



UNIVERSITY OF
WESTERN MACEDONIA



Κεφάλαιο 8:

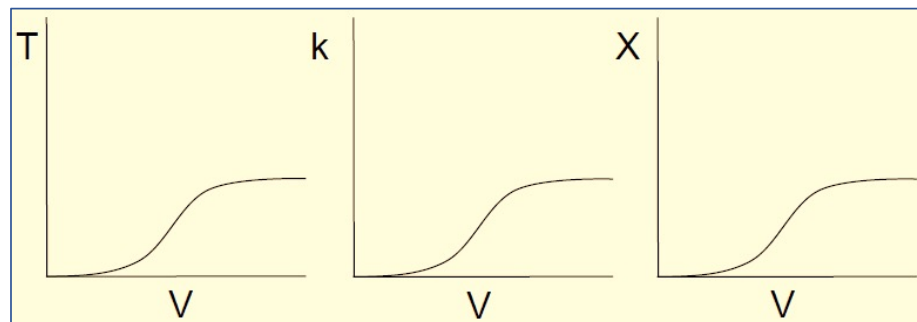
Σχεδιασμός Μη Ισοθερμοκρασιακών Αντιδραστήρων σε Μόνιμη Κατάσταση

8

Χημικές Διεργασίες II

1. Το Σκεπτικό – Εισαγωγικό Παράδειγμα

- Σε αντιδραστήρα **PFR** λαμβάνει χώρα υπό αδιαβατικές συνθήκες μία ισχυρά εξώθερμη αντίδραση υγρής φάσης $A \rightarrow B$. Ποιες **επιπρόσθετες πληροφορίες** απαιτούνται για να υπολογιστεί ο όγκος του αντιδραστήρα; **Η θερμοκρασία αυξάνεται με τη μετατροπή κατά μήκος του αντιδραστήρα!**



- Σχεδιαστική εξίσωση:
$$\frac{dX}{dV} = \frac{-r_A}{F_{A0}}$$

- Κινητική εξίσωση:
$$-r_A = k \cdot C_A$$

- Από την **εξίσωση Arrhenius** γνωρίζουμε ότι το k είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας:
$$k = k_{1T1} \cdot \exp \left[\frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

- Στοιχειομετρία:
$$v = v_0 \quad F_A = C_A \cdot v_0 \quad F_{A0} = C_{A0} \cdot v_0 \quad C_A = C_{A0} \cdot (1 - X)$$

- Συνδυάζοντας:
$$\frac{dX}{dV} = k_{1T1} \cdot \exp \left[\frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right] \cdot \frac{1-X}{v_0}$$

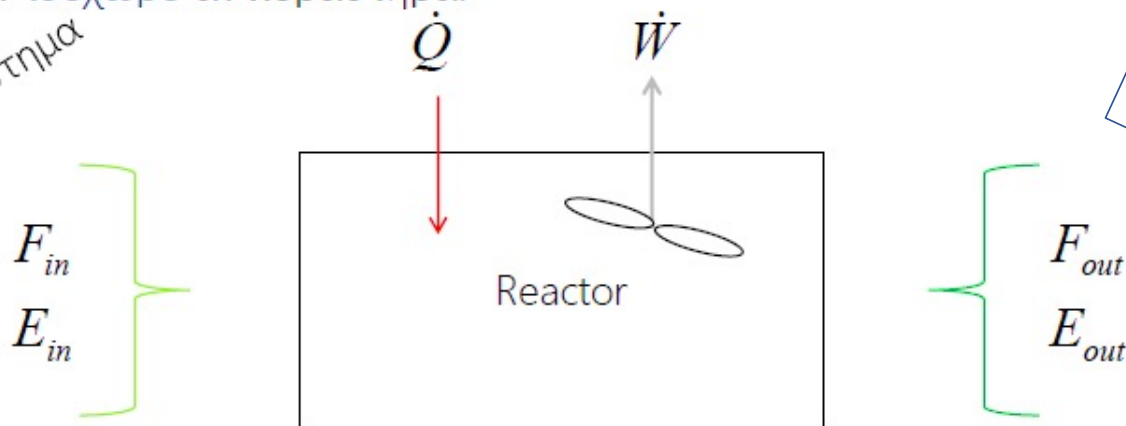
Χρειαζόμαστε μία άλλη σχέση που να συσχετίζει το X με το T ή το T με το V !

Ισοζύγιο ενέργειας: ενδεικτικά, αν η αντίδραση είναι αδιαβατική, θα δείξουμε ότι η **σχέση θερμοκρασίας-μετατροπής** μπορεί να γραφεί με τη μορφή:
$$T = T_0 + \frac{-\Delta H_{RX}^0}{C_{PA}} \cdot X$$

2. Ισοζύγιο Ενέργειας

ο Σε έναν ισόχωρο αντιδραστήρα:

Ανοιχτό σύστημα

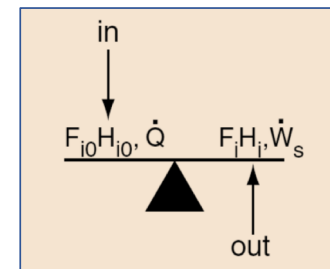
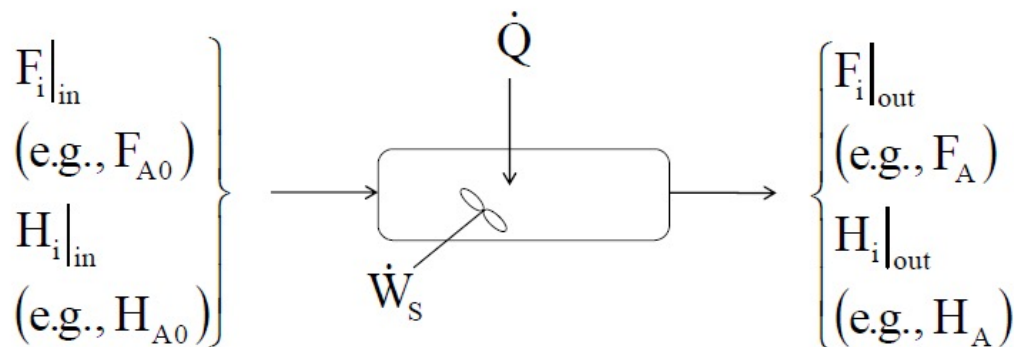


Μη Μόνιμη
Κατάσταση

$$\left(\begin{array}{l} \text{Ρυθμός} \\ \text{συσσώρευσης} \\ \text{ενέργειας} \\ \text{μέσα στο} \\ \text{σύστημα} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Ρυθμός ροής} \\ \text{θερμότητας} \\ \text{προς το} \\ \text{σύστημα} \\ \text{από το} \\ \text{περιβάλλον} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Ρυθμός} \\ \text{παραγωγής} \\ \text{έργου από} \\ \text{το σύστημα} \\ \text{προς το} \\ \text{περιβάλλον} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Ρυθμός} \\ \text{εισερχόμενης} \\ \text{ενέργειας} \\ \text{προς το} \\ \text{σύστημα με} \\ \text{ροή μάζας} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Ροή} \\ \text{εξερχόμενης} \\ \text{ενέργειας} \\ \text{από το} \\ \text{σύστημα με} \\ \text{ροή μάζας} \end{array} \right)$$

$$\frac{d\hat{E}_{sys}}{dt} \quad (\text{J/s}) = \quad \dot{Q} \quad (\text{J/s}) \quad - \quad \dot{W} \quad (\text{J/s}) \quad + \quad F_{in} E_{in} \quad (\text{J/s}) \quad - \quad F_{out} E_{out} \quad (\text{J/s})$$

Ο 1^{ος} Νόμος της Θερμοδυναμικής



ο Γενικό ισοζύγιο ενέργειας σε ανοιχτό σύστημα.

Παραδοχή

• Θα υποθέσουμε ότι τα περιεχόμενα χημικά είδη στον όγκο του συστήματος **αναδεύονται ικανοποιητικά**.

• Το ισοζύγιο ενέργειας μη μόνιμης κατάστασης για ένα ανοιχτό σύστημα πλήρους ανάμιξης, το οποίο περιέχει n χημικά είδη που εισέρχονται στο σύστημα και εξέρχονται από αυτό με αντίστοιχους μοριακούς ρυθμούς F_i (mol του i ανά χρόνο) και ενέργεια E_i (joules ανά mol του i), είναι:

Σημείο Εκκίνησης!

$$\frac{d\hat{E}_{\text{sys}}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \sum_{i=1}^n E_i F_i \Big|_{\text{in}} - \sum_{i=1}^n E_i F_i \Big|_{\text{out}}$$

**Μη Μόνιμη
Κατάσταση**

2. Ισοζύγιο Ενέργειας

Ο Όρος του Έργου

- Συνήθως διαχωρίζουμε τον όρο του έργου σε **έργο ροής** (απαιτείται για τη μεταφορά μάζας προς και από το σύστημα) και σε **αξονικό έργο** (π.χ. έργο ενός αναδευτήρα σε CSTR).

$$\dot{W} = - \sum_{i=1}^n F_i P \tilde{V}_i \Big|_{in} + \sum_{i=1}^n F_i P \tilde{V}_i \Big|_{out} + \dot{W}_s$$

- Το **έργο ροής** συνδυάζεται με τους όρους που αντιπροσωπεύουν την εναλλαγή ενέργειας λόγω της μαζικής ροής.

$$\frac{d\hat{E}_{sys}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_i (E_i + P \tilde{V}_i) \Big|_{in} - \sum_{i=1}^n F_i (E_i + P \tilde{V}_i) \Big|_{out}$$

- Σχεδόν πάντα, οι όροι της κινητικής, δυναμικής και οποιασδήποτε «άλλης» ενέργειας είναι **αμελητέοι** συγκριτικά με τους όρους της ενθαλπίας, της μεταφοράς θερμότητας και του έργου, και έτσι είναι δυνατό να απαλειφθούν.

Παραδοχή

$$E_i = U_i + \frac{u_i^2}{2} + gz_i + \text{other} \quad H_i = U_i + P \tilde{V}_i$$

$$\sum F_{i0} H_{i0} - \sum F_i H_i + \dot{Q} - \dot{W}_s = \frac{dE_{sys}}{dt}$$

Καλύτερο Σημείο Εκκίνησης!

Μη Μόνιμη
Κατάσταση

- Για να λύσουμε τα προβλήματα σχεδιασμού χημικών αντιδραστήρων παρουσία εναλλαγής θερμότητας, θα πρέπει να συσχετίσουμε τη θερμοκρασία, τη μετατροπή και τον ρυθμό της αντίδρασης.

$$\frac{d\hat{E}_{sys}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_i H_i \Big|_{in} - \sum_{i=1}^n F_i H_i \Big|_{out}$$

Μόνιμη κατάσταση: **Όρος Συσσώρευσης = 0**

1. Αδιαβατικοί Αντιδραστήρες

1. **Adiabatic** ($\dot{Q} \equiv 0$) CSTR, PFR, Batch, or PBR. The relationship between conversion calculated from the energy balance, X_{EB} , and temperature for $\dot{W}_s = 0$, constant C_{P_i} , and $\Delta C_P = 0$, is

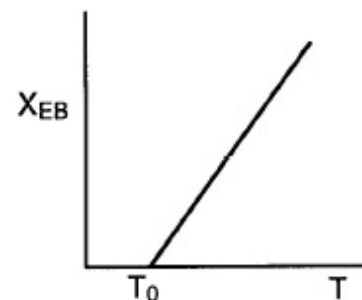
Conversion in terms of temperature

$$X_{EB} = \frac{\sum \Theta_i C_{P_i} (T - T_0)}{-\Delta H_{RX}^{\circ}} \quad (\text{T11-1.A})$$

Temperature in terms of conversion calculated from the energy balance

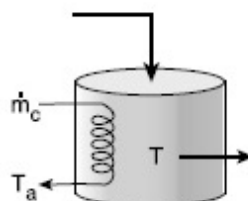
$$T = T_0 + \frac{(-\Delta H_{RX}^{\circ}) X_{EB}}{\sum \Theta_i C_{P_i}} \quad (\text{T11-1.B})$$

For an exothermic reaction ($-\Delta H_{RX} > 0$)



2. CSTR με Εναλλάκτη

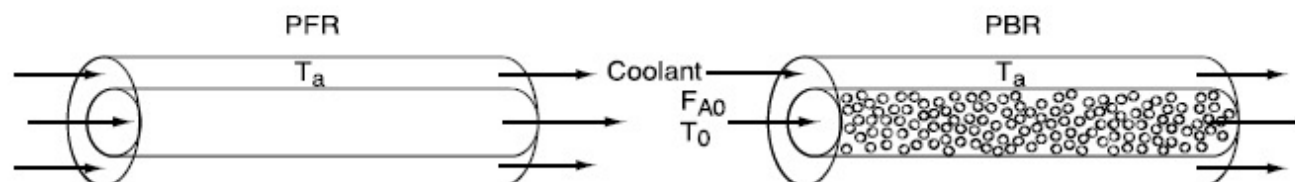
2. CSTR with heat exchanger, $UA (T_a - T)$, and large coolant flow rate



$$X_{EB} = \frac{\left(\frac{UA}{F_{A0}} (T - T_a) \right) + \sum \Theta_i C_{P_i} (T - T_0)}{-\Delta H_{RX}^o} \quad (T11-1.C)$$

3. PFR/PBR με Εναλλάκτη

3. PFR/PBR with heat exchange



In general most of the PFR and PBR energy balances can be written as

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(\text{Heat "generated"}) - (\text{Heat "removed"})}{\sum F_i C_{P_i}} = \frac{Q_g - Q_r}{\sum F_i C_{P_i}}$$

