



## Κεφάλαια 1-6:

# Επαναληπτική Ενότητα (ΧΔΙ)

1-6

## Χημικές Διεργασίες II

□ Ο χημικός μηχανικός στην προσπάθεια του να σχεδιάσει ή/και να βελτιώσει τη λειτουργία ενός χημικού αντιδραστήρα, θα πρέπει να απαντήσει προσεκτικά στις ακόλουθες ερωτήσεις:

1

• Πόσες **φάσεις** συνυπάρχουν στον αντιδραστήρα; Ποιες **αντιδράσεις** επιτελούνται; Ποιες είναι οι **συνθήκες** (θερμοκρασία, πίεση, σύσταση) -χημικής ισορροπίας- του αντιδρώντος συστήματος;

2

• Τι είδους **κινητικά μοντέλα** απαιτούνται για να περιγράψουν τις ταχύτητες των χημικών αντιδράσεων; Είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση **καταλυτών**;

3

• Τι είδους **φυσικά μοντέλα** απαιτούνται για να περιγράψουν τη **μεταφορά μάζας και θερμότητας** στον αντιδραστήρα;

4

• Η λειτουργία του αντιδραστήρα θα πρέπει να είναι **(ημι)συνεχής ή ασυνεχής**; Ποιο είναι το **μέγεθος** και ο **τύπος** του αντιδραστήρα; Είναι προτιμότερο να χρησιμοποιήσουμε κάποια **συστοιχία** (π.χ., σε σειρά ή παράλληλα) αντιδραστήρων;

5

• Ποιες είναι οι **ενεργειακές** απαιτήσεις της διεργασίας; Πρέπει ο αντιδραστήρας να λειτουργεί **ισοθερμοκρασιακά, αδιαβατικά ή μη ισοθερμοκρασιακά**;

6

• Είναι απαραίτητη η ύπαρξη **αδρανών** ή άλλων συστατικών στην τροφοδοσία με σκοπό τη βελτίωση της εκλεκτικότητας των επιθυμητών προϊόντων ή τον καλύτερο έλεγχο της θερμοκρασίας;

7

• Ποιες είναι οι βέλτιστες **συνθήκες λειτουργίας** του χημικού αντιδραστήρα (θερμοκρασία, πίεση, συγκεντρώσεις, παροχές) που μεγιστοποιούν τον ρυθμό παραγωγής και την εκλεκτικότητα της επιθυμητής αντίδρασης;

8

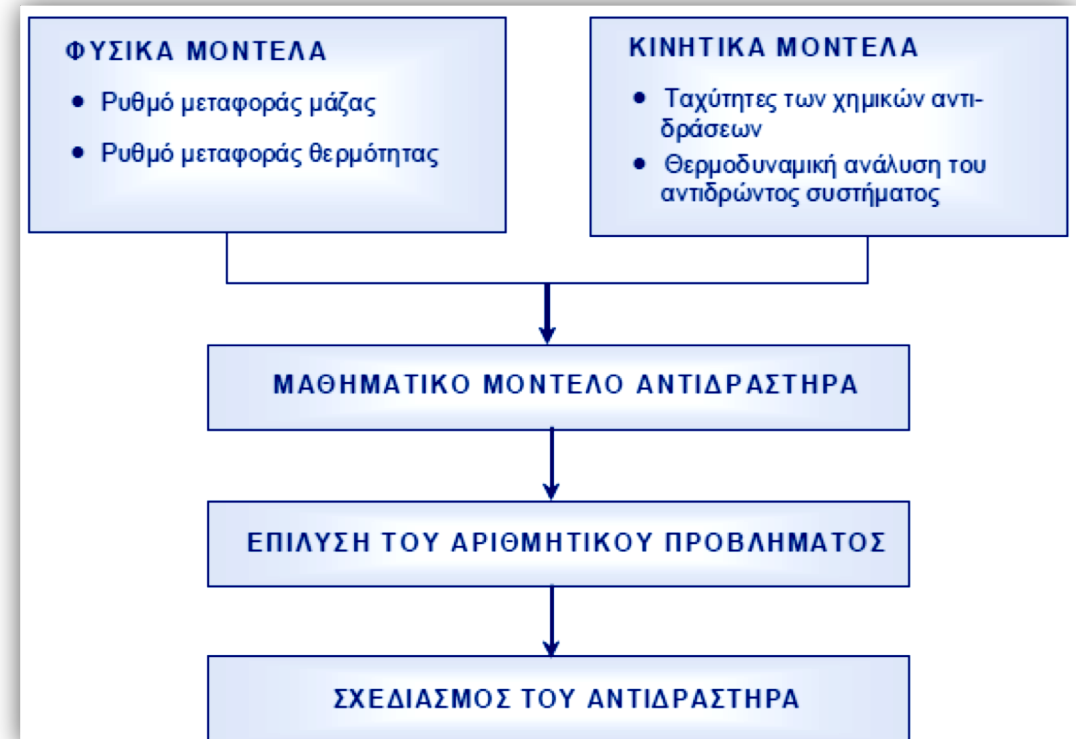
• Υπάρχουν **άλλοι παράγοντες** (π.χ., κλιμάκωση μεγέθους, ρύπανση περιβάλλοντος, ασφάλεια διεργασίας, κόστος λειτουργίας, κόστος διαχωρισμού) που μπορούν να επηρεάσουν την οικονομική επιτυχία της διεργασίας;

□ Για τον σχεδιασμό ενός νέου χημικού αντιδραστήρα, ο μηχανικός μπορεί να ακολουθήσει **3 εναλλακτικές μεθόδους** επίλυσης του προβλήματος.

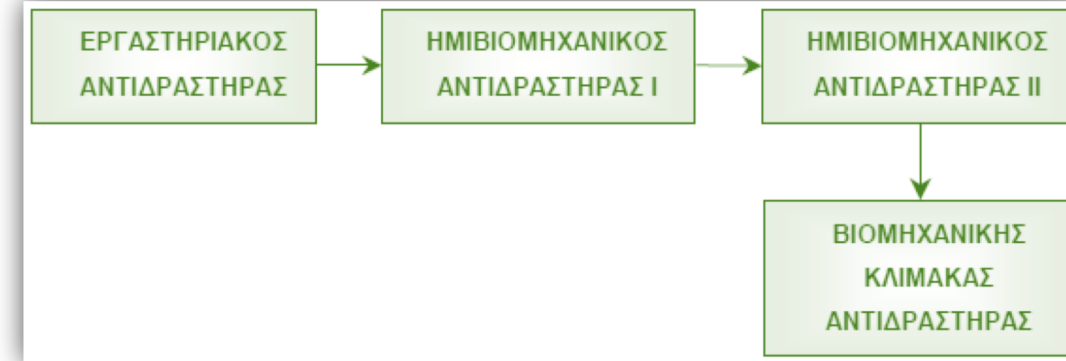
□ Η **1<sup>η</sup> μέθοδος** αναφέρεται στον **θεωρητικό σχεδιασμό της χημικής διεργασίας**.

□ Πολλές φορές η μέθοδος αυτή παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες, εξαιτίας της έλλειψης ικανοποιητικών φυσικών και κινητικών μοντέλων, που περιγράφουν ποσοτικά όλα τα φυσικά και χημικά φαινόμενα στον αντιδραστήρα.

□ Αυτό σημαίνει ότι η θεωρητική μέθοδος σχεδιασμού θα πρέπει να αποφεύγεται εάν υπάρχει ουσιαστική έλλειψη αξιόπιστων ποσοτικών φυσικών και κινητικών μοντέλων.



- ❑ Η **2<sup>η</sup> μέθοδος** βασίζεται στη **σταδιακή πειραματική μελέτη** της νέας χημικής διεργασίας.
- ❑ Η πειραματική μελέτη μας επιτρέπει να μελετήσουμε σε βάθος όλα τα **φυσικά και χημικά φαινόμενα** που εμφανίζονται κατά την κλιμάκωση μεγέθους του αντιδραστήρα, είναι όμως αρκετά δαπανηρή και χρονοβόρα.
- ❑ *Ωστόσο, η μέθοδος αυτή οδηγεί με ασφάλεια και επιτυχία στον τελικό σχεδιασμό του βιομηχανικού αντιδραστήρα.*



Η **3<sup>η</sup> μέθοδος** σχεδιασμού των χημικών αντιδραστήρων αποτελεί συνδυασμό των προηγούμενων μεθόδων. Η συνδυασμένη αυτή μέθοδος σχεδιασμού έχει τα εξής πλεονεκτήματα:

- Είναι ακριβέστερη της θεωρητικής μεθόδου και λιγότερο δαπανηρή από την πειραματική μέθοδο σταδιακής κλιμάκωσης του μεγέθους του αντιδραστήρα.
- Επιτρέπει τη σωστή επιλογή των φυσικών και κινητικών μοντέλων και την εκτίμηση όλων των φυσικών και κινητικών παραμέτρων από πειραματικές μετρήσεις.
- Επιτρέπει την ανάπτυξη ενός ρεαλιστικού μαθηματικού μοντέλου που προσομοιάζει με ακρίβεια τη λειτουργία του αντιδραστήρα. Η ανάπτυξη ενός αξιόπιστου μοντέλου επιτρέπει τον ορθολογικό σχεδιασμό του χημικού αντιδραστήρα και τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας του.

*Από την ανάλυση προκύπτει ότι η συνδυασμένη θεωρητική-πειραματική μέθοδος σχεδιασμού υπερτερεί σημαντικά των άλλων μεθόδων και θα πρέπει κατά προτίμηση να ακολουθείται στον σχεδιασμό μίας νέας χημικής διεργασίας.*



- ❑ Οι **χημικές αντιδράσεις** μπορούν να ταξινομηθούν σε διάφορες κατηγορίες σύμφωνα με κάποιο κοινό χαρακτηριστικό τους.
- ❑ Με βάση τον **μηχανισμό της αντίδρασης ή/και τον αριθμό των στοιχειομετρικών εξισώσεων**, ταξινομούνται σε:

Αντιστρεπτές	$A \rightleftharpoons B$
Μη αντιστρεπτές	$A \rightarrow B$
Διαδοχικές ή σε Σειρά	$A \rightarrow B \rightarrow C$
Ταυτόχρονες ή Παράλληλες	$A \rightarrow B$ ↓ C
Πολύπλοκες ή Μικτές	$A \rightarrow B \rightarrow C$ ↓ D
Αυτοκαταλυόμενες	$A \rightarrow P \rightarrow C + P$

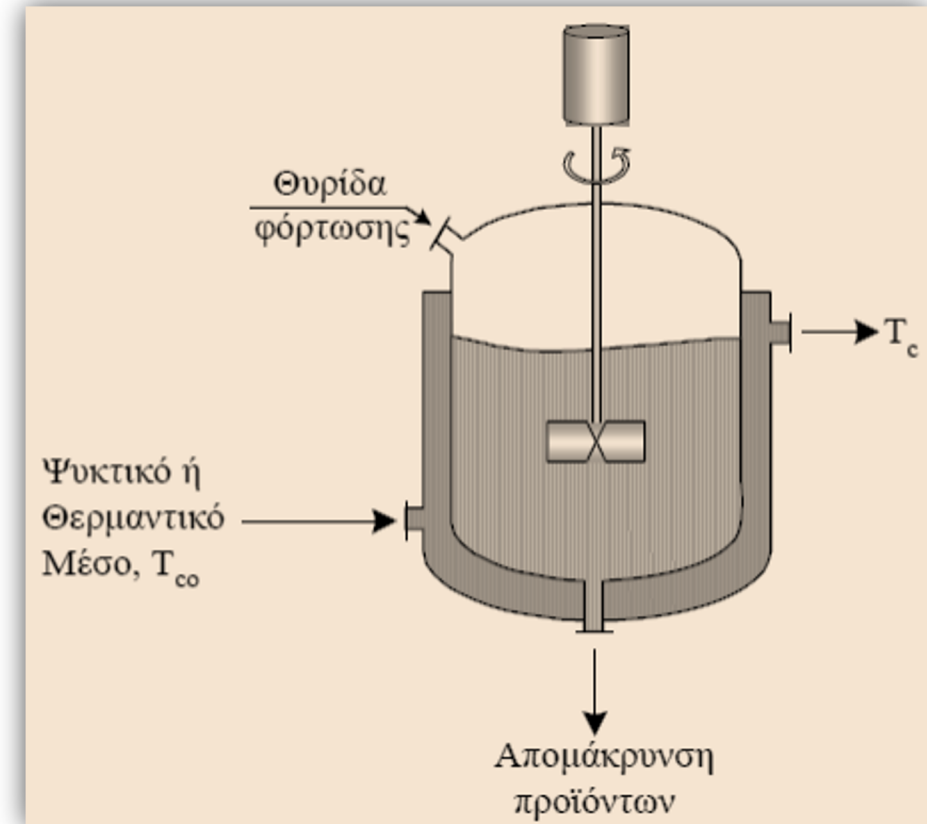
- Με βάση τον **αριθμό των μορίων που πραγματικά συμμετέχουν σε μία αντίδραση**, δηλαδή τη μοριακότητα της αντίδρασης, οι αντιδράσεις διακρίνονται σε:
  - Μονομοριακές, διμοριακές, τριμοριακές, κ.ο.κ.
  
- Ανάλογα με τις **θερμοκρασιακές συνθήκες** που επικρατούν στον αντιδραστήρα, οι χημικές αντιδράσεις διακρίνονται σε:
  - Ισοθερμοκρασιακές ή μη ισοθερμοκρασιακές, αδιαβατικές, κλπ.
  
- Ανάλογα με τον **αριθμό των φάσεων** που συνυπάρχουν στον χημικό αντιδραστήρα, οι αντιδράσεις ταξινομούνται σε:
  - Ομογενείς (ύπαρξη μίας μόνο φάσης, αέριας, υγρής ή στερεάς).
  - Ετερογενείς (ύπαρξη περισσότερων φάσεων, π.χ. υγρή-στερεή, υγρή-αέρια-στερεή, κλπ.).
  
- Με βάση την **παρουσία ή μη κάποιου καταλύτη** οι αντιδράσεις ταξινομούνται σε:
  - Καταλυτικές.
  - Μη καταλυτικές.

*\*Οι παραπάνω κατηγορίες δεν εξαντλούν πλήρως το θέμα της ταξινόμησης των χημικών αντιδράσεων, αλλά φανερώνουν τη μεθοδολογία που συνήθως ακολουθείται.*

*\*Επιπλέον, η ταξινόμηση των χημικών αντιδράσεων μπορεί να γίνει με βάση δύο ή περισσότερα κριτήρια. Έτσι, ο όρος "αντιστρεπτή-ισοθερμοκρασιακή-ομογενής" αντίδραση δηλώνει ότι η χημική αντίδραση είναι αντιστρεπτή, λαμβάνει χώρα σε μία μόνο φάση και η θερμοκρασία του αντιδρώντος μίγματος παραμένει σταθερή.*

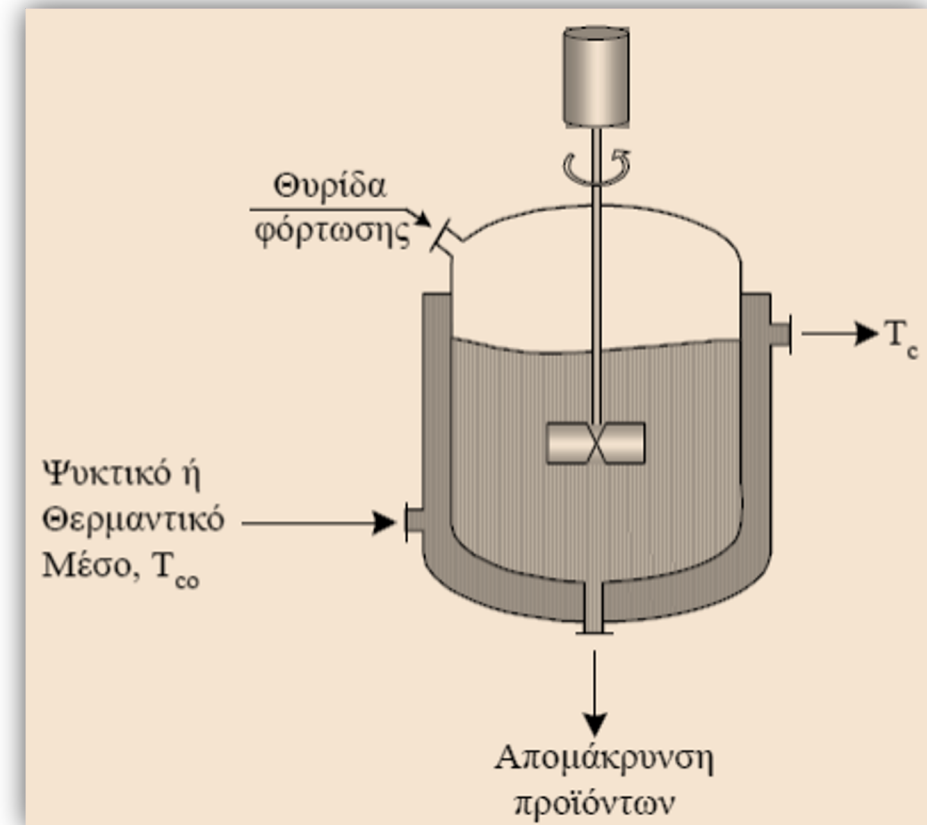
## 1. Αντιδραστήρες Ασυνεχούς Λειτουργίας και Πλήρους Ανάμιξης

- ❑ Ο αντιδραστήρας **ασυνεχούς λειτουργίας (Batch Reactor, BR)** είναι ένας από τους πιο κοινούς τύπους βιομηχανικών αντιδραστήρων.
- ❑ Γενικά, χρησιμοποιούνται για αντιδράσεις που τελούνται σε **υγρή φάση**.
- ❑ Επειδή το **κόστος λειτουργίας** τους είναι συνήθως υψηλότερο του κόστους των αντιδραστήρων συνεχούς λειτουργίας, χρησιμοποιούνται κυρίως στην παραγωγή μικρών ποσοτήτων ειδικών προϊόντων, π.χ. φάρμακα, πολυμερή, προϊόντα ζύμωσης, κλπ.
- ❑ Οι αντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας είναι κυλινδρικά δοχεία, τα οποία φέρουν σύστημα ανάδευσης και εξωτερικό μανδύα ή/και εσωτερική σπείρα θέρμανσης-ψύξης. Το αντιδρών μίγμα **αναδεύεται συνεχώς**, έτσι ώστε η συγκέντρωση των αντιδρώντων και η θερμοκρασία να είναι ανεξάρτητες της θέσης στον αντιδραστήρα.
- ❑ Ο πλήρης **κύκλος λειτουργίας** ενός ασυνεχούς αντιδραστήρα περιλαμβάνει τα ακόλουθα επιμέρους στάδια:
  1. Φόρτωση του αντιδραστήρα με τα αντιδρώντα υλικά.
  2. Τέλεση της χημικής αντίδρασης (-σεων).
  3. Απομάκρυνση των προϊόντων της αντίδρασης.
  4. Καθαρισμός και προετοιμασία του αντιδραστήρα.



## 2. Αντιδραστήρες Ημισυνεχούς Λειτουργίας και Πλήρους Ανάμιξης

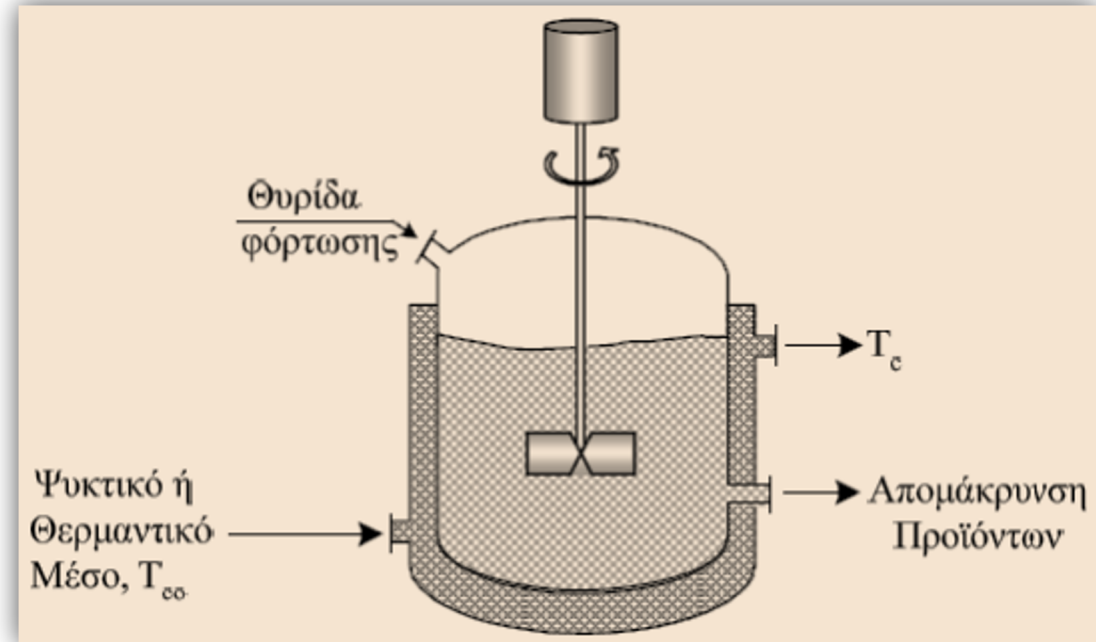
- ❑ Οι αντιδραστήρες **ημισυνεχούς λειτουργίας (Semi-Batch Reactors, S-BR)** έχουν το πλεονέκτημα του καλού ελέγχου της θερμοκρασίας του αντιδρώντος μίγματος και παρέχουν τη δυνατότητα περιορισμού της παραγωγής ανεπιθύμητων παραπροϊόντων.
- ❑ Είναι κυλινδρικά δοχεία πλήρους ανάδευσης και λειτουργούν κάτω από χρονικά μεταβαλλόμενες συνθήκες.
- ❑ Η ημισυνεχής λειτουργία ενός αντιδραστήρα μπορεί να οφείλεται:
  1. Στη συνεχή απομάκρυνση των προϊόντων της αντίδρασης, (π.χ., αερίων, στερεού ιζήματος), που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα.
  2. Στη συνεχή προσθήκη ενός ή περισσότερων αντιδραστηρίων στον αντιδραστήρα.
  3. Στη συνεχή προσθήκη αντιδραστηρίων και ταυτόχρονη απομάκρυνση προϊόντων από τον αντιδραστήρα.
- ❑ Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις ο ρυθμός εισαγωγής μάζας στο σύστημα δεν είναι ίσος με τον ρυθμό απομάκρυνσης μάζας από αυτό.
- ❑ Χαρακτηρίζονται από σχετικά χαμηλούς ρυθμούς παραγωγής και υψηλό κόστος λειτουργίας.





