\circ} = \Delta H_{R,298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_{p,i} dT$$

$$\Delta H_{R,T}^{\circ} = \Delta H_{R,298}^{\circ} + (\Delta a) \cdot (T - 298) + \frac{1}{2} (\Delta b) \cdot (T - 298)^2 + \frac{1}{3} (\Delta c) \cdot (T - 298)^3 \Rightarrow$$

$$\Delta H_{R,T}^{\circ} = \Delta H^{\circ} + (\Delta a) \cdot T + \frac{1}{2} (\Delta b) \cdot T^2 + \frac{1}{3} (\Delta c) \cdot T^3$$

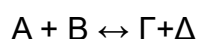
Όπου:  $\Delta y = \sum_i \nu_i \cdot y_i, \quad y_i = a, b, c$

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{R,298}^{\circ} - 298 \cdot \Delta a - \frac{1}{2} \Delta b \cdot 298^2 - \frac{1}{3} \Delta c \cdot 298^3$$

Εμπεριέχει όλους τους σταθερούς όρους της παραπάνω Εξίσωσης

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Θερμοδυναμική ανάλυση χημικών αντιδράσεων



Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs,  $\Delta G_{R,T}^{\circ}$  ( $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και η εξάρτηση αυτή εκφράζεται μέσω της διαφορικής εξίσωσης του Van't Hoff:

$$\frac{d(\Delta G_{R,T}^{\circ}/R \cdot T)}{dT} = -\frac{\Delta H_{R,T}^{\circ}}{R \cdot T^2} \Rightarrow \Delta G_{R,T}^{\circ} = \Delta H^{\circ} - (\Delta a) \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2} (\Delta b) \cdot T^2 - \frac{1}{6} (\Delta c) \cdot T^3 - I \cdot R \cdot T$$

Όπου:  $I$  η σταθερά ολοκλήρωσης.

Τα  $\Delta G_{R,298}^{\circ}$ ,  $\Delta H_{R,298}^{\circ}$  μιας αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στους 298K υπολογίζονται από τις σχέσεις:

$$\Delta H_{R,T}^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i,T}^{\circ}$$

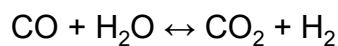
$$\Delta G_{R,T}^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta G_{f,i,T}^{\circ}$$

Όπου:  $\Delta G_{f,i,T}^{\circ}$  και  $\Delta H_{f,i,T}^{\circ}$  η πρότυπη ενέργεια και ενθαλπία σχηματισμού, αντίστοιχα, στους 298K και πίεση 1 atm (από Πίνακες).

$\nu_i$  ο στοιχειομετρικός συντελεστής της ένωσης  $i$ .

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Θερμοδυναμική ανάλυση χημικών αντιδράσεων



Σταθερές ιδανικών αερίων για την ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση [°].

| Ένωση            | a<br>(cal/mol·K) | b·10 <sup>3</sup><br>(cal/mol·K <sup>2</sup> ) | c·10 <sup>7</sup><br>(cal/mol·K <sup>3</sup> ) |
|------------------|------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| CO               | 6.48             | 1.56                                           | -2.387                                         |
| H <sub>2</sub> O | 6.97             | 3.46                                           | -4.83                                          |
| CO <sub>2</sub>  | 6.39             | 10.1                                           | -34.05                                         |
| H <sub>2</sub>   | 6.42             | 1.04                                           | -0.78                                          |

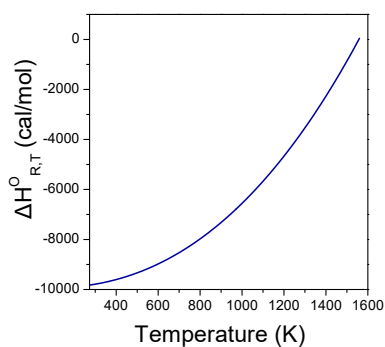
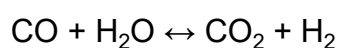
Ενθαλπία  $\Delta H_f^\circ$  και η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού  $\Delta G_f^\circ$  των ενώσεων σε θερμοκρασία 298K και πίεση 1 atm [°].

| Ένωση            | $\Delta H_f^\circ$ <sub>298</sub><br>(kcal/mol) | $\Delta G_f^\circ$ <sub>298</sub><br>(kcal/mol) |
|------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| CO               | -26.42                                          | -32.81                                          |
| H <sub>2</sub> O | -57.80                                          | -54.64                                          |
| CO <sub>2</sub>  | -94.05                                          | -94.26                                          |
| H <sub>2</sub>   | -                                               | -                                               |

