

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Εισαγωγή

Διαδικασία σχεδιασμού αντιδραστήρα:

- Καθορισμός του τύπου του αντιδραστήρα και των συνθηκών λειτουργίας.
- Εκτίμηση των χαρακτηριστικών για την ομαλή λειτουργία του αντιδραστήρα.
 - ✓ μέγεθος
 - ✓ σύσταση του προϊόντος ρεύματος
 - ✓ απαιτούμενες συνθήκες λειτουργίας (π.χ. θερμοκρασία, πίεση, σύσταση τροφοδοσίας)
- Εκτίμηση κόστους, ασφάλειας και περιβαλλοντικών παραγόντων
 - ↓
 - Ο βέλτιστος σχεδιασμός από οικονομική άποψη εξαρτάται από:
 - (α) τα υλικά,
 - (β) τα αρχικά και λειτουργικά έξοδα
 - (γ) την αξία πώλησης των προϊόντων.

Αρχικά, απαιτείται να καθοριστεί η μέθοδος εκτίμησης των παραμέτρων για την ομαλή λειτουργία του αντιδραστήρα και κατόπιν με τη βοήθεια μιας τεχνικής βελτιστοποίησης υπολογίζονται τα ιδανικότερα σχεδιαστικά μεγέθη.

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Εισαγωγή

Το πρώτο στάδιο σε μια διαδικασία σχεδιασμού είναι η εξαγωγή μιας ικανοποιητικής σχέσης για το ρυθμό της χημικής αντίδρασης => απαιτούνται πειραματικά αποτελέσματα, τα οποία είναι δυνατό να ληφθούν:

1. Από ένα εργαστηριακό ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα.

Οι λειτουργικές συνθήκες και ο τύπος του αντιδραστήρα επιλέγονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να διευκολύνουν το διαχωρισμό της επίδρασης των αντιστάσεων στη μεταφορά μάζας και θερμότητας (φυσικές διεργασίες) από τις παρατηρούμενες μετρήσεις.
2. Από έναν μικρού μεγέθους αντιδραστήρα στον οποίο είναι δυνατό να μεταβάλλονται η συγκέντρωση, η θερμοκρασία και η πίεση
3. Από έναν αντιδραστήρα βιομηχανικού μεγέθους.

→ Ο διαχωρισμός της επίδρασης των αντιστάσεων στη μεταφορά μάζας και θερμότητας από το εγγενές χημικό στάδιο είναι δύσκολος

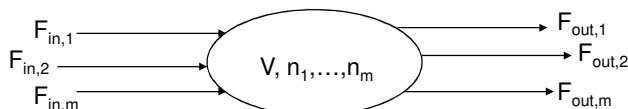
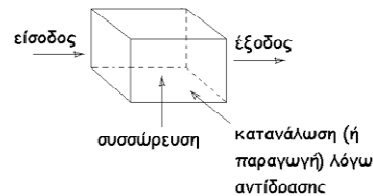
Η πρώτη μέθοδος θεωρείται πιο ακριβής και είναι και η πιο συνηθισμένη σε σχέση με τη δεύτερη και τη τρίτη.

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Ισοζύγιο μάζας

Έστω ένα σύστημα όγκου V που περιέχει m χημικές ενώσεις ($A_1, A_2, \dots, A_m$) με αριθμό moles $n_1, n_2, \dots, n_m$.

$F_{in,i}$ και $F_{out,i}$ είναι τα εισερχόμενα και εξερχόμενα moles της ουσίας A_i από το σύστημα ανά μονάδα χρόνου.



Ισοζύγιο μάζας:

$$\begin{aligned}
 & \left[\begin{array}{l} \text{Συσσώρευση} \\ \text{των moles της} \\ \text{ουσίας } A_i \text{ ανά} \\ \text{μονάδα χρόνου} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Εισερχόμενα} \\ \text{moles της} \\ \text{ουσίας } A_i \text{ ανά} \\ \text{μονάδα χρόνου} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Εξερχόμενα} \\ \text{moles της} \\ \text{ουσίας } A_i \text{ ανά} \\ \text{μονάδα χρόνου} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Παραγόμενα} \\ \text{moles της ουσίας } A_i \\ \text{ανά μονάδα χρόνου} \\ \text{από χημικές} \\ \text{αντιδράσεις} \end{array} \right] \\
 & \frac{d(n_i)/dt}{[\text{mol/sec}]} = F_{in,i} [\text{mol/sec}] - F_{out,i} [\text{mol/sec}] + R_i [\text{mol/sec}]
 \end{aligned}$$