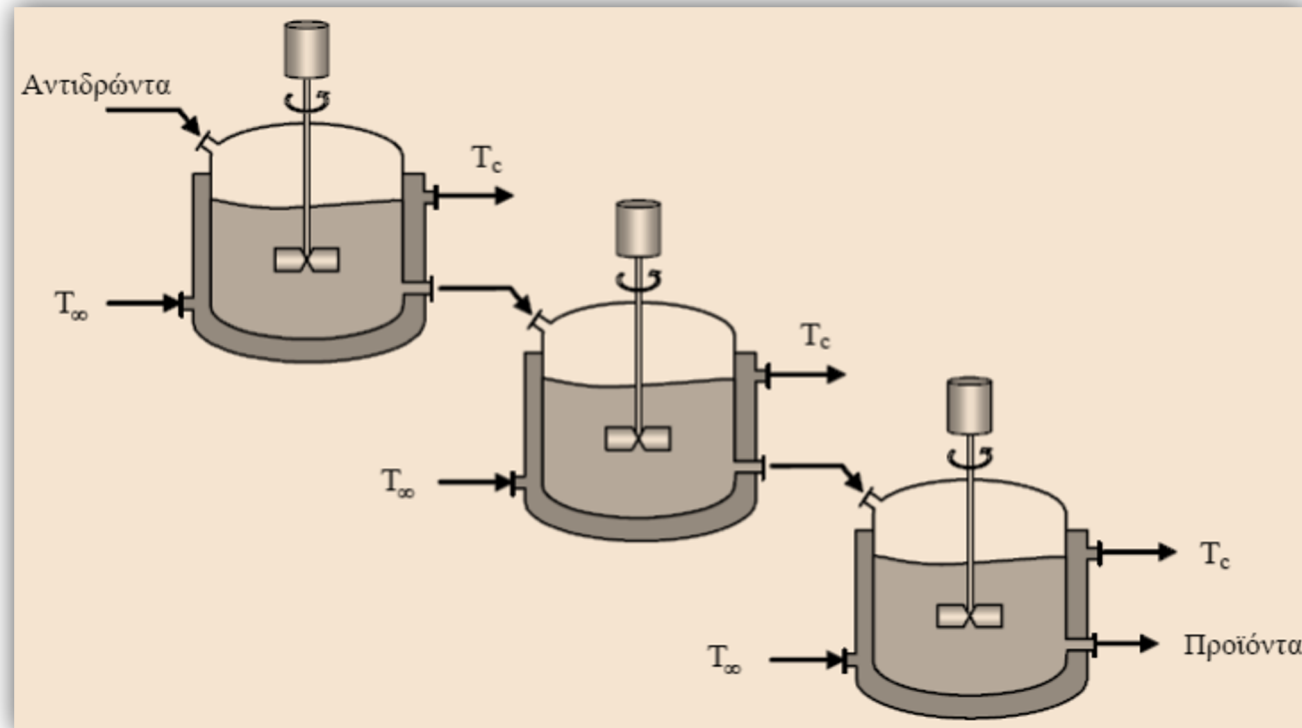
## 3. Αντιδραστήρες Συνεχούς Λειτουργίας και Πλήρους Ανάμιξης

- ❑ Οι αντιδραστήρες του τύπου αυτού (**Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR**) λειτουργούν συνήθως στη μόνιμη κατάσταση που σημαίνει ότι η εισροή μάζας στον αντιδραστήρα είναι σταθερή και ίση με την εκροή μάζας από αυτόν.
- ❑ Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων, όπως επίσης η θερμοκρασία του αντιδρώντος μίγματος, είναι ανεξάρτητες της θέσης τους στον χώρο του αντιδραστήρα.
- ❑ Η θερμοκρασία και οι συγκεντρώσεις όλων των συστατικών στην έξοδο του αντιδραστήρα είναι ίδιες με εκείνες που επικρατούν μέσα στον αντιδραστήρα.
- ❑ Το ιδανικό αυτό μοντέλο αντιδραστήρα είναι κατάλληλο για τη διεξαγωγή χημικών αντιδράσεων σε υγρή φάση. Για αντιδράσεις σε αέρια φάση, πλήρης ανάμιξη των αντιδραστηρίων είναι πιο δύσκολο να επιτευχθεί.
- ❑ Στις περιπτώσεις αυτές, διατάξεις **αντιδραστήρων εμβολικής ροής με ανακύκλωση** μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προσεγγίσουν τη συμπεριφορά των αντιδραστήρων συνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης.



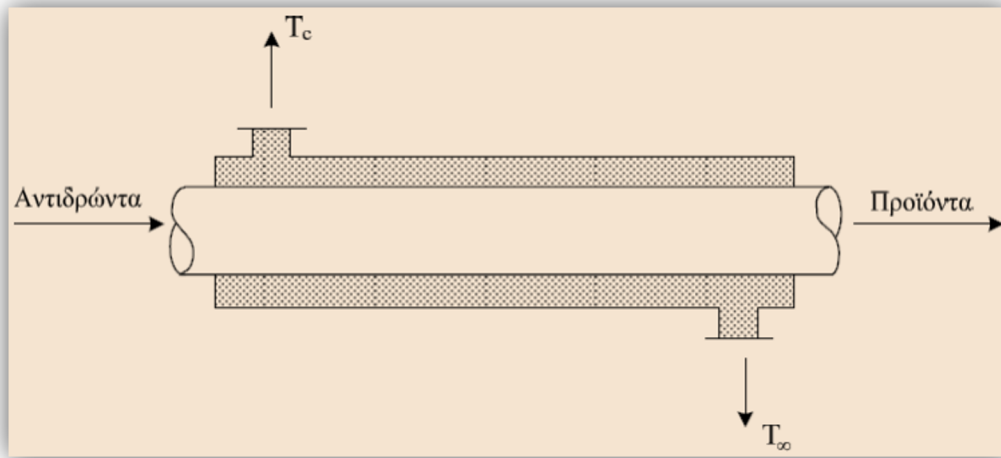
## 4. Συστοιχία Αντιδραστήρων Συνεχούς Λειτουργίας και Πλήρους Ανάμιξης

- Σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, όταν ο απαιτούμενος όγκος του αντιδραστήρα είναι μεγάλος ή η αντίδραση είναι ισχυρά εξώθερμη ή και για άλλους λόγους (καλύτερη ανάμιξη, καλύτερος έλεγχος των συνθηκών αντίδρασης), είναι προτιμότερο να χρησιμοποιήσουμε μία συστοιχία αντιδραστήρων (**Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR) Train**).
- Στην περίπτωση αυτή, το ρεύμα εξόδου ενός αντιδραστήρα αποτελεί το ρεύμα εισόδου (τροφοδοσία) του επόμενου αντιδραστήρα.

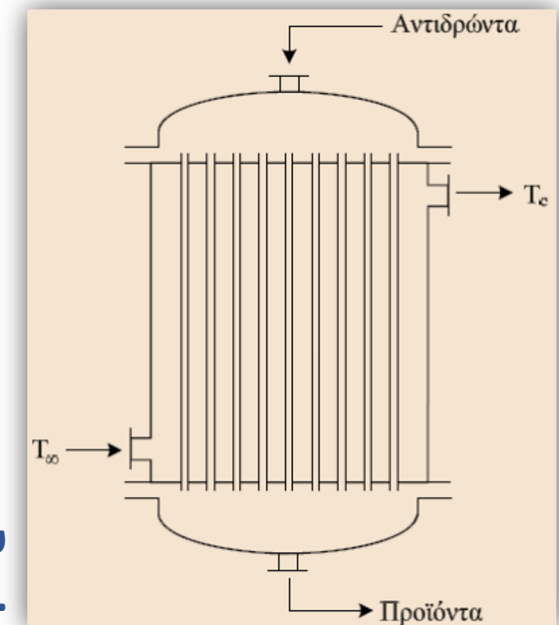


## 5. Αντιδραστήρες Εμβολικής Ροής (Plug Flow Reactor, PFR)

- ❑ Οι αντιδραστήρες αυτοί ονομάζονται και **αυλωτοί αντιδραστήρες εμβολικής ροής**, λόγω της φυσικής τους διαμόρφωσης (αυλοί) και των συνθηκών ροής (εμβολικής ροής).
- ❑ Στους αντιδραστήρες εμβολικής ροής οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων και η θερμοκρασία **μεταβάλλονται κατά την αξονική κατεύθυνση**, αλλά είναι ανεξάρτητες της ακτινικής θέσης τους (*επικρατούν ομοιόμορφες συνθήκες σε μία διατομή του αντιδραστήρα*).
- ❑ Το ιδανικό αυτό μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ανάλυση της λειτουργίας ενός αυλωτού **ομογενούς** αντιδραστήρα (ύπαρξη μίας μόνο φάσης) ή ενός αυλωτού **ετερογενούς** αντιδραστήρα (ύπαρξη δύο φάσεων: ενός καταλύτη και μίας υγρής ή αέριας φάσης).
- ❑ Οι αυλωτοί αντιδραστήρες μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες:



- **Απλός αυλός με/ή χωρίς μανδύα ψύξης-θέρμανσης.**

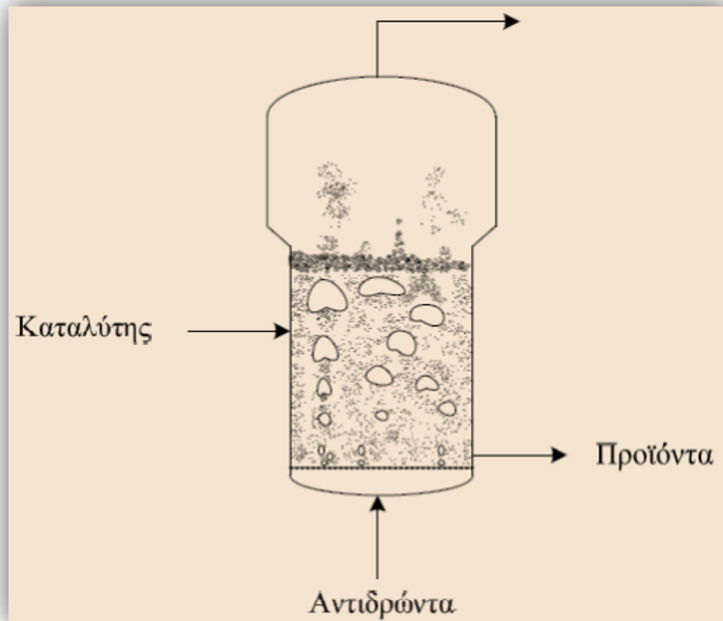


- **Αντιδραστήρας του τύπου εναλλάκτης κέλυφος-αυλοί.**

## 6. Ετερογενείς Αντιδραστήρες

- ❑ Στους χαρακτηριστικούς τύπους χημικών αντιδραστήρων θα μπορούσε κανείς να προσθέσει τους ετερογενείς αντιδραστήρες **ρευστοστερεάς κλίνης (Fluidized Bed Reactors, FBR)** και αντιδραστήρες **σταθερής κλίνης (Fixed Bed Reactors, FBR)**. Οι αντιδραστήρες αυτοί μπορούν να λειτουργήσουν συνεχώς ή ασυνεχώς.
- ❑ Τα πρότυπα ανάμιξης και ροής στους αντιδραστήρες αυτούς είναι σύνθετα. Έτσι, η μαθηματική ανάλυση τέτοιων αντιδραστήρων είναι αρκετά περίπλοκη.
- ❑ Οι καταλυτικοί αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης έχουν υψηλό κόστος κατασκευής, πράγμα που περιορίζει τη χρησιμοποίησή τους σε μεγάλης κλίμακας διεργασίες.

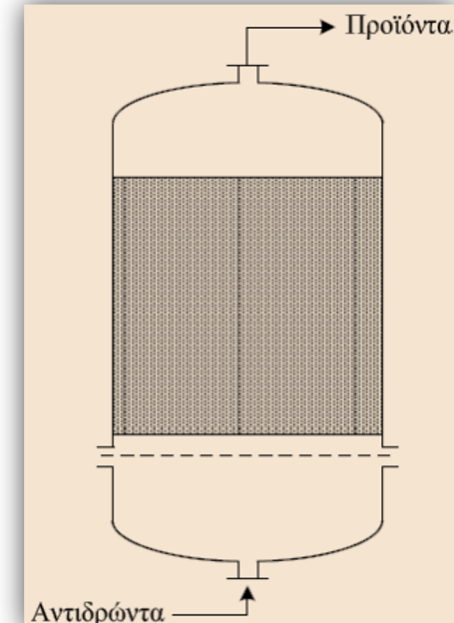
### Καταλυτικός αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης.



Τα κύρια πλεονεκτήματα των αντιδραστήρων αυτού του τύπου είναι:

- Δεν υπάρχουν μεγάλες θερμοκρασιακές διαφορές στην κλίνη, δηλαδή επιτυγχάνουμε άριστο έλεγχο της θερμοκρασίας.
- Η απομάκρυνση και αναγέννηση του καταλύτη μπορεί να γίνει χωρίς να σταματήσει η λειτουργία του αντιδραστήρα.

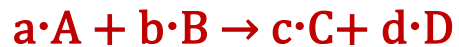
### Καταλυτικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης του τύπου αντιδραστήρας-εναλλάκτης.





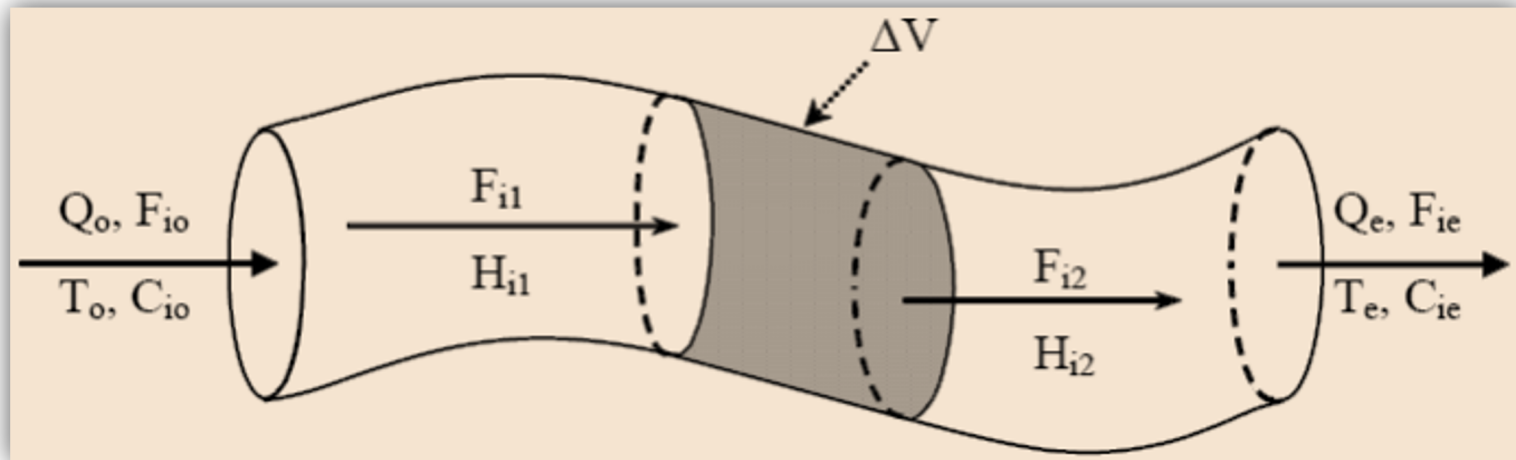
Οι εξισώσεις που διέπουν τη μεταβολή της σύστασης και ενέργειας του αντιδρώντος μίγματος σε έναν χημικό αντιδραστήρα προκύπτουν από την εφαρμογή των θεμελιωδών ισοζυγίων μάζας και ενέργειας και ονομάζονται **σχεδιαστικές εξισώσεις**.

Ας θεωρήσουμε ότι η απλή χημική αντίδραση:



λαμβάνει χώρα ισοθερμοκρασιακά σε έναν χημικό αντιδραστήρα.

Η μεταβολή της σύστασης του αντιδρώντος μίγματος θα καθορίζεται από την εξίσωση ισοζυγίου μάζας του αντιδραστήρα, τη στοιχειομετρία της αντίδρασης και την αρχική σύσταση του αντιδρώντος μίγματος.



- Η διατύπωση της γενικής εξίσωσης του **ισοζυγίου μάζας για ένα συστατικό "i"** του αντιδρώντος μίγματος και για έναν **στοιχειώδη όγκο  $\Delta V$**  του αντιδραστήρα έχει ως εξής:

Ρυθμός συσσώρευσης  
του συστατικού "i"  
στον όγκο  $\Delta V$

1

=

Μοριακή εισροή του  
συστατικού "i" στον  
όγκο  $\Delta V$

2

-

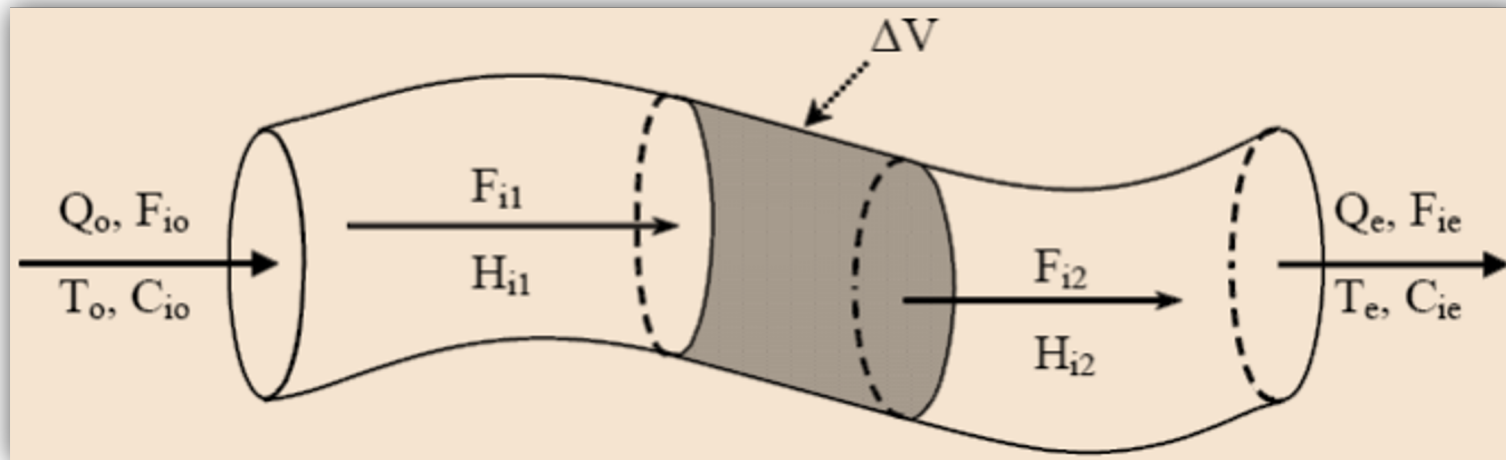
Μοριακή εκροή του  
συστατικού "i" στον  
όγκο  $\Delta V$

3

+

Ρυθμός παραγωγής  
του συστατικού "i"  
στον όγκο  $\Delta V$

4



Ρυθμός συσσώρευσης  
του συστατικού "i"  
στον όγκο  $\Delta V$

Μοριακή εισροή του  
συστατικού "i" στον  
όγκο  $\Delta V$

Μοριακή εκροή του  
συστατικού "i" στον  
όγκο  $\Delta V$

Ρυθμός παραγωγής  
του συστατικού "i"  
στον όγκο  $\Delta V$

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_i \cdot \Delta V)$$

=

$$F_{i1}$$

-

$$F_{i2}$$

+

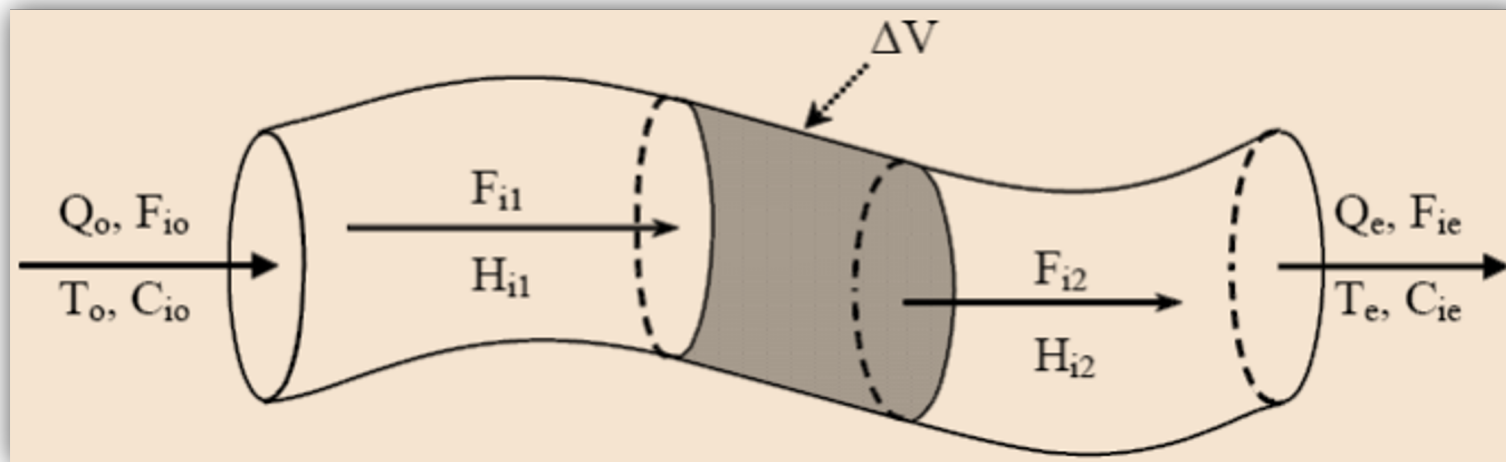
$$\frac{v_i}{|v_i|} \cdot r_i \cdot \Delta V$$

1

2

3

4



$$\frac{\partial}{\partial t} (C_i \cdot \Delta V)$$

1

=

$$F_{i1}$$

2

-

$$F_{i2}$$

3

+

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

4

- Στον όρο 1  $C_i$  είναι η συγκέντρωση του συστατικού "i" που παίρνει μέρος στην αντίδραση.
- Οι όροι 2 και 3 αντιπροσωπεύουν τους ρυθμούς μεταφοράς της γραμμομοριακής μάζας του συστατικού "i" μέσα και έξω από τον στοιχειώδη όγκο  $\Delta V$ , σαν αποτέλεσμα της ροής του αντιδρώντος μίγματος και της μοριακής-τυρβώδους διάχυσης.
- Ο τελευταίος όρος 4 καθορίζει τον ρυθμό παραγωγής (ή κατανάλωσης/εξαφάνισης) του συστατικού "i" κατά τη διεξαγωγή της χημικής αντίδρασης.
- Επίσης, στον όρο 4  $v_i$  είναι οι στοιχειομετρικοί αριθμοί των συστατικών της αντίδρασης, που είναι ίσοι με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές των προϊόντων της αντίδρασης και ίσοι με τις αρνητικές τιμές των στοιχειομετρικών συντελεστών των αντιδρώντων.

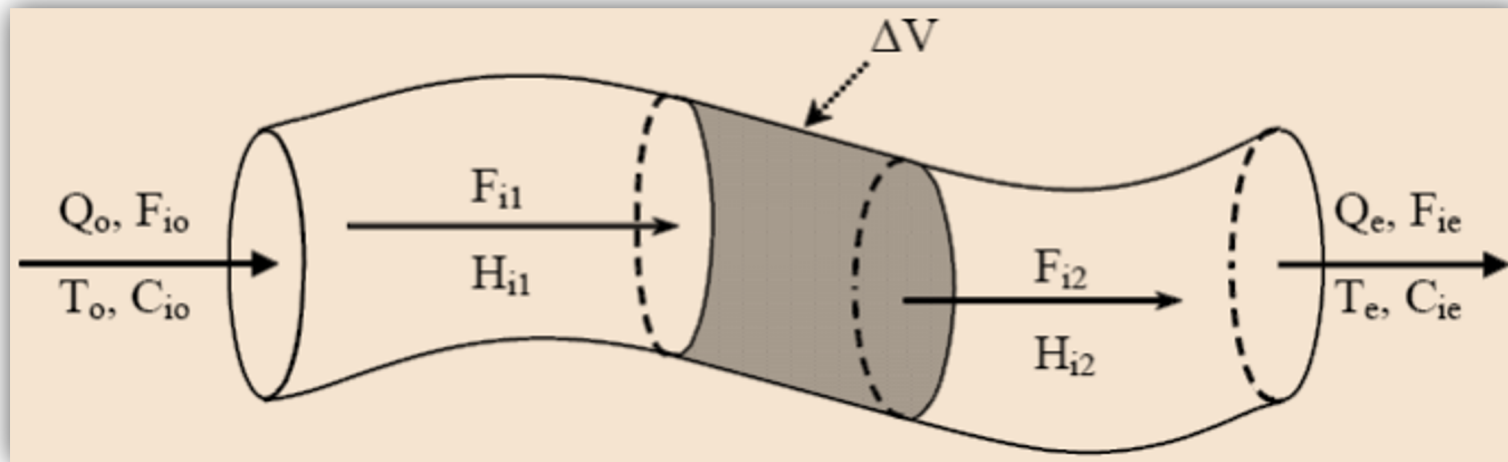
π.χ., για την αντίδραση



ισχύει:  $v_C = c$ ,  $v_D = d$ ,  $v_A = -a$  και  $v_B = -b$



- ❑ Θα πρέπει να σημειώσουμε ότι στον στοιχειώδη όγκο  $\Delta V$  επικρατούν **ομοιόμορφες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης**, καθώς και ότι η συγκέντρωση του συστατικού "i" είναι ίδια σε όλα τα σημεία του  $\Delta V$ .
- ❑ Η **ταχύτητα  $r_i$**  ( $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{sec})$ ) αντιπροσωπεύει τον ρυθμό παραγωγής/κατανάλωσης του συστατικού "i" ανά μονάδα όγκου. Για ομογενείς αντιδράσεις θα εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και τη σύσταση του αντιδρώντος μίγματος.