3. PFR/PBR με Εναλλάκτη (συνέχεια)

3A. PFR in terms of conversion

$$\frac{dT}{dV} = \frac{\overbrace{r_A \Delta H_{Rx}(T)}^{Q_g} - \overbrace{Ua(T - T_a)}^{Q_r}}{F_{A0}(\sum \Theta_i C_{P_i} + \Delta C_P X)} = \frac{Q_g - Q_r}{F_{A0}(\sum \Theta_i C_{P_i} + \Delta C_P X)} \quad (\text{T11-1.D})$$

3B. PBR in terms of conversion

$$\frac{dT}{dW} = \frac{r'_A \Delta H_{Rx}(T) - \frac{Ua}{\rho_b}(T - T_a)}{F_{A0}(\sum \Theta_i C_{P_i} + \Delta C_P X)} \quad (\text{T11-1.E})$$

3C. PBR in terms of molar flow rates

$$\frac{dT}{dW} = \frac{r'_A \Delta H_{Rx}(T) - \frac{Ua}{\rho_b}(T - T_a)}{\sum F_i C_{P_i}} \quad (\text{T11-1.F})$$

3. PFR/PBR με Εναλλάκτη (συνέχεια)

3D. PFR in terms of molar flow rates

$$\frac{dT}{dV} = \frac{r_A \Delta H_{Rx}(T) - Ua(T - T_a)}{\sum F_i C_{P_i}} = \frac{Q_g - Q_r}{\sum F_i C_{P_i}} \quad (\text{T11-1.G})$$

4. BR με Εναλλάκτη

4. Batch

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(r_A V)(\Delta H_{Rx}) - UA(T - T_a)}{\sum N_i C_{P_i}} \quad (\text{T11-1.H})$$

5. Semi-BR ή Ασταθής CSTR με Εναλλάκτη

5. For Semibatch or unsteady CSTR

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - \sum_{i=1}^n F_{i0} C_{P_i} (T - T_{i0}) + [-\Delta H_{Rx}(T)](-r_A V)}{\sum_{i=1}^n N_i C_{P_i}} \quad (\text{T11-1.I})$$

6. PFR με Πολλαπλές Αντιδράσεις

6. For multiple reactions in a PFR (q reactions and m species)

$$\frac{dT}{dV} = \frac{\sum_{i=1}^q r_{ij} \Delta H_{Rxi} - Ua(T - T_a)}{\sum_{j=1}^m F_j C_{Pj}} \quad (\text{T11-1.J})$$

$i = \text{reaction number}, j = \text{species}$

7. Εναλλάκτης Θερμότητας με μη Σταθερή Θερμοκρασία

7. Variable heat exchange fluid temperature, T_a

Co-current Exchange

Countercurrent Exchange

$$\frac{dT_a}{dV} = \frac{Ua(T - T_a)}{\dot{m}_c C_{Pc}} \quad (\text{T11-1.K})$$

$$\frac{dT_a}{dV} = \frac{Ua(T_a - T)}{\dot{m}_c C_{Pc}} \quad (\text{T11-1.L})$$

$$V = 0 \quad T_a = T_{a0}$$

$$V = V_{final} \quad T_a = T_{a0}$$

- Παραδειγματικά, χρησιμοποιώντας τον **πίνακα ανασκόπησης ισοζυγίων**:

Σε ένα αδιαβατικό σύστημα:

$$-r_A = KC_{A0}(1 - X)$$

$$-r_A = k_1 \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right] C_{A0}(1 - X)$$

$$T = T_0 + \frac{-\Delta H_{RX} X}{C_{PA}}$$

Υποθέτουμε το $X \rightarrow$ Υπολογίζουμε το $T \rightarrow$
 Υπολογίζουμε το $K \rightarrow$ Υπολογίζουμε το $-r_A \rightarrow$
 Υπολογίζουμε το $F_A/(-r_A) \rightarrow$ Υπολογίζουμε τέλος το V

Σε μη αδιαβατικό PFR:

$$\frac{dX}{dV} = k_1 \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right] C_{A0}(1 - X)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{U_a(T_a - T) + r_A \Delta H_{RX}(T)}{F_{A0} C_{PA}}$$

Το σύστημα των δύο διαφορικών εξισώσεων μπορεί να λυθεί αναλυτικά.

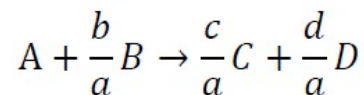
2. Ισοζύγιο Ενέργειας

Χρήση Μοριακών Ρυθμών Ροής

- Θα θεωρήσουμε τώρα συστήματα ροής τα οποία λειτουργούν σε μόνιμη κατάσταση.

$$\dot{Q} - \dot{W}_S + \sum F_{i0} H_{i0} - \sum F_i H_i = 0$$

- Αν έχουμε μια **αντίδραση** της μορφής:



Είσοδος

Έξοδος

$$\sum H_{i0} F_{i0} = H_{A0} F_{A0} + H_{B0} F_{B0} + H_{C0} F_{C0} + H_{D0} F_{D0} + H_{I0} F_{I0}$$

$$\sum H_i F_i = H_A F_A + H_B F_B + H_C F_C + H_D F_D + H_I F_I$$

- Εκφράζουμε τους μοριακούς ρυθμούς ροής ως προς τη **μετατροπή**.

Ανοιχτό Σύστημα
Μόνιμη Κατάσταση
Όπου «0»: συνθήκες
Εισόδου του αντιδραστήρα.

$$\left. \begin{aligned} F_A &= F_{A0}(1 - X) \\ F_B &= F_{A0} \left(\Theta_B - \frac{b}{a} X \right) \\ F_C &= F_{A0} \left(\Theta_C + \frac{c}{a} X \right) \\ F_D &= F_{A0} \left(\Theta_D + \frac{d}{a} X \right) \\ F_I &= \Theta_I F_{A0} \end{aligned} \right\} \text{Στοιχειομετρία}$$

where $\Theta_i = \frac{F_{i0}}{F_{A0}}$

Χρήση Μοριακών Ρυθμών Ροής

συνέχεια

$$\sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i = F_{A0} [(H_{A0} - H_A) + (H_{B0} - H_B) \Theta_B + (H_{C0} - H_C) \Theta_C + (H_{D0} - H_D) \Theta_D + (H_{I0} - H_I) \Theta_I] - \left(\frac{d}{a} H_D + \frac{c}{a} H_C - \frac{b}{a} H_B - H_A \right) F_{A0} X$$

ΔH_{Rx}

- Ο όρος αυτός ονομάζεται **θερμότητα αντίδρασης** σε θερμοκρασία T και συμβολίζεται ως ΔH_{Rx} .

- Όλες οι ενθαλπίες υπολογίζονται στη **θερμοκρασία εξόδου** από τον όγκο του συστήματος. Συνεπώς, $\Delta H_{Rx}(T)$ είναι η θερμότητα της αντίδρασης σε ορισμένη θερμοκρασία T.

$$\Delta H_{Rx}(T) = \frac{d}{a} H_D(T) + \frac{c}{a} H_C(T) - \frac{b}{a} H_B(T) - H_A(T)$$

- Η θερμότητα της αντίδρασης εκφράζεται ανά mol του χημικού είδους που έχουμε επιλέξει ως βάση υπολογισμών.

$$\sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i = F_{A0} \sum_{i=1}^n \Theta_i (H_{i0} - H_i) - \Delta H_{Rx}(T) F_{A0} X$$

Με Ενθαλπίες

- Εάν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης λάβει χώρα μεταβολή φάσης, πρέπει να χρησιμοποιηθεί αυτός ο τύπος του **ισοζυγίου ενέργειας**.

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + F_{A0} \sum_{i=1}^n \Theta_i (H_{i0} - H_i) - \Delta H_{Rx}(T) F_{A0} X = 0$$

Ανάλυση Ενθαλιπών

Παραδοχή

- Αγνοούμε οποιεσδήποτε μεταβολές της ενθαλπίας λόγω ανάμιξης, οπότε οι μερικές μοριακές ενθαλπίες είναι ίσες με τις μοριακές ενθαλπίες των καθαρών συστατικών.

$$H_i = H_i^\circ(T_R) + \Delta H_{Qi} \quad \Delta H_{Qi} = \int_{T_1}^{T_2} C_{P_i} dT$$

- Η μοριακή ενθαλία του χημικού είδους i σε ορισμένη θερμοκρασία και πίεση εκφράζεται ως προς την ενθαλία σχηματισμού του i σε ορισμένη θερμοκρασία αναφοράς συν τη μεταβολή της ενθαλπίας, η οποία οφείλεται στην αύξηση της θερμοκρασίας από τη θερμοκρασία αναφοράς στην ορισμένη θερμοκρασία.

$$H_i(T) = H_i^\circ(T_R) + \int_{T_R}^T C_{P_i} dT$$

$$H_i - H_{i0} = \left[H_i^\circ(T_R) + \int_{T_R}^T C_{P_i} dT \right] - \left[H_i^\circ(T_R) + \int_{T_R}^{T_{i0}} C_{P_i} dT \right]$$

$$= \int_{T_{i0}}^T C_{P_i} dT = C_{P_i} [T - T_{i0}]$$

Παραδοχή

- Ένας πολύ μεγάλος αριθμός χημικών αντιδράσεων δεν περιλαμβάνουν μεταβολή φάσης. Τότε, για να υπολογίσουμε τη μεταβολή της ενθαλπίας από τη θερμοκρασία εισόδου σε θερμοκρασία T , ολοκληρώνουμε για σταθερό C_{P_i} .

Με Θερμοκρασίες

$$\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \sum_{i=1}^n \Theta_i C_{P_i} [T - T_{i0}] - \Delta H_{R_x}(T) F_{A0} X = 0$$

Ενθαλπία Αντίδρασης

- Η **θερμότητα (ενθαλπία) της αντίδρασης** εκφράζεται ως προς την ενθαλπία κάθε χημικού είδους στην ίδια θερμοκρασία:
- Το πρώτο σύνολο όρων στο δεξιό σκέλος της εξίσωσης αντιστοιχεί στη **θερμότητα της αντίδρασης στη θερμοκρασία αναφοράς**.
- Ο δεύτερος όρος στις αγκύλες του δεξιού σκέλους της εξίσωσης αντιστοιχεί στην **ολική μεταβολή της θερμοχωρητικότητας** ανά mol του αντιδρώντος A, ΔC_p .
- Η **διπλανή εξίσωση** υπολογίζει τη θερμότητα της αντίδρασης σε οποιαδήποτε θερμοκρασία ως προς τη θερμότητα της αντίδρασης σε μία θερμοκρασία αναφοράς (συνήθως 298 K) και τον όρο ΔC_p .

$$\Delta H_{Rx}(T) = \frac{d}{a} H_D(T) + \frac{c}{a} H_C(T) - \frac{b}{a} H_B(T) - H_A(T)$$

$$H_i(T) = H_i^\circ(T_R) + \int_{T_R}^T C_{P_i} dT = H_i^\circ(T_R) + C_{P_i}(T - T_R)$$

$$\Delta H_{Rx}(T) = \left[\frac{d}{a} H_D^\circ(T_R) + \frac{c}{a} H_C^\circ(T_R) - \frac{b}{a} H_B^\circ(T_R) - H_A^\circ(T_R) \right] + \left[\frac{d}{a} C_{P_D} + \frac{c}{a} C_{P_C} - \frac{b}{a} C_{P_B} - C_{P_A} \right] (T - T_R)$$

$$\Delta H_{Rx}(T) = \Delta H_{Rx}^\circ(T_R) + \Delta C_p(T - T_R)$$

Ενθαλπία Αντίδρασης

- Το **ισοζύγιο ενέργειας σε μόνιμη κατάσταση** παίρνει τώρα την παρακάτω μορφή:

$$\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \sum_{i=1}^n \Theta_i C_{P_i} (T - T_{i0}) - [\Delta H_{R_X}^\circ(T_R) + \Delta C_P (T - T_R)] F_{A0} X = 0$$

Μόνιμη Κατάσταση

- Για ευκολία, απλοποιούμε τον όρο που εκφράζει τα αθροίσματα.

- Στα περισσότερα συστήματα, ο όρος του **αξονικού έργου** μπορεί να αγνοηθεί:

Παραδοχή

$$\dot{Q} - F_{A0} \sum \Theta_i C_{P_i} (T - T_{i0}) - [\Delta H_{R_X}^\circ(T_R) + \Delta C_P (T - T_R)] F_{A0} X = 0$$

Παραδοχή

- Σε όλα σχεδόν τα συστήματα που θα μελετήσουμε τα αντιδρώντα θα εισέρχονται στο σύστημα στην ίδια θερμοκρασία, οπότε $T_{i0} = T_0$.
- Η **παραπάνω σχέση** συσχετίζει τη θερμοκρασία με τους μοριακούς ρυθμούς ροής και τον βαθμό μετατροπής για σύστημα υπό μόνιμη κατάσταση.