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Ταξινόμηση χημικών αντιδραστήρων

1) Ως προς τον **τρόπο λειτουργίας**:

- Συνεχής (continuous)
- Ασυνεχής / διαλείποντος έργου (batch)
- Ημιδιαλείποντος έργου (semi-batch ή semi-continuous)

2) Ως προς τα **πρότυπα ροής και ανάμιξης**

- Τέλεια ανάμιξη - STR (Stirred Tank Reactor)
- Εμβολικής ροής - PFR (Plug Flow Reactor)
- Στην πράξη είμαστε κάπου ανάμεσα

3) Ως προς τον **αριθμό φάσεων**

- Ομογενείς αντιδραστήρες (Μία φάση)
- Ετερογενείς αντιδραστήρες (τουλάχιστον Δύο φάσεις)

4) Ως προς τις **θερμοκρασιακές συνθήκες**

- Ισο-θερμοκρασιακοί αντιδραστήρες
- Μη ισο-θερμοκρασιακοί αντιδραστήρες

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Ιδανικοί αντιδραστήρες

- **Batch** (διαλείποντος έργου – πλήρους ανάμιξης)
(Batch: κατά παρτίδες)
- **CSTR** (συνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης)
(Continuous Stirred Tank Reactor)
- **PFR** (εμβολικής ροής)
(Plug Flow Reactor)

Παραδοχές :

- ✓ Ισοθερμοκρασιακή λειτουργία
- ✓ Ομογενείς αντιδράσεις
- ✓ Όγκος σταθερός (η παραδοχή είναι εντάξει για υγρά, αλλά όχι για αέρια)

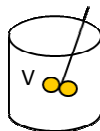
ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Ιδανικός αντιδραστήρας με πλήρη ανάδευση

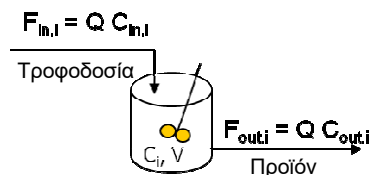
Ένας αντιδραστήρας με πλήρη ανάδευση ενδέχεται να λειτουργεί είτε σε συνθήκες μη συνεχούς λειτουργίας ή σε συνθήκες συνεχούς λειτουργίας.

- Η πλήρης ανάδευση του αντιδρώντος μίγματος εξασφαλίζει ομοιόμορφες ιδιότητες (π.χ. θερμοκρασία, συγκέντρωση) σε όλο τον όγκο του αντιδραστήρα.
- Οι ιδιότητες του αντιδρώντος μίγματος θα είναι ίδιες με αυτές του ρεύματος εξόδου (προϊόντων).

(A)



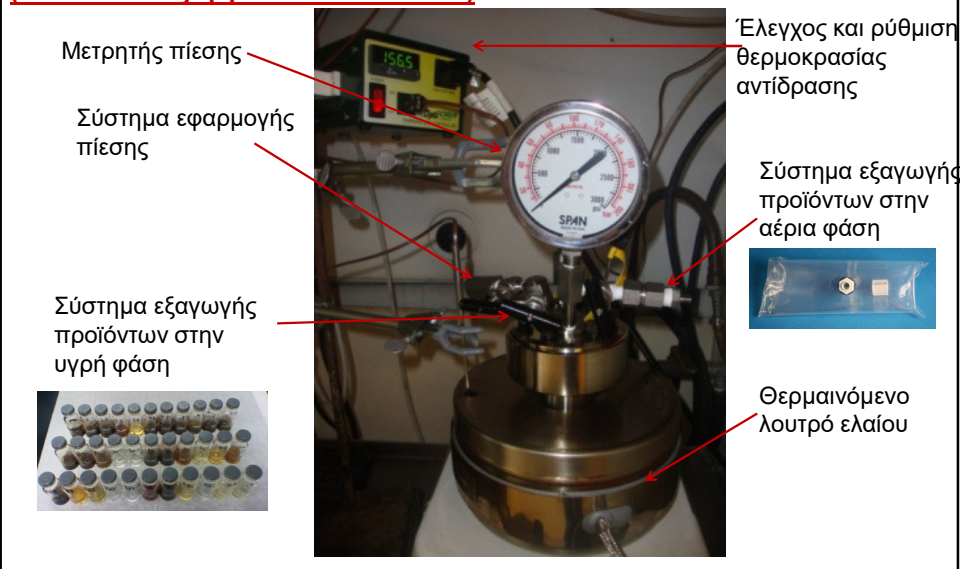
(B)