Ρυθμός συσσώρευσης  
του συστατικού "i"  
στον όγκο  $\Delta V$

1

=

Μοριακή εισροή του  
συστατικού "i" στον  
όγκο  $\Delta V$

2

-

Μοριακή εκροή του  
συστατικού "i" στον  
όγκο  $\Delta V$

3

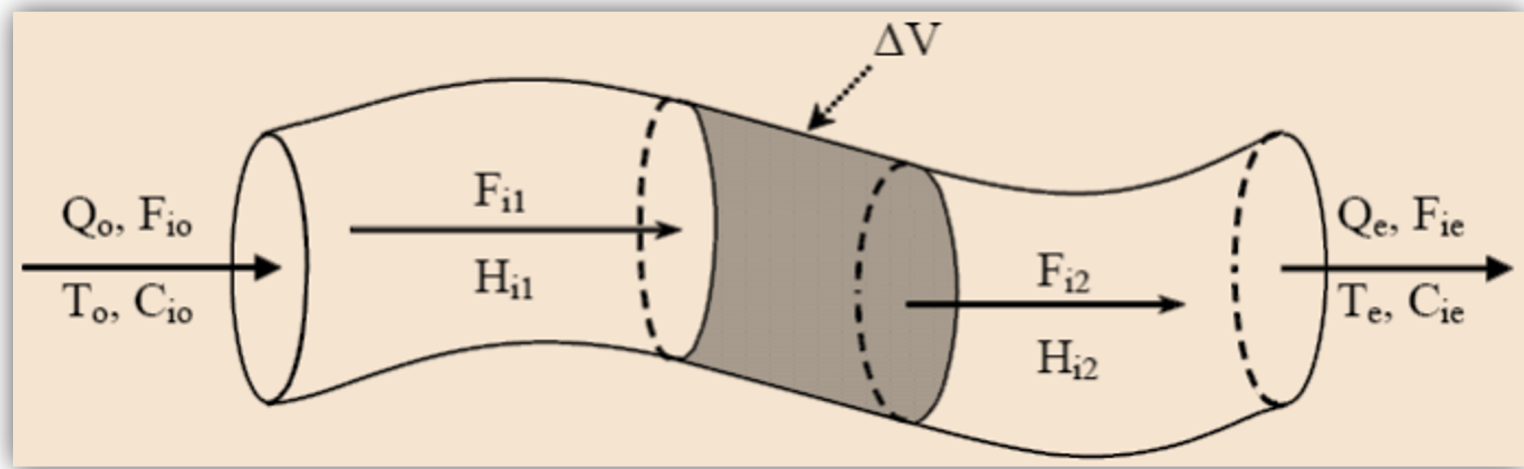
+

Ρυθμός παραγωγής  
του συστατικού "i"  
στον όγκο  $\Delta V$

4

□ Η διατύπωση της γενικής εξίσωσης του **ισοζυγίου ενέργειας** για έναν **στοιχειώδη όγκο  $\Delta V$**  του αντιδραστήρα έχει ως εξής:

$$\begin{aligned}
 &\text{Ρυθμός συσσώρευσης της εσωτερικής ενέργειας στον όγκο } \Delta V \\
 = & \text{Εισροή ενθαλπίας στον όγκο } \Delta V - \text{Εκροή ενθαλπίας από τον όγκο } \Delta V \\
 &+ \text{Ρυθμός μεταφοράς ενέργειας από (προς) το περιβάλλον προς (από) τον όγκο } \Delta V \\
 &- \text{Ρυθμός παραγωγής θερμότητας (έργου) από τον όγκο } \Delta V \text{ στο περιβάλλον}
 \end{aligned}$$



\*Τα παραπάνω ισοζύγια ισχύουν για όλους τους τύπους χημικών αντιδραστήρων και αποτελούν τη βάση για την ανάπτυξη των σχεδιαστικών εξισώσεων που διέπουν τη λειτουργία των αντιδραστήρων ασυνεχούς και συνεχούς λειτουργίας.

- ❑ Ο **ρυθμός** με τον οποίο εξελίσσεται μία συγκεκριμένη χημική αντίδραση, μπορεί να εκφραστεί με διάφορους τρόπους.
- ❑ Έστω, π.χ., η αντίδραση του χλωροβενζολίου και της χλωράλης με σκοπό την παρασκευή του εντομοκτόνου DDT (διχλωροδιφαινυλ-τριχλωροαιθανίου), παρουσία ατμών θειικού οξέος.



Αν με **A** συμβολίσουμε τη χλωράλη, με **B** το χλωροβενζόλιο, με **C** το DDT και με **D** το  $\text{H}_2\text{O}$ , παίρνουμε:



- ❑ Η **αριθμητική τιμή του ρυθμού κατανάλωσης** του αντιδρώντος A,  $-r_A$ , είναι **θετικός αριθμός**, π.χ.,  $-r_A = 4 \text{ mol A}/(\text{dm}^3 \cdot \text{sec})$
- ❑ Ο ρυθμός μίας χημικής αντίδρασης,  $-r_A$ , είναι ο αριθμός των mol του A που αντιδρούν (καταναλώνονται) ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα όγκου ( $\text{mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{sec})$ ).
- ❑ Το σύμβολο  $r_j$  υποδηλώνει την ταχύτητα σχηματισμού (παραγωγής) του χημικού είδους j. Αν το j είναι αντιδρών, η αριθμητική τιμή του  $r_j$  θα είναι αρνητικός αριθμός (π.χ.,  $r_A = -4 \text{ mol A}/(\text{dm}^3 \cdot \text{sec})$ ). Αν το j είναι προϊόν, η αριθμητική τιμή του  $r_j$  θα είναι θετικός αριθμός (π.χ.,  $r_C = 4 \text{ mol C}/(\text{dm}^3 \cdot \text{sec})$ ).

- ❑ Οι **ετερογενείς αντιδράσεις** περιλαμβάνουν περισσότερες από μία φάσεις. Σε αυτά τα συστήματα, ο ρυθμός της αντίδρασης εκφράζεται συνήθως σε σχέση με **το εμβαδό της ειδικής επιφάνειας ή με το βάρος του καταλύτη**, παρά ως προς τον όγκο.
- ❑ Στην περίπτωση των αντιδράσεων αερίων παρουσία στερεού καταλύτη, τα μόρια του αερίου θα πρέπει να αλληλεπιδράσουν με τη επιφάνεια του στερεού καταλύτη για να λάβει χώρα αντίδραση.
- ❑ Οι διαστάσεις του ρυθμού αυτής της ετερογενούς αντίδρασης,  **$r'_A$  (με τόνο)**, είναι ο αριθμός των mol του A που αντιδρούν ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα μάζας του καταλύτη (mol/(sec·g καταλύτη)).
- ❑ Αν  $r_A$  είναι ο ρυθμός σχηματισμού του A ανά μονάδα όγκου (πχ., mol/(dm<sup>3</sup>·sec)), οι επιστήμονες αρχικά προσδιόρισαν τον ρυθμό της χημικής αντίδρασης ως εξής:  $r_A = \frac{dC_A}{dt}$
- ❑ **Ο ορισμός αυτός είναι λανθασμένος!** Πρόκειται απλά για ένα **ισοζύγιο μάζας** που ισχύει μόνο για ασυνεχές σύστημα σταθερού όγκου. Η εξίσωση δεν ισχύει για αντιδραστήρες συνεχούς ροής που λειτουργούν σε μόνιμη κατάσταση, όπως οι αντιδραστήρες CSTR, στους οποίους η συγκέντρωση δεν είναι συνάρτηση του χρόνου.
- ❑ Συμπερασματικά, η εξίσωση  $r_A = \frac{dC_A}{dt}$  δεν αποτελεί τον ορισμό του ρυθμού μίας χημικής αντίδρασης. Το  $r_j$  είναι απλά ο ρυθμός σχηματισμού του χημικού είδους j ανά μονάδα όγκου. Είναι δηλαδή ο αριθμός των mol του είδους j που σχηματίζονται ανά μονάδα όγκου και χρόνου.



- ❑ Η **εξίσωση του ρυθμού (δηλ., ο νόμος του ρυθμού)** για το  $r_j$  είναι

μία αλγεβρική εξίσωση που εξαρτάται αποκλειστικά από τις ιδιότητες των αντιδρώντων και των συνθηκών λειτουργίας της αντίδρασης (δηλ., τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών, τη θερμοκρασία, την πίεση, ή το είδος του καταλύτη, αν υπάρχει).

- ❑ Η εξίσωση του ρυθμού είναι ανεξάρτητη του τύπου του αντιδραστήρα (διαλείποντος/ασυνεχούς ή συνεχούς έργου), στον οποίο πραγματοποιείται η χημική αντίδραση.

- ❑ Ωστόσο, επειδή οι ιδιότητες και οι συνθήκες της αντίδρασης μεταξύ των αντιδρώντων συστατικών μπορεί να διαφέρουν **ανάλογα με τη θέση τους** μέσα στον χημικό αντιδραστήρα,

το  $r_j$  μπορεί με τη σειρά του να είναι συνάρτηση της θέσης και να διαφέρει στα διάφορα σημεία του συστήματος.

- ❑ Η εξίσωση του ρυθμού μίας χημικής αντίδρασης είναι ουσιαστικά **μία αλγεβρική εξίσωση που περιλαμβάνει τη συγκέντρωση**, και όχι μία διαφορική εξίσωση.

- Για παράδειγμα, η αλγεβρική μορφή της εξίσωσης του ρυθμού για το  $-r_A$  για τη χημική αντίδραση:

$A \rightarrow$  προϊόντα

μπορεί να είναι γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης,

$$-r_A = k \cdot C_A$$

ή κάποια άλλη αλγεβρική συνάρτηση της συγκέντρωσης,

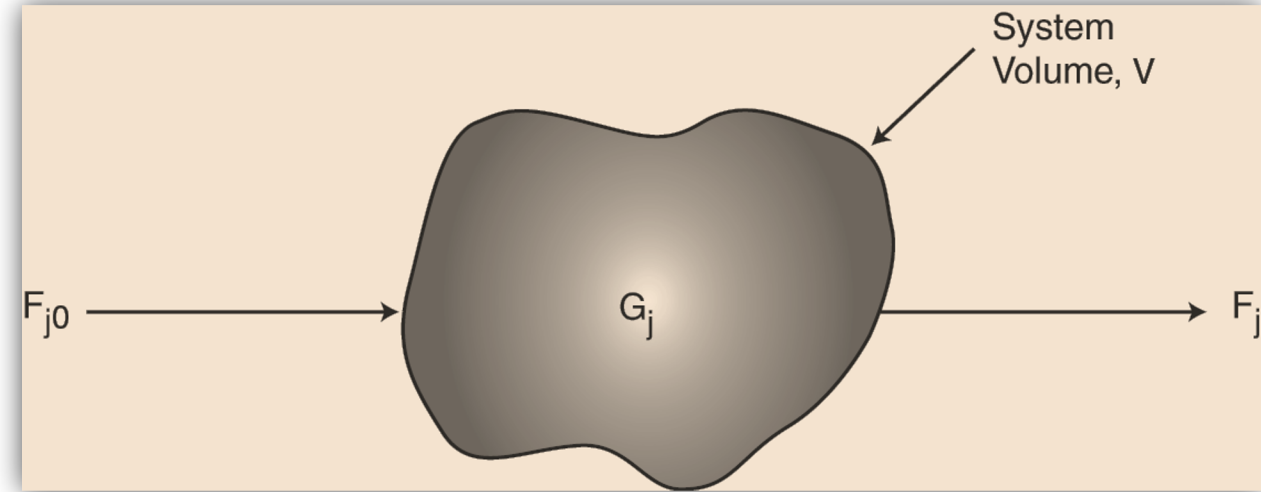
$$-r_A = k \cdot C_A^2$$

$$\text{ή } -r_A = \frac{k_1 \cdot C_A}{1 + k_2 \cdot C_A}$$

- Για συγκεκριμένη χημική αντίδραση, η ειδική εξάρτηση του ρυθμού από τη συγκέντρωση πρέπει να καθορίζεται με τη βοήθεια πειραματικών μετρήσεων. Η εξίσωση  $-r_A = k \cdot C_A^2$  δηλώνει ότι ο ρυθμός κατανάλωσης του A ισούται με τη σταθερά του ρυθμού  $k$  (η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία) επί το τετράγωνο της συγκέντρωσης του A.

- Κατά συνθήκη,  $r_A$  είναι η ταχύτητα σχηματισμού του A, συνεπώς  $-r_A$  είναι ο ρυθμός κατανάλωσης του A.

- ❑ Πριν από την κατάστροση ενός ισοζυγίου μάζας (mol) σε οποιοδήποτε σύστημα, θα πρέπει να καθορίζονται τα **όρια του συστήματος**.
- ❑ Ο όγκος που περιβάλλεται από τα όρια αυτά αναφέρεται ως **όγκος συστήματος**.
- ❑ Θα καταστρώσουμε ένα ισοζύγιο μάζας για το χημικό είδος  $j$  σε έναν όγκο συστήματος, όπου το χημικό είδος  $j$  αντιπροσωπεύει εκείνο το χημικό είδος που μας ενδιαφέρει.



- ❑ Το ισοζύγιο μάζας (mol) για το χημικό είδος  $j$  σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή  $t$ , περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Ρυθμός ροής} \\ \text{του } j \text{ προς το} \\ \text{σύστημα} \\ \text{mol/χρόνος} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{Ρυθμός ροής} \\ \text{του } j \text{ από το} \\ \text{σύστημα} \\ \text{mol/χρόνος} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Ρυθμός παραγωγής} \\ \text{του } j \text{ μέσω χημικής} \\ \text{αντίδρασης στο σύστημα} \\ \text{mol/χρόνος} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{συσσώρευσης του } j \\ \text{στο σύστημα} \\ \text{mol/χρόνος} \end{array} \right]$$

Είσοδος - Έξοδος + Παραγωγή = Συσσώρευση

$$F_{j0} - F_j + G_j = \frac{dN_j}{dt}$$

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Ρυθμός ροής} \\ \text{του } j \text{ προς το} \\ \text{σύστημα} \\ \text{mol/χρόνος} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{Ρυθμός ροής} \\ \text{του } j \text{ από το} \\ \text{σύστημα} \\ \text{mol/χρόνος} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{Ρυθμός παραγωγής} \\ \text{του } j \text{ μέσω χημικής} \\ \text{αντίδρασης στο σύστημα} \\ \text{mol/χρόνος} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{Ρυθμός} \\ \text{συσσώρευσης του } j \\ \text{στο σύστημα} \\ \text{mol/χρόνος} \end{array} \right]$$

Είσοδος - Έξοδος + Παραγωγή = Συσσώρευση

$$F_{j0} - F_j + G_j = \frac{dN_j}{dt}$$

όπου το  $N_j$  αντιπροσωπεύει τον αριθμό των mol του χημικού είδους  $j$  στο σύστημα σε χρόνο  $t$ .

- Αν όλες οι μεταβλητές του συστήματος (δηλαδή η θερμοκρασία, η καταλυτική ενεργότητα, η συγκέντρωση των χημικών ειδών) είναι **χωρικά ομοιόμορφες** σε όλη την έκταση του όγκου του συστήματος, ο ρυθμός παραγωγής του χημικού είδους  $j$ ,  $G_j$ , αποτελεί απλά το προϊόν από το συγκεκριμένο όγκο αντίδρασης,  $V$ , και του ρυθμού σχηματισμού του χημικού είδους  $j$ ,  $r_j$ .

$$G_j = r_j \cdot V$$

$$\frac{\text{mol}}{\text{χρόνος}} = \frac{\text{mol}}{\text{χρόνος} \cdot \text{όγκος}} \cdot \text{όγκος}$$

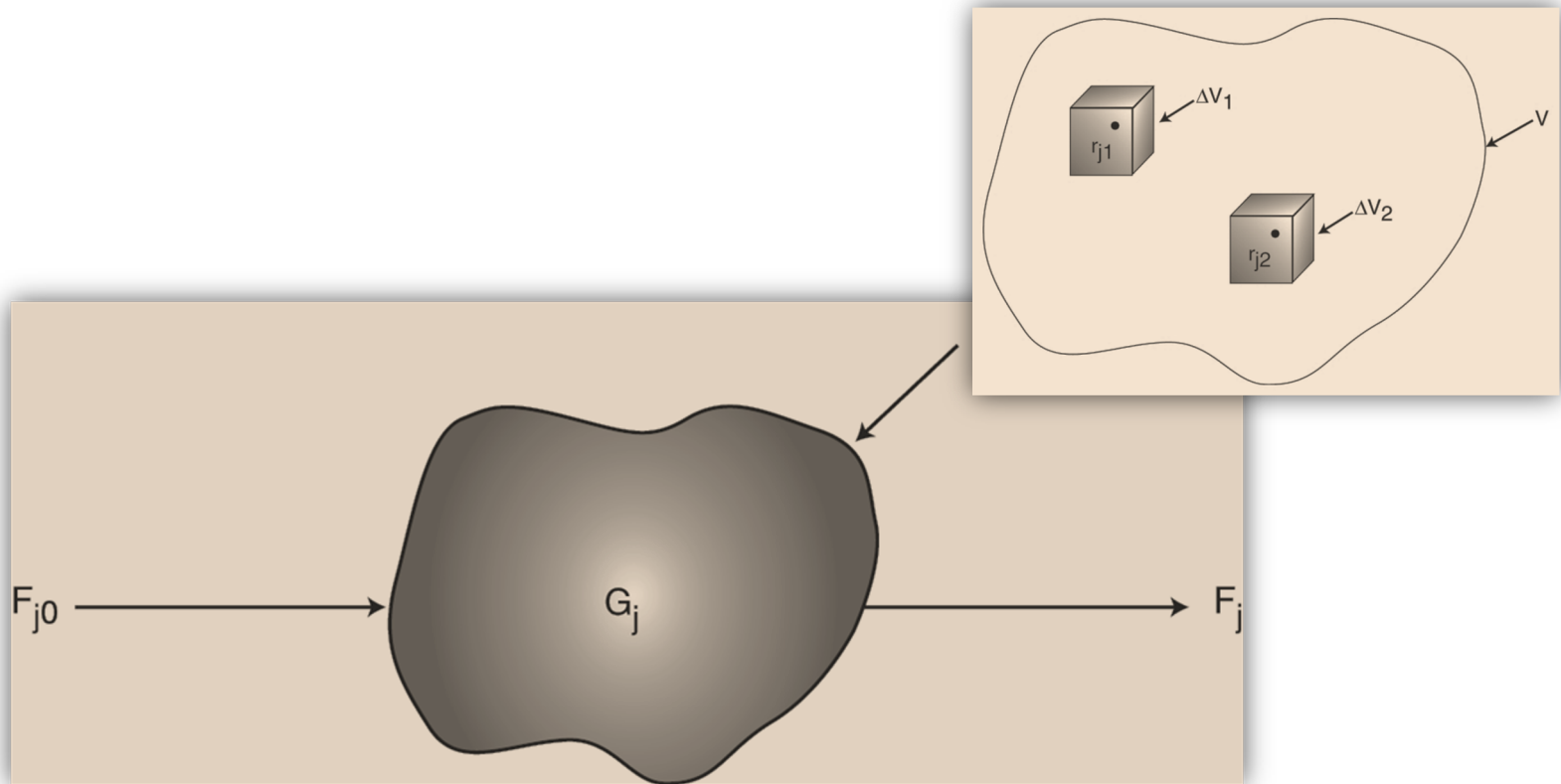
□ Ας υποθέσουμε τώρα ότι ο ρυθμός παραγωγής του χημικού είδους  $j$  για τη χημική αντίδραση **μεταβάλλεται ανάλογα με τη θέση στον όγκο του συστήματος.**

□ Στην περίπτωση αυτή έχει την τιμή  $r_{j1}$  στη θέση 1, η οποία περιβάλλεται από έναν στοιχειώδη όγκο  $\Delta V_1$ , μέσα στον οποίο ο ρυθμός είναι ομοιόμορφος. Με ανάλογο τρόπο ο ρυθμός της αντίδρασης έχει τιμή  $r_{j2}$  στη θέση 2, που περιβάλλεται από τον στοιχειώδη όγκο  $\Delta V_2$ .

□ Ο ρυθμός παραγωγής  $\Delta G_{j1}$  σε σχέση με το  $r_{j1}$  και το στοιχειώδη όγκο  $\Delta V_1$ , είναι:

$$\Delta G_{j1} = r_{j1} \cdot \Delta V_1$$

□ Παρόμοιες σχέσεις μπορούν να αναπτυχθούν και στην περίπτωση του  $\Delta G_{j2}$  και για τους υπόλοιπους στοιχειώδεις όγκους  $\Delta V_i$ .



- Ο συνολικός ρυθμός σχηματισμού στον όγκο του συστήματος είναι το **άθροισμα όλων των ρυθμών σχηματισμού σε κάθε έναν στοιχειώδη όγκο**. Αν ο συνολικός όγκος του συστήματος διαιρεθεί σε  $M$  στοιχειώδεις όγκους, ο ολικός ρυθμός παραγωγής θα είναι ίσος με:

$$G_j = \sum_{i=1}^M \Delta G_{ji} = \sum_{i=1}^M r_{ji} \cdot \Delta V_i$$

- Λαμβάνοντας υπόψη τις κατάλληλες οριακές συνθήκες (**έστω  $M \rightarrow \infty$  και  $\Delta V \rightarrow 0$** ) και ολοκληρώνοντας, μπορούμε να ξαναγράψουμε την παραπάνω εξίσωση με την μορφή ολοκληρώματος:

$$G_j = \int^V r_j \cdot dV$$

- Παρατηρούμε ότι το  $r_j$  αποτελεί μία έμμεση συνάρτηση της θέσης, αφού οι ιδιότητες των αντιδρώντων χημικών ειδών, αλλά και οι λειτουργικές συνθήκες της αντίδρασης (συγκέντρωση, θερμοκρασία) είναι δυνατό να έχουν διαφορετικές τιμές σε διαφορετικές θέσεις του αντιδραστήρα.

- Αντικαθιστώντας το  $G_j$  στην εξίσωση  $F_{j0} - F_j + G_j = \frac{dN_j}{dt}$  με την ολοκληρωμένη μορφή του είναι δυνατό να λάβουμε μία γενική εξίσωση ισοζυγίου μάζας για οποιοδήποτε χημικό είδος  $j$  που εισέρχεται, εξέρχεται, αντιδρά και/ή συσσωρεύεται σε ένα σύστημα συνολικού όγκου  $V$ .