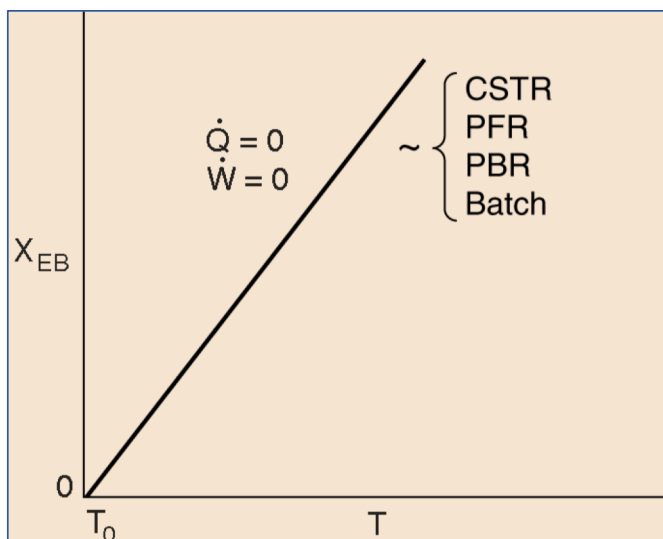
Ισοζύγιο Ενέργειας σε Αδιαβατική Λειτουργία

Παραδοχές

- Θεωρούμε μηδενικό έργο, αδιαβατική λειτουργία και $T_{i0} \equiv T_0$.
- Σε πολλές περιπτώσεις, ο όρος " $\Delta C_P \cdot (T - T_R)$ " είναι αμελητέος σε σχέση με τον όρο " ΔH_{Rx}^0 " οπότε η γραφική παράσταση του X ως προς το T είναι μία ευθεία γραμμή.

$$\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \sum_{i=1}^n \Theta_i C_{P_i} (T - T_{i0}) - [\Delta H_{Rx}^0 (T_R) + \Delta C_P (T - T_R)] F_{A0} X = 0$$

$$X = \frac{\sum \Theta_i C_{P_i} (T - T_0)}{-[\Delta H_{Rx}^0 (T_R) + \Delta C_P (T - T_R)]}$$



- Στη γραφική παράσταση, ο δείκτης EB υποδηλώνει ότι η μετατροπή έχει υπολογιστεί από το ισοζύγιο ενέργειας και όχι από το ισοζύγιο μάζας.
- Η παραπάνω εξίσωση ισχύει για αντιδραστήρες συνεχούς ροής CSTR, PFR, PBR καθώς και για αντιδραστήρες ασυνεχούς ροής (BR).

Για $Q = 0$ και $W_s = 0$ η παραπάνω εξίσωση συσχετίζει τη μετατροπή με τη θερμοκρασία. Η σχέση αυτή θα πρέπει να συνδυαστεί με το ισοζύγιο μάζας, για την επίλυση των προβλημάτων σχεδιασμού των χημικών αντιδραστήρων.

- ❖ Κανονικό βουτάνιο $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ πρόκειται να ισομεριστεί προς ισοβουτάνιο $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ **αδιαβατικά** στην **υγρή φάση**. Η **κινητική σταθερά** της αντίδρασης είναι ίση με $31,1 \text{ hr}^{-1}$ στους 360 K .
- Υπολογίστε τον **όγκο** του αντιδραστήρα **PFR** που απαιτείται για την κατεργασία 163 kmol/hr για να επιτευχθεί μετατροπή **70%** ενός μίγματος **90 mol% $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$** και **10 mol% ισοπεντανίου ($i\text{-C}_5\text{H}_{12}$)**, το οποίο θεωρείται **αδρανές**.
- ❖ Η **τροφοδοσία** εισέρχεται στους 330 K .
- Επιπλέον, να υπολογιστεί ο **όγκος** του ίδιου αντιδραστήρα για **βαθμό μετατροπής 40%** και να συγκριθεί με την περίπτωση που ο αντιδραστήρας αντικατασταθεί με έναν **CSTR**.
- ❖ Πρόσθετες πληροφορίες:
 - $\Delta H_{\text{RX}} = -6900 \text{ J/mol } n\text{-C}_4\text{H}_{10}$
 - E (ενέργεια ενεργοποίησης) = $65,7 \text{ kJ/mol}$
 - $K_C = 3,03$ στους $60 \text{ }^\circ\text{C}$
 - $C_{A0} = 9,3 \text{ kmol/m}^3$
 - $C_{P,n\text{-C}_4\text{H}_{10}} = C_{P,i\text{-C}_4\text{H}_{10}} = 141 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$
 - $C_{P,i\text{-C}_5\text{H}_{12}} = 161 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

1. **Adiabatic** ($\dot{Q} = 0$) CSTR, PFR, Batch, or PBR. The relationship between conversion calculated from the energy balance, X_{EB} , and temperature for $\dot{W}_s = 0$, constant C_{P_i} , and $\Delta C_P = 0$, is

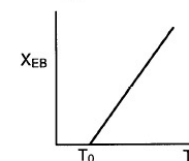
Conversion in terms of temperature

$$X_{\text{EB}} = \frac{\sum \Theta_i C_{P_i} (T - T_0)}{-\Delta H_{\text{RX}}^{\circ}} \quad (\text{T11-1.A})$$

Temperature in terms of conversion calculated from the energy balance

$$T = T_0 + \frac{(-\Delta H_{\text{RX}}^{\circ}) X_{\text{EB}}}{\sum \Theta_i C_{P_i}} \quad (\text{T11-1.B})$$

For an exothermic reaction ($-\Delta H_{\text{RX}} > 0$)



Παράδειγμα 8.1 (2/5)

X	T (K) Εξ. [1]	k (hr ⁻¹) Εξ. [2]	K _C Εξ. [3]	X _e Εξ. [4]	-r _A (kmol/(m ³ ·hr)) Εξ. [5]	F _{A0} /(-r _A) (m ³)
0	330	4,22	3,1	0,75	39,2	3,74
0,2	338,7	7,76	2,9	0,74	52,8	2,78
0,4	347,3	14,02	2,73	0,73	58,6	2,5
0,6	356,6	24,27	2,57	0,72	37,7	3,88
0,65	358,1	27,74	2,54	0,718	24,5	5,99
0,7	360,3	31,67	2,5	0,715	6,2	23,29



Simpson's three-eighths rule (four-point) (Figure A-4). An improved version of Simpson's one-third rule can be made by applying *Simpson's three-eighths rule*:

$$\int_{x_0}^{x_3} f(X) dX = \frac{3}{8}h[f(X_0) + 3f(X_1) + 3f(X_2) + f(X_3)] \quad (\text{A-22})$$

where

$$h = \frac{X_3 - X_0}{3} \quad X_1 = X_0 + h \quad X_2 = X_0 + 2h$$

Simpson's one-third rule (three-point) (Figure A-3). A more accurate evaluation of the integral can be found with the application of Simpson's rule:

$$\int_{x_0}^{x_2} f(X) dX = \frac{h}{3}[f(X_0) + 4f(X_1) + f(X_2)] \quad (\text{A-21})$$

where

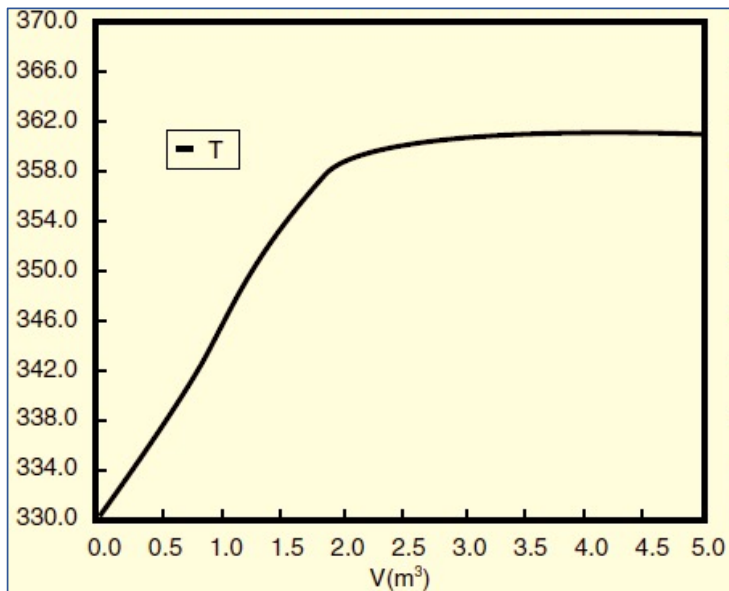
$$h = \frac{X_2 - X_0}{2} \quad X_1 = X_0 + h$$

Παράδειγμα 8.1 (3/5)

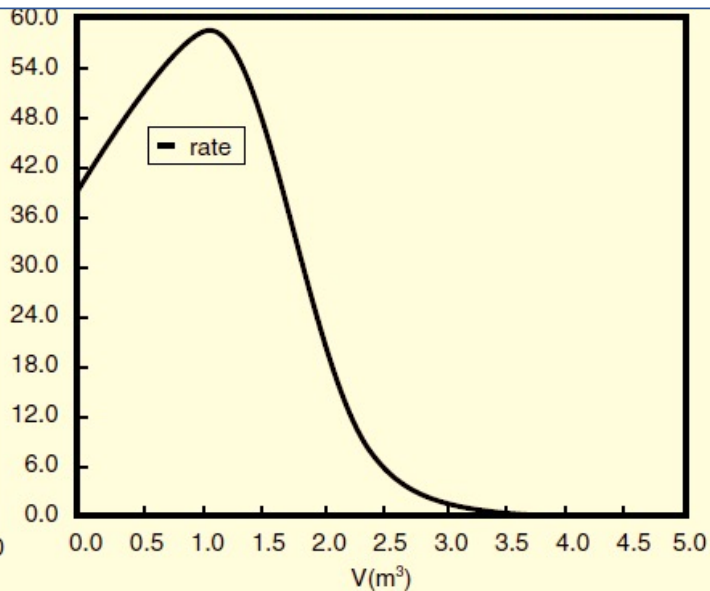
$$\frac{dX}{dV} = 1,97 \cdot e^{\left[\frac{952,7 \cdot X - 658,5}{330 + 43,4 \cdot X}\right]} \cdot \left(1 - \left(1 + \frac{1}{3,03 \cdot e^{\left[\frac{-108,2 \cdot X + 7,48}{330 + 43,4 \cdot X}\right]}}\right) \cdot X\right)$$

$$V = 0 \rightarrow X = 0$$

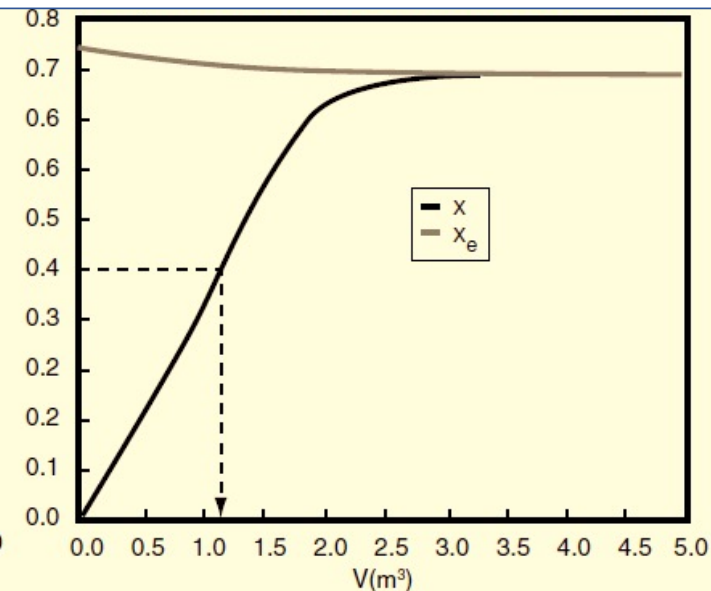
Κατανομή της θερμοκρασίας
λειτουργίας του αντιδραστήρα ως
προς τον όγκο του.

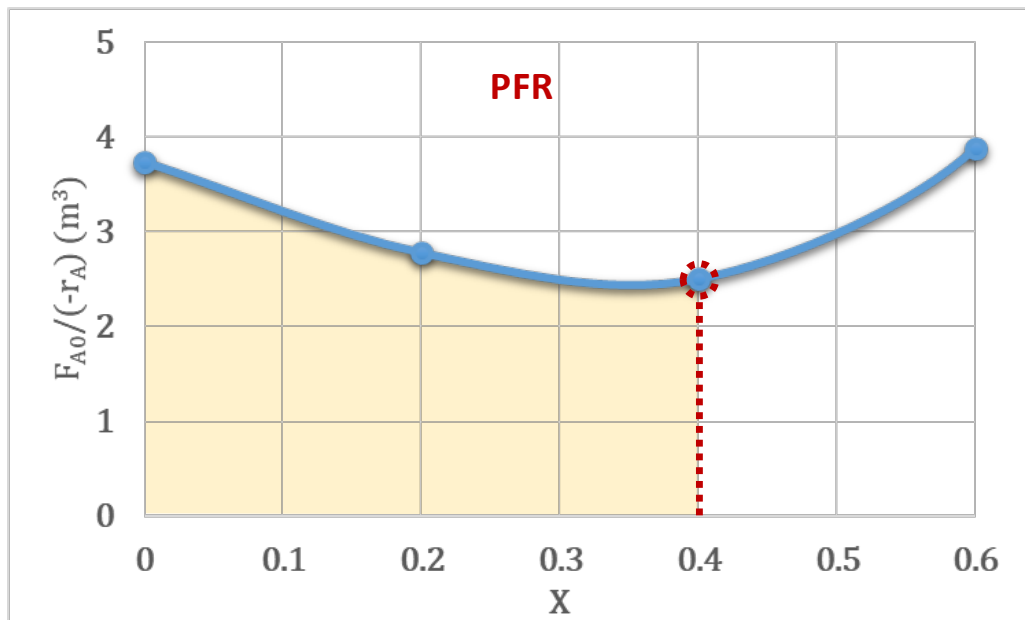


Κατανομή του ρυθμού ταχύτητας
της αντίδρασης ως προς τον όγκο
του αντιδραστήρα.