Ιδανικοί αντιδραστήρες με πλήρη ανάδευση: (A) Μη-συνεχούς λειτουργίας (διαλείποντος έργου-batch) και (B) Συνεχούς ροής (μόνιμης κατάστασης)

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

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

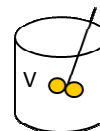


ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

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

Δεν υπάρχει συνεχής τροφοδοσία αλλά ούτε και ρεύμα εξόδου: $F_{in,i} = F_{out,i} = 0$

Υποθέτοντας τέλεια ανάμιξη $\Rightarrow$ η συγκέντρωση της κάθε ουσίας A_i είναι η ίδια παντού στον αντιδραστήρα όγκου V :



$$n_i = C_i V$$

$$[\text{mol}] = [\text{mol}/\text{m}^3] * [\text{m}^3]$$

και

$$R_i = r_i V$$

$$[\text{mol}/\text{s}] = [\text{mol}/(\text{s} * \text{m}^3)] * [\text{m}^3]$$

όπου: C_i είναι η συγκέντρωση της ουσίας A_i εντός του αντιδραστήρα

r_i είναι ο συνολικός ρυθμός της παραγωγής moles της ουσίας A_i λόγω χημικών αντιδράσεων ανά μονάδα όγκου.

Ισοζύγιο μάζας για την ουσία A_i :

$$d(n_i)/dt = r_i V \Rightarrow d(C_i V)/dt = r_i V$$

Εάν $V = \text{σταθ.}$:

$$dC_i/dt = r_i \Rightarrow C_i(t_f) - C_{i0} = \int_0^{t_f} r_i dt \quad \text{ή} \quad t_f = \int_{C_{i0}}^{C_i(t_f)} \frac{dC_i}{r_i} \quad (i=1,2,\dots,m)$$

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

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

Εφαρμογή για κινητική 1ης τάξης: $A \xrightarrow{k} \text{προϊόντα}$



Ρυθμός αντίδρασης: $r_A = -kC_A$

Απαιτούμενος χρόνος μετατροπής της ουσίας A από C_{A0} σε C_{Af} :

$$t_f = \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{r_A} = - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{kC_A} = - \frac{1}{k} [\ln C_A]_{C_{A0}}^{C_{Af}} = - \frac{1}{k} \ln \left(\frac{C_{Af}}{C_{A0}} \right)$$

Η παραπάνω σχέση μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της μετατροπής δεδομένου ότι:

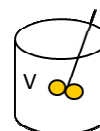
$$C_{Af} = C_{A0}(1 - x_A):$$

$$t_f = - \frac{1}{k} \ln \left(\frac{C_{Af}}{C_{A0}} \right) = - \frac{1}{k} \ln \left(\frac{C_{A0}(1 - x_A)}{C_{A0}} \right) = - \frac{\ln(1 - x_A)}{k}$$

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

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

Εφαρμογή για κινητική 1ης τάξης: $A \xrightarrow{k} \text{προϊόντα}$



Ρυθμός αντίδρασης: $r_A = -kC_A$

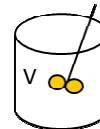
Εάν ενδιαφερόμαστε για την τελική συγκέντρωση (C_{Af}) ή την μετατροπή που επιτυγχάνεται (x_A) μετά από συγκεκριμένο χρόνο αντίδρασης (t_f):

$$\left. \begin{aligned} r_A = \frac{dC_A}{dt} = -kC_A &\Rightarrow C_{Af} = C_{A0} \cdot e^{-k \cdot t_f} \\ \text{Κι επειδή } C_{Af} = C_{A0}(1 - x_A): & \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} &(1 - x_A) = e^{-kt_f} \\ &\text{ή} \\ &t_f = - \frac{\ln(1 - x_A)}{k} \end{aligned}$$

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

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

Εφαρμογή για κινητική 2ης τάξης:



Ρυθμός αντίδρασης: $r_A = -k(C_A)^2$

Απαιτούμενος χρόνος μετατροπής της ουσίας A από C_{A0} σε C_{Af} :

$$t_f = \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{r_A} = - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{kC_A^2} = - \frac{1}{k} \left[-\frac{1}{C_A} \right]_{C_{A0}}^{C_{Af}} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{C_{Af}} - \frac{1}{C_{A0}} \right)$$

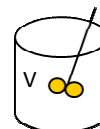
Η παραπάνω σχέση μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της μετατροπής δεδομένου ότι: $C_{Af} = C_{A0}(1-x_A)$:

$$t_f = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{C_{Af}} - \frac{1}{C_{A0}} \right) = \frac{1}{kC_{A0}} \left(\frac{1}{1-x_A} - 1 \right) \Rightarrow t_f = \frac{1}{kC_{A0}} \left(\frac{x_A}{1-x_A} \right)$$

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

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

Εφαρμογή για κινητική 2ης τάξης:



Ρυθμός αντίδρασης: $r_A = -k(C_A)^2$

Εάν ενδιαφερόμαστε για την τελική συγκέντρωση (C_{Af}) ή την μετατροπή που επιτυγχάνεται (x_A) μετά από συγκεκριμένο χρόνο αντίδρασης (t_f):

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -kC_A^2 \Rightarrow \left(\frac{1}{C_{Af}} - \frac{1}{C_{A0}} \right) = kt_f \Rightarrow \left. \begin{array}{l} \frac{1}{C_{A0}} \cdot \left(\frac{1}{1-x_A} - 1 \right) = k \cdot t_f \\ \text{ή} \\ t_f = \frac{1}{kC_{A0}} \left(\frac{x_A}{1-x_A} \right) \end{array} \right\} \text{Κι επειδή } C_{Af} = C_{A0}(1-x_A):$$

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

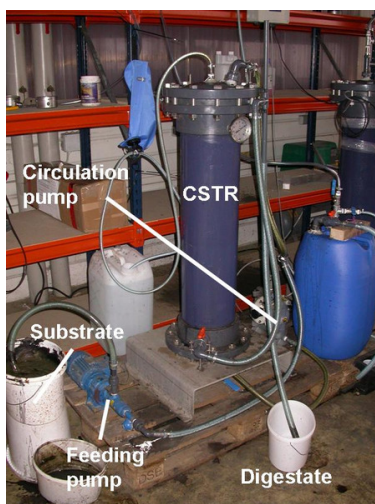
Ιδανικός αντιδραστήρας με πλήρη ανάδευση και μη-συνεχή ροή (Διαλείποντος έργου - *Batch reactor*)

Παράδειγμα 3.1:

Μια χημική ουσία Α διασπάται σε έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch) ακολουθώντας κινητική 1^{ης} τάξης. Για να μετατραπεί 50% του Α απαιτείται χρόνος ίσος με 5 min. Να υπολογίσετε πόσος χρόνος απαιτείται για μετατροπή 75% του Α.

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Ιδανικός αντιδραστήρας με πλήρη ανάδευση και συνεχή ροή σε μόνιμη κατάσταση (CSTR)



Το αντιδρών μίγμα είναι πολύ καλά αναμεμειγμένο και για αυτό στο πρότυπο CSTR γίνεται η παραδοχή ότι η θερμοκρασία και η συγκέντρωση είναι παντού η ίδια μέσα στον αντιδραστήρα και ίση με τη θερμοκρασία και συγκέντρωση εξόδου

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Ιδανικός αντιδραστήρας με πλήρη ανάδευση και συνεχή ροή σε μόνιμη κατάσταση (CSTR)

Τέλεια ανάμειξη:

$$\begin{aligned}n_i &= C_i V \\C_{out,i} &= C_i \\R_i &= r_i V\end{aligned}$$

Ισοζύγιο μάζας: $d(n_i)/dt = F_{in,i} - F_{out,i} + R_i$
 $d(C_i V)/dt = Q C_{in,i} - Q C_{out,i} + r_i V$

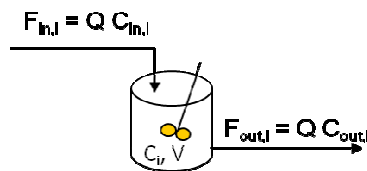
Εάν $V = \text{σταθ.}$: $d(C_i)/dt = (Q/V) C_{in,i} - (Q/V) C_i + r_i$