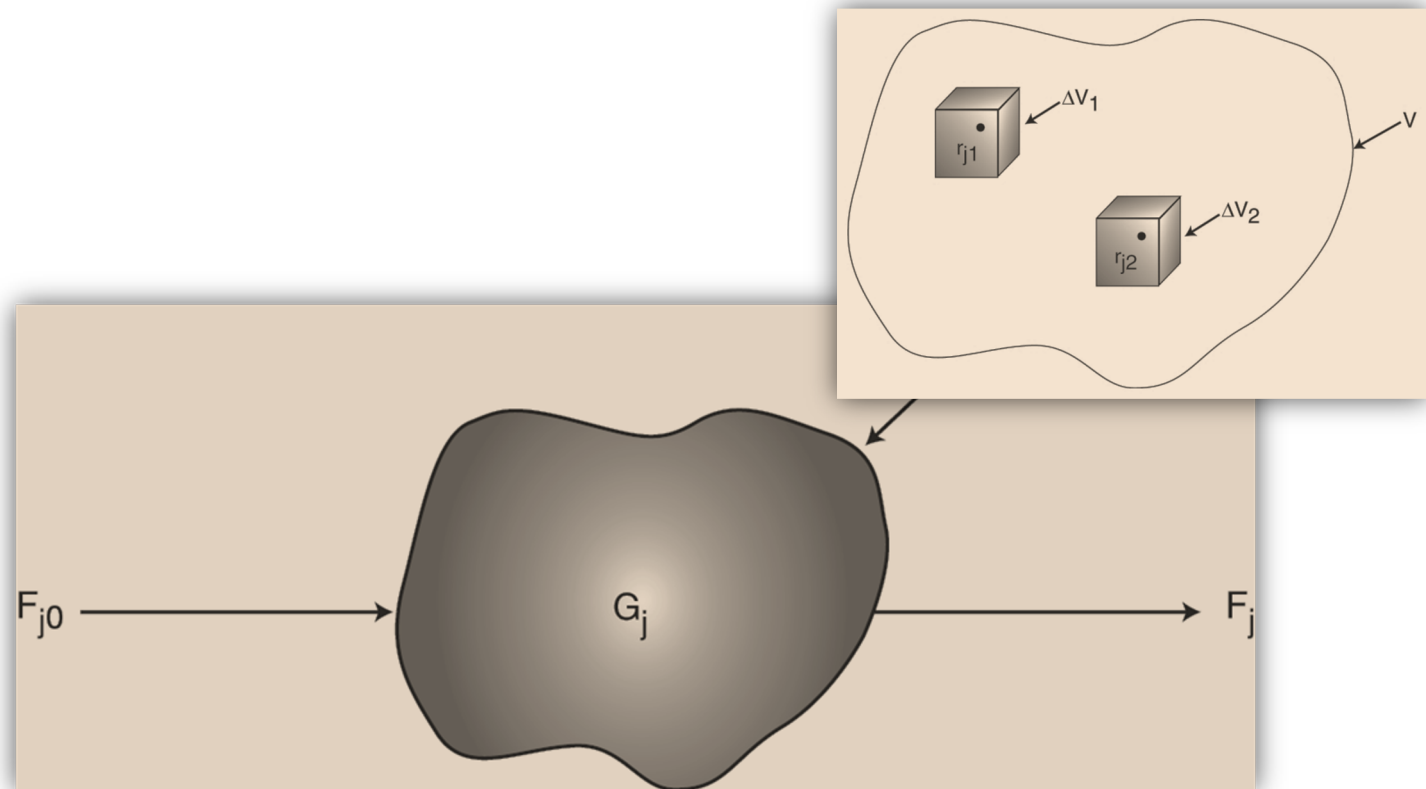


$$F_{j0} - F_j + \int^V r_j \cdot dV = \frac{dN_j}{dt}$$

□ Αυτή αποτελεί τη βασική εξίσωση που περιγράφει τη μηχανική των χημικών αντιδραστήρων.

□ Από αυτήν τη γενική εξίσωση ισοζυγίου μάζας μπορούμε να αναπτύξουμε εξισώσεις σχεδιασμού διαφόρων τύπων βιομηχανικών αντιδραστήρων: *ασυνεχών, ημι-συνεχών και συνεχούς ροής.*

□ Αξιολογώντας τις εξισώσεις αυτές μπορούμε να προσδιορίσουμε τον **χρόνο** (ασυνεχούς ροής) ή τον **όγκο** των αντιδραστήρων (συνεχούς ροής) που απαιτείται για τη μετατροπή καθορισμένης ποσότητας αντιδρώντων σε προϊόντα.



## Ασυνεχής Αντιδραστήρας, BR

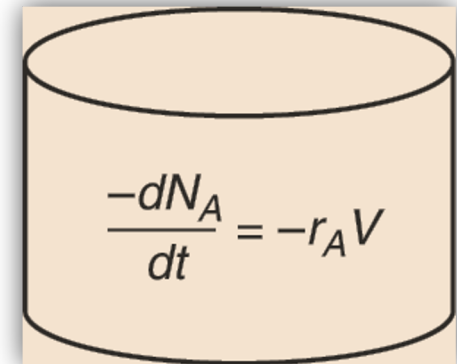
- ❑ Στους ασυνεχείς αντιδραστήρες **δεν υφίσταται ούτε εισροή, αλλά ούτε και εκροή** των αντιδρώντων ή προϊόντων κατά τη διεξαγωγή των χημικών αντιδράσεων:

$$F_{j0} = F_j = 0$$

- ❑ Το γενικό ισοζύγιο μάζας για το χημικό είδος  $j$  ισούται με:

$$\frac{dN_j}{dt} = \int^V r_j dV$$

$$F_{j0} - F_j + \int^V r_j \cdot dV = \frac{dN_j}{dt}$$



$$\frac{-dN_A}{dt} = -r_A V$$

- ❑ Αν το αντιδρών μίγμα **αναμιγνύεται πλήρως** και δεν παρατηρείται μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης σε όλη την έκταση του όγκου του αντιδραστήρα, μπορούμε να παραλείψουμε το  $r_j$  από το ολοκλήρωμα, να ολοκληρώσουμε και να γράψουμε το ισοζύγιο μάζας με την παρακάτω μορφή:

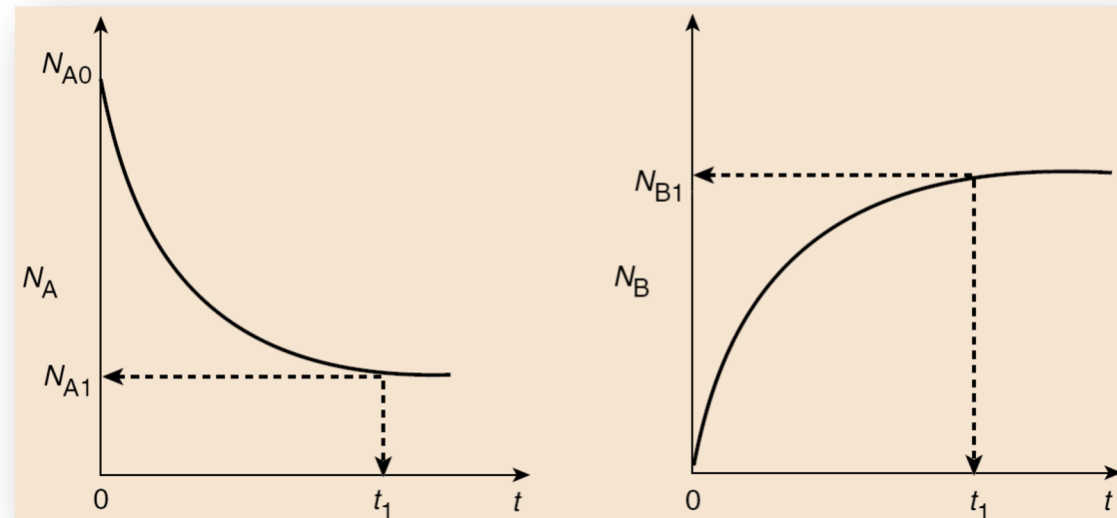
$$\frac{dN_j}{dt} = r_j \cdot V$$

## Ασυνεχής Αντιδραστήρας, BR

- Ας θεωρήσουμε τον ισομερισμό του χημικού είδους A σε ασυνεχούς ροής χημικό αντιδραστήρα:  $A \rightarrow B$
- Καθώς η αντίδραση προχωρά, ο αριθμός των mol του A ελαττώνεται ενώ ο αριθμός των mol του B αυξάνει.
- Σε ποια χρονική στιγμή,  $t_1$ , γίνεται η ελάττωση του αρχικού αριθμού των moles από  $N_{A0}$  σε έναν επιθυμητό αριθμό  $N_{A1}$ ;
- Εφαρμόζοντας την εξίσωση  $\frac{dN_j}{dt} = \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{V}$  στον ισομερισμό του A,  $\frac{dN_A}{dt} = \mathbf{r}_A \cdot \mathbf{V}$  προκύπτει ότι  $dt = \frac{dN_A}{\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{V}}$
- Ολοκληρώνοντας στη συνέχεια μεταξύ των ορίων:  $t = 0$ , οπότε  $N_A = N_{A0}$ , και  $t = t_1$ , οπότε  $N_A = N_{A1}$ , παίρνουμε:

$$t_1 = \int_{N_{A1}}^{N_{A0}} \frac{dN_A}{-\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{V}}$$

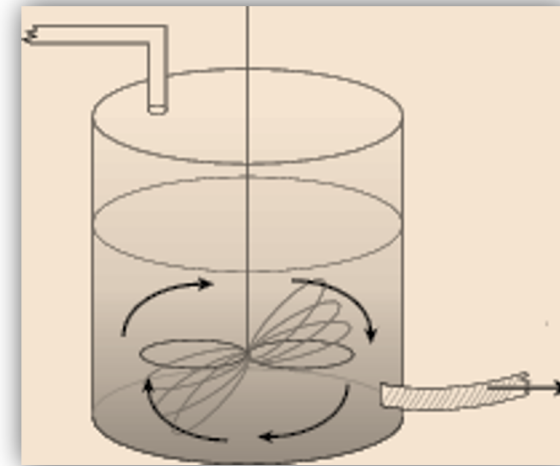
- Η εξίσωση αυτή αποτελεί την ολοκληρωμένη μορφή του ισοζυγίου μάζας για έναν ασυνεχούς ροής χημικό αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης. Με τη χρήση της παραπάνω εξίσωσης είναι δυνατό να προσδιοριστεί ο χρόνος,  $t_1$ , που απαιτείται για την ελάττωση του αριθμού των mol του A από  $N_{A0}$  σε  $N_{A1}$  και την παραγωγή  $N_{B1}$  moles του B.



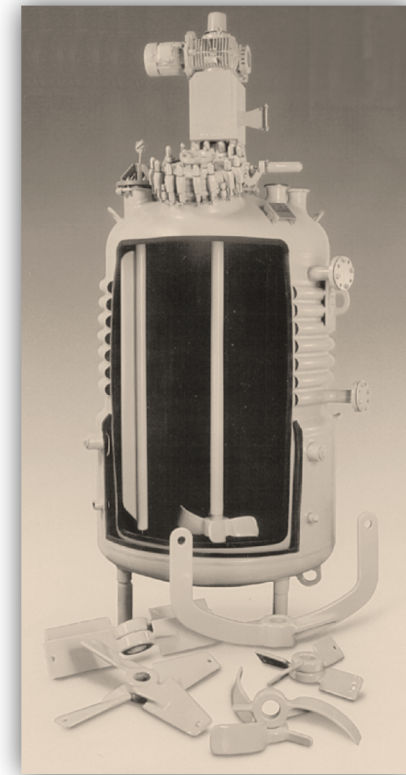
Συσχέτιση mol-χρόνου.

## Αντιδραστήρας Συνεχούς Έργου και Πλήρους Ανάμιξης, CSTR

- Ένας τύπος αντιδραστήρα που συνήθως χρησιμοποιείται στη βιομηχανική παραγωγή είναι ο **χημικός αντιδραστήρας συνεχούς ροής και πλήρους ανάμιξης (CSTR)** και χρησιμοποιείται κυρίως για αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε υγρή φάση.
- Συνήθως λειτουργεί **σε μόνιμη κατάσταση και θεωρείται ότι σε αυτόν επιτυγχάνεται τέλεια ανάμιξη**. Συνεπώς, στο εσωτερικό του CSTR, δεν παρατηρείται εξάρτηση, είτε από τον χρόνο ή από τη θέση, της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης, ή του ρυθμού της αντίδρασης. Κάθε μεταβλητή είναι η ίδια σε όλα τα σημεία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.
- Επειδή η θερμοκρασία και η συγκέντρωση παραμένουν αμετάβλητες οπουδήποτε στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, **είναι οι ίδιες και στο σημείο εξόδου**, όπως και οπουδήποτε αλλού στο δοχείο της αντίδρασης. Έτσι η θερμοκρασία και η συγκέντρωση του ρεύματος εξόδου θεωρούνται ότι είναι οι ίδιες με αυτές που ισχύουν στο εσωτερικό του χημικού αντιδραστήρα.



Πρότυπα ανάμιξης σε CSTR.



Αντιδραστήρας συνεχούς ροής και πλήρους ανάμιξης, CSTR.

## Αντιδραστήρας Συνεχούς Έργου και Πλήρους Ανάμιξης, CSTR

- Όταν η γενική εξίσωση του ισοζυγίου μάζας εφαρμόζεται σε έναν CSTR που λειτουργεί σε μόνιμη κατάσταση (οι συνθήκες δεν μεταβάλλονται με τον χρόνο),

$$\frac{dN_j}{dt} = 0$$

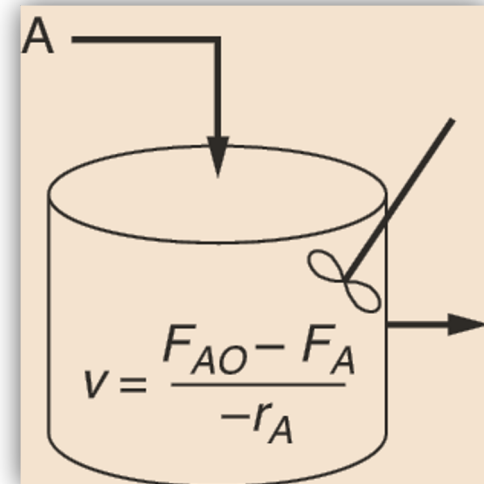
$$F_{j0} - F_j + \int^V r_j \cdot dV = \frac{dN_j}{dt}$$

και στον οποίο δεν υπάρχουν χωρικές διακυμάνσεις στον ρυθμό της αντίδρασης (υπάρχει πλήρης ανάμιξη),

$$\int^V r_j \cdot dV = V \cdot r_j$$

λαμβάνει τη μορφή που είναι γνωστή ως **σχεδιαστική εξίσωση για ένα CSTR**:

$$V = \frac{F_{j0} - F_j}{-r_j}$$



## Αντιδραστήρας Συνεχούς Έργου και Πλήρους Ανάμιξης, CSTR

- Με τη χρήση της σχεδιαστικής εξίσωσης ενός CSTR είναι δυνατό να υπολογιστεί ο όγκος V του αντιδραστήρα που απαιτείται για την ελάττωση του ρυθμού ροής τροφοδοσίας του χημικού είδους j, από  $F_{j0}$  στον ρυθμό ροής στην έξοδο του αντιδραστήρα  $F_j$ , όταν το χημικό είδος j καταναλώνεται με ρυθμό  $-r_j$ .
- Θυμίζουμε ότι ο CSTR προσομοιάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε οι συνθήκες στο ρεύμα εξόδου (π.χ., συγκέντρωση, θερμοκρασία) να είναι ταυτόσημες με αυτές στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Ο γραμμομοριακός ρυθμός ροής  $F_j$ , αποτελεί απλά το γινόμενο της συγκέντρωσης του χημικού είδους j και του ογκομετρικού ρυθμού ροής  $v$ :

$$F_j = C_j \cdot v$$

$$\frac{\text{mol}}{\text{χρόνος}} = \frac{\text{mol}}{\text{όγκος}} \cdot \frac{\text{όγκος}}{\text{χρόνος}}$$

- Συνεπώς, μπορούμε να συνδυάσουμε τις εξισώσεις  $V = \frac{F_{j0} - F_j}{-r_j}$  και  $F_j = C_j \cdot v$  για να διατυπώσουμε ένα ισοζύγιο για το χημικό είδος A ως εξής:

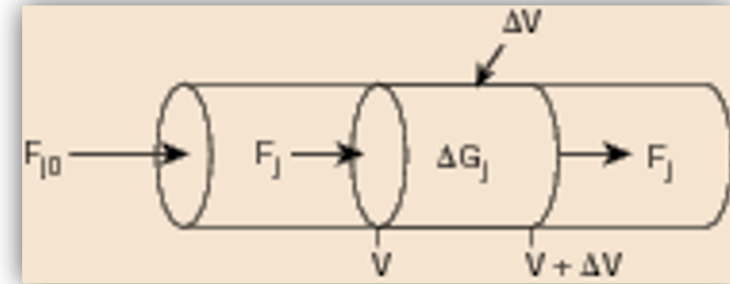
$$V = \frac{v_0 \cdot C_{A0} - v \cdot C_A}{-r_A}$$



## Αυλωτός Αντιδραστήρας, PFR

□ Η γενική εξίσωση του ισοζυγίου μάζας δίνεται από την εξίσωση:

$$F_{j0} - F_j + \int^V r_j \cdot dV = \frac{dN_j}{dt}$$



□ Ο στοιχειώδης όγκος  $\Delta V$  επιλέγεται αρκετά μικρός ώστε να μην εμφανίζονται χωρικές μεταβολές του ρυθμού της αντίδρασης στον όγκο αυτό. Έτσι, ο όρος της παραγωγής,  $\Delta G_j$ , θα είναι ίσος με:

$$\Delta G_j = \int^{\Delta V} r_j \cdot dV = r_j \cdot \Delta V$$

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Γραμμομοριακός} \\ \text{ρυθμός ροής} \\ \text{του χημικού είδους} \\ \text{μέσα στον } V \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{Γραμμομοριακός} \\ \text{ρυθμός ροής} \\ \text{του χημικού είδους} \\ \text{από τον } V+\Delta V \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{Γραμμομοριακός ρυθμός} \\ \text{παραγωγής του χημικού είδους} \\ \text{μέσα στο στοιχειώδη} \\ \text{όγκο } \Delta V \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{Γραμμομοριακός ρυθμός} \\ \text{συσσώρευσης του χημικού είδους} \\ \text{μέσα στο στοιχειώδη} \\ \text{όγκο } \Delta V \end{array} \right]$$

<b>Είσοδος</b>	-	<b>Έξοδος</b>	+	<b>Παραγωγή</b>	=	<b>Συσσώρευση</b>
$F_{j V}$	-	$F_{j V+\Delta V}$	+	$r_j \cdot \Delta V$	=	0

## Αυλωτός Αντιδραστήρας, PFR

$$F_{j|V} - F_{j|V+\Delta V} + r_j \cdot \Delta V = 0$$

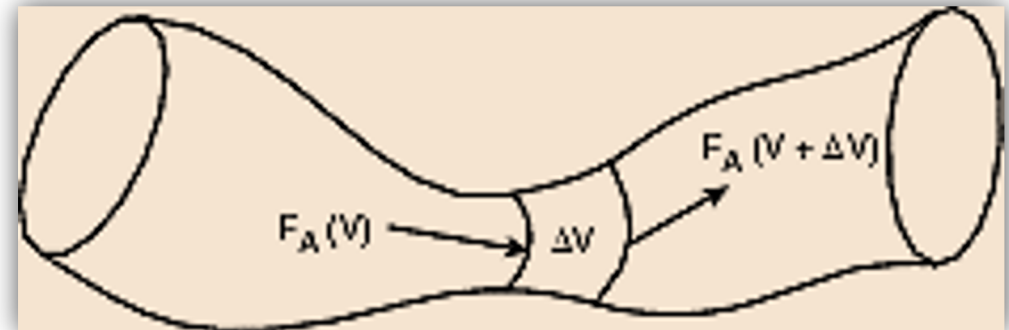
Διαιρώντας με  $\Delta V$  λαμβάνουμε:

$$\left[ \frac{F_{j|V+\Delta V} - F_{j|V}}{\Delta V} \right] = r_j$$

- Ο όρος στο εσωτερικό των παρενθέσεων μας θυμίζει **τον ορισμό της παραγώγου**:  $\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[ \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \right] = \frac{df}{dx}$
- Λαμβάνοντας το όριο για  $\Delta V \rightarrow 0$  καταλήγουμε στη διαφορική μορφή του ισοζυγίου μάζας, σε μόνιμη κατάσταση, ενός PFR:

$$\frac{dF_j}{dV} = r_j$$

- Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι σημαντικό: ο βαθμός ολοκλήρωσης μίας αντίδρασης που πραγματοποιείται σε έναν ιδανικό αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR) δεν εξαρτάται από το σχήμα του, αλλά μόνο από τον συνολικό του όγκο.



## Αυλωτός Αντιδραστήρας, PFR

- Θεωρήστε και πάλι την αντίδραση ισομερισμού  $A \rightarrow B$ , η οποία διεξάγεται αυτή τη φορά σε έναν PFR. Καθώς τα αντιδρώντα τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα, το A καταναλώνεται, ενώ παράγεται το B. Συνεπώς, ο γραμμομοριακός ρυθμός ροής του A ελαττώνεται ενώ του B αυξάνεται.
- Θα υπολογίσουμε τώρα τον **όγκο**  $V_1$  του αντιδραστήρα που απαιτείται ώστε να ελαττωθεί ο γραμμομοριακός ρυθμός ροής τροφοδοσίας του A, από  $F_{A0}$  σε  $F_{A1}$ .

- Αν ολοκληρώσουμε την εξίσωση  $\frac{dF_A}{dV} = r_A$

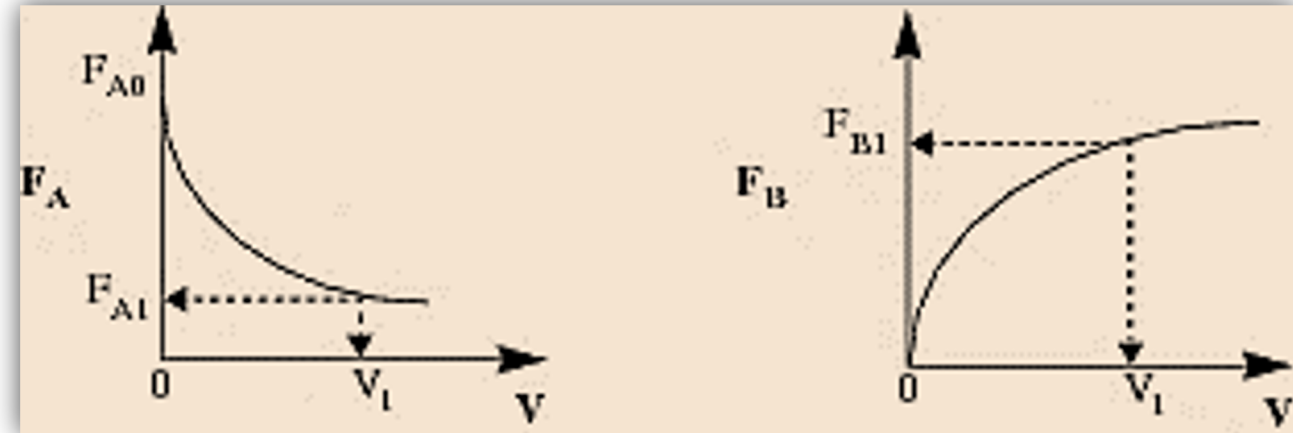
$$V = \int_{F_A}^{F_{A0}} \frac{dF_A}{-r_A}$$

μεταξύ των ορίων

για  $V = 0$ , όπου  $F_A = F_{A0}$ , και για  $V = V_1$ , όπου  $F_A = F_{A1}$ .

$$V_1 = \int_{F_{A0}}^{F_{A1}} \frac{dF_A}{r_A}$$

$V_1$  είναι ο απαιτούμενος όγκος για να ελαττωθεί ο γραμμομοριακός ρυθμός ροής τροφοδοσίας  $F_{A0}$  σε μία καθορισμένη τιμή  $F_{A1}$ , αλλά και για να παραχθεί, για το B, ο γραμμομοριακός ρυθμός ροής,  $F_{B1}$ .



Κατανομή των γραμμομοριακών ρυθμών ροής σε ένα PFR.