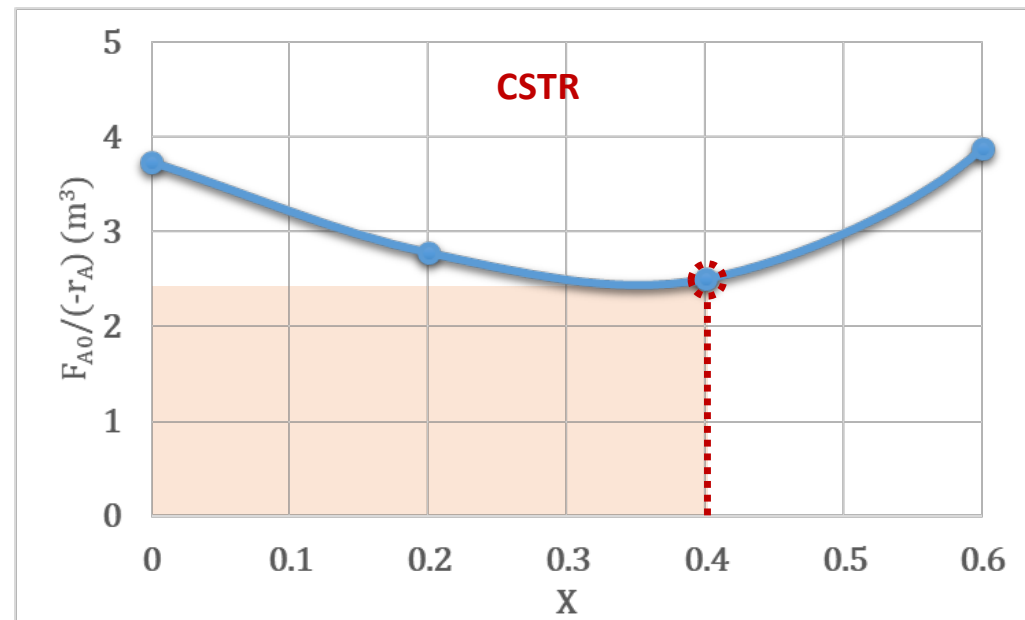


Κατανομή του βαθμού
μετατροπής και της μετατροπής
στην ισορροπία ως προς τον όγκο
του αντιδραστήρα.





Διάγραμμα Levenspiel για τον PFR αντιδραστήρα.



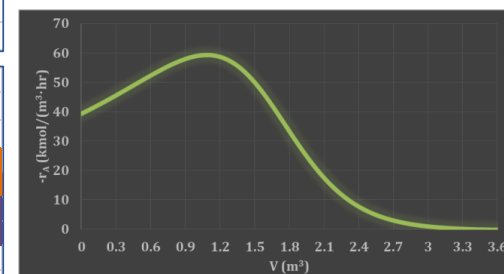
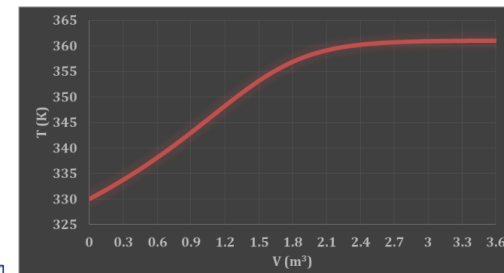
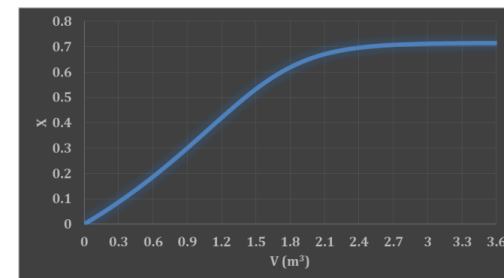
Διάγραμμα Levenspiel για τον CSTR αντιδραστήρα.

Παράδειγμα 8.1 (5/5)



Αριθμητική Λύση Runge-Kutta 4th Order Method (RK4)

Επίλυση μίας ΔΕ με τη Μέθοδο RK4	Για το Παράδειγμα 8.1
Η ΔΕ έχει τη γενική μορφή: $\frac{dX}{dt} = f(t, X)$	X: X (βαθμός μετατροπής) t: V (όγκος) X ₀ : X ₀ = 0
Με αρχική συνθήκη: $t = t_0 \rightarrow X = X_0$	Eισαγωγή δεδομένων
Το πεδίο ολοκλήρωσης είναι: $t_0 \leq t \leq t_N$	t ₀ : V ₀ = 0 t _N : V _N = 3.6
*Το αρχικό και το τελικό σημείο ολοκλήρωσης είναι δικές μας επιλογές	N = 100
Οι επαναλήψεις ολοκλήρωσης είναι: N	h = 0.036
*Ο αριθμός επαναλήψεων είναι επίσης δική μας επιλογή	
*N = 100 είναι μία αρκετά καλή επιλογή	
Το βήμα ολοκλήρωσης είναι: $h = \frac{t_N - t_0}{N}$	
Ξεκινώντας από την αρχική συνθήκη, κάθε επόμενη τιμή του X δίνεται από τη σχέση: $X_{i+1} = X_i + \frac{1}{6} \cdot (k_1 + 2 \cdot k_2 + 2 \cdot k_3 + k_4)$	
Οι αρχικές τιμές είναι t = t ₀ και X = X ₀	όπου: k ₁ = h · f(t _i , X _i) k ₂ = h · f(t _i + $\frac{h}{2}$, X _i + $\frac{k_1}{2}$) k ₃ = h · f(t _i + $\frac{h}{2}$, X _i + $\frac{k_2}{2}$) k ₄ = h · f(t _i + h, X _i + k ₃)
Η πρώτη επανάληψη γίνεται για X ₁ = X ₀ + ... (σύμφωνα με τις δυτλανές σχέσεις)	
Έπειτα: t ₁ = t ₀ + h	
Η δεύτερη επανάληψη γίνεται για X ₂ = X ₁ + ... (σύμφωνα με τις δυτλανές σχέσεις)	
Οι επαναλήψεις ολοκληρώνονται όταν t _n = t _N	



Η μορφή της ΔΕ του Παραδείγματος 8.1 που πρέπει να λυθεί είναι:

$$\frac{dX}{dV} = 1,97 \cdot e^{\left[\frac{952,7 \cdot X - 658,5}{330 + 43,4 \cdot X}\right]} \cdot \left(1 - \left(1 + \frac{1}{3,03 \cdot e^{\left[\frac{-108,2 \cdot X + 7,48}{330 + 43,4 \cdot X}\right]}}\right) \cdot X\right)$$

Τα δεδομένα του όγκου και της μετατροπής αντιγράφονται από την αριθμητική επίλυση της ΔΕ
Η θερμοκρασία υπολογίζεται από τη δυτλανή σχέση του Παραδείγματος 8.1 $T = 330 + 43,4 \cdot X$ K
Η ταχύτητα υπολογίζεται από τη δυτλανή σχέση του Παραδείγματος 8.1 $-r_A = 289,2 \cdot e^{\left[\frac{21,95 \cdot T - 7902,3}{T}\right]} \cdot \left(1 - \left(1 + \frac{1}{3,03 \cdot e^{\left[\frac{-2,49 \cdot T + 829,9}{T}\right]}}\right) \cdot X\right)$

Αριθμητική Επίλυση της ΔΕ							Υπολογισμός Άλλων Μεγεθών			
Επανάληψεις	Όγκος	Μετατροπή	Βοηθητικές Παράμετροι				Όγκος	Μετατροπή	Θερμοκρασία	Ταχύτητα
#	V	X	k1	k2	k3	k4	V	X	T	-r _A
0	0	0	0.009642	0.009727	0.009727	0.009813	0	0	330	39.281547
1	0.036000	0.009727	0.009813	0.009900	0.009901	0.009988	0.036000	0.009727	330.422159	39.980718
2	0.072000	0.019628	0.009988	0.010076	0.010077	0.010166	0.072000	0.019628	330.851835	40.693888
3	0.108000	0.029705	0.010166	0.010256	0.010257	0.010348	0.108000	0.029705	331.289176	41.420773
4	0.144000	0.039961	0.010348	0.010440	0.010440	0.010533	0.144000	0.039961	331.734329	42.160987
5	0.180000	0.050402	0.010533	0.010626	0.010627	0.010721	0.180000	0.050402	332.187432	42.914025

4. PFR με Εναλλαγή Θερμότητας

- Ισοζύγιο ενέργειας για τον στοιχειώδη όγκο ΔV με $W_s = 0$.

$$\Delta \dot{Q} + \sum F_i H_i|_V - \sum F_i H_i|_{V+\Delta V} = 0$$

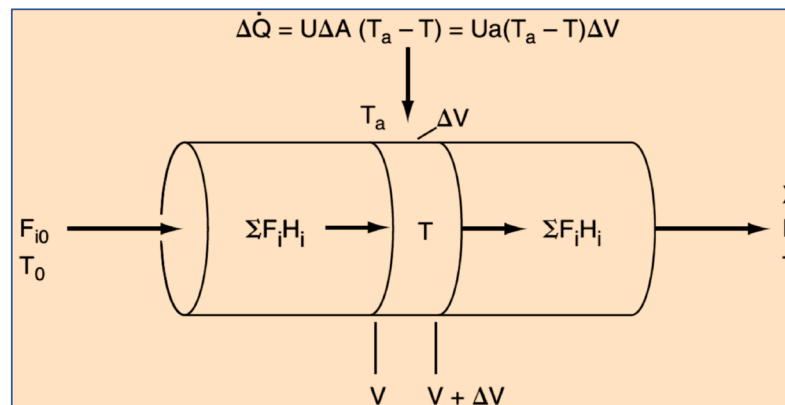
- Ο ρυθμός ροής θερμότητας προς τον αντιδραστήρα εκφράζεται:

$$\Delta \dot{Q} = U \Delta A (T_a - T) = U a \Delta V (T_a - T)$$

U : ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας

- Από το **ισοζύγιο μάζας** για το χημικό είδος i :

- Διαφορίζοντας την **εξίσωση ορισμού της ενθαλπίας** ως προς τον όγκο:



Μόνιμη Κατάσταση

a : επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας ανά μονάδα όγκου

$$U a (T_a - T) - \frac{d \sum (F_i H_i)}{dV} = 0$$

$$a = \frac{A}{V} = \frac{\pi D L}{\frac{\pi D^2 L}{4}} = \frac{4}{D}$$

$$U a (T_a - T) - \sum \frac{dF_i}{dV} H_i - \sum F_i \frac{dH_i}{dV} = 0$$

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i = \nu_i (-r_A)$$

$$\frac{dH_i}{dV} = C_{P_i} \frac{dT}{dV}$$

4. PFR με Εναλλαγή Θερμότητας

συνέχεια

$$Ua(T_a - T) - \underbrace{\sum v_i H_i (-r_A)}_{\Delta H_{RX}} - \sum F_i C_{P_i} \frac{dT}{dV} = 0$$

Παραγόμενη
Θερμότητα

$$\frac{dT}{dV} = \frac{\overbrace{r_A \Delta H_{RX}}^{\text{“Generated” Heat}} - \overbrace{Ua(T - T_a)}^{\text{“Removed” Heat}}}{\sum F_i C_{P_i}}$$

Αποβαλλόμενη
Θερμότητα

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Q_g - Q_r}{\sum F_i C_{P_i}}$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{r_A \Delta H_{RX} - Ua(T - T_a)}{\sum F_i C_{P_i}}$$

T8.1G, σ.379
Ισοζύγιο PFR

ρ_b : πυκνότητα του
στερεού καταλύτη

- Για PBR αντιδραστήρα ισχύει: $dW = \rho_b \cdot dV$:

$$\frac{dT}{dW} = \frac{r'_A \Delta H_{RX} - \frac{Ua(T - T_a)}{\rho_b}}{\sum F_i C_{P_i}}$$

T8.1F, σ.378
Ισοζύγιο PBR

- Θα μπορούσαμε επίσης να εκφράσουμε το ισοζύγιο ενέργειας και ως προς τη μετατροπή.

T8.1E, σ.378

$$\frac{dT}{dV} = \frac{r_A \Delta H_{RX} - Ua(T - T_a)}{F_{A0}(\sum \Theta_i C_{P_i} + \Delta C_{pX})}$$

Τα ισοζύγια αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για αδιαβατική λειτουργία για $U = 0$!

[Συνέχεια από Παράδειγμα 8.1]

❖ Στο ρεύμα τροφοδοσίας του **αδιαβατικού αντιδραστήρα ισομερίωσης** του $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ υπολογίστηκε τάση ατμών μεγαλύτερη από την πίεση που είναι δυνατό να αντέξει ο αντιδραστήρας (γυάλινο δοχείο). Για τον λόγο αυτό θα χρησιμοποιηθούν για την πραγματοποίηση της αντίδρασης **10 διαθέσιμοι μερικώς μονωμένοι ($Ua = 5000 \text{ kJ}/(\text{hr}\cdot\text{m}^3\cdot\text{K})$) αυλωτοί αντιδραστήρες όγκου 6 m^3 ο καθένας**. Επιπλέον, θα ελαττωθεί η **θερμοκρασία τροφοδοσίας** στους **310 K**. Οι αντιδραστήρες ψύχονται μέσω φυσικής συναγωγής, με μέση **θερμοκρασία περιβάλλοντος 37 °C**. Το **όριο ασφαλείας** των νέων αντιδραστήρων είναι οι **325 K**.