Όπου: $Q = Q_{in} = Q_{out}$ είναι η ογκομετρική ροή [m^3/sec] των εισερχομένων και εξερχομένων χημικών ενώσεων
 (αν η πυκνότητα παραμένει σταθερή $\Rightarrow V = \text{σταθ.}$)

Συνήθως η λειτουργία ενός CSTR γίνεται υπό μόνιμες συνθήκες, και επομένως: $d(n_i)/dt = d(C_i)/dt = 0$

Η εξίσωση σχεδιασμού απλοποιείται ως εξής: $V = Q(C_i - C_{in,i})/r_i \Rightarrow V = \frac{QC_{i0}X_i}{(-r_i)}$

Σημείωση: ο υπολογισμός του r_i γίνεται στις συνθήκες της εξόδου



ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Ιδανικός αντιδραστήρας με πλήρη ανάδευση και συνεχή ροή σε μόνιμη κατάσταση (CSTR)

Εφαρμογή για κινητική 1ης τάξης:



Ρυθμός αντίδρασης: $r_A = -kC_A = -kC_{A0}(1-x_A)$

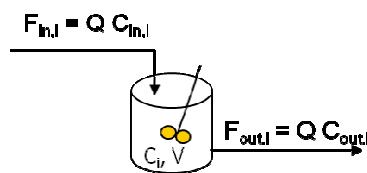
Αντικαθιστώντας στην σχεδιαστική εξίσωση:

$$V = \frac{QC_{A0}x_A}{kC_{A0}(1-x_A)}$$



$$V = \frac{Qx_A}{k(1-x_A)} \quad \text{ή} \quad \tau = \frac{x_A}{k(1-x_A)}$$

όπου $\tau = V/Q$ είναι ο μέσος χρόνος παραμονής εντός του αντιδραστήρα [s].



ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Ιδανικός αντιδραστήρας με πλήρη ανάδευση και συνεχή ροή σε μόνιμη κατάσταση (CSTR)

Εφαρμογή για κινητική 2ης τάξης:



Ρυθμός αντίδρασης: $r_A = -k(C_A)^2 = -k(C_{A0})^2(1-x_A)^2$

Αντικαθιστώντας στην σχεδιαστική εξίσωση:

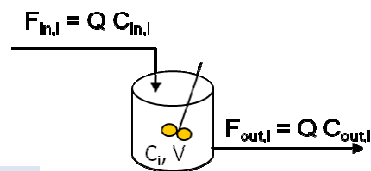
$$V = \frac{QC_{A0}x_A}{kC_{A0}^2(1-x_A)^2}$$



$$V = \frac{Qx_A}{kC_{A0}(1-x_A)^2}$$

$$\tau = \frac{x_A}{kC_{A0}(1-x_A)^2}$$

όπου $\tau = V/Q$ είναι ο μέσος χρόνος παραμονής εντός του αντιδραστήρα [s].

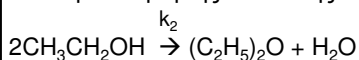


ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Ιδανικός αντιδραστήρας με πλήρη ανάδευση και συνεχή ροή σε μόνιμη κατάσταση (CSTR)

Παράδειγμα 3.2:

Η αιθεροποίηση της αιθανόλης είναι αντίδρασης δεύτερης τάξης:



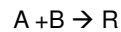
Όπου $k_2=0.33 \text{ lt}/(\text{mol s})$ στους 500°C . Να βρεθεί η μετατροπή x σε ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα CSTR όγκου 100 lt , αν η ογκομετρική παροχή καθαρής αιθανόλης ισούται με 0.2 lt/s και η αρχική της συγκέντρωση είναι 0.1 mol/lt .

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Ιδανικός αντιδραστήρας με πλήρη ανάδευση και συνεχή ροή σε μόνιμη κατάσταση (CSTR)

Παράδειγμα 3.3:

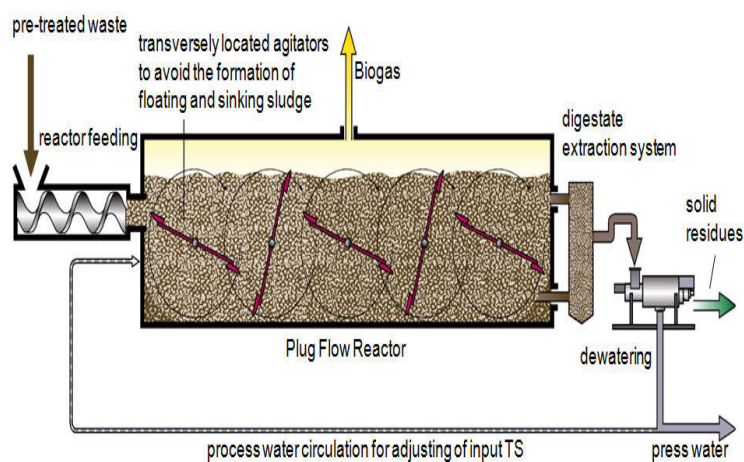
Μια υδατική τροφοδοσία $Q=400\text{lt/min}$ που περιέχει τα συστατικά A και B σε συγκεντρώσεις 100 mol/lt και 200 mol/lt , αντίστοιχα, εισέρχεται σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής με πλήρη ανάδευση(CSTR). Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι της μορφής:



Ο ρυθμός της αντίδρασης εκφράζεται από τη σχέση: $-r_A=200C_A C_B$ (mol/lt min). Βρείτε τον όγκο του αντιδραστήρα που απαιτείται για να επιτευχθεί 99.9% μετατροπή του A.

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Αυλωτός αντιδραστήρας (Tubular reactor - PFR)

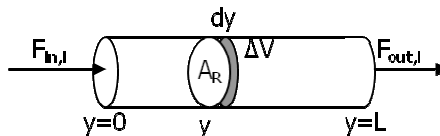


Σχηματική απεικόνιση αυλωτού αντιδραστήρα

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Αυλωτός αντιδραστήρας (Tubular reactor - PFR)

Σε αυτό το τύπο αντιδραστήρα δεν υπάρχει ανάμιξη στη διεύθυνση της ροής. Αντίθετα υπάρχει πλήρης ανάμιξη στη διεύθυνση κάθετα της ροής (ακτινική διεύθυνση).



Η διαφορά με τους προηγούμενους αντιδραστήρες είναι ότι καθώς τα αντιδρώντα και τα προϊόντα προχωρούν προς την έξοδο του αντιδραστήρα έχουμε συνθήκες που αλλάζουν συνέχεια.

Ισοζύγιο μάζας: $d(n_i)/dt = F_{in,i} - F_{out,i} + R_i$

Ο ρυθμός της αντίδρασης δεν παραμένει σταθερός κατά μήκος του αντιδραστήρα και επομένως $R_i \neq r_i V$.

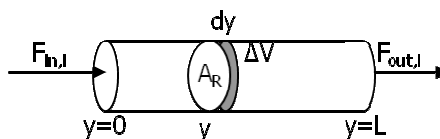
$$\frac{dn_i}{dt} = F_{in,i} - F_{out,i} + \int_V r_i dV$$

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Αυλωτός αντιδραστήρας (Tubular reactor - PFR)

Ισοζύγιο μάζας:

$$\frac{dn_i}{dt} = F_{in,i} - F_{out,i} + \int_V r_i dV$$



Συνήθως ενδιαφερόμαστε για λειτουργία υπό μόνιμες συνθήκες: $d(n_i)/dt = 0$

Ισοζύγιο μάζας: $F_{in,i} - F_{out,i} = -\int_V r_i dV$

Για αντιδραστήρα με διατομή εμβαδού A_R και μήκος L : $V = A_R \cdot L$

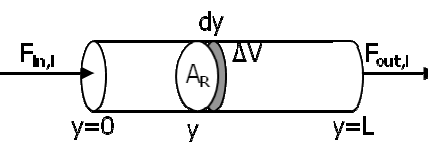
$$F_{in,i} - F_{out,i} = -\int_0^L r_i A_R dy$$

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Αυλωτός αντιδραστήρας (Tubular reactor - PFR)