## Αντιδραστήρας Σταθερής Κλίνης, PBR

- ❑ Οι σχεδιαστικές εξισώσεις για τους προαναφερόμενους τρεις τύπους αντιδραστήρων [BR, PFR, CSTR], διατυπώθηκαν με βάση τον **όγκο** του αντιδραστήρα.
- ❑ Η εξαγωγή της σχεδιαστικής εξίσωσης του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (PBR) θα πραγματοποιηθεί όπως στην περίπτωση της σχεδιαστικής εξίσωσης του αυλωτού αντιδραστήρα.
- ❑ Για να το επιτύχουμε, θα πρέπει απλά να αντικαταστήσουμε τον όρο του όγκου με το **βάρος του καταλύτη  $W$** .

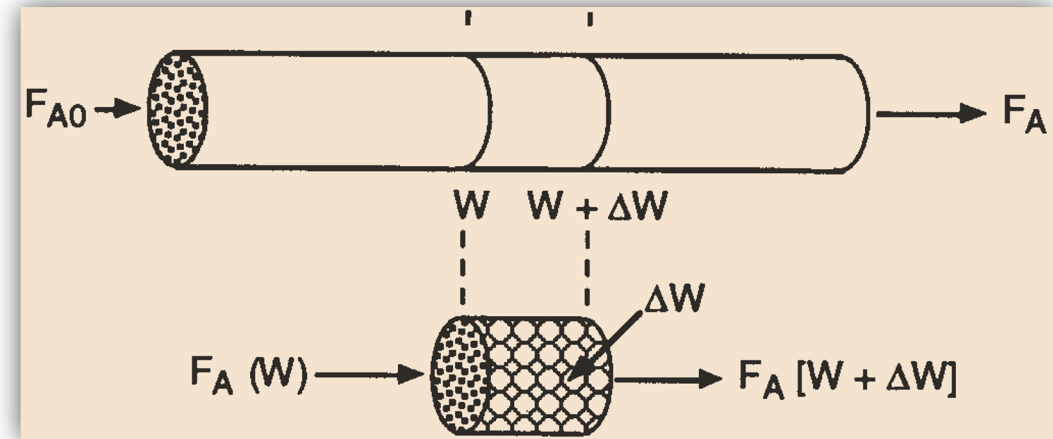
Είσοδος – Έξοδος + Παραγωγή = Συσσώρευση

$$F_{A|W} - F_{A|(W+\Delta W)} + r'_A \cdot \Delta W = 0$$

Οι διαστάσεις του όρου παραγωγής είναι:

$$r'_A \cdot \Delta W = \frac{\text{(mol A)}}{\text{(χρόνος)} \cdot \text{(μάζα καταλύτη)}} \cdot \text{(μάζα καταλύτη)} = \frac{\text{mol A}}{\text{χρόνος}}$$

οι οποίες είναι, όπως και αναμενόταν, ίδιες με αυτές του γραμμομοριακού ρυθμού ροής  $F_A$ .



## Αντιδραστήρας Σταθερής Κλίνης, PBR

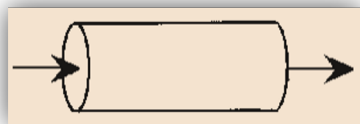
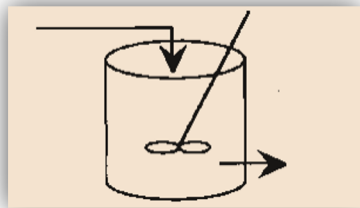
- Αφού διαιρέσουμε με  $\Delta W$  και λάβουμε το όριο για  $\Delta W \rightarrow 0$ , καταλήγουμε στη διαφορική μορφή του ισοζυγίου μάζας για ένα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης:

$$\frac{dF_A}{dW} = r'_A$$

- Στην περίπτωση που η **πτώση της πίεσης** στον αντιδραστήρα και η απενεργοποίηση του καταλύτη δεν ληφθούν υπόψη, για τον υπολογισμό του βάρους του καταλύτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί η **ολοκληρωμένη μορφή της σχεδιαστικής** εξίσωσης του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης:

$$W = \int_{F_A}^{F_{A0}} \frac{dF_A}{-r'_A} = \int_{F_{A0}}^{F_A} \frac{dF_A}{r'_A}$$

όπου  $W$  είναι το βάρος του καταλύτη που απαιτείται για την ελάττωση του γραμμομοριακού ρυθμού τροφοδοσίας του χημικού είδους  $A$ , από  $F_{A0}$  σε  $F_A$ .



Είδος Αντιδραστήρα	Ισοζύγιο Μάζας			
	Σχόλιο	Διαφορική μορφή	Αλγεβρική μορφή	Ολοκληρωμένη μορφή
BR	Χωρίς χωρικές μεταβολές	$\frac{dN_A}{dt} = r_A \cdot V$	-	$t_1 = \int_{N_{A1}}^{N_{A0}} \frac{dN_A}{-r_A \cdot V}$
CSTR	Χωρίς χωρικές μεταβολές	-	$V = \frac{F_{A0} - F_A}{-r_A}$	-
PFR	Μόνιμη κατάσταση	$\frac{dF_A}{dV} = r_A$	-	$V_1 = \int_{F_{A1}}^{F_{A0}} \frac{dF_A}{-r_A}$
PBR	Μόνιμη κατάσταση	$\frac{dF_A}{dW} = r'_A$	-	$W_1 = \int_{F_{A1}}^{F_{A0}} \frac{dF_A}{-r'_A}$

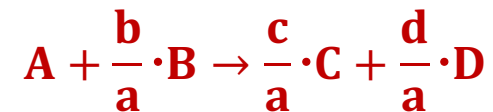


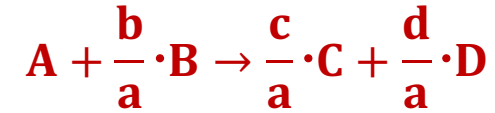
- ❑ Για να ορίσουμε τη **μετατροπή**, επιλέγουμε ένα από τα αντιδρώντα ως βάση υπολογισμών και στη συνέχεια συσχετίζουμε τα υπόλοιπα χημικά είδη που συμμετέχουν στην αντίδραση με τη βάση αυτή.
- ❑ Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις είναι προτιμότερη η επιλογή του περιοριστικού αντιδρώντος ως βάση των υπολογισμών.
- ❑ Στη συνέχεια, διατυπώνουμε τις αντίστοιχες στοιχειομετρικές συσχετίσεις και σχεδιαστικές εξισώσεις λαμβάνοντας υπόψη τη γενική αντίδραση:



*Τα κεφαλαία γράμματα αντιπροσωπεύουν τα χημικά είδη που μετέχουν στην αντίδραση, ενώ τα μικρά τους αντίστοιχους στοιχειομετρικούς συντελεστές.*

- ❑ Θεωρώντας το **χημικό είδος A** σαν βάση των υπολογισμών, διαιρούμε την εξίσωση της αντίδρασης με τον στοιχειομετρικό συντελεστή του χημικού είδους A, ώστε κάθε ποσότητα να εκφράζεται «ανά mol του A», δηλαδή του περιοριστικού αντιδρώντος.





Στη συνέχεια, θέτουμε ερωτήματα όπως:

- «Πώς μπορούμε να ποσοτικοποιήσουμε το πόσο δεξιά έχει προχωρήσει η αντίδραση;» ή
- «Πόσα mol C σχηματίζονται για κάθε mol του A που καταναλώνεται;»

Ένας εύκολος τρόπος να απαντήσουμε στα ερωτήματα αυτά είναι να ορίσουμε την παράμετρο που ονομάζεται **μετατροπή**.

Η μετατροπή  $X_A$  είναι ο αριθμός των mol του A που αντέδρασαν για κάθε mol A που εισέρχεται, μέσω της τροφοδοσίας, στο σύστημα:

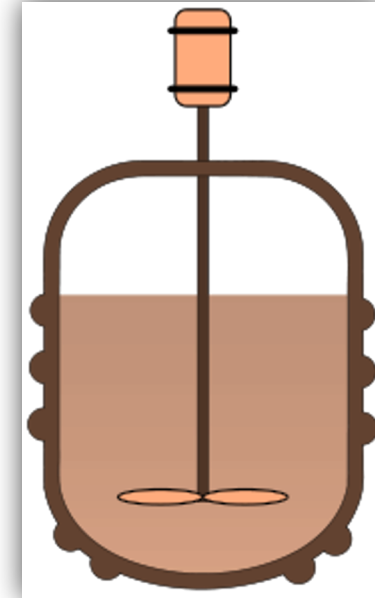
$$X_A = \frac{\text{Μολ του A που αντέδρασαν}}{\text{Εισερχόμενα mol του A}}$$

Για μη αντιστρεπτές αντιδράσεις, η μέγιστη μετατροπή είναι 1, η οποία αντιστοιχεί σε πλήρη αντίδραση.

Για αντιστρεπτές αντιδράσεις, η μέγιστη μετατροπή που είναι δυνατό να επιτευχθεί είναι η μετατροπή σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας,  $X_e$  (δηλαδή  $X_{max} = X_e$ ).

## Ασυνεχής Αντιδραστήρας, BR

- Στους περισσότερους ασυνεχούς ροής αντιδραστήρες, όσο περισσότερο ένα αντιδρών παραμείνει σε έναν αντιδραστήρα, τόσο περισσότερο μετατρέπεται σε προϊόν, μέχρι τελικά να επιτευχθεί **ισορροπία ή να καταναλωθεί πλήρως το αντιδρών**.
- Συνεπώς, σε ασυνεχούς ροής συστήματα η **μετατροπή X είναι συνάρτηση του χρόνου παραμονής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα**.
- Αν το  $N_{A0}$  είναι ο αριθμός των mol του A που αρχικά υπήρχαν στον αντιδραστήρα, ο συνολικός αριθμός των mol του A που αντέδρασαν μετά από χρόνο t είναι ίσος με  $[N_{A0} \cdot X]$ :



$$[\text{Mol του A που αντέδρασαν}] = [\text{Mol του A που εισήχθησαν}] \cdot \left[ \frac{\text{Mol του A που αντέδρασαν}}{\text{Mol του A που εισήχθησαν}} \right]$$

$$[\text{Mol του A που αντέδρασαν}] = [N_{A0}] \cdot [X]$$

## Ασυνεχής Αντιδραστήρας, BR

$[Mol \text{ του } A \text{ που αντέδρασαν}] = [N_{A0}] \cdot [X]$

- Ο αριθμός  $N_A$  των mol του A που παραμένουν στον αντιδραστήρα **μετά από χρόνο t**, μπορεί να εκφραστεί ως προς τα  $N_{A0}$  και X:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Μολ του A} \\ \text{στον αντιδραστήρα} \\ \text{σε χρόνο t} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Μολ του A} \\ \text{που αρχικά εισήχθησαν στον} \\ \text{αντιδραστήρα σε χρόνο t=0} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{Μολ του A που καταναλώθηκαν} \\ \text{μέσω της χημικής αντίδρασης} \\ \text{σε χρόνο t} \end{array} \right]$$

$$[N_A] = [N_{A0}] - [N_{A0} \cdot X]$$

- Ο αριθμός των mol του A που υφίστανται στον αντιδραστήρα σε μετατροπή X είναι ίσος με:

$$N_A = N_{A0} - N_{A0} \cdot X = N_{A0} \cdot (1 - X)$$

## Ασυνεχής Αντιδραστήρας, BR

$$N_A = N_{A0} \cdot (1 - X)$$

- Αν δεν παρατηρούνται χωρικές μεταβολές στον ρυθμό της αντίδρασης, το **ισοζύγιο μάζας** του χημικού είδους A για ασυνεχούς ροής σύστημα δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A \cdot V$$

*\*Η εξίσωση αυτή ισχύει ανεξάρτητα από το αν ο όγκος του αντιδραστήρα είναι σταθερός ή όχι.*

- Στη γενική αντίδραση  $A + \frac{b}{a} \cdot B \rightarrow \frac{c}{a} \cdot C + \frac{d}{a} \cdot D$  το αντιδρών A καταναλώνεται. Ο ρυθμός κατανάλωσης του A,  $-r_A$ , στην αντίδραση αυτή είναι δυνατό να περιγράφεται από μία εξίσωση ρυθμού.
- Στην περίπτωση των ασυνεχούς ροής αντιδραστήρων, **μας ενδιαφέρει να προσδιορίσουμε τον χρόνο που πρέπει να παραμείνουν στον αντιδραστήρα τα αντιδρώντα, ώστε να επιτευχθεί μία ορισμένη μετατροπή X**. Για να προσδιοριστεί ο χρόνος αυτός, γράφουμε την εξίσωση του ισοζυγίου μάζας  $\frac{dN_A}{dt} = r_A \cdot V$  συναρτήσει της μετατροπής, διαφορίζοντας την εξίσωση  $N_A = N_{A0} \cdot (1 - X)$  ως προς τον χρόνο, λαμβάνοντας υπόψη ότι  $N_{A0}$  είναι ο αρχικός αριθμός των mol του A και είναι συνεπώς ανεξάρτητος του χρόνου.

## Ασυνεχής Αντιδραστήρας, BR

- Διαφορίζοντας κατά μέλη την εξίσωση  $N_A = N_{A0} \cdot (1 - X)$ :  $\frac{dN_A}{dt} = 0 - N_{A0} \cdot \frac{dX}{dt}$
- Συνδυάζοντας τα παραπάνω με την εξίσωση  $\frac{dN_A}{dt} = r_A \cdot V$  λαμβάνουμε:  $-N_{A0} \cdot \frac{dX}{dt} = r_A \cdot V$
- Για ασυνεχή αντιδραστήρα, η διαφορική μορφή της σχεδιαστικής εξίσωσης είναι:

Για ασυνεχούς ροής αντιδραστήρα σταθερού όγκου ( $V=V_0$ ) ισχύει:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A$$

$$N_{A0} \cdot \frac{dX}{dt} = -r_A \cdot V$$

Σχεδιαστική Εξίσωση Ασυνεχούς Ροής Αντιδραστήρα

- Για να προσδιορίσουμε τον χρόνο που απαιτείται ώστε να επιτευχθεί μία μετατροπή  $X$ , διαχωρίζουμε τις μεταβλητές και η εξίσωση αυτή ολοκληρώνεται θεωρώντας ότι η αντίδραση ξεκινά σε χρόνο μηδέν, στον οποίο δεν υπάρχει μετατροπή ( $t=0, X=0$ ). Ολοκληρώνοντας, υπολογίζουμε τον χρόνο  $t$  που απαιτείται για την επίτευξη μετατροπής  $X$  σε ασυνεχούς ροής χημικό αντιδραστήρα:

$$t = N_{A0} \cdot \int_0^X \frac{dX}{-r_A \cdot V}$$

- Όσο περισσότερο τα αντιδρώντα παραμένουν στον αντιδραστήρα, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η μετατροπή.



## Αντιδραστήρες Συνεχούς Ροής, CSTR/PFR/PBR

- ❑ Παρατηρήσαμε ότι σε έναν ασυνεχούς ροής αντιδραστήρα, η μετατροπή αυξάνεται όσο αυξάνει και ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα.
- ❑ Στα συστήματα **συνεχούς ροής**, ο **χρόνος συνήθως αυξάνεται με τον όγκο του αντιδραστήρα**, δηλαδή όσο μεγαλύτερος/μακρύτερος ο αντιδραστήρας, τόσο μεγαλύτερο χρονικό διάστημα απαιτείται για τη ροή των αντιδρώντων από την είσοδο έως την έξοδο του αντιδραστήρα και συνεπώς για τη μεταξύ τους αλληλεπίδραση (αντίδραση).
- ❑ Συνεπώς, η **μετατροπή X είναι συνάρτηση του όγκου V του αντιδραστήρα**.
- ❑ Αν  $F_{A0}$  είναι ο γραμμομοριακός ρυθμός ροής του χημικού είδους A, το οποίο τροφοδοτείται σε σύστημα μόνιμης κατάστασης, **ο γραμμομοριακός ρυθμός αντίδρασης του χημικού είδους A** μέσα σε όλη την έκταση του συστήματος θα είναι ίσος με  $F_{A0} \cdot X$ .

$$[F_{A0}] \cdot [X] = \left[ \frac{\text{Mol τροφοδοτούμενου A}}{\text{χρόνος}} \right] \cdot \left[ \frac{\text{Mol του A που αντέδρασαν}}{\text{Mol τροφοδοτούμενου A}} \right]$$

$$[F_{A0}] \cdot [X] = \left[ \frac{\text{Mol του A που αντέδρασαν}}{\text{χρόνος}} \right]$$

## Αντιδραστήρες Συνεχούς Ροής, CSTR/PFR/PBR

$$[F_{A0}] \cdot [X] = \left[ \frac{\text{Mol του A που αντέδρασαν}}{\text{χρόνος}} \right]$$

- Ο γραμμομοριακός ρυθμός τροφοδοσίας του A στο σύστημα μείον τον ρυθμό της αντίδρασης του A μέσα στο σύστημα ισούται με **τον γραμμομοριακό ρυθμό ροής  $F_A$  με τον οποίο το A απομακρύνεται από το σύστημα.**

$$\left[ \frac{\text{Mol τροφοδοτούμενου A}}{\text{χρόνος}} \right] - \left[ \frac{\text{Mol του A που αντέδρασαν}}{\text{χρόνος}} \right] = \left[ \frac{\text{Mol του A που εξέρχονται}}{\text{χρόνος}} \right]$$

$$[F_{A0}] - [F_{A0}] \cdot [X] = [F_A] \rightarrow$$

$$[F_A] = [F_{A0}] \cdot (1 - [X])$$

$$\mathbf{F_A = F_{A0} \cdot (1 - X)}$$

## Αντιδραστήρες Συνεχούς Ροής, CSTR/PFR/PBR

- Ο γραμμομοριακός ρυθμός τροφοδοσίας του χημικού είδους A,  $F_{A0}$  (mol/sec), αποτελεί το γινόμενο της συγκέντρωσης του A στην είσοδο του αντιδραστήρα,  $C_{A0}$  (mol/dm<sup>3</sup>) επί τον ογκομετρικό ρυθμό ροής της τροφοδοσίας,  $v_0$  (dm<sup>3</sup>/sec):

**Υγρή φάση:**  $F_{A0} = C_{A0} \cdot v_0$

Για συστήματα υγρής φάσης, το  $C_{A0}$  δίνεται συνήθως συναρτήσει σε μονάδες mol/dm<sup>3</sup>, π.χ.,  $C_{A0} = 2$  mol/dm<sup>3</sup>

**Αέρια φάση:**  $F_{A0} = C_{A0} \cdot v_0 = v_0 \cdot \frac{P_{A0}}{R \cdot T_0} = v_0 \cdot \frac{y_{A0} \cdot P_0}{R \cdot T_0}$

Για συστήματα αέριας φάσης, το  $C_{A0}$  μπορεί να υπολογιστεί από τη θερμοκρασία και την πίεση εισόδου χρησιμοποιώντας τον νόμο των ιδανικών αερίων,

όπου:  $C_{A0}$  = η συγκέντρωση του A στην τροφοδοσία, mol/dm<sup>3</sup>

$y_{A0}$  = γραμμομοριακό κλάσμα του A στην τροφοδοσία

$P_0$  = ολική πίεση στην τροφοδοσία, kPa

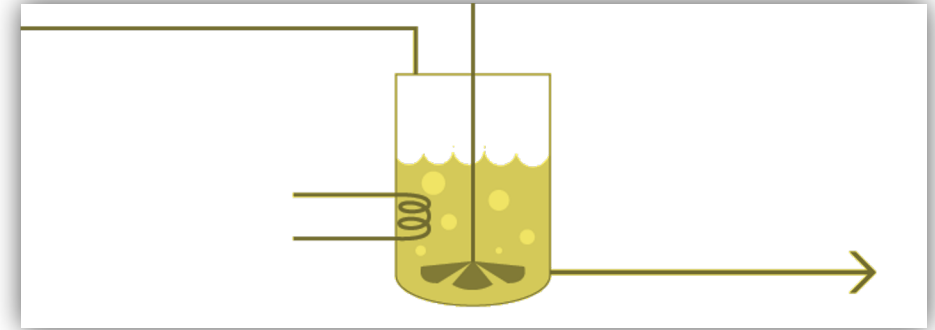
$P_{A0} = y_{A0} \cdot P_0$  = μερική πίεση του A στην τροφοδοσία, kPa

$T_0$  = θερμοκρασία εισόδου, K

$R$  = παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων

## Αντιδραστήρες Συνεχούς Ροής, CSTR

- Ο **CSTR** προσομοιάζεται θεωρώντας ότι έχει επιτευχθεί **πλήρης ανάμιξη** και δεν υφίστανται χωρικές μεταβολές στο συνολικό όγκο του αντιδραστήρα.



- Το **ισοζύγιο μάζας** για έναν αντιδραστήρα CSTR, όταν εφαρμόζεται για το χημικό είδος A της γενικής χημικής αντίδρασης  $A + \frac{b}{a} \cdot B \rightarrow \frac{c}{a} \cdot C + \frac{d}{a} \cdot D$  μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$V = \frac{F_{A0} - F_A}{-r_A}$$

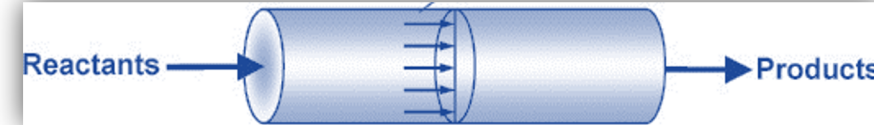
- Γνωρίζοντας ότι  $F_A = F_{A0} - F_{A0} \cdot X$  και αντικαθιστώντας έχουμε:

$$V = \frac{F_{A0} - (F_{A0} - F_{A0} \cdot X)}{-r_A} \rightarrow V = \frac{F_{A0} \cdot X}{-r_A}$$

- Επειδή ο αντιδραστήρας είναι πλήρους ανάμιξης, η συγκέντρωση στην έξοδο είναι ίδια με αυτή που ισχύει στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και ο ρυθμός της αντίδρασης υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη τις συνθήκες εξόδου.

## Αντιδραστήρες Συνεχούς Ροής, PFR

- Ο **PFR** προσομοιάζεται θεωρώντας ότι το ρευστό ρέει με **εμβολική ροή**, δηλαδή, ο ρυθμός της αντίδρασης, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση δεν μεταβάλλονται κατά την αξονική διεύθυνση. Καθώς τα αντιδρώντα ρέουν, καταναλώνονται, οπότε η μετατροπή αυξάνει κατά μήκος του αντιδραστήρα.