➤ Θα ξεπεράσει η **θερμοκρασία** στους αντιδραστήρες το όριο ασφαλείας; Αρκεί το **μέγεθος** κάθε αντιδραστήρα για την επιθυμητή **μετατροπή 70%**;

❖ Πρόσθετες πληροφορίες:

$$F_{A0} = 163 \text{ kmol/hr (90 mol\% n-C}_4\text{H}_{10} \text{ και 10 mol\% i-C}_5\text{H}_{12})$$

$$\Delta H_{Rx} = -6900 \text{ J/mol n-C}_4\text{H}_{10}$$

$$E = 65,7 \text{ kJ/mol}$$

$$K_C = 3,03 \text{ στους } 60 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$C_{A0} = 9,3 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{P,n\text{-C}_4\text{H}_{10}} = C_{P,i\text{-C}_4\text{H}_{10}} = 141 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$

$$C_{P,i\text{-C}_5\text{H}_{12}} = 161 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$

3A. PFR in terms of conversion

$$\frac{dT}{dV} = \frac{\overbrace{r'_A \Delta H_{Rx}(T)}^{Q_g} - \overbrace{Ua(T - T_a)}^{Q_r}}{F_{A0}(\sum \Theta_i C_{P_i} + \Delta C_p X)} = \frac{Q_g - Q_r}{F_{A0}(\sum \Theta_i C_{P_i} + \Delta C_p X)} \quad (\text{T11-1.D})$$

3B. PBR in terms of conversion

$$\frac{dT}{dW} = \frac{r'_A \Delta H_{Rx}(T) - \frac{Ua}{\rho_b}(T - T_a)}{F_{A0}(\sum \Theta_i C_{P_i} + \Delta C_p X)} \quad (\text{T11-1.E})$$

3C. PBR in terms of molar flow rates

$$\frac{dT}{dW} = \frac{r'_A \Delta H_{Rx}(T) - \frac{Ua}{\rho_b}(T - T_a)}{\sum F_i C_{P_i}} \quad (\text{T11-1.F})$$



Παράδειγμα 8.2 (2/4)

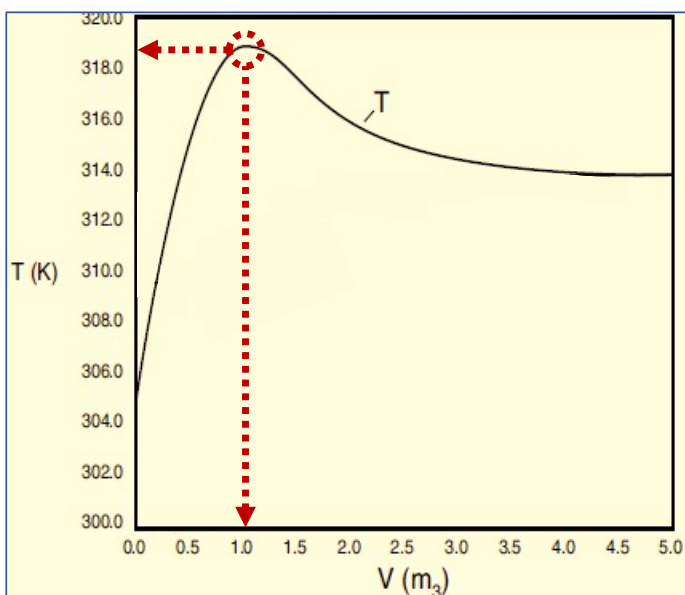
$$[\text{I}] \frac{dX}{dV} = 19,7 \cdot e^{[7902,3 \cdot \frac{T-360}{360 \cdot T}]} \cdot \left(1 - \left(1 + \frac{1}{3,03 \cdot e^{[-829,9 \cdot \frac{T-333}{333 \cdot T}]}} \right) \cdot X \right)$$

$$V = 0 \rightarrow X = 0$$

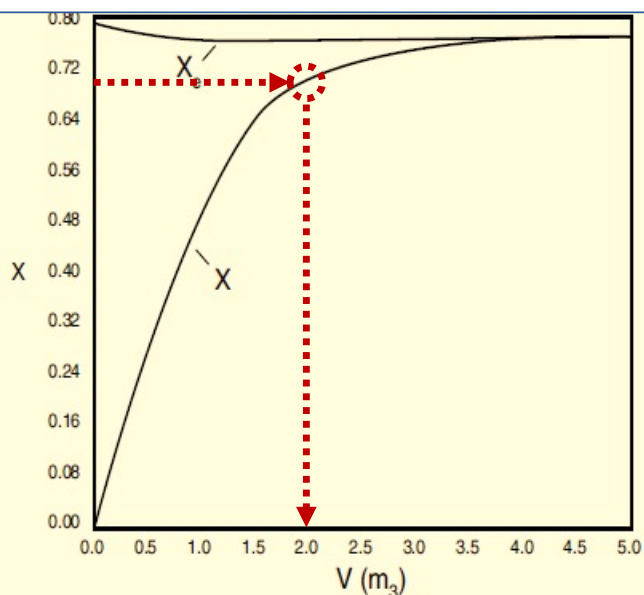
$$[\text{II}] \frac{dT}{dV} = 853,14 \cdot e^{[\frac{21,95 \cdot T - 7902,3}{T}]} \cdot \left(1 - \left(1 + \frac{1}{3,03 \cdot e^{[\frac{-2,49 \cdot T + 829,9}{T}]}} \right) \cdot X \right) - 2,4 \cdot (T - 310)$$

$$V = 0 \rightarrow T = T_0 = 310$$

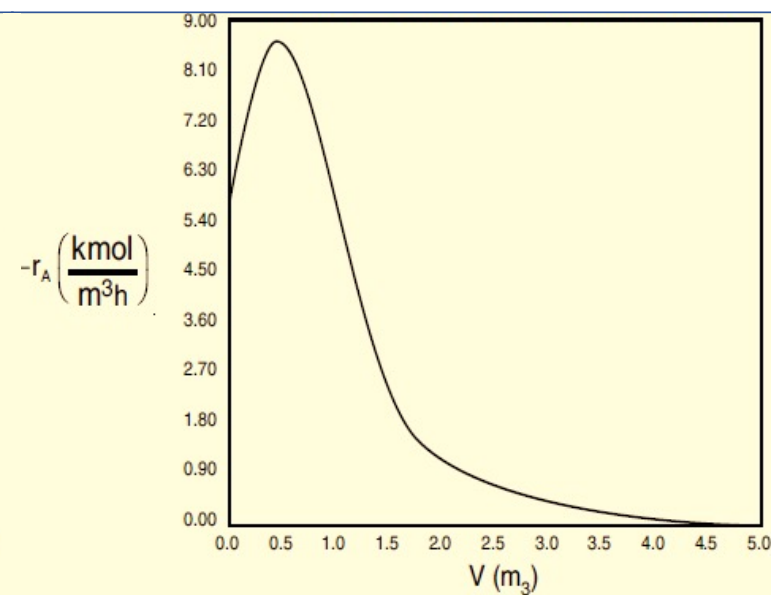
Κατανομή της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα ως προς τον όγκο του.



Κατανομή του βαθμού μετατροπής και της μετατροπής στην ισορροπία ως προς τον όγκο του αντιδραστήρα.



Κατανομή του ρυθμού ταχύτητας της αντίδρασης ως προς τον όγκο του αντιδραστήρα.



Παράδειγμα 8.2 (4/4)



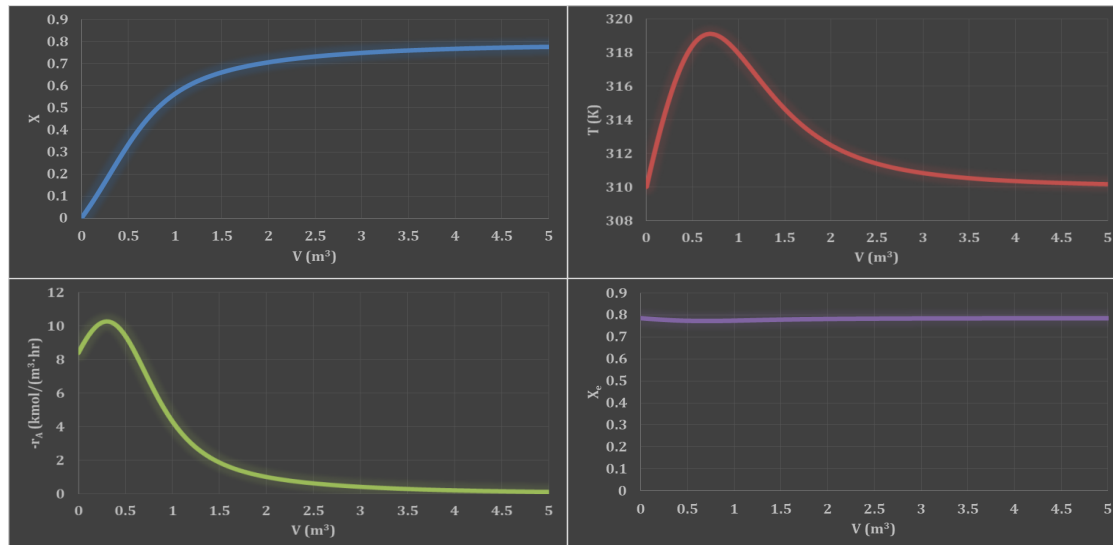
Αριθμητική Λύση Runge-Kutta 4th Order Method (RK4)

Επίλυση Συστήματος 2 ΔΕ με τη Μέθοδο RK4	Για το Παράδειγμα 8.2
Οι ΔΕ έχουν τη γενική μορφή: $\frac{dX}{dt} = f_1(t, X, Y)$ $\frac{dY}{dt} = f_2(t, X, Y)$	X: X (βαθμός μετατροπής) Y: T (θερμοκρασία)
Με αρχικές συνθήκες: $t = t_0 \rightarrow X = X_0$ $t = t_0 \rightarrow Y = Y_0$	t: V (όγκος) X ₀ : X ₀ = 0 Y ₀ : T ₀ = 310
Το πεδίο ολοκλήρωσης είναι: $t_0 \leq t \leq t_N$ *Το αρχικό και το τελικό σημείο ολοκλήρωσης είναι δικές μας επιλογές.	t ₀ : V ₀ = 0 t _N : V _N = 5
Οι επαναλήψεις ολοκλήρωσης είναι: N *Ο αριθμός επαναλήψεων είναι επίσης δική μας επιλογή. *N = 100 είναι μία αρκετά καλή επιλογή.	N = 100
Το βήμα ολοκλήρωσης είναι: $h = \frac{t_N - t_0}{N}$	h = 0.05
Εκκινώντας από την αρχική συνθήκη, κάθε επόμενη τιμή του X και κάθε επόμενη τιμή του Y δίνονται από τις διαλυτές σχέσεις: Οι αρχικές τιμές είναι: $t = t_0, X = X_0, Y = Y_0$ Η πρώτη επανάληψη γίνεται για $X_1 = X_0 + \dots$ και $Y_1 = Y_0 + \dots$ (σύμφωνα με τις διαλυτές σχέσεις). Επείτα: $t_1 = t_0 + h$ Η δεύτερη επανάληψη γίνεται για $X_2 = X_1 + \dots$ και $Y_2 = Y_1 + \dots$ (σύμφωνα με τις διαλυτές σχέσεις). Οι επαναλήψεις ολοκληρώνονται όταν: $t_i = t_N$	$X_{i+1} = X_i + \frac{1}{6} \cdot (k_1 + 2 \cdot k_2 + 2 \cdot k_3 + k_4)$ όπου: $k_1 = h \cdot f_1(t_i, X_i, Y_i)$ $k_2 = h \cdot f_1(t_i + \frac{h}{2}, X_i + \frac{k_1}{2}, Y_i + \frac{h_1}{2})$ $k_3 = h \cdot f_1(t_i + \frac{h}{2}, X_i + \frac{k_2}{2}, Y_i + \frac{h_2}{2})$ $k_4 = h \cdot f_1(t_i + h, X_i + k_3, Y_i + h_3)$ $Y_{i+1} = Y_i + \frac{1}{6} \cdot (l_1 + 2 \cdot l_2 + 2 \cdot l_3 + l_4)$ όπου: $l_1 = h \cdot f_2(t_i, X_i, Y_i)$ $l_2 = h \cdot f_2(t_i + \frac{h}{2}, X_i + \frac{k_1}{2}, Y_i + \frac{h_1}{2})$ $l_3 = h \cdot f_2(t_i + \frac{h}{2}, X_i + \frac{k_2}{2}, Y_i + \frac{h_2}{2})$ $l_4 = h \cdot f_2(t_i + h, X_i + k_3, Y_i + h_3)$

Τα δεδομένα του όγκου, της μετατροπής και της θερμοκρασίας αντιγράφονται από την αριθμητική επίλυση των ΔΕ.

Η μετατροπή στην ισορροπία υπολογίζεται από τη διαλυτή σχέση του Παραδείγματος 8.2: $X_e = \frac{K_c}{1 + K_c} = \frac{3,03 \cdot e^{\frac{-2,49 \cdot T + 829,9}{T}}}{1 + 3,03 \cdot e^{\frac{-2,49 \cdot T + 829,9}{T}}}$

Η ταχύτητα υπολογίζεται από τη διαλυτή σχέση του Παραδείγματος 8.2: $-r_A = 289,2 \cdot e^{\frac{21,95 \cdot T - 7902,3}{T}} \cdot \left(1 - \left(1 + \frac{1}{3,03 \cdot e^{\frac{-2,49 \cdot T + 829,9}{T}}}\right) \cdot X\right)$



Η μορφή των ΔΕ του Παραδείγματος 8.2 που πρέπει να λυθούν είναι:

$$\frac{dX}{dV} = 19,7 \cdot e^{\frac{7902,3}{360 \cdot T}} \cdot \left(1 - \left(1 + \frac{1}{3,03 \cdot e^{\frac{-2,49 \cdot T + 829,9}{T}}}\right) \cdot X\right)$$

$$\frac{dT}{dV} = 853,14 \cdot e^{\frac{21,95 \cdot T - 7902,3}{T}} \cdot \left(1 - \left(1 + \frac{1}{3,03 \cdot e^{\frac{-2,49 \cdot T + 829,9}{T}}}\right) \cdot X\right) - 2,4 \cdot (T - 310)$$

Αριθμητική Επίλυση της ΔΕ												Υπολογισμός Άλλων Μεγεθών				
Επανάληψεις	Όγκος	T	Μετατροπή	Βοηθητικές Παράμετροι για τη dX/dt				Βοηθητικές Παράμετροι για τη dY/dt				Όγκος	Μετατροπή	Θερμοκρασία	Ισορροπία	Ταχύτητα
#	V	T	X	k1	k2	k3	k4	l1	l2	l3	l4	V	X	T	X _e	-r _A
0	0	310	0	0.028565	0.029504	0.029445	0.030335	1.236026	1.202487	1.201971	1.168408	0	0	310	0.7851036	8.379835
1	0.050000	311.202225	0.029466	0.030335	0.031171	0.031110	0.031885	1.168368	1.134444	1.133860	1.099417	0.050000	0.029466	311.202225	0.7833535	8.899222
2	0.100000	312.336290	0.060597	0.031885	0.032593	0.032530	0.033166	1.099377	1.064079	1.063486	1.027243	0.100000	0.060597	312.336290	0.7817058	9.354114
3	0.150000	313.399916	0.093146	0.033166	0.033723	0.033658	0.034132	1.027202	0.989687	0.989147	0.950354	0.150000	0.093146	313.399916	0.7801631	9.730115
4	0.200000	314.389120	0.126823	0.034131	0.034515	0.034449	0.034742	0.950312	0.909936	0.909518	0.867655	0.200000	0.126823	314.389120	0.7787307	10.013604
5	0.250000	315.298599	0.161290	0.034741	0.034935	0.034870	0.034967	0.867613	0.823994	0.823773	0.778616	0.250000	0.161290	315.298599	0.7774159	10.192844

Εισαγωγή της σχέσης της ταχύτητας και αντιγραφή του κελιού μέχρι κάτω.