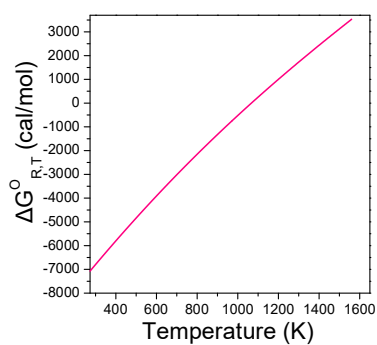
\* Robert C. Reid, John M. Prausnitz, Thomas K. Sherwood. 'The properties of Gases and Liquids'.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Θερμοδυναμική ανάλυση χημικών αντιδράσεων



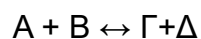
Διάγραμμα μεταβολής της ενθαλπίας,  $\Delta H^\circ_{R,T}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs,  $\Delta G^\circ_{R,T}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Θερμοδυναμική ανάλυση χημικών αντιδράσεων



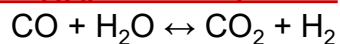
Υπολογισμός της σταθεράς ισορροπίας  $K_p$

$$\Delta G_{R,T}^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln K_p \Rightarrow K_p = \exp \left( -\frac{\Delta G_{R,T}^{\circ}}{R \cdot T} \right)$$

$$\Delta G_{R,T}^{\circ} = \Delta H^{\circ} - (\Delta a) \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2}(\Delta b) \cdot T^2 - \frac{1}{6}(\Delta c) \cdot T^3 - I \cdot R \cdot T$$

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

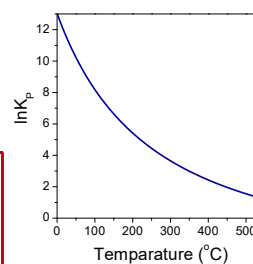
### Θερμοδυναμική ανάλυση χημικών αντιδράσεων



Υπολογισμός της σταθεράς ισορροπίας  $K_p$

$$\Delta G_{R,T}^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln K_p \Rightarrow K_p = \exp \left( -\frac{\Delta G_{R,T}^{\circ}}{R \cdot T} \right)$$

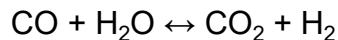
$$\Delta G_{R,T}^{\circ} = \Delta H^{\circ} - (\Delta a) \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2}(\Delta b) \cdot T^2 - \frac{1}{6}(\Delta c) \cdot T^3 - I \cdot R \cdot T$$



$$K_p = \exp \left( -\frac{4980.56}{T} - 0.3186 \cdot \ln T + 1.5372 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.3162 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 3.8233 \right)$$

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Θερμοδυναμική ανάλυση χημικών αντιδράσεων



Στοιχειομετρικός πίνακας της αντίδρασης WGS

|                             | CO + H <sub>2</sub> O |      | CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> |      |
|-----------------------------|-----------------------|------|----------------------------------|------|
| Αρχικά (mol)                | α                     | β    | γ                                | δ    |
| Αντιδρούν /παράγονται (mol) | αχ                    | αχ   | αχ                               | αχ   |
| Ισορροπία (mol)             | α-αχ                  | β-αχ | γ+αχ                             | δ+αχ |

$$n_{\text{total}} = \alpha - \alpha\chi + \beta - \alpha\chi + \gamma - \alpha\chi + \delta - \alpha\chi$$

$$K_p = \frac{(\alpha \cdot \chi + \gamma) \cdot (\alpha \cdot \chi + \delta)}{(\alpha + \beta + \gamma + \delta) \cdot (\alpha + \beta + \gamma + \delta)} \Rightarrow \frac{\alpha \cdot (1 - \chi) \cdot (\beta - \alpha \cdot \chi)}{(\alpha + \beta + \gamma + \delta) \cdot (\alpha + \beta + \gamma + \delta)}$$

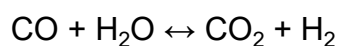
$$K_p = \frac{(\alpha \cdot \chi + \gamma) \cdot (\alpha \cdot \chi + \delta)}{\alpha \cdot (1 - \chi) \cdot (\beta - \alpha \cdot \chi)} \Rightarrow (K_p - 1) \cdot \alpha^2 \cdot \chi^2 - [K_p \cdot (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \cdot \alpha \cdot \chi + (K_p \cdot \alpha \cdot \beta - \gamma \cdot \delta)] = 0$$