- Για τη διατύπωση της **σχεδιαστικής εξίσωσης** πολλαπλασιάζουμε αρχικά και τα δύο μέρη της σχεδιαστικής εξίσωσης του αυλωτού αντιδραστήρα  $\frac{dF_A}{dV} = r_A$  με  $-1$ :  $-\frac{dF_A}{dV} = -r_A$
- Για ένα σύστημα συνεχούς ροής το  $F_A$  είναι δυνατό να εκφραστεί ως προς τον γραμμομοριακό ρυθμό ροής στην τροφοδοσία,  $F_{A0}$  και τη μετατροπή  $X$  ως εξής:  $F_A = F_{A0} - F_{A0} \cdot X$ . Διαφορίζοντας  $dF_A = -F_{A0} \cdot dX$  και αντικαθιστώντας, καταλήγουμε στη διαφορική μορφή της σχεδιαστικής εξίσωσης ενός PFR:

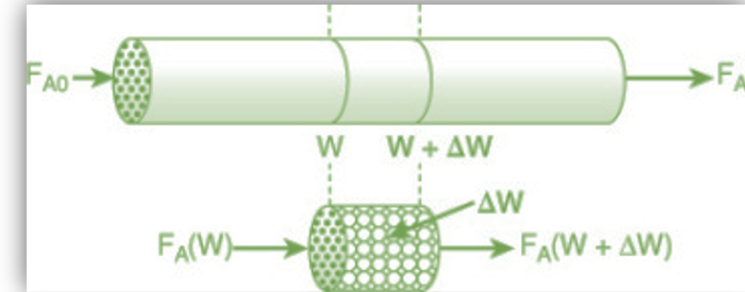
$$F_{A0} \cdot \frac{dX}{dV} = -r_A$$

- Διαχωρίζουμε τώρα τις μεταβλητές και ολοκληρώνουμε για  $V=0$  όταν  $X=0$ , ώστε να προσδιορίσουμε τον όγκο του αυλωτού αντιδραστήρα εμβολικής ροής που απαιτείται για να επιτευχθεί μετατροπή  $X$ :

$$V = F_{A0} \cdot \int_0^X \frac{dX}{-r_A}$$

## Αντιδραστήρες Συνεχούς Ροής, PBR

- Οι **αντιδραστήρες σταθερής κλίσης** είναι αυλωτοί αντιδραστήρες που περιέχουν καταλυτικά σωματίδια. Η εξαγωγή της διαφορικής και ολοκληρωμένης μορφής των σχεδιαστικών εξισώσεων για αυτούς τους αντιδραστήρες γίνεται με ανάλογο τρόπο όπως στην περίπτωση των PFR. Αντικαθιστώντας έτσι στην εξίσωση  $\frac{dF_A}{dW} = r'_A$  το  $F_A$  από την εξίσωση  $F_A = F_{A0} - F_{A0} \cdot X$  παίρνουμε:



$$F_{A0} \cdot \frac{dX}{dW} = -r'_A$$

*\*Η διαφορική μορφή της σχεδιαστικής εξίσωσης πρέπει να χρησιμοποιείται κατά την ανάλυση αντιδραστήρων στους οποίους παρατηρείται πτώση πίεσης κατά μήκος.*

- Εάν δεν παρατηρείται πτώση πίεσης, δηλαδή για  $\Delta P=0$ , είναι δυνατό να ολοκληρωθεί η εξίσωση:

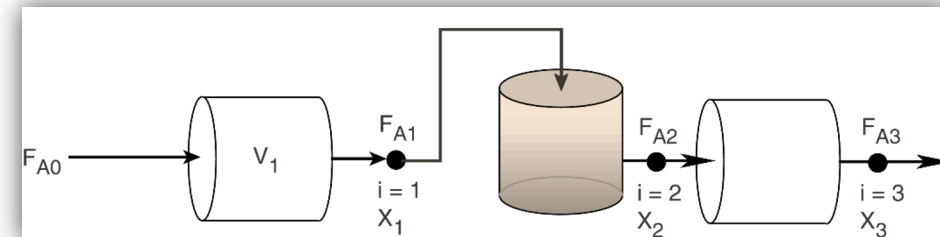
$$W = F_{A0} \cdot \int_0^X \frac{dX}{-r'_A}$$



## Αντιδραστήρες Συνεχούς Ροής, CSTR/PFR/PBR

- Πριν τη διαστασιολόγηση των αντιδραστήρων συνεχούς ροής ας θεωρήσουμε αρχικά ορισμένες **βασικές αρχές**.
  - ❖ Αν μία αντίδραση πραγματοποιείται ισοθερμοκρασιακά, ο ρυθμός είναι συνήθως μεγαλύτερος στο ξεκίνημα της, όταν η συγκέντρωση του αντιδρώντος είναι μεγαλύτερη (όταν η μετατροπή είναι αμελητέα [ $X=0$ ]). Για αυτό και το  $(1/-r_A)$  θα είναι μικρό.
  - ❖ Κοντά στο τέλος της αντίδρασης, όταν το αντιδρών έχει καταναλωθεί σε μεγάλο βαθμό και επομένως η συγκέντρωση του A είναι μικρή (η μετατροπή είναι μεγάλη), ο ρυθμός της αντίδρασης θα είναι μικρός. Συνεπώς, το  $(1/-r_A)$  θα είναι μεγάλο.
  - ❖ Σε όλες τις **μη αντιστρεπτές αντιδράσεις** με τάξη  $> 0$ , καθώς προσεγγίζουμε την πλήρη μετατροπή, όπου έχει καταναλωθεί όλο το περιοριστικό αντιδρών, δηλαδή  $X=1$ , το αντίστροφο του ρυθμού τείνει στο άπειρο όπως και ο όγκος του αντιδραστήρα, δηλαδή,  
 $A \rightarrow B + C$       Καθώς  $X \rightarrow 1$ ,  $-r_A \rightarrow 0$ , έτσι,  $1/-r_A \rightarrow \infty$  και επομένως  $V \rightarrow \infty$ .
  - ❖ Στην περίπτωση των **αντιστρεπτών αντιδράσεων**, η μέγιστη μετατροπή αντιστοιχεί στη μετατροπή ισορροπίας,  $X_e$ . Στην ισορροπία, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μηδέν ( $r_A=0$ ). Επομένως,  
 $A \rightleftharpoons B + C$       Καθώς  $X \rightarrow X_e$ ,  $-r_A \rightarrow 0$ , έτσι,  $1/-r_A \rightarrow \infty$  και επομένως  $V \rightarrow \infty$ .

- ❑ Πολλές φορές, οι αντιδραστήρες συνδέονται **σε σειρά** οπότε το ρεύμα εξόδου του ενός αποτελεί το ρεύμα τροφοδοσίας ενός άλλου αντιδραστήρα.
- ❑ Στην περίπτωση των διατάξεων αυτών, διευκολύνουμε τους απαραίτητους υπολογισμούς θεωρώντας τη μετατροπή σε σχέση με τη θέση σε κάποιο σημείο και όχι σε σχέση με οποιονδήποτε μεμονωμένο αντιδραστήρα. Δηλαδή, η μετατροπή  $X$  είναι ο συνολικός αριθμός των mol του  $A$  που αντέδρασαν μέχρι το σημείο αυτό, για κάθε mol του  $A$  με το οποίο τροφοδοτήθηκε ο πρώτος αντιδραστήρας.
- ❑ Για αντιδραστήρες διαταγμένους σε σειρά:  $X_i = \text{Ολικός αριθμός των mol του } A \text{ που αντέδρασαν μέχρι το σημείο } i$   
**Mol του  $A$  στην τροφοδοσία του πρώτου αντιδραστήρα**
- ❑ Ο ορισμός αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν στον πρώτο αντιδραστήρα εισέρχεται μόνο το ρεύμα τροφοδοσίας και δεν υπάρχουν πλευρικά ρεύματα (π.χ., ανακύκλωση) που συντροφοδοτούνται ή απομακρύνονται από τον αντιδραστήρα.
- ❑ Ο γραμμομοριακός ρυθμός ροής του  $A$  στο σημείο  $i$  ισούται με τα mol του  $A$  που τροφοδοτούνται στον πρώτο αντιδραστήρα μείον τα mol του  $A$  που αντέδρασαν μέχρι το σημείο αυτό:  $F_{Ai} = F_{A0} - F_{A0} \cdot X_i$
- ❑ Για τους αντιδραστήρες στο Σχήμα,  $X_1$  είναι η μετατροπή που επιτεύχθηκε στο σημείο  $i=1$  στον PFR,  $X_2$  είναι η συνολική μετατροπή που επιτεύχθηκε στο σημείο αυτό στον PFR και στον πρώτο CSTR και  $X_3$  είναι η συνολική μετατροπή που επιτεύχθηκε και στους τρεις αντιδραστήρες.



## Αντιδραστήρες CSTR σε Σειρά

- ❑ Θα μελετήσουμε αρχικά δύο αντιδραστήρες CSTR σε σειρά.
- ❑ Για τον πρώτο αντιδραστήρα, ο ρυθμός κατανάλωσης του A είναι ίσος με  $-r_{A1}$  για μετατροπή  $X_1$ . Το ισοζύγιο μάζας για τον αντιδραστήρα 1 δίνει:

$$\text{Είσοδος} - \text{Έξοδος} + \text{Παραγωγή} = 0$$

Αντιδραστήρας 1:

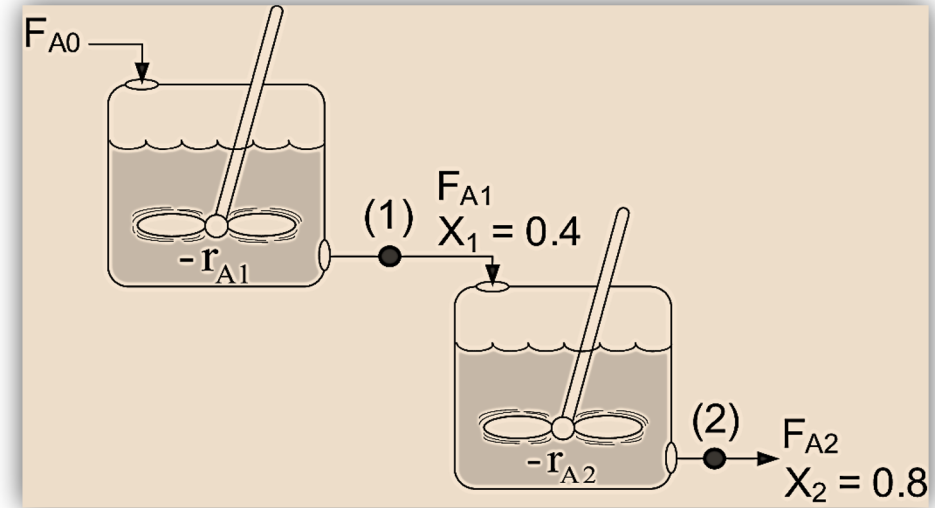
$$F_{A0} - F_{A1} + r_{A1} \cdot V_1 = 0$$

- ❑ Ο γραμμομοριακός ρυθμός ροής στο σημείο 1 είναι ίσος με:

$$F_{A1} = F_{A0} - F_{A0} \cdot X_1$$

- ❑ Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις:

$$V_1 = F_{A0} \cdot \left( \frac{1}{-r_{A1}} \right) \cdot X_1$$



## Αντιδραστήρες CSTR σε Σειρά

- Στον δεύτερο αντιδραστήρα, ο ρυθμός κατανάλωσης του A,  $-r_{A2}$ , υπολογίζεται για μετατροπή του ρεύματος εξόδου του αντιδραστήρα 2, ίση με  $X_2$ .
- Το ισοζύγιο μάζας για τον δεύτερο αντιδραστήρα έχει ως εξής:

$$\text{Είσοδος} - \text{Έξοδος} + \text{Παραγωγή} = 0$$

**Αντιδραστήρας 2:**  $F_{A1} - F_{A2} + r_{A2} \cdot V_2 = 0$

Ο γραμμομοριακός ρυθμός ροής του A στο σημείο 2 είναι ίσος με:

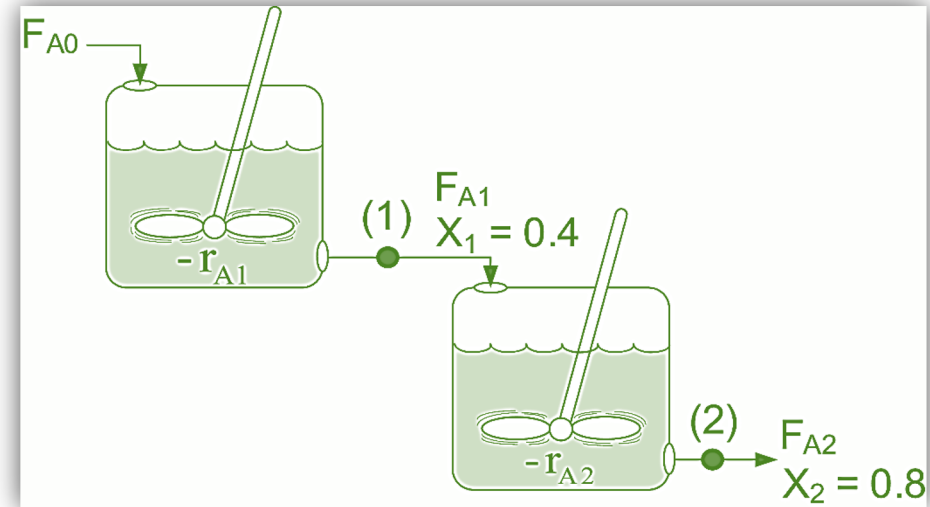
$$F_{A2} = F_{A0} - F_{A0} \cdot X_2$$

Με συνδυασμό και αναδιάταξη λαμβάνουμε:

$$V_2 = \frac{F_{A1} - F_{A2}}{-r_{A2}} = \frac{(F_{A0} - F_{A0} \cdot X_1) - (F_{A0} - F_{A0} \cdot X_2)}{-r_{A2}}$$

$$V_2 = \frac{F_{A0}}{-r_{A2}} \cdot (X_2 - X_1)$$

- Στον δεύτερο αντιδραστήρα CSTR θυμηθείτε ότι το  $-r_{A2}$  υπολογίζεται για μετατροπή ίση με  $X_2$  και στη συνέχεια χρησιμοποιείτε τη διαφορά  $(X_2 - X_1)$  για να υπολογίσετε τον όγκο του,  $V_2$  για μετατροπή ίση με  $X_2$ .



## Αντιδραστήρες PFR σε Σειρά

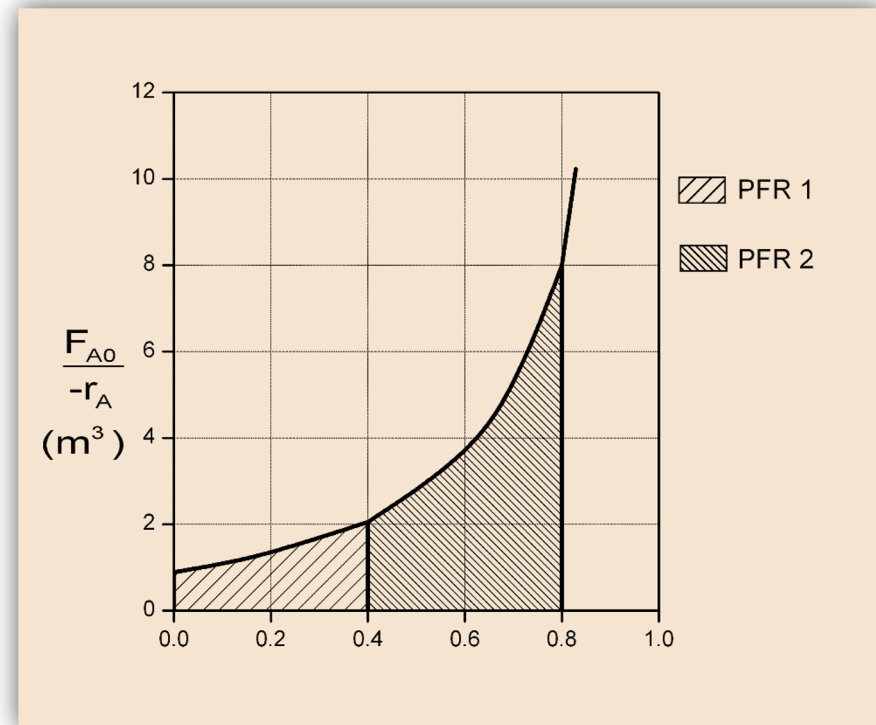
- ❑ Αποδεικνύεται ότι δύο CSTR σε σειρά απαιτούν συνολικά μικρότερο όγκο από ότι ένας μόνο αντιδραστήρας CSTR για την επίτευξη της ίδιας μετατροπής και στις δύο διατάξεις αντιδραστήρων.
- ❑ Το γεγονός αυτό δεν ισχύει στην περίπτωση που χρησιμοποιηθούν δύο αντιδραστήρες εμβολικής ροής σε σειρά.

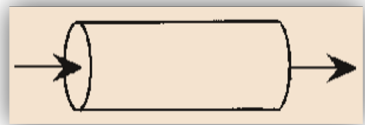
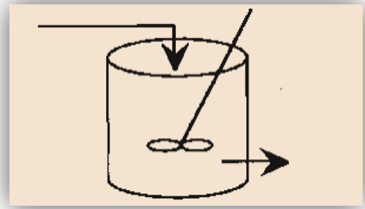
- ❑ Από το σχήμα αλλά και από την εξίσωση:

$$\int_0^{X_2} F_{A0} \cdot \frac{dX}{-r_A} = \int_0^{X_1} F_{A0} \cdot \frac{dX}{-r_A} + \int_{X_1}^{X_2} F_{A0} \cdot \frac{dX}{-r_A}$$

παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει καμία διαφορά αν υπάρχουν δύο αντιδραστήρες εμβολικής ροής σε σειρά ή ένας συνεχούς ροής αντιδραστήρας εμβολικής ροής.

- ❑ Ο συνολικός όγκος που απαιτείται για την επίτευξη της ίδια μετατροπής είναι ο ίδιος και στις δύο περιπτώσεις!





Είδος Αντιδραστήρα	Σχεδιαστική Εξίσωση			
	Σχόλιο	Διαφορική μορφή	Αλγεβρική μορφή	Ολοκληρωμένη μορφή
BR	Χωρίς χωρικές μεταβολές	$N_{A0} \cdot \frac{dX}{dt} = -r_A V$	-	$t_1 = N_{A0} \cdot \int_0^X \frac{dX}{-r_A V}$
CSTR	Χωρίς χωρικές μεταβολές	-	$V = \frac{F_{A0} \cdot (X_{in} - X_{out})}{-r_A}$	-
PFR	Μόνιμη κατάσταση	$F_{A0} \cdot \frac{dX}{dV} = -r_A$	-	$V_1 = F_{A0} \cdot \int_{X_{in}}^{X_{out}} \frac{dX}{-r_A}$
PBR	Μόνιμη κατάσταση	$F_{A0} \cdot \frac{dX}{dW} = -r'_A$	-	$W_1 = F_{A0} \cdot \int_{X_{in}}^{X_{out}} \frac{dX}{-r'_A}$

- ❑ Ο **χρόνος χώρου** αντιδραστήρα,  $\tau$ , υπολογίζεται διαιρώντας τον όγκο του αντιδραστήρα με την ογκομετρική παροχή στην είσοδο του αντιδραστήρα:  $\tau = V/v_0$
- ❑ Είναι το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την επεξεργασία ρευστού με όγκο ίσο με αυτόν του αντιδραστήρα σε συγκεκριμένες λειτουργικές συνθήκες στην είσοδο του αντιδραστήρα.
- ❑ Ονομάζεται ακόμη **χρόνος κατακράτησης ή μέσος χρόνος παραμονής**.
- ❑ Για παράδειγμα, αν ο ογκομετρικός ρυθμός ροής είναι ίσος με  $0,01 \text{ m}^3/\text{sec}$ , ο χρόνος που απαιτείται για να εισέλθει ο όγκος του ρευστού στον αντιδραστήρα όγκου  $0,2 \text{ m}^3$  είναι ίσος με:  

$$\tau = 0,2 (\text{m}^3)/0,01 (\text{m}^3/\text{sec}) = 20 \text{ sec}$$
- ❑ Ο **χρόνος χώρου** ισούται με τον μέσο χρόνο παραμονής στον αντιδραστήρα, δηλαδή με τον μέσο χρόνο τον οποίο χρειάζονται τα μόρια του ρευστού για να εξέλθουν από τον αντιδραστήρα.

Τύπος Αντιδραστήρα	Εύρος Μέσων Χρόνων Παραμονής	Δυναμικότητα Παραγωγής
BR	15 min έως 20 hr	Λίγα kg/day έως 100.000 tons/yr
CSTR	10 min έως 4 hr	έως 3.000.000 tons/yr
PFR	0,5 sec έως 1 hr	έως 5.000.000 tons/yr



- Η **ταχύτητα χώρου** (Space Velocity, SV) η οποία ορίζεται ως:

$$SV = v_0/V \quad \text{ή} \quad SV = 1/\tau$$

μπορεί αρχικά να θεωρηθεί, σαν **το αντίστροφο του χρόνου χώρου**.

- Ωστόσο, μπορεί να υπάρξει διαφορά μεταξύ των ορισμών των δύο αυτών μεγεθών: **Στην περίπτωση του χρόνου χώρου ο ογκομετρικός ρυθμός ροής τροφοδοσίας μετράται σε συνθήκες εισόδου, ενώ στην περίπτωση της ταχύτητα χώρου, συχνά χρησιμοποιούνται και άλλες συνθήκες.**
- Οι δύο συνηθέστερες ταχύτητες χώρου που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία είναι:

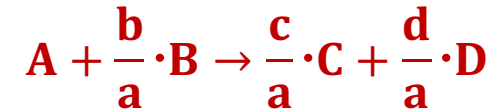
- η ωριαία ταχύτητα χώρου σε υγρή φάση (Liquid-Hourly Space Velocity, LHSV):

$$LHSV = \frac{v_{0,liquid}}{V}$$

- η ωριαία ταχύτητα χώρου σε αέρια φάση (Gas-Hourly Space Velocity, GHSV):

$$GHSV = \frac{v_{0,gas,STP}}{V}$$

- ❑ Οι **σχετικοί ρυθμοί αντίδρασης** των διαφόρων χημικών ειδών που συμμετέχουν σε μία αντίδραση μπορούν να εξαχθούν από την αναλογία των στοιχειομετρικών συντελεστών. Για την αντίδραση:



παρατηρούμε ότι για κάθε mol του A που καταναλώνεται, σχηματίζονται c/a mol C. Με άλλα λόγια:

Ρυθμός Παραγωγής του C =  $\frac{c}{a}$  (Ρυθμός κατανάλωσης του A)

$$r_C = \frac{c}{a} \cdot (-r_A)$$

- ❑ Όμοια, η σχέση μεταξύ των ρυθμών παραγωγής των C και D είναι:  $r_C = \frac{c}{d} \cdot (r_D)$

- ❑ Η σχέση μπορεί να προκύψει απευθείας από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης:

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}$$

- ❑ Στις χημικές αντιδράσεις που μελετούμε παρακάτω, σαν βάση των υπολογισμών θα λαμβάνεται **το χημικό είδος A**, το οποίο αποτελεί ένα από τα αντιδρώντα που καταναλώνεται εξαιτίας της χημικής αντίδρασης.
- ❑ Ο ρυθμός κατανάλωσης του A,  $-r_A$ , εξαρτάται από τη **θερμοκρασία** και τη **σύσταση**. Για πολλές αντιδράσεις, μπορεί να γραφεί σαν συνάρτηση της **κινητικής σταθεράς της αντίδρασης**  $k_A$  και των **συγκεντρώσεων των διαφόρων χημικών ειδών** που συμμετέχουν στην αντίδραση:

$$-r_A = [k_A(T)] \cdot [f(C_A, C_B, \dots)]$$

Νόμος της Κινητικής

- ❑ Ο **νόμος της κινητικής** εκφράζει τη σχέση μεταξύ του ρυθμού της αντίδρασης και της συγκέντρωσης.
- ❑ Η αλγεβρική εξίσωση που συσχετίζει το  $-r_A$  με τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών καλείται **κινητική εξίσωση του νόμου της κινητικής**.
- ❑ Ο **ειδικός ρυθμός της αντίδρασης (γνωστή και σαν κινητική σταθερά)**,  $k_A$ , όπως και ο **ρυθμός της αντίδρασης**,  $-r_A$ , αναφέρεται πάντα σε συγκεκριμένο χημικό είδος. Ωστόσο, για αντιδράσεις στις οποίες ο στοιχειομετρικός συντελεστής είναι ίσος με 1 για όλα τα χημικά είδη, για παράδειγμα στην αντίδραση  $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ , ο δείκτης του ειδικού ρυθμού της αντίδρασης, (δηλαδή το A στο  $k_A$ ), παραλείπεται, οπότε  $k = k_{\text{NaOH}} = k_{\text{HCl}} = k_{\text{NaCl}} = k_{\text{H}_2\text{O}}$ .