Εισαγωγή της σχέσης της ισορροπίας και αντιγραφή του κελιού μέχρι κάτω.

4. PFR με Εναλλαγή Θερμότητας

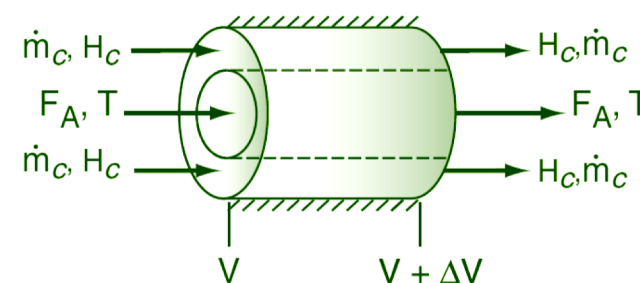
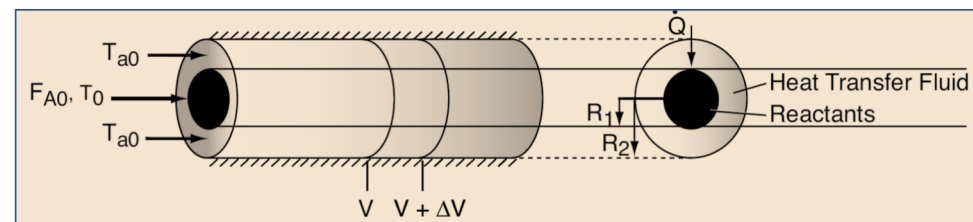
Ισοζύγιο Ενέργειας για τη Μεταφορά Θερμότητας από το Ψυκτικό Ρευστό

Μόνιμη Κατάσταση

- Το ρευστό που χρησιμοποιείται είναι είτε ένα **ψυκτικό μέσο** για την περίπτωση των **εξώθερμων αντιδράσεων** ή ένα **μέσο θέρμανσης** για τις **ενδόθερμες αντιδράσεις**. Παρακάτω θα αναπτύξουμε τις βασικές εξισώσεις που περιγράφουν τη διεργασία απομάκρυνσης θερμότητας από το ψυκτικό μέσο στην περίπτωση των εξώθερμων αντιδράσεων.

Παραδοχές

- Δεν υφίσταται εναλλαγή θερμότητας μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος (πάντα!).
- Αν ο ρυθμός ροής του ψυκτικού είναι μεγάλος, τότε η θερμοκρασία του θα είναι σταθερή κατά μήκος του αντιδραστήρα (όχι πάντα!).



Περίπτωση A: Ομορροή

$$\left(\begin{array}{l} \text{Ρυθμός} \\ \text{ενέργειας στην} \\ \text{είσοδο του} \\ \text{στοιχειώδους} \\ \text{όγκου} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Ρυθμός} \\ \text{ενέργειας που} \\ \text{προστίθεται} \\ \text{στο} \\ \text{στοιχειώδη} \\ \text{όγκο} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Ρυθμός} \\ \text{θερμότητας που} \\ \text{προστίθεται} \\ \text{μέσω του} \\ \text{εσωτερικού} \\ \text{τοιχώματος} \end{array} \right) = 0$$

$$\dot{m}_c H_c|_V - \dot{m}_c H_c|_{V+\Delta V} + Ua(T - T_a)\Delta V = 0$$

$$-\dot{m}_c \frac{dH_c}{dV} + Ua(T - T_a) = 0$$

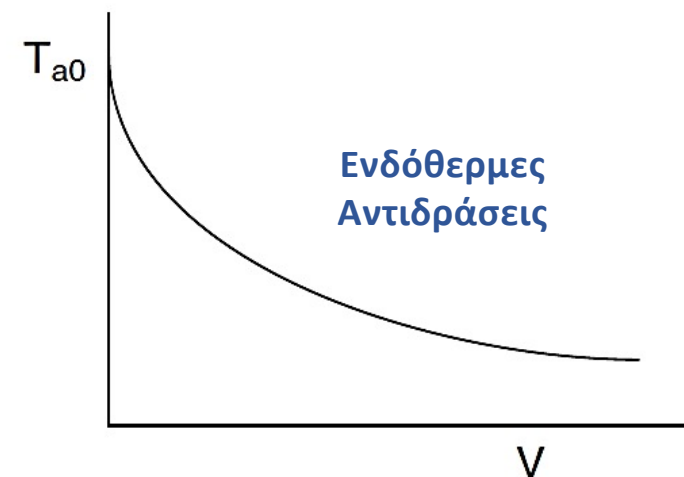
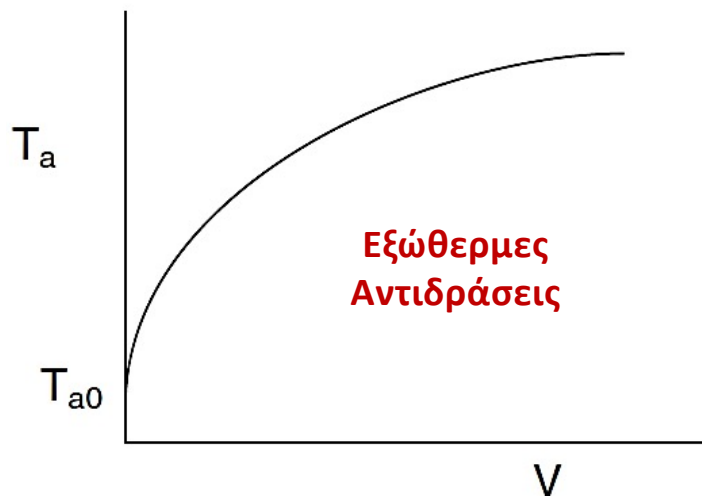
$$\frac{dH_c}{dV} = C_{P_c} \frac{dT_a}{dV}$$

$$\frac{dT_a}{dV} = \frac{Ua(T - T_a)}{\dot{m}_c C_{P_c}}$$

Ισοζύγιο Ενέργειας του Ψυκτικού Μέσου

4. PFR με Εναλλαγή Θερμότητας

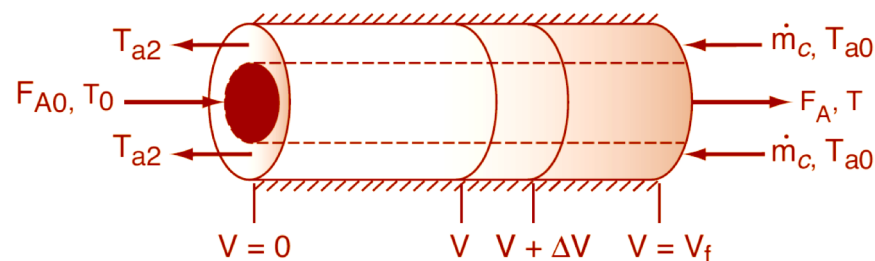
Συνήθεις κατανομές θερμοκρασίας του ρευστού μεταφοράς θερμότητας, τόσο για περιπτώσεις εξώθερμων όσο και ενδόθερμων αντιδράσεων.



Περίπτωση Β: Αντιρροή

Ισοζύγιο Ενέργειας του Ψυκτικού Μέσου

$$\frac{dT_a}{dV} = \frac{Ua(T_a - T)}{\dot{m}_c C_{p_c}}$$



- Παρατηρούμε ότι η **μόνη διαφορά** μεταξύ των ισοζυγίων ενέργειας στην περίπτωση ομορροής και αντιρροής είναι ένα «μείον» στις θερμοκρασίες.

- ❖ Η αντίδραση πυρόλυσης (διάσπασης) της ακετόνης προς κετόνιο και μεθάνιο πραγματοποιείται στην **αέρια φάση** σε **PFR** αντιδραστήρα και θεωρείται **1^{ης} τάξης** ως προς την ακετόνη: $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_4$.
- ❖ Η **κινητική σταθερά** της αντίδρασης (k σε sec^{-1}) μπορεί να υπολογιστεί σε σχέση με τη **θερμοκρασία** (T σε K) από την εξίσωση: $\ln k = 34,34 - 34222/T$. Η **τροφοδοσία** του PFR αποτελείται από **7850 kg/hr ακετόνης**. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από μία συστοιχία **1000 αυλών** με **διάμετρο 1 in** και υπόλοιπες διαστάσεις που αντιστοιχούν σε **συνολικό όγκο** αντιδραστήρα **1 m³**.
- ❖ Θα θεωρήσουμε **τρεις περιπτώσεις**:
 1. Ο αντιδραστήρας λειτουργεί **αδιαβατικά**.
 2. Ο αντιδραστήρας περιβάλλεται από έναν **εναλλάκτη θερμότητας** που λειτουργεί κατά ομορροή με θερμό αέρα που έχει ρυθμό **γραμμομοριακής ροής 0,11 mol/sec** και **συντελεστή μεταφοράς θερμότητας 110 J/(m²·sec·K)**. Η **θερμοκρασία** του θερμαντικού μέσου T_a είναι σταθερή και ίση με **1150 K**.
 3. Η **θερμοκρασία** του ίδιου θερμαντικού μέσου που κυκλοφορεί στον ίδιο ακριβώς εναλλάκτη θερμότητας **μεταβάλλεται**, έχοντας τιμή στην είσοδο **1150 K**.
- ❖ Η **θερμοκρασία** και η **πίεση** στην είσοδο του PFR είναι σε όλες τις περιπτώσεις **1035 K** και **162 kPa**, αντίστοιχα.
- Απεικονίστε **γραφικά** τη μεταβολή της **μετατροπής** και της **θερμοκρασίας** κατά **όγκο** του αντιδραστήρα για όλες τις περιπτώσεις. Να συγκριθεί ο **βαθμός μετατροπής** στην έξοδο του PFR για κάθε περίπτωση.

Ιδιότητες από πίνακες:

Μοριακό βάρος ακετόνης: $MB_A = 58 \text{ g/mol}$

Πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού σε $T_R = 298 \text{ K}$:

$$H_{RX,TR,A}^{\circ} = -216,67 \text{ kJ/mol}$$

$$H_{RX,TR,B}^{\circ} = -61,09 \text{ kJ/mol}$$

$$H_{RX,TR,C}^{\circ} = -74,81 \text{ kJ/mol}$$

Ειδικές θερμότητες (σταθερές):

$$C_{PA} = 163 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$C_{PB} = 83 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$C_{PC} = 71 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$C_{PC'} = 34,5 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

1. Adiabatic ($\dot{Q} = 0$). CSTR, PFR, Batch, or PBR. The relationship between conversion and temperature is given by:

3A. PFR in terms of conversion

$$\frac{dT}{dV} = \frac{\overbrace{r_A \Delta H_{Rx}(T)}^{Q_g} - \overbrace{Ua(T - T_a)}^{Q_r}}{F_{A0}(\sum \Theta_i C_{p_i} + \Delta C_p X)} = \frac{Q_g - Q_r}{F_{A0}(\sum \Theta_i C_{p_i} + \Delta C_p X)} \quad (\text{T11-1.D})$$

3B. PBR in terms of conversion

$$\frac{dT}{dW} = \frac{r_A' \Delta H_{Rx}(T) - \frac{Ua}{\rho_b}(T - T_a)}{F_{A0}(\sum \Theta_i C_{p_i} + \Delta C_p X)} \quad (\text{T11-1.E})$$

3C. PBR in terms of molar flow rates

$$\frac{dT}{dW} = \frac{r_A' \Delta H_{Rx}(T) - \frac{Ua}{\rho_b}(T - T_a)}{\sum F_i C_{p_i}} \quad (\text{T11-1.F})$$

Περίπτωση 1: Αδιαβατική λειτουργία:

$$\text{[I]} \quad \frac{dX}{dV} = 1852650 \cdot \exp\left(33,06 - \frac{34222}{T}\right) \cdot \frac{(1 - X)}{(1 + X) \cdot T}$$

$$V = 0 \rightarrow X = 0$$

$$\text{[II]} \quad \frac{dT}{dV} = 1852650 \cdot \exp\left(33,06 - \frac{34222}{T}\right) \cdot \frac{(1 - X)}{(1 + X) \cdot T} \cdot \frac{(9 \cdot T - 83452)}{(163 - 9 \cdot X)}$$