Εξίσωση 2<sup>ου</sup> βαθμού  $\rightarrow \Delta = [K_p \cdot (\alpha + \beta + \gamma + \delta)]^2 \cdot \alpha^2 - 4 \cdot \alpha^2 \cdot (K_p - 1) \cdot (K_p \cdot \alpha \cdot \beta - \gamma \cdot \delta)$

$$\chi = \frac{[K_p \cdot (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \cdot \alpha - \sqrt{\Delta}]}{2 \cdot \alpha^2 \cdot (K_p - 1)}$$

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

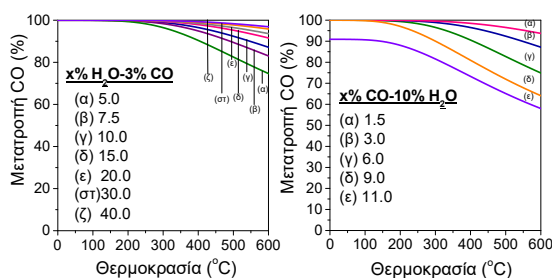
### Θερμοδυναμική ανάλυση χημικών αντιδράσεων



$$\chi = \frac{[K_p \cdot (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \cdot \alpha - \sqrt{\Delta}]}{2 \cdot \alpha^2 \cdot (K_p - 1)}$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{4980.56}{T} - 0.3186 \cdot \ln T + 1.5372 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.3162 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 3.8233\right)$$

Για δεδομένη σύσταση τροφοδοσίας μπορεί να υπολογιστεί η θερμοδυναμικά επιτρεπόμενη μετατροπή σε κάθε θερμοκρασία.



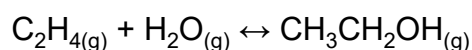
Μεταβολή της μετατροπής ισορροπίας του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για διάφορες συστάσεις του αντιδρώντος μίγματος

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Θερμοδυναμική ανάλυση χημικών αντιδράσεων

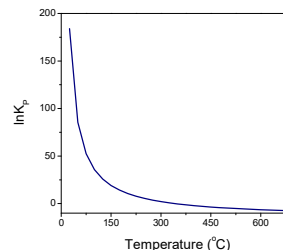
#### Παράδειγμα

- 1.1 Για την αντίδραση ενυδάτωσης του αιθυλενίου σε αιθανόλη στην αέρια φάση δίνονται οι τιμές των  $a$ ,  $b$  και  $c$  για κάθε ένωση που συμμετέχει στην αντίδραση. Σε θερμοκρασία  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$  η σταθερά ισορροπίας είναι  $K_p=6.8 \cdot 10^{-2}$  και στους  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$  είναι  $K_p=1.9 \cdot 10^{-3}$ . Να αναπτυχθεί μία έκφραση για τη σταθερά ισορροπίας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.



Σταθερές ιδανικών αερίων για την ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση.

| Ένωση                             | $a$<br>(cal/mol·K) | $b \cdot 10^3$<br>(cal/mol·K <sup>2</sup> ) | $c \cdot 10^6$<br>(cal/mol·K <sup>3</sup> ) |
|-----------------------------------|--------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| $\text{C}_2\text{H}_4$            | 2.83               | 28.60                                       | -8.73                                       |
| $\text{H}_2\text{O}$              | 6.97               | 3.46                                        | -4.83                                       |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | 6.99               | 39.74                                       | -11.93                                      |

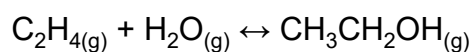


## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Θερμοδυναμική ανάλυση χημικών αντιδράσεων

#### Παράδειγμα

- 1.2 Να εκτιμηθεί η μέγιστη μετατροπή για την αντίδραση ενυδάτωσης του αιθυλενίου σε αιθανόλη στην αέρια φάση στους  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  και πίεση  $1\text{ atm}$ . Να χρησιμοποιηθούν τα δεδομένα του παραδείγματος 1.1 και να επιλεγεί ένας αρχικός λόγος  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}/\text{C}_2\text{H}_{4(g)}=5$

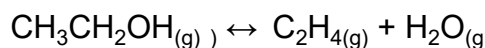


## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Θερμοδυναμική ανάλυση χημικών αντιδράσεων

#### Παράδειγμα

- 1.3 Εξετάζεται η δυνατότητα παραγωγής αιθυλενίου με καταλυτική αφυδάτωση αιθανόλης. Να βρεθεί η ελάχιστη θερμοκρασία όπου μπορεί να επιτευχθεί 98% μετατροπή αιθανόλης σε αιθυλένιο σε 1 bar συνολική πίεση. Θεωρείστε ότι αρχικά έχουμε 1 mol αιθανόλης.



Σταθερές ιδανικών αερίων για την ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, ενθαλπία  $\Delta H^\circ_f$  και ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού  $\Delta G^\circ_f$  των ενώσεων σε θερμοκρασία 298K και πίεση 1 atm.

| Ένωση                              | a<br>(cal/mol·K) | b·10 <sup>3</sup><br>(cal/mol·K <sup>2</sup> ) | c·10 <sup>6</sup><br>(cal/mol·K <sup>3</sup> ) | $\Delta H^\circ_{R,298}$<br>(kcal/mol) | $\Delta G^\circ_{R,298}$<br>(kcal/mol) |
|------------------------------------|------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>      | 2.83             | 28.60                                          | -8.73                                          | 12.496                                 | 16.282                                 |
| H <sub>2</sub> O                   | 6.97             | 3.46                                           | -4.83                                          | -57.798                                | -54.635                                |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH | 6.99             | 39.74                                          | -11.93                                         | -52.230                                | -40.230                                |

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Ταξινόμηση αντιδραστήρων

Ως προς:

- Το μέγεθος και το σχήμα
- Τη λειτουργία
- Τον αριθμό φάσεων στο χώρο αντίδρασης

#### Εργαστηριακοί αντιδραστήρες



#### Βιομηχανικοί αντιδραστήρες



Βιομηχανική μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Ταξινόμηση αντιδραστήρων

Ως προς:

- Το μέγεθος και το σχήμα
- Τη λειτουργία
- Τον αριθμό φάσεων στο χώρο αντίδρασης

- Μη συνεχούς ροής (διαλείποντος έργου, Batch)
- Συνεχούς ροής

Η έκταση της αντίδρασης και οι ιδιότητες του αντιδρώντος μίγματος μεταβάλλονται με το χρόνο.

Η έκταση της αντίδρασης και οι ιδιότητες του αντιδρώντος μίγματος μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με τη θέση στον αντιδραστήρα, αλλά όχι με το χρόνο.

- Πλήρους ανάδευσης (CSTR)
- Εμβολικής ροής (PFR)

Η σύσταση και η θερμοκρασία των αντιδρώντων είναι περίπου ίδιες σε όλα τα σημεία του αντιδραστήρα

Η μάζα της αντίδρασης αποτελείται από ρευστά στοιχεία στην αξονική διεύθυνση, τα οποία είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους ως προς τη σύσταση και τη θερμοκρασία.

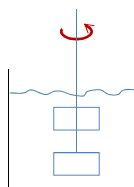
## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Ταξινόμηση αντιδραστήρων

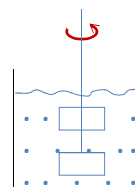
Ως προς:

- Το μέγεθος και το σχήμα
- Τη λειτουργία
- Τον αριθμό φάσεων στο χώρο αντίδρασης

Επηρεάζει τον αριθμό των βημάτων μεταφοράς μάζας και ενέργειας που πρέπει να υπολογισθούν στο σχεδιασμό του αντιδραστήρα.



(α) Ομογενής αντίδραση με συνεχή ροή και συνεχή ανάδευση



(β) Ετερογενής αντίδραση με συνεχή ροή και συνεχή ανάδευση

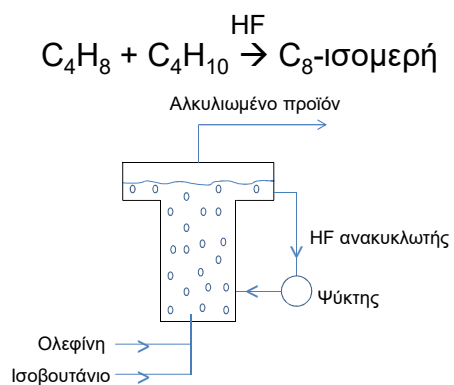
## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

### Ταξινόμηση αντιδραστήρων

Ως προς:

- Το μέγεθος και το σχήμα
- Τη λειτουργία
- Τον αριθμό φάσεων στο χώρο αντίδρασης

Επηρεάζει τον αριθμό των βημάτων μεταφοράς μάζας και ενέργειας που πρέπει να υπολογισθούν στο σχεδιασμό του αντιδραστήρα.



Ετερογενής αντίδραση υγρού-υγρού εμβολικής ροής  
(αντιδραστήρας αλκυλίωσης ολεφινών)