- ❑ Η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης,  $-r_A$ , από τις συγκεντρώσεις των παρόντων χημικών ειδών,  $f(C_j)$ , προσδιορίζεται, σχεδόν χωρίς εξαιρέσεις, **με πειραματικές μετρήσεις**. Αν και η συνάρτηση αυτή μπορεί να δίνεται από τη θεωρία, είναι απαραίτητη η πειραματική επιβεβαίωση της προτεινόμενης μορφής εξίσωσης της κινητικής.
- ❑ Σε αυτή την περίπτωση, ο νόμος της κινητικής είναι το αποτέλεσμα των συγκεντρώσεων των μεμονωμένων αντιδρώντων χημικών ειδών, κάθε μία από τις οποίες υψώνεται σε μία δύναμη, για παράδειγμα:

$$-r_A = k_A \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \text{ (Νόμος της Κινητικής)}$$

- ❑ Οι εκθέτες των συγκεντρώσεων της παραπάνω εξίσωσης οδηγούν στην έννοια **της τάξης της αντίδρασης**.
- ❑ Η **τάξη της χημικής αντίδρασης** αναφέρεται στις δυνάμεις στις οποίες υψώνονται οι συγκεντρώσεις στην εξίσωση που περιγράφει την κινητική της χημικής αντίδρασης.
- ❑ Στην εξίσωση  $-r_A = k_A \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta$  η αντίδραση είναι:
  - $\alpha$  τάξης ως προς το αντιδρών A
  - $\beta$  τάξης ως προς το αντιδρών B
  - Η **συνολική τάξη της αντίδρασης, n**, είναι ίση με:  $n = \alpha + \beta$

- ❑ Οι **μονάδες** του  $-r_A$  αναφέρονται πάντα σε σχέση με τη συγκέντρωση ανά μονάδα χρόνου, ενώ οι μονάδες του ειδικού ρυθμού της αντίδρασης,  $k_A$ , μεταβάλλονται ανάλογα με την τάξη της αντίδρασης.
- ❑ Έστω ότι στην αντίδραση συμμετέχει ένα μόνο αντιδρών, δηλαδή:  $A \rightarrow \text{Προϊόντα}$  με τάξη αντίδρασης  $n$ . Οι **μονάδες** της σταθεράς του ειδικού ρυθμού της αντίδρασης θα είναι:

$$k = \frac{(\text{συγκέντρωση})^{1-n}}{\text{χρόνος}}$$

- ❑ Συνεπώς, οι νόμοι της κινητικής που αντιστοιχούν σε αντίδραση μηδενικής, πρώτης, δεύτερης και τρίτης τάξης, καθώς και οι τυπικές μονάδες των αντίστοιχων κινητικών σταθερών, θα είναι για κάθε περίπτωση:

Μηδενικής τάξης ( $n = 0$ ):	$-r_A = k_A$	$\{k\} = \text{mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{sec})$
Πρώτης τάξης ( $n = 1$ ):	$-r_A = k_A \cdot C_A$	$\{k\} = \text{sec}^{-1}$
Δεύτερης τάξης ( $n = 2$ ):	$-r_A = k_A \cdot C_A^2$	$\{k\} = \text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{sec})$
Τρίτης τάξης ( $n = 3$ ):	$-r_A = k_A \cdot C_A^3$	$\{k\} = (\text{dm}^3/\text{mol})^2 \cdot \text{sec}^{-1}$

- ❑ **Αντιστρεπτές Αντιδράσεις:** όλοι οι νόμοι της κινητικής των αντιστρεπτών χημικών αντιδράσεων πρέπει να ανάγονται στη θερμοδυναμική συσχέτιση που συνδέει τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων χημικών ειδών στην ισορροπία.
- ❑ **Στην ισορροπία, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μηδενικός** για όλα τα χημικά είδη (δηλαδή,  $-r_A = 0$ ). Συνεπώς, για τη γενική χημική αντίδραση  $a \cdot A + b \cdot B \leftrightarrow c \cdot C + d \cdot D$  οι συγκεντρώσεις στην κατάσταση ισορροπίας συσχετίζονται με τη θερμοδυναμική σχέση για τη σταθερά ισορροπίας  $k_C$ :

**Θερμοδυναμική Σχέση Ισορροπίας:**

$$k_C = \frac{C_{Ce}^c \cdot C_{De}^d}{C_{Ae}^a \cdot C_{Be}^b}$$

- Οι μονάδες της θερμοδυναμικής σταθεράς ισορροπίας,  $k_C$ , είναι  $(\text{mol}/\text{dm}^3)^{d+c-b-a}$ .

Η εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας από τη θερμοκρασία είναι ίση με:  $k_C(T) = k_C(T_1) \cdot \exp[(\Delta H_{Rx}/R) \cdot (1/T_1 - 1/T)]$ . Συνεπώς, αν γνωρίζουμε τη σταθερά ισορροπίας σε ορισμένη θερμοκρασία,  $T_1$  [δηλαδή  $k_C(T_1)$ ] και τη θερμότητα της αντίδρασης,  $\Delta H_{Rx}$ , μπορούμε να υπολογίσουμε τη σταθερά ισορροπίας σε οποιαδήποτε άλλη θερμοκρασία,  $T$ . Στις ενδόθερμες αντιδράσεις, η σταθερά ισορροπίας,  $k_C$ , αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ στις εξώθερμες αντιδράσεις, η σταθερά ισορροπίας,  $k_C$ , μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

- ❑ Η **κινητική σταθερά της αντίδρασης,  $k_A$** , δεν είναι στην πραγματικότητα σταθερά. Εξαρτάται μερικώς από τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση.
- ❑ Η ποσότητα  $k$  αναφέρεται επίσης ως **ειδικός ρυθμός της αντίδρασης** ή **σταθερά του ρυθμού**. Εξαρτάται, σχεδόν πάντα, ισχυρά από τη θερμοκρασία, από το αν υπάρχει ή όχι καταλύτης, και στις αντιδράσεις σε αέρια φάση, μπορεί να αποτελεί συνάρτηση της ολικής πίεσης. Σε συστήματα υγρής φάσης μπορεί να εξαρτάται και από άλλες παραμέτρους, όπως η ιονική ισχύς και η επιλογή του διαλύτη. Οι μεταβλητές αυτές συνήθως επιδρούν πολύ λιγότερο στον ειδικό ρυθμό της αντίδρασης από ότι η θερμοκρασία. **Συνεπώς, θα θεωρήσουμε ότι η  $k_A$  εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.**
- ❑ Η εξάρτηση του ειδικού ρυθμού,  $k_A$ , από τη θερμοκρασία μπορεί να εκφραστεί με την εξίσωση του τύπου:

$$k_A(T) = A \cdot e^{-E/RT}$$

**Εξίσωση Arrhenius**

- Όπου:
- $A$  = προεκθετικός παράγοντας ή παράγοντας συχνότητας ( $k_0$ ).
  - $E$  = ενέργεια ενεργοποίησης, J/mol ή cal/mol.
  - $R$  = παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων = 8,314 J/(mol·K) = 1,987 cal/(mol·K).
  - $T$  = απόλυτη θερμοκρασία, K.

- ❑ Η **Εξίσωση Arrhenius** αποδείχθηκε εμπειρικά ότι περιγράφει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των περισσότερων κινητικών σταθερών με πειραματική ακρίβεια και για αρκετά μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.



- ❑ Όσο μεγαλύτερη είναι η **ενέργεια ενεργοποίησης**, τόσο περισσότερο ευαίσθητος θερμοκρασιακά είναι ο ρυθμός της αντίδρασης.
- ❑ Ένα χρήσιμο σχόλιο σχετικά με την εξίσωση Arrhenius: αφού υπολογίσουμε τον ειδικό ρυθμό της αντίδρασης σε θερμοκρασία  $T_0$ , μπορούμε να τη διατυπώσουμε με την παρακάτω περισσότερο εύχρηστη μορφή:

$$k_0(T_0) = A \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T_0}}$$

- ❑ Και σε θερμοκρασία  $T$ :

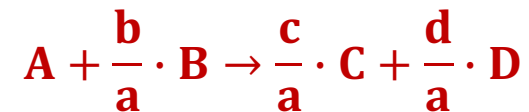
$$k(T) = A \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}}$$

- ❑ Οπότε λαμβάνοντας το πηλίκο των παραπάνω εξισώσεων:

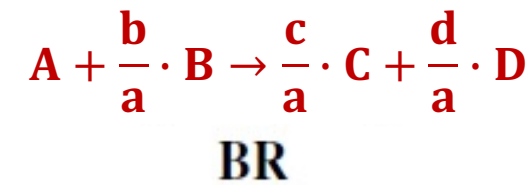
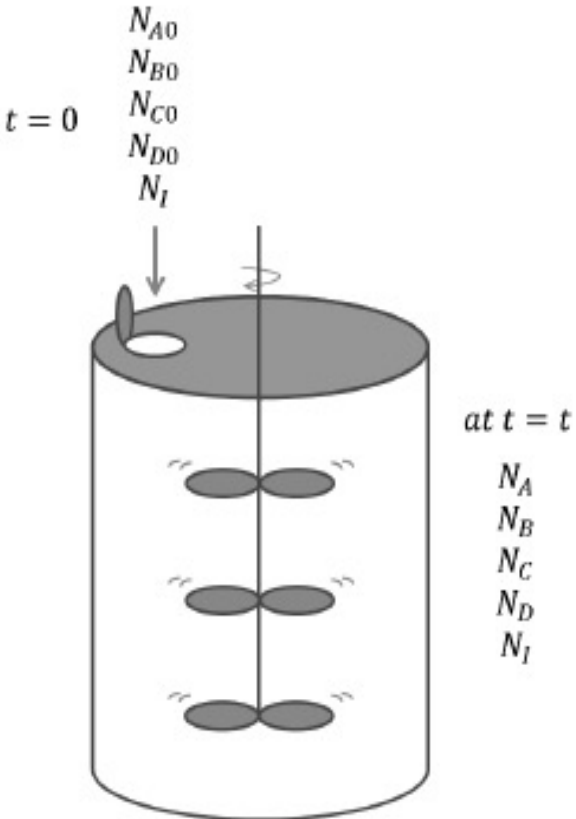
$$k(T) = k_0(T_0) \cdot e^{\frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)}$$

- ❑ Η εξίσωση αυτή υποδηλώνει ότι αν γνωρίζουμε την κινητική σταθερά της αντίδρασης,  $k_0(T_0)$ , σε μία ορισμένη θερμοκρασία  $T_0$  και την ενέργεια ενεργοποίησης,  $E$ , μπορούμε να υπολογίσουμε τον ειδικό ρυθμό της αντίδρασης,  $k(T)$ , σε οποιαδήποτε άλλη θερμοκρασία,  $T$ , για την αντίδραση αυτή.

- Πρόκειται να εκφράσουμε τη συγκέντρωση ως συνάρτηση της μετατροπής.
- Αν η εξίσωση της κινητικής εξαρτάται από περισσότερα του ενός χημικά είδη, θα πρέπει να συσχετιστούν οι συγκεντρώσεις των διαφορετικών χημικών ειδών μεταξύ τους. Αυτό μπορεί να γίνει με τη βοήθεια του **στοιχειομετρικού πίνακα**.
- Ο πίνακας αυτός απεικονίζει τις στοιχειομετρικές συσχετίσεις μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων μορίων σε μία απλή χημική αντίδραση. Δηλαδή, υποδηλώνει πόσα μόρια ενός χημικού είδους θα παραχθούν κατά τη διάρκεια μίας χημικής αντίδρασης όταν καταναλώνεται ορισμένος αριθμός μορίων ενός άλλου χημικού είδους.
- Αυτές οι σχέσεις θα διατυπωθούν για την περίπτωση της γενικής αντίδρασης  $a \cdot A + b \cdot B \rightarrow c \cdot C + d \cdot D$ .
- Για την κατασκευή του στοιχειομετρικού πίνακα, θα θεωρήσουμε το χημικό είδος A ως βάση για τους υπολογισμούς μας (δηλαδή, το περιοριστικό αντιδρών) και στη συνέχεια θα διαιρέσουμε με τον στοιχειομετρικό συντελεστή του A:



ώστε να τεθούν όλα στη ίδια βάση, δηλαδή ανά mol του A.



Χημικό Είδος	Αρχικά (mol)	Μεταβολή (mol)	Εναπομείναντα (mol)
A	$N_{A0}$	$-(N_{A0}X)$	$N_A = N_{A0} - N_{A0}X$
B	$N_{B0}$	$-\frac{b}{a} (N_{A0}X)$	$N_B = N_{B0} - \frac{b}{a} N_{A0}X$
C	$N_{C0}$	$\frac{c}{a} (N_{A0}X)$	$N_C = N_{C0} + \frac{c}{a} N_{A0}X$
D	$N_{D0}$	$\frac{d}{a} (N_{A0}X)$	$N_D = N_{D0} + \frac{d}{a} N_{A0}X$
I (αδρανής)	<u><math>N_{I0}</math></u>	<u>-</u>	<u><math>N_I = N_{I0}</math></u>
Συνολικά	$N_{T0}$		$N_T = N_{T0} + \underbrace{\left(\frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1\right)}_{\delta} N_{A0}X$

\*Η παράμετρος  $\delta$  δηλώνει τη μεταβολή του συνολικού αριθμού των mol ανά mol του A που αντέδρασε.

$\delta$

- Η συγκέντρωση του A ισούται με τον αριθμό των mol του A ανά μονάδα όγκου του αντιδραστήρα:  $C_A = N_A/V$
- Αφού διατυπώσουμε τις ανάλογες σχέσεις και για τα B, C, και D χημικά είδη, θα χρησιμοποιήσουμε τον στοιχειομετρικό πίνακα για να εκφράσουμε τη συγκέντρωση κάθε συστατικού ως προς την μετατροπή, X:

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0} \cdot (1-X)}{V} \quad C_B = \frac{N_B}{V} = \frac{N_{B0} - \frac{b}{a} N_{A0} \cdot X}{V} \quad C_C = \frac{N_C}{V} = \frac{N_{C0} + \frac{c}{a} N_{A0} \cdot X}{V} \quad C_D = \frac{N_D}{V} = \frac{N_{D0} + \frac{d}{a} N_{A0} \cdot X}{V}$$

- Απλοποιούμε περισσότερο τις εξισώσεις αυτές ορίζοντας την **παράμετρο  $\Theta_i$** , ως εξής:

$$\Theta_i = \frac{N_{i0}}{N_{A0}} = \frac{C_{i0}}{C_{A0}} = \frac{y_{i0}}{y_{A0}}$$

$$C_B = \frac{N_{A0} \cdot (\Theta_B - \frac{b}{a} X)}{V}, \Theta_B = \frac{N_{B0}}{N_{A0}} \quad C_C = \frac{N_{A0} \cdot (\Theta_C + \frac{c}{a} X)}{V}, \Theta_C = \frac{N_{C0}}{N_{A0}} \quad C_D = \frac{N_{A0} \cdot (\Theta_D + \frac{d}{a} X)}{V}, \Theta_D = \frac{N_{D0}}{N_{A0}}$$

- Το μόνο που χρειαζόμαστε τώρα είναι να υπολογίσουμε τον όγκο σαν συνάρτηση της μετατροπής ώστε να εκφράσουμε τη συγκέντρωση των χημικών ειδών συναρτήσει της μετατροπής.

## Σταθερός Όγκος

- Για τα συστήματα σταθερού όγκου που περιγράφηκαν παραπάνω, η προηγούμενη εξίσωση μπορεί να απλοποιηθεί περαιτέρω για  $V = V_0$ :

$$C_A = \frac{N_{A0} \cdot (1 - X)}{V_0} = C_{A0} \cdot (1 - X)$$

$$C_C = \frac{N_{A0} \cdot \left(\Theta_C + \frac{c}{a} \cdot X\right)}{V_0} = C_{A0} \cdot \left(\Theta_C + \frac{c}{a} \cdot X\right)$$

$$C_B = \frac{N_{A0} \cdot \left(\Theta_B - \frac{b}{a} \cdot X\right)}{V_0} = C_{A0} \cdot \left(\Theta_B - \frac{b}{a} \cdot X\right)$$

$$C_D = \frac{N_{A0} \cdot \left(\Theta_D + \frac{d}{a} \cdot X\right)}{V_0} = C_{A0} \cdot \left(\Theta_D + \frac{d}{a} \cdot X\right)$$

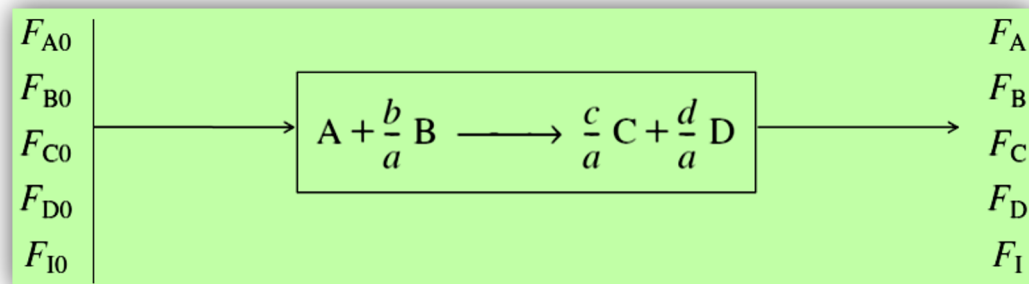
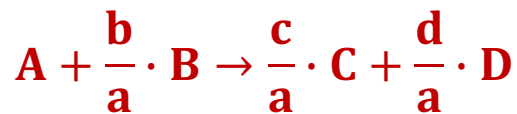
- Στην περίπτωση των αντιδράσεων σε **υγρή φάση** και για **ισοθερμοκρασιακές αντιδράσεις στην αέρια φάση**, στις οποίες ο συνολικός αριθμός των mol δεν μεταβάλλεται, μπορούμε, για τη γενική αντίδραση  $A + \frac{b}{a} B \rightarrow \frac{c}{a} C + \frac{d}{a} D$  να χρησιμοποιήσουμε μία κινητική εξίσωση της μορφής:

$$-r_A = k_A \cdot C_A \cdot C_B \text{ ώστε να εξάγουμε την επιθυμητή σχέση } -r_A = f(X), \text{ δηλαδή,}$$

$$-r_A = k_A \cdot C_A \cdot C_B = k \cdot C_{A0}^2 \cdot (1 - X) \cdot \left(\Theta_B - \frac{b}{a} \cdot X\right) = f(X)$$

□ Στην περίπτωση των συστημάτων συνεχούς ροής, ο τύπος του στοιχειομετρικού πίνακα ταυτίζεται ουσιαστικά με αυτό των συστημάτων ασυνεχούς ροής, στην παρούσα όμως περίπτωση αντικαθιστούμε το  $N_{j0}$  με το  $F_{j0}$ .

□ Επίσης,  $\Theta_B = \frac{F_{B0}}{F_{A0}} = \frac{C_{B0} \cdot v_0}{C_{A0} \cdot v_0} = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} = \frac{y_{B0}}{y_{A0}}$  με τα  $\Theta_C$ ,  $\Theta_D$ , και  $\Theta_I$  να ορίζονται αναλόγως.



$$\Theta_i = \frac{F_{i0}}{F_{A0}} = \frac{C_{i0}}{C_{A0}} = \frac{y_{i0}}{y_{A0}}$$

Χημικό Είδος	Τροφοδοσία (mol/χρόνος)	Μεταβολή (mol/χρόνος)	Έξοδος (mol/χρόνος)
A	$F_{A0}$	$-F_{A0}X$	$F_A = F_{A0}(1 - X)$
B	$F_{B0} = \Theta_B F_{A0}$	$-\frac{b}{a} F_{A0}X$	$F_B = F_{A0} \left( \Theta_B - \frac{b}{a} X \right)$
C	$F_{C0} = \Theta_C F_{A0}$	$\frac{c}{a} F_{A0}X$	$F_C = F_{A0} \left( \Theta_C + \frac{c}{a} X \right)$
D	$F_{D0} = \Theta_D F_{A0}$	$\frac{d}{a} F_{A0}X$	$F_D = F_{A0} \left( \Theta_D + \frac{d}{a} X \right)$
I	$F_{I0} = \Theta_I F_{A0}$	-	$F_I = F_{A0} \Theta_I$
Συνολικά	$F_{T0}$		$F_T = F_{T0} + \left( \frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1 \right) F_{A0}X$ $F_T = F_{T0} + \delta F_{A0}X$

- Στην περίπτωση των **υγρών**, όταν δεν παρατηρούνται μεταβολές φάσεων, **η μεταβολή του όγκου κατά τη διάρκεια της αντίδρασης παραμένει αμελητέα**. Συνεπώς, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι:  $v = v_0$ . Τότε:

$$C_A = \frac{F_{A0} \cdot (1-X)}{v_0} = C_{A0} \cdot (1-X) \text{ και } C_B = C_{A0} \cdot \left( \Theta_B - \frac{b}{a} \cdot X \right)$$

- Συνεπώς, αν χρησιμοποιήσουμε τους νόμους της κινητικής μπορούμε να προσδιορίσουμε τη σχέση  $-r_A = f(X)$  για αντιδράσεις σε υγρή φάση.
- Ωστόσο, για αντιδράσεις σε **αέρια φάση** ο ογκομετρικός ρυθμός ροής **συνήθως μεταβάλλεται** κατά τη διάρκεια της αντίδρασης εξαιτίας μεταβολών **στον συνολικό αριθμό των mol**, στη θερμοκρασία, ή στην πίεση. Συνεπώς, η παραπάνω εξίσωση δεν είναι δυνατό να χρησιμοποιείται πάντοτε για να εκφράσουμε την συγκέντρωση ως προς τη θερμοκρασία.
- Για παράδειγμα, στην περίπτωση της αντίδρασης σύνθεσης της αμμωνίας  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$  4 mol αντιδρώντων παράγουν 2 mol προϊόντος. Έτσι, ο γραμμομοριακός ρυθμός ροής μεταβάλλεται με την πρόοδο της αντίδρασης.
- Επειδή **ίσοι αριθμοί mol καταλαμβάνουν ίσους όγκους στην αέρια φάση, στην ίδια θερμοκρασία και πίεση, ο ογκομετρικός ρυθμός ροής επίσης μεταβάλλεται.**



## Μεταβλητός Όγκος

$$\varepsilon = \frac{F_{A0}}{F_{T0}} \cdot \left( \frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1 \right) = y_{A0} \cdot \delta$$

- **Στοιχειομετρικός πίνακας** για την αντίδραση στην αέρια φάση. Οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις είναι τέτοιες ώστε ο συντελεστής συμπιεστότητας να μη μεταβάλλεται σημαντικά κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Έτσι,  $Z_0 \approx Z$ .