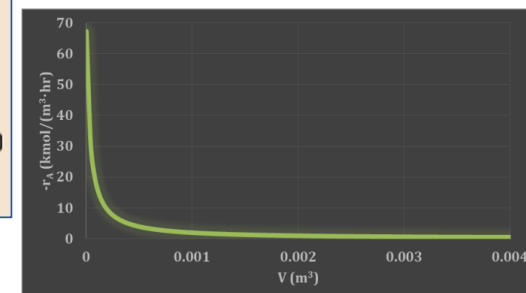
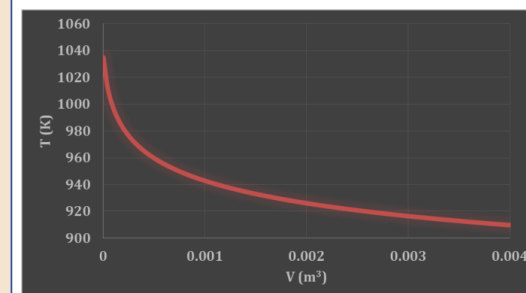
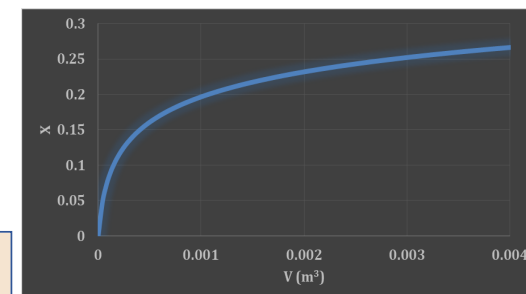
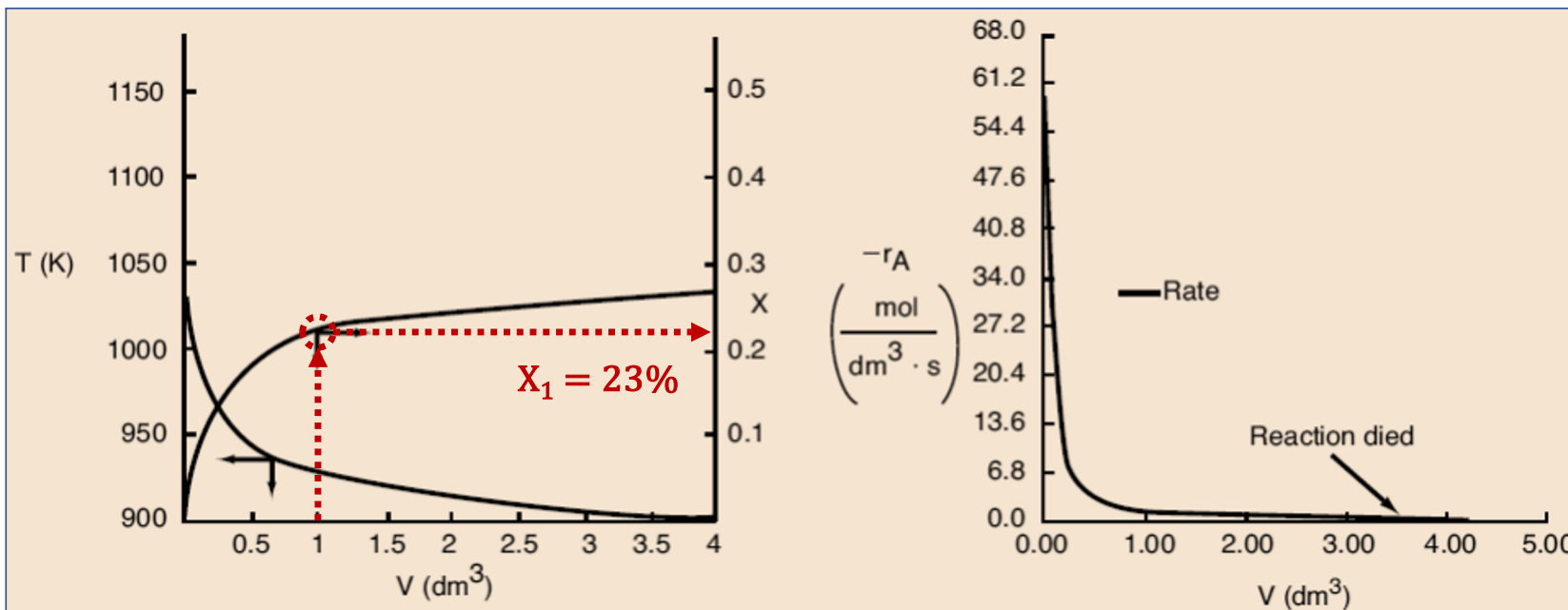
$$V = 0 \rightarrow T = T_0 = 1035 \text{ K}$$

Περίπτωση 1: Αδιαβατική λειτουργία:

Κατανομή της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα και του βαθμού μετατροπής ως προς τον όγκο του αντιδραστήρα.

Κατανομή του ρυθμού ταχύτητας της αντίδρασης ως προς τον όγκο του αντιδραστήρα.

Αριθμητική Λύση



Περίπτωση 2: Εναλλαγή θερμότητας με σταθερή θερμοκρασία θερμαντικού μέσου:

3A. PFR in terms of conversion

$$\frac{dT}{dV} = \frac{\overbrace{r_A \Delta H_{Rx}(T)}^{Q_g} - \overbrace{Ua(T-T_a)}^{Q_r}}{F_{A0}(\sum \Theta_i C_{P_i} + \Delta C_P X)} = \frac{Q_g - Q_r}{F_{A0}(\sum \Theta_i C_{P_i} + \Delta C_P X)} \quad (T11-1.D)$$

3B. PBR in terms of conversion

$$\frac{dT}{dW} = \frac{r'_A \Delta H_{Rx}(T) - \frac{Ua}{\rho_b}(T-T_a)}{F_{A0}(\sum \Theta_i C_{P_i} + \Delta C_P X)} \quad (T11-1.E)$$

3C. PBR in terms of molar flow rates

$$\frac{dT}{dW} = \frac{r'_A \Delta H_{Rx}(T) - \frac{Ua}{\rho_b}(T-T_a)}{\sum F_i C_{P_i}} \quad (T11-1.F)$$

$$[I] \frac{dX}{dV} = 1852650 \cdot \exp\left(33,06 - \frac{34222}{T}\right) \cdot \frac{(1-X)}{(1+X) \cdot T}$$

$$V = 0 \rightarrow X = 0$$

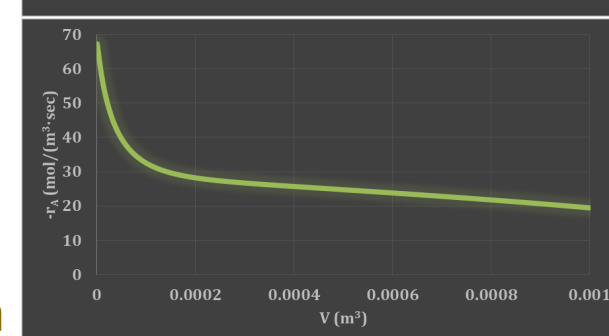
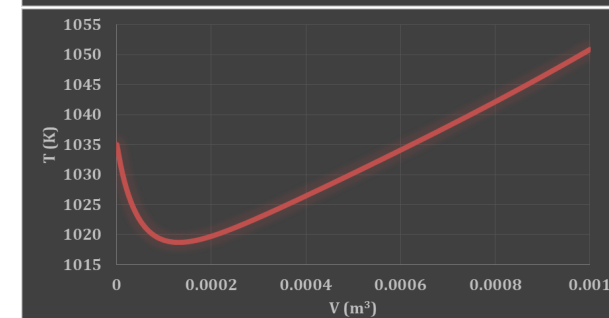
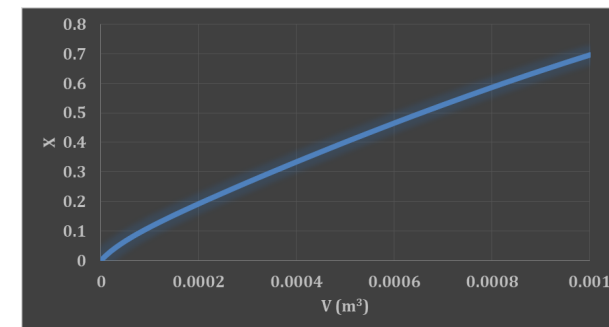
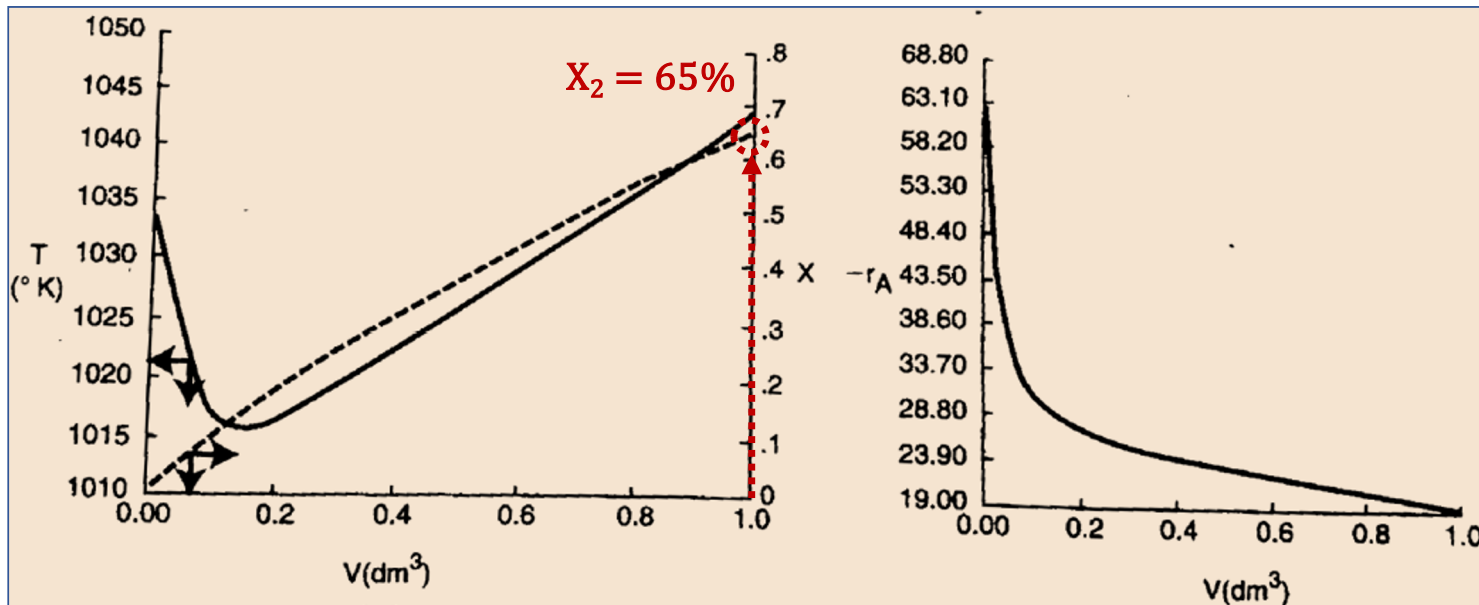
$$[II] \frac{dT}{dV} = \frac{1852650 \cdot \exp\left(33,06 - \frac{34222}{T}\right) \cdot \frac{(1-X)}{(1+X) \cdot T} \cdot (9 \cdot T - 83452) + 460771 \cdot (1150 - T)}{(163 - 9 \cdot X)}$$

$$V = 0 \rightarrow T = T_0 = 1035 \text{ K}$$

Περίπτωση 2: Εναλλαγή θερμότητας με σταθερή θερμοκρασία θερμαντικού μέσου:

Κατανομή της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα και του βαθμού μετατροπής ως προς τον όγκο.

Κατανομή του ρυθμού ταχύτητας της αντίδρασης ως προς τον όγκο του αντιδραστήρα.



Αριθμητική Λύση

Περίπτωση 3: Εναλλαγή θερμότητας με μεταβαλλόμενη θερμοκρασία θερμαντικού μέσου:

3A. PFR in terms of conversion

$$\frac{dT}{dV} = \frac{\overbrace{r'_A \Delta H_{Rx}(T)}^{Q_g} - \overbrace{Ua(T-T_a)}^{Q_r}}{F_{A0}(\sum \Theta_i C_{p_i} + \Delta C_p X)} = \frac{Q_g - Q_r}{F_{A0}(\sum \Theta_i C_{p_i} + \Delta C_p X)} \quad (T11-1.D)$$

3B. PBR in terms of conversion

$$\frac{dT}{dW} = \frac{r'_A \Delta H_{Rx}(T) - \frac{Ua}{\rho_b}(T-T_a)}{F_{A0}(\sum \Theta_i C_{p_i} + \Delta C_p X)} \quad (T11-1.E)$$

3C. PBR in terms of molar flow rates

$$\frac{dT}{dW} = \frac{r'_A \Delta H_{Rx}(T) - \frac{Ua}{\rho_b}(T-T_a)}{\sum F_i C_{p_i}} \quad (T11-1.F)$$

7. Variable heat exchange fluid temperature, T_a

Co-current Exchange

$$\frac{dT_a}{dV} = \frac{Ua(T-T_a)}{\dot{m}_c C_{p_c}} \quad (T11-1.K)$$

$$V = 0 \quad T_a = T_{a0}$$

Countercurrent Exchange

$$\frac{dT_a}{dV} = \frac{Ua(T_a-T)}{\dot{m}_c C_{p_c}} \quad (T11-1.L)$$

$$V = V_{final} \quad T_a = T_{a0}$$

$$[I] \quad \frac{dX}{dV} = 1852605 \cdot \exp\left(33,06 - \frac{34222}{T}\right) \cdot \frac{(1-X)}{(1+X) \cdot T}$$

$$V = 0 \rightarrow X = 0$$

$$[II] \quad \frac{dT}{dV} = \frac{1852650 \cdot \exp\left(33,06 - \frac{34222}{T}\right) \cdot \frac{(1-X)}{(1+X) \cdot T} \cdot (9 \cdot T - 83452) + 460771 \cdot (T_\alpha - T)}{(163 - 9 \cdot X)}$$

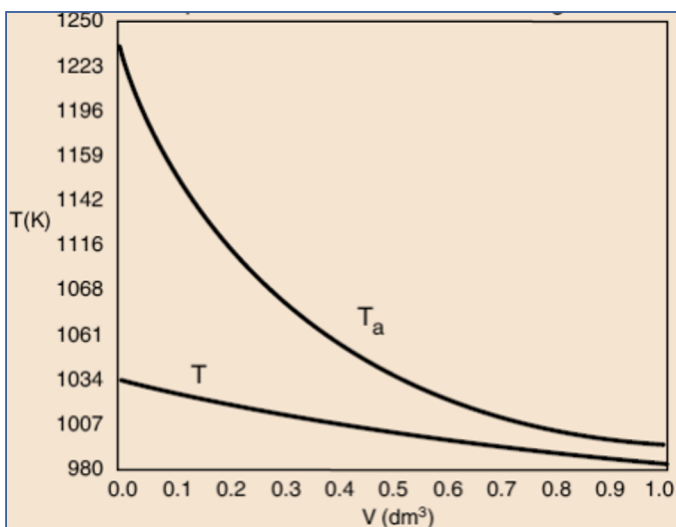
$$V = 0 \rightarrow T = T_0 = 1035 \text{ K}$$

$$[III] \quad \frac{dT_\alpha}{dV} = 4541,5 \cdot (T - T_\alpha)$$

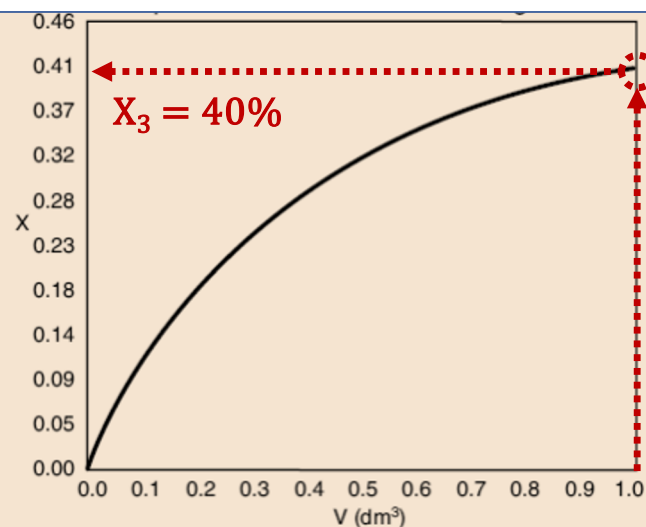
$$V = 0 \rightarrow T_\alpha = T_{\alpha 0} = 1250 \text{ K}$$

Περίπτωση 3: Εναλλαγή θερμότητας με μεταβαλλόμενη θερμοκρασία θερμαντικού μέσου:

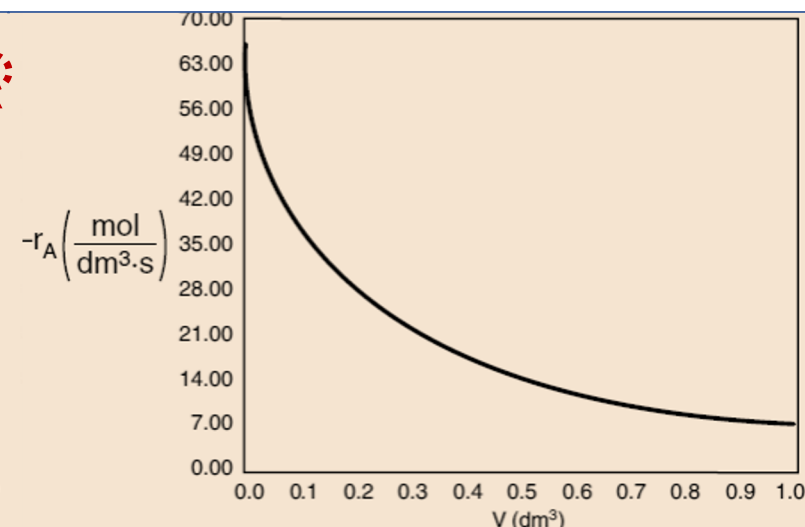
Κατανομή της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα και της θερμοκρασίας του θερμαντικού μέσου ως προς τον όγκο του αντιδραστήρα.



Κατανομή του βαθμού μετατροπής ως προς τον όγκο του αντιδραστήρα.



Κατανομή του ρυθμού ταχύτητας της αντίδρασης ως προς τον όγκο του αντιδραστήρα.



Παράδειγμα 8.3 (8/8)



Αριθμητική Λύση Runge-Kutta 4th Order Method (RK4)

Επίλυση Συστήματος 3 ΔΕ με τη Μέθοδο RK4

Οι ΔΕ έχουν τη γενική μορφή: $\frac{dX}{dt} = f_1(t, X, Y, Z)$, $\frac{dY}{dt} = f_2(t, X, Y, Z)$, $\frac{dZ}{dt} = f_3(t, X, Y, Z)$

Με αρχικές συνθήκες: $t = t_0 \rightarrow X = X_0$, $t = t_0 \rightarrow Y = Y_0$, $t = t_0 \rightarrow Z = Z_0$

Το πεδίο ολοκλήρωσης είναι: $t_0 \leq t \leq t_N$

*Το αρχικό και το τελικό σημείο ολοκλήρωσης είναι δικές μας επιλογές.

Οι επαναλήψεις ολοκλήρωσης είναι: N

*Ο αριθμός επαναλήψεων είναι επίσης δική μας επιλογή.

* $N = 100$ είναι μία αρκετά καλή επιλογή.

Το βήμα ολοκλήρωσης είναι: $h = \frac{t_N - t_0}{N}$

Εκκινώντας από την αρχική συνθήκη, κάθε επόμενη τιμή του X, κάθε επόμενη τιμή του Y και κάθε επόμενη τιμή του Z δίνονται από τις διπλανές σχέσεις:

Οι αρχικές τιμές είναι: $t = t_0, X = X_0, Y = Y_0, Z = Z_0$

Η πρώτη επανάληψη γίνεται για $X_1 = X_0 + \dots, Y_1 = Y_0 + \dots, Z_1 = Z_0 + \dots$ (σύμφωνα με τις διπλανές σχέσεις).

Έπειτα: $t_i = t_0 + h$

Η δεύτερη επανάληψη γίνεται για $X_2 = X_1 + \dots, Y_2 = Y_1 + \dots, Z_2 = Z_1 + \dots$ (σύμφωνα με τις διπλανές σχέσεις).

Οι επαναλήψεις ολοκληρώνονται όταν: $t_i = t_N$

Για το Παράδειγμα 8.2

X: X (βαθμός μετατροπής)
 Y: T (θερμοκρασία)
 Z: T_a (θερμοκρασία περιβάλλοντος)
 t: V (όγκος)

$X_0 = 0$
 $Y_0 = 1035$
 $Z_0 = 1150$

$t_0 = 0$
 $t_N = 0.001$

$N = 100$
 $h = 0.00001$

Εισαγωγή δεδομένων

$X_{i+1} = X_i + \frac{1}{6} \cdot (k_1 + 2 \cdot k_2 + 2 \cdot k_3 + k_4)$

Όπου:

$k_1 = h \cdot f_1(t_i, X_i, Y_i, Z_i)$

$k_2 = h \cdot f_1\left(t_i + \frac{h}{2}, X_i + \frac{k_1}{2}, Y_i + \frac{k_1}{2}, Z_i + \frac{k_1}{2}\right)$

$k_3 = h \cdot f_1\left(t_i + \frac{h}{2}, X_i + \frac{k_2}{2}, Y_i + \frac{k_2}{2}, Z_i + \frac{k_2}{2}\right)$

$k_4 = h \cdot f_1(t_i + h, X_i + k_3, Y_i + k_3, Z_i + k_3)$

Η μορφή των ΔΕ του Παραδείγματος 8.3_3 που πρέπει να λυθούν είναι:

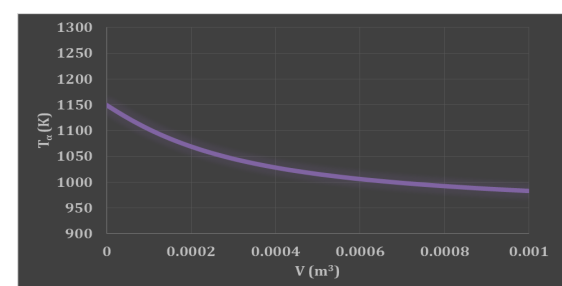
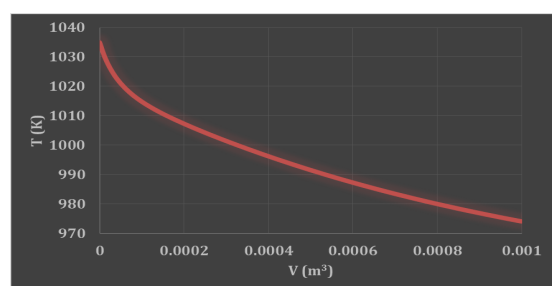
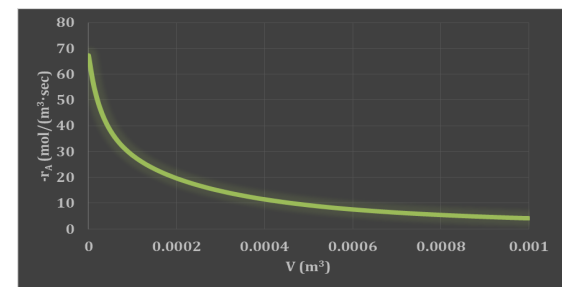
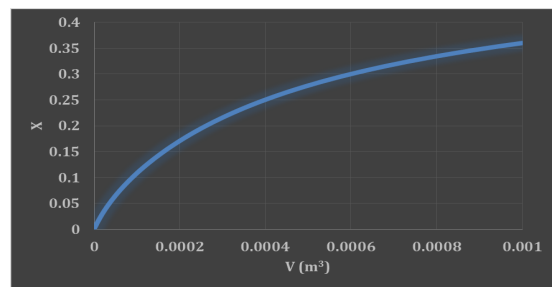
$$\frac{dX}{dV} = 1852650 \cdot \exp\left(33,06 - \frac{34222}{T}\right) \cdot \frac{(1-X)}{(1+X) \cdot T}$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{1852650 \cdot \exp\left(33,06 - \frac{34222}{T}\right) \cdot \frac{(1-X)}{(1+X) \cdot T} \cdot (9 \cdot T - 83452) + 460771 \cdot (T_a - T)}{(163 - 9 \cdot X)}$$

$$\frac{dT_a}{dV} = 4541,5 \cdot (T - T_a)$$

Τα δεδομένα του όγκου, της μετατροπής και της θερμοκρασίας αντιγράφονται από την αριθμητική επίλυση των ΔΕ.

Η ταχύτητα υπολογίζεται από τη διπλανή σχέση του Παραδείγματος 8.3_3:

$$-r_A = \frac{3,58 \cdot \exp\left(34222 \cdot \left(\frac{1}{1035} - \frac{1}{T}\right)\right) \cdot 18,8 \cdot (1-X) \cdot 1035}{(1+X) \cdot T}$$


Αριθμητική Επίλυση της ΔΕ														Υπολογισμός Άλλων Μεγεθών							
Επανάληψεις	Όγκος	Θερμοκρασία	Μετατροπή	Θερμ. Περιβάλλοντος	Βοηθητικές Παράμετροι για τη dX/dt				Βοηθητικές Παράμετροι για τη dY/dt				Βοηθητικές Παράμετροι για τη dZ/dt				Όγκος	Μετατροπή	Θερμοκρασία	Θερμ. Περιβάλλοντος	Ταχύτητα
#	V	T	X	T _a	k1	k2	k3	k4	l1	l2	l3	l4	m1	m2	m3	m4	V	X	T	T _a	-r _A
0	0	1035	0	1150	0.017815	0.016231	0.016437	0.015107	-4.852134	-4.140836	-4.244331	-3.654003	-5.222725	-5.214310	-5.198349	-5.179398	0	0	1035	1150	67.304000
1	0.000010	1030.787255	0.016376	1144.795426	0.015124	0.014067	0.014183	0.013271	-3.662667	-3.205509	-3.264148	-2.876394	-5.177681	-5.143279	-5.133679	-5.092776	0.000010	0.016376	1030.787255	1144.795426	57.134577
2	0.000020	1027.540859	0.030525	1139.658031	0.013279	0.012523	0.012594	0.011928	-2.880773	-2.569117	-2.605143	-2.336633	-5.091801	-5.041594	-5.035658	-4.981420	0.000020	0.030525	1027.540859	1139.658031	50.167065
3	0.000030	1024.946538	0.043099	1134.620077	0.011932	0.011362	0.011409	0.010898	-2.339082	-2.117700	-2.141083	-1.948109	-4.980824	-4.920836	-4.917172	-4.854748	0.000030	0.043099	1024.946538	1134.620077	45.078479
4	0.000040	1022.812412	0.054494	1129.701479	0.010901	0.010453	0.010485	0.010079	-1.949573	-1.787491	-1.803262	-1.660702	-4.854367	-4.788406	-4.786224	-4.718896	0.000040	0.054494	1022.812412	1129.701479	41.180993
5	0.000050	1021.013781	0.064970	1124.914392	0.010081	0.009718	0.009741	0.009408	-1.661618	-1.540172	-1.551103	-1.443521	-4.718646	-4.649229	-4.648047	-4.577998	0.000050	0.064970	1021.013781	1124.914392	38.083009

Εισαγωγή της σχέσης της ταχύτητας και αντιγραφή του κελιού μέχρι κάτω.

Εισαγωγή της σχέσης της ισορροπίας και αντιγραφή του κελιού μέχρι κάτω.