Εναλλακτικά θεωρούμε σε απόσταση y από την είσοδο του αντιδραστήρα ένα διαφορικό κομμάτι όγκου $dV (= A_R \times dy)$ και καταλήγουμε στην διαφορική μορφή του ισοζυγίου μάζας:

$$dF_i = A_R r_i dy, \text{ όπου } F_i = F_{i0} (1 - x_i)$$



$$F_{i0} \frac{dx_i}{(-r_i)} = A_R dy$$

ή

Αν χρησιμοποιήσουμε σαν ανεξάρτητη μεταβλητή τον όγκο του αντιδραστήρα (αντί για το μήκος του):

$$dF_i = r_i dV, \text{ όπου } F_i = F_{i0} (1 - x_i)$$

$$F_{i0} \frac{dx_i}{(-r_i)} = dV$$

Ολοκληρώνοντας:

$$\int_0^{x_{if}} \frac{dx_i}{(-r_i)} = \frac{V}{F_{i0}}$$

Όπου $F_{i0} = Q C_{i0}$

$$\int_0^{x_{if}} \frac{dx_i}{(-r_i)} = \frac{\tau}{C_{i0}} \quad \text{Όπου } \tau = V/Q$$

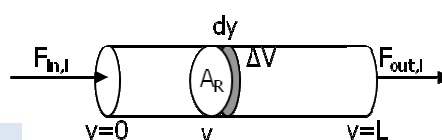
ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Αυλωτός αντιδραστήρας (Tubular reactor - PFR)

Εφαρμογή για κινητική 1ης τάξης:

$A \xrightarrow{k}$ προϊόντα

Ρυθμός αντίδρασης: $(-r_A) = kC_A = kC_{A0}(1 - x_A)$



Η σχεδιαστική εξίσωση σε διαφορική μορφή:

$$\frac{dx_A}{1 - x_A} = k C_{A0} \frac{dV}{F_{A0}}$$

Όπου $F_A = Q C_A$ και $F_{A0} = Q_0 C_{A0}$

Ολοκληρώνοντας:

$$\int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(1 - x_A)} = \frac{k}{Q_0} \cdot \int_0^V dV$$



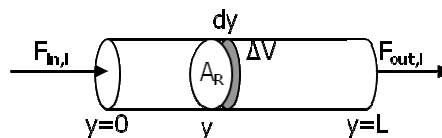
$$V = - \frac{Q_0 \ln(1 - x_{Af})}{k}$$

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Αυλωτός αντιδραστήρας (Tubular reactor - PFR)

Εφαρμογή για κινητική 2ης τάξης:

$A \xrightarrow{k}$ προϊόντα



Ρυθμός αντίδρασης: $r_A = -k(C_A)^2 = -k(C_{A0})^2(1-x_A)^2$

Αντικαθιστώντας στην σχεδιαστική εξίσωση:

$$\frac{dx_A}{(1-x_A)^2} = k \cdot C_{A0}^2 \cdot \frac{dV}{F_{A0}} \quad \text{Όπου } F_A = QC_A \text{ και } F_{A0} = Q_0 C_{A0}$$

Ολοκληρώνοντας:

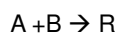
$$\int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} = k \cdot \frac{C_{A0}}{Q_0} \cdot \int_0^V dV \quad \rightarrow \quad V = \frac{Q_0 \cdot x_{Af}}{k \cdot C_{A0} \cdot (1-x_{Af})}$$

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Αυλωτός αντιδραστήρας (Tubular reactor - PFR)

Παράδειγμα 3.4:

Μια υδατική τροφοδοσία $Q=400\text{lt/min}$ που περιέχει τα συστατικά A και B σε συγκεντρώσεις 100 mol/lt και 200 mol/lt , αντίστοιχα, εισέρχεται σε αυλωτό αντιδραστήρα (PFR). Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι της μορφής:



Ο ρυθμός της αντίδρασης εκφράζεται από τη σχέση: $-r_A=200C_A C_B$ (mol/lt min). Βρείτε τον όγκο του αντιδραστήρα που απαιτείται για να επιτευχθεί 99.9% μετατροπή του A.

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Αυλωτός αντιδραστήρας (Tubular reactor - PFR)

Παράδειγμα 3.5:

Καθαρό υγρό A συγκέντρωσης 1 mol/lt εισέρχεται σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής V=2lt και αντιδρά ως εξής:



Ο ρυθμός της αντίδρασης εκφράζεται από τη σχέση:

$$-r_A = 0.05 C_A^2 \quad [\text{mol}/(\text{lt min})]$$

Βρείτε τη παροχή τροφοδοσίας που απαιτείται ώστε η συγκέντρωση του A στην έξοδο του αντιδραστήρα να είναι $C_A = 0.5 \text{ mol/lt}$

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Μεταβολή όγκου

Για τους ιδανικούς αντιδραστήρες κάνουμε τη παραδοχή ότι ο όγκος παραμένει σταθερός. Αυτή η παραδοχή δεν εμπεριέχει σφάλμα για αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην υγρή φάση. Δεν ισχύει όμως το ίδιο και για αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση.