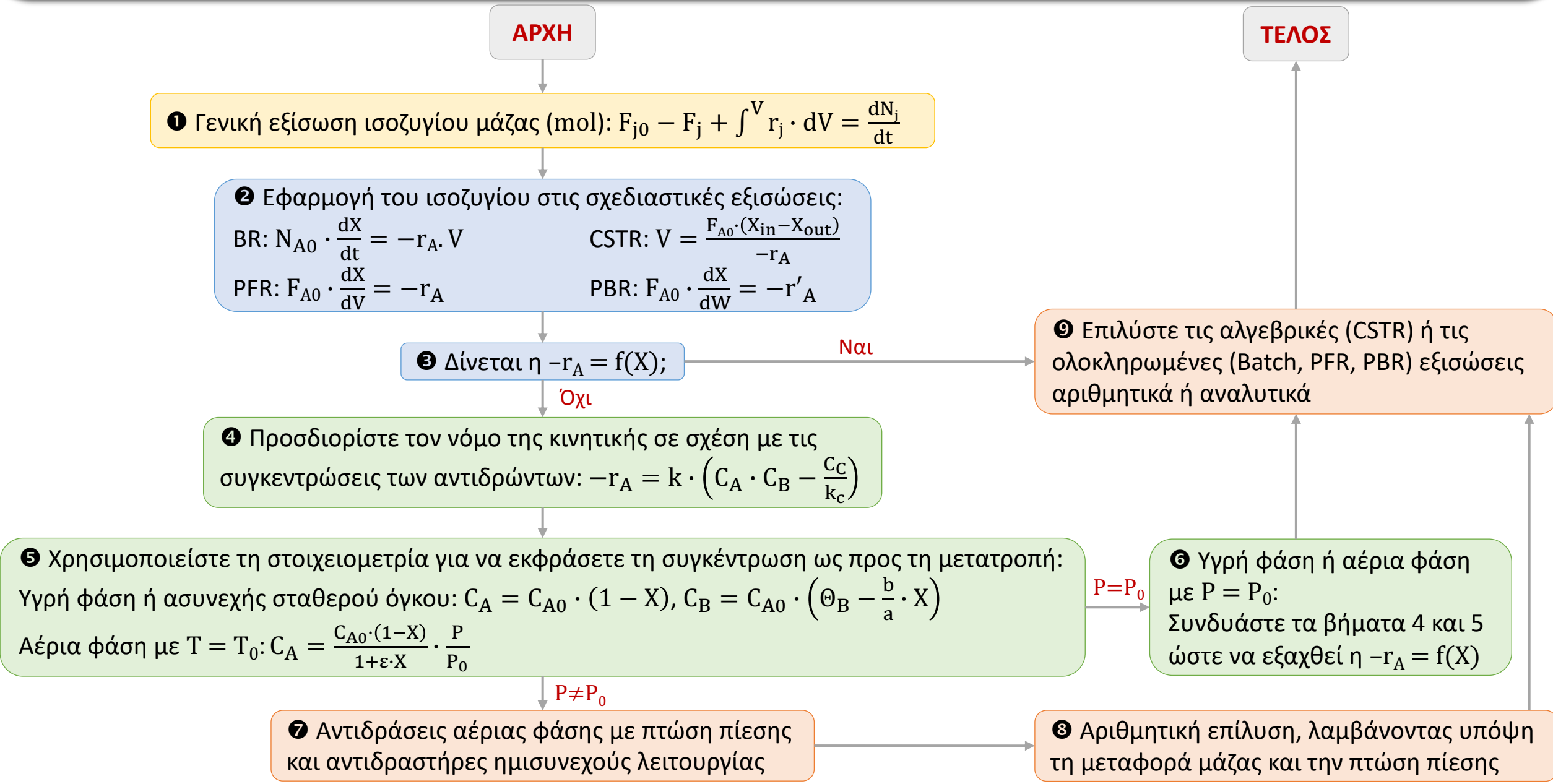
$$C_A = \frac{F_A}{v} = \frac{F_{A0}(1-X)}{v} = \frac{F_{A0}(1-X)}{v_0(1+\varepsilon X)} \left( \frac{T_0}{T} \right) \frac{P}{P_0} = C_{A0} \left( \frac{1-X}{1+\varepsilon X} \right) \frac{T_0}{T} \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

$$C_B = \frac{F_B}{v} = \frac{F_{A0}[\Theta_B - (b/a)X]}{v} = \frac{F_{A0}[\Theta_B - (b/a)X]}{v_0(1+\varepsilon X)} \left( \frac{T_0}{T} \right) \frac{P}{P_0} = C_{A0} \left( \frac{\Theta_B - (b/a)X}{1+\varepsilon X} \right) \frac{T_0}{T} \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

$$C_C = \frac{F_C}{v} = \frac{F_{A0}[\Theta_C + (c/a)X]}{v} = \frac{F_{A0}[\Theta_C + (c/a)X]}{v_0(1+\varepsilon X)} \left( \frac{T_0}{T} \right) \frac{P}{P_0} = C_{A0} \left( \frac{\Theta_C + (c/a)X}{1+\varepsilon X} \right) \frac{T_0}{T} \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

$$C_D = \frac{F_D}{v} = \frac{F_{A0}[\Theta_D + (d/a)X]}{v} = \frac{F_{A0}[\Theta_D + (d/a)X]}{v_0(1+\varepsilon X)} \left( \frac{T_0}{T} \right) \frac{P}{P_0} = C_{A0} \left( \frac{\Theta_D + (d/a)X}{1+\varepsilon X} \right) \frac{T_0}{T} \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

$$C_I = \frac{F_I}{v} = \frac{F_{A0}\Theta_I}{v} = \frac{F_{A0}\Theta_I}{v_0(1+\varepsilon X)} \left( \frac{T_0}{T} \right) \frac{P}{P_0} = \frac{C_{A0}\Theta_I}{1+\varepsilon X} \left( \frac{T_0}{T} \right) \frac{P}{P_0}$$



**ΑΡΧΗ**

**ΤΕΛΟΣ**

1 Γενική εξίσωση ισοζυγίου μάζας (mol):  $F_{j0} - F_j + \int^V r_j \cdot dV = \frac{dN_j}{dt}$

2 Εφαρμογή του ισοζυγίου στις σχεδιαστικές εξισώσεις:

BR:  $N_{A0} \cdot \frac{dX}{dt} = -r_A \cdot V$

CSTR:  $V = \frac{F_{A0} \cdot (X_{in} - X_{out})}{-r_A}$

PFR:  $F_{A0} \cdot \frac{dX}{dV} = -r_A$

PBR:  $F_{A0} \cdot \frac{dX}{dW} = -r'_A$

3 Δίνεται η  $-r_A = f(X)$ ;

Ναι

9 Επιλύστε τις αλγεβρικές (CSTR) ή τις ολοκληρωμένες (Batch, PFR, PBR) εξισώσεις αριθμητικά ή αναλυτικά

Όχι

4 Προσδιορίστε τον νόμο της κινητικής σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων:  $-r_A = k \cdot (C_A \cdot C_B - \frac{C_C}{k_c})$

5 Χρησιμοποιείτε τη στοιχειομετρία για να εκφράσετε τη συγκέντρωση ως προς τη μετατροπή:

Υγρή φάση ή ασυνεχής σταθερού όγκου:  $C_A = C_{A0} \cdot (1 - X)$ ,  $C_B = C_{A0} \cdot (\theta_B - \frac{b}{a} \cdot X)$

Αέρια φάση με  $T = T_0$ :  $C_A = \frac{C_{A0} \cdot (1-X)}{1+\epsilon \cdot X} \cdot \frac{P}{P_0}$

$P=P_0$

6 Υγρή φάση ή αέρια φάση με  $P = P_0$ :  
Συνδυάστε τα βήματα 4 και 5 ώστε να εξαχθεί η  $-r_A = f(X)$

$P \neq P_0$

7 Αντιδράσεις αέριας φάσης με πτώση πίεσης και αντιδραστήρες ημισυνεχούς λειτουργίας

8 Αριθμητική επίλυση, λαμβάνοντας υπόψη τη μεταφορά μάζας και την πτώση πίεσης

## Ασυνεχούς Ροής Λειτουργία

- ❑ Κατά την προσομοίωση των αντιδραστήρων ασυνεχούς ροής υποθέσαμε ότι δεν υπάρχει εισροή ή εκροή μάζας και ότι ο αντιδραστήρας αναδεύεται πλήρως.
- ❑ Στους περισσότερους αντιδραστήρες που λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις στην **υγρή φάση**, η μεταβολή της πυκνότητας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης είναι συνήθως μικρή και μπορεί να παραληφθεί (δηλαδή  $V=V_0$ ). Επιπλέον, για αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην **αέρια φάση** στις οποίες ο όγκος του ασυνεχούς αντιδραστήρα παραμένει σταθερός, ισχύει επίσης  $V=V_0$ .
- ❑ Συνεπώς, για τους ασυνεχούς ροής αντιδραστήρες σταθερού όγκου (κλειστά μεταλλικά δοχεία), το ισοζύγιο μάζας (mol):

$\frac{dN_A}{dt} = r_A \cdot V$ , μπορεί να διατυπωθεί ως προς τη συγκέντρωση:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A$$

- ❑ Ας υπολογίσουμε **τον χρόνο** που απαιτείται για την επίτευξη μετατροπής  $X$  για τη **μη αντιστρεπτή, δεύτερης τάξης** αντίδραση:  $A \rightarrow B$

## Ασυνεχούς Ροής Λειτουργία

□ Το **ισοζύγιο μάζας** για ασυνεχούς ροής αντιδραστήρα σταθερού όγκου,  $V=V_0$ , είναι ίσο με:  $N_{A0} \cdot \frac{dX}{dt} = -r_A \cdot V_0$

□ Η **εξίσωση του ρυθμού** δίνεται:  $-r_A = k \cdot C_A^2$

□ Από τη **στοιχειομετρία της αντίδρασης** για τη συγκεκριμένη περίπτωση προκύπτει ότι:  $C_A = C_{A0} \cdot (1 - X)$

□ Συνδυάζοντας το **ισοζύγιο μάζας**, την **εξίσωση του ρυθμού** και τη **στοιχειομετρία της αντίδρασης**:

$$\frac{dX}{dt} = k \cdot C_{A0} \cdot (1 - X)^2$$

□ Για να υπολογιστεί η παραπάνω διαφορική εξίσωση, αναδιατάσσουμε:  $\frac{dX}{(1-X)^2} = k \cdot C_{A0} \cdot dt$

□ Αρχικά, αν  $t=0$ , τότε  $X=0$ . Αν η αντίδραση πραγματοποιείται ισοθερμοκρασιακά, το  $k$  θα διατηρείται σταθερό. Μπορούμε λοιπόν να ολοκληρώσουμε την εξίσωση:

$$\int_0^t dt = \frac{1}{k \cdot C_{A0}} \cdot \int_0^X \frac{dX}{(1-X)^2}$$

## Ασυνεχούς Ροής Λειτουργία

$$t = \frac{1}{k \cdot C_{A0}} \cdot \frac{X}{1 - X}$$

- ❑ Ο **χρόνος** αυτός αποτελεί τον χρόνο της αντίδρασης που απαιτείται για την επίτευξη μετατροπής **X** στην περίπτωση αντίδρασης δεύτερης τάξης που λαμβάνει χώρα σε έναν αντιδραστήρα ασυνεχούς ροής.
- ❑ Ο **ολικός χρόνος** ενός κύκλου οποιασδήποτε αντίδρασης που πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας είναι σημαντικά μεγαλύτερος από τον χρόνο αντίδρασης,  $t_R$ , καθώς πρέπει να υπολογιστεί ο χρόνος που είναι απαραίτητος για τη φόρτωση ( $t_f$ ) και θέρμανση ( $t_e$ ) του αντιδραστήρα, μαζί με τον χρόνο που απαιτείται για τον καθαρισμό του αντιδραστήρα μεταξύ των διαφορετικών φορτώσεων,  $t_c$ .

$$t_t = t_f + t_e + t_c + t_R$$

- ❑ Σε ορισμένες περιπτώσεις ο χρόνος αντίδρασης που υπολογίζεται από την παραπάνω εξίσωση μπορεί να αποτελεί ένα μικρό μόνο τμήμα του ολικού χρόνου,  $t_t$ , που απαιτείται για ένα πλήρη κύκλο αντίδρασης.

Διεργασία	Χρόνος, (hr)
1. Φόρτωση της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα και ανάδευση, $t_f$	1,5-3
2. Θέρμανση στη θερμοκρασία της αντίδρασης, $t_e$	0,2-2
3. Πραγματοποίηση της αντίδρασης, $t_R$	(ποικίλει)
4. Άδειασμα και καθαρισμός του αντιδραστήρα, $t_c$	0,5-1
Συνολικός χρόνος μη λαμβάνοντας υπόψη τη αντίδραση, $t_t$	3-6

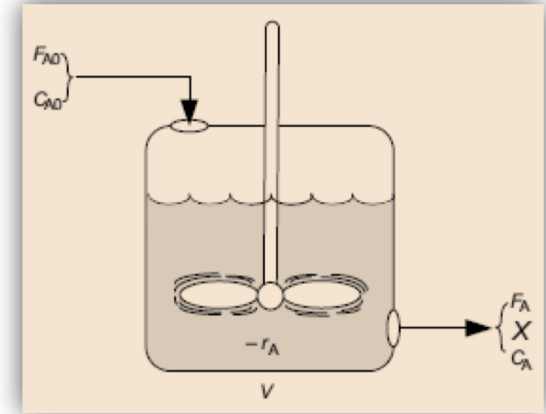
## Λειτουργία Συνεχούς Ροής και Πλήρους Ανάμιξης

- ❑ Οι αντιδραστήρες συνεχούς ροής και πλήρους ανάμιξης (CSTR) χρησιμοποιούνται συνήθως για [αντιδράσεις στην υγρή φάση](#).

- ❑ Η **σχεδιαστική εξίσωση** για έναν αντιδραστήρα CSTR είναι:

$$V = \frac{F_{A0} \cdot X}{-r_A}$$

μέσω της οποίας είναι δυνατό να υπολογίσουμε τον όγκο  $V$  που απαιτείται για την επίτευξη μετατροπής  $X$ .



- ❑ Ο **χωρο-χρόνος,  $\tau$** , αποτελεί τον χαρακτηριστικό χρόνο του αντιδραστήρα. Για να υπολογίσουμε το  $\tau$  σαν συνάρτηση της μετατροπής, αντικαθιστούμε πρώτα το  $F_{A0} = v_0 \cdot C_{A0}$  στην παραπάνω εξίσωση:

$$V = \frac{v_0 \cdot C_{A0} \cdot X}{-r_A}$$

και διαιρούμε με το  $v_0$  για να υπολογίσουμε τον απαιτούμενο χωρο-χρόνο,  $\tau$ , ώστε να επιτύχουμε μετατροπή  $X$ :

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} \cdot X}{-r_A}$$

- ❑ Η εξίσωση αυτή ισχύει για ένα απλό CSTR ή για τον πρώτο από μία σειρά CSTR αντιδραστήρων.

## Ένας Αντιδραστήρας CSTR

- ❑ Έστω μία 1<sup>ης</sup> τάξης, μη αντιστρεπτή αντίδραση, για την οποία η εξίσωση του ρυθμού δίνεται:  $-r_A = k \cdot C_A$
- ❑ Κατά τη διεξαγωγή των αντιδράσεων στην υγρή φάση, δεν παρατηρείται μεταβολή της πυκνότητας, οπότε μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση  $C_A = C_{A0} \cdot (1 - X)$  για τον συσχετισμό της συγκέντρωσης με τη μετατροπή.
- ❑ Μπορούμε να συνδυάσουμε την εξίσωση  $\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} \cdot X}{-r_A}$  του ισοζυγίου μάζας, με τον νόμο της κινητικής και τη συγκέντρωση:

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot \left( \frac{X}{1 - X} \right) \text{ ή } X = \frac{\tau \cdot k}{1 + \tau \cdot k}$$

- ❑ Θα μπορούσαμε ακόμη να συνδυάσουμε τις παραπάνω εξισώσεις για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του A,  $C_A$ , στην έξοδο του αντιδραστήρα:

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + \tau \cdot k}$$

- ❑ Για αντίδραση πρώτης τάξης, το γινόμενο  $\tau \cdot k$  καλείται συχνά αριθμός Damkoler,  $Da$ , της αντίδρασης, ο οποίος είναι αδιάστατος αριθμός και με τη βοήθεια του μπορούμε να εκτιμήσουμε άμεσα το βαθμό μετατροπής που μπορεί να επιτευχθεί στους αντιδραστήρες συνεχούς ροής.



## Συστοιχία Αντιδραστήρων CSTR σε Σειρά

- Μία 1<sup>ης</sup> τάξης αντίδραση, στην οποία δεν έχουμε μεταβολή του ογκομετρικού ρυθμού ροής ( $v=v_0$ ), πρόκειται να πραγματοποιηθεί σε δύο αντιδραστήρες CSTR τοποθετημένους σε **σειρά**.
- Η συγκέντρωση εκροής του A από τον πρώτο CSTR μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση (με  $\tau_1=V_1/v_0$ ):

$$C_{A1} = \frac{C_{A0}}{1 + \tau_1 \cdot k_1}$$

- Από το ισοζύγιο μάζας για τον αντιδραστήρα 2:

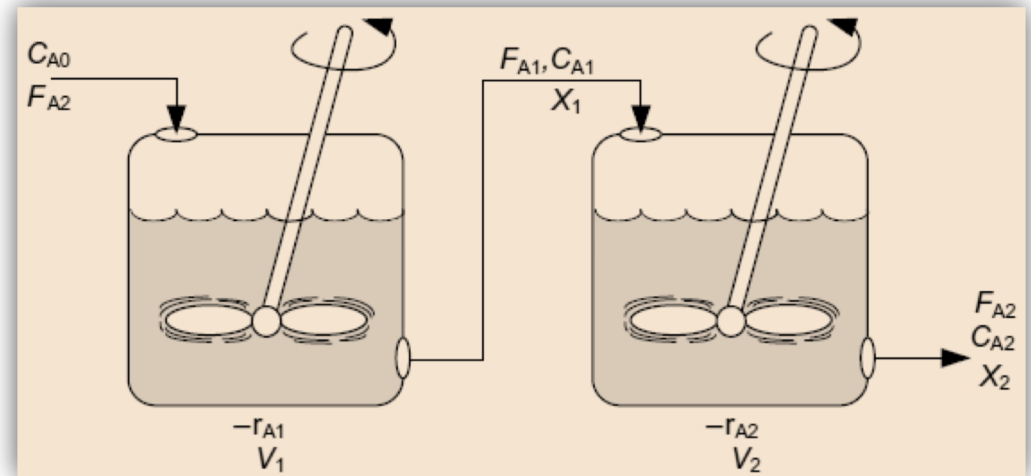
$$V_2 = \frac{F_{A1} - F_{A2}}{-r_{A2}} = \frac{v_0 \cdot (C_{A1} - C_{A2})}{k_2 \cdot C_{A2}}$$

- Επιλύοντας ως προς  $C_{A2}$ , τη συγκέντρωση του A στην έξοδο του δεύτερου αντιδραστήρα:

$$C_{A2} = \frac{C_{A1}}{(1 + \tau_2 \cdot k_2)} = \frac{C_{A0}}{(1 + \tau_2 \cdot k_2) \cdot (1 + \tau_1 \cdot k_1)}$$

- Αν και οι δύο αντιδραστήρες έχουν ίδιο μέγεθος ( $\tau_1=\tau_2=\tau$ ) και λειτουργούν στην ίδια θερμοκρασία ( $k_1=k_2=k$ ), τότε:

$$C_{A2} = \frac{C_{A0}}{(1 + \tau \cdot k)^2}$$



## Συστοιχία Αντιδραστήρων CSTR Παράλληλα

- Ας υποθέσουμε ότι ίδιου μεγέθους αντιδραστήρες τοποθετούνται σε παράλληλη διάταξη και ότι η τροφοδοσία κατανέμεται εξίσου. Το ισοζύγιο μάζας για οποιονδήποτε αντιδραστήρα  $i$  δίνει τον όγκο του μεμονωμένου αντιδραστήρα:

$$V_i = \frac{F_{A0i} \cdot X_i}{-r_{Ai}}$$

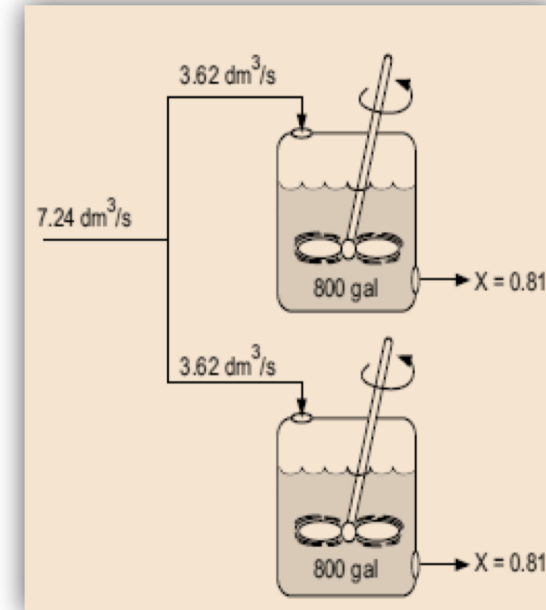
Επειδή οι αντιδραστήρες έχουν ίδιο μέγεθος, λειτουργούν στην ίδια θερμοκρασία και τροφοδοτούνται με τον ίδιο ρυθμό, η μετατροπή σε κάθε αντιδραστήρα θα είναι η ίδια:  $X_1 = X_2 = \dots = X_n = X$ , όπως και ο ρυθμός της αντίδρασης:  $-r_{A1} = -r_{A2} = \dots = -r_{An} = -r_A$

- Ο όγκος του κάθε αντιδραστήρα,  $V_i$ , συσχετίζεται με τον ολικό όγκο,  $V$ , όλων των αντιδραστήρων, με την εξίσωση:  $V_i = V/n$ . Παρόμοια σχέση υφίσταται και για τον γραμμομοριακό ρυθμό ροής:  $F_{A0i} = F_{A0}/n$

- Αντικαθιστώντας τις τιμές αυτές στην εξίσωση  $V_i = \frac{F_{A0i} \cdot X_i}{-r_{Ai}}$  παίρνουμε:

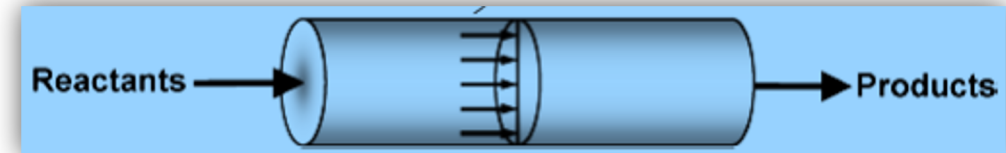
$$\frac{V}{n} = \frac{F_{A0}}{n} \cdot \frac{X_i}{-r_{Ai}} \quad \text{ή} \quad V = F_{A0} \cdot \frac{X_i}{-r_{Ai}}$$

- Η μετατροπή που επιτυγχάνεται σε οποιονδήποτε από τους αντιδραστήρες σε παράλληλη διάταξη ταυτίζεται με τη μετατροπή που θα επιτυγχάνονταν εάν το αντιδρών εισάγονταν με ένα ρεύμα σε ένα μεγαλύτερο αντιδραστήρα όγκου  $V$ .



## Λειτουργία Εμβολικής Ροής

- ❑ Οι αντιδράσεις στην **αέρια φάση** πραγματοποιούνται συνήθως σε αυλωτούς αντιδραστήρες, στους οποίους η ροή είναι γενικά τυρβώδης. Υποθέτοντας ότι δεν παρατηρούνται αξονικές διαβαθμίσεις στη θερμοκρασία, στην ταχύτητα ή στη συγκέντρωση, μπορούμε να προσομοιάσουμε τη ροή ως **εμβολική**.



- ❑ Η διαφορική μορφή της σχεδιαστικής εξίσωσης ενός PFR  $F_{A0} \cdot \frac{dX}{dV} = -r_A$  πρέπει να χρησιμοποιείται όποτε υπάρχει **πτώση πίεσης στον αντιδραστήρα ή εναλλαγή θερμότητας** μεταξύ του PFR και του περιβάλλοντος.
- ❑ Αν δεν παρατηρείται πτώση πίεσης ή εναλλαγή θερμότητας, χρησιμοποιείται η ολοκληρωμένη μορφή της σχεδιαστικής εξίσωσης  $V = F_{A0} \cdot \int_0^X \frac{dX}{-r_A}$
- ❑ Ας θεωρήσουμε την αντίδραση **A → Προϊόντα**, της οποίας η έκφραση του ρυθμού δίνεται από την εξίσωση:  $-r_A = k \cdot C_A^2$
- ❑ Θα υποθέσουμε ότι αρχικά η αντίδραση πραγματοποιείται στην υγρή φάση και στη συνέχεια στην αέρια φάση.

## Λειτουργία Εμβολικής Ροής – Υγρή φάση $v = v_0$

- Ο συνδυασμός του ισοζυγίου μάζας του PFR και της εξίσωσης του ρυθμού δίνει:

$$\frac{dX}{dV} = \frac{k \cdot C_A^2}{F_{A0}}$$

- Αν η αντίδραση πραγματοποιείται στην υγρή φάση, η συγκέντρωση είναι ίση με:  $C_A = C_{A0} \cdot (1 - X)$ , ενώ για ισοθερμοκρασιακή λειτουργία, μπορούμε να βγάλουμε το  $k$  από το ολοκλήρωμα:

$$V = \frac{F_{A0}}{k \cdot C_{A0}^2} \int_0^X \frac{dX}{(1 - X)^2} = \frac{v_0}{k \cdot C_{A0}} \cdot \frac{X}{1 - X}$$

- Η εξίσωση αυτή υπολογίζει τον όγκο του αντιδραστήρα που απαιτείται για την επίτευξη μετατροπής  $X$ . Διαιρώντας με  $v_0$  ( $\