Στη περίπτωση που κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης έχουμε μεταβολή όγκου, αυτή η μεταβολή θα πρέπει να ληφθεί υπόψη στην εξίσωση ρυθμού.

Υποθέτουμε ότι ο όγκος μεταβάλλεται γραμμικά με τη μετατροπή:

$V = V_0 (1 + \varepsilon_A x_A)$, όπου ε_A είναι η κλασματική μεταβολή του όγκου μεταξύ μηδενικής μετατροπής και ολικής μετατροπής του αντιδρώντος A, δηλ.

$$\varepsilon_A = \frac{V|_{x_A=1} - V|_{x_A=0}}{V|_{x_A=0}}$$

π.χ για την ισοθερμοκρασιακή αντίδραση $A \rightarrow 4B$

$$\varepsilon_A = (4-1)/1 = 3$$

υπό τη προϋπόθεση ότι η αντίδραση θα ξεκινήσει με καθαρό αντιδρών A

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

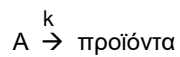
Μεταβολή όγκου

Για αντιδράσεις μεταβαλλόμενου όγκου (η πυκνότητας) ισχύουν οι σχέσεις οι οποίες συνδέουν τη συγκέντρωση με τη μετατροπή:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A \cdot x_A} \quad \text{και} \quad x_A = \frac{1-C_A/C_{A0}}{1+\varepsilon_A \cdot C_A/C_{A0}}$$

Η συγκέντρωση του αντιδρώντος A στην εξίσωση ρυθμού της αντίδρασης θα πρέπει να εκφραστεί συναρτήσει της κλασματική μεταβολή του όγκου ε_A .

Για παράδειγμα, για αντίδραση 1^{ης} τάξης:



$$\text{Ρυθμός αντίδρασης: } (-r_A) = kC_A \Rightarrow (-r_A) = k \cdot C_{A0} \cdot \frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A \cdot x_A}$$

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Αυλωτός αντιδραστήρας (Tubular reactor - PFR)

Παράδειγμα 3.6:

Καθαρό αέριο A συγκέντρωσης 1 mol/lt εισέρχεται σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής V=2lt και αντιδρά ως εξής:



Ο ρυθμός της αντίδρασης εκφράζεται από τη σχέση:

$$-r_A = 0.05C_A^2 \quad [\text{mol}/(\text{lt min})]$$

Βρείτε τη παροχή τροφοδοσίας που απαιτείται ώστε η συγκέντρωση του A στην έξοδο του αντιδραστήρα να είναι $C_A=0.5 \text{ mol/lt}$

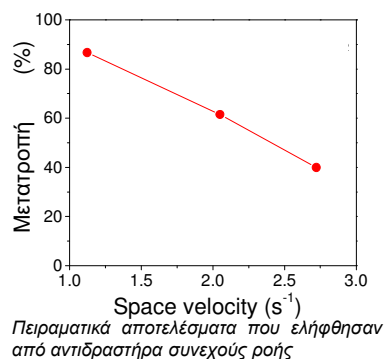
ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Ταχύτητα χώρου-χρόνου Αντιδραστήρα

Το πηλίκο $\tau = V/Q$ [s] εκφράζει το μέσο χρόνο παραμονής του ρευστού εντός του αντιδραστήρα για αντιδραστήρες που δεν παρουσιάζουν αλλαγή όγκου (δηλ. αλλαγή πυκνότητας) του αντιδρώντος μίγματος.

Το αντίστροφο του τ , δηλ. το πηλίκο Q/V έχει διαστάσεις αντίστροφου χρόνου και λέγεται ταχύτητα χώρου του αντιδραστήρα (space velocity).

Η ταχύτητα χώρου σε συνδυασμό με τη μετατροπή χρησιμοποιείται συχνά στην πράξη για τη περιγραφή της συνολικής λειτουργίας ενός αντιδραστήρα.



ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Σύνοψη σχεδιαστικών εξισώσεων

Batch

$$\frac{t_f}{C_{A0}} = \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

CSTR

$$\frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{x_A}{(-r_A)}$$

PFR

$$\frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

Όπου $\tau = V/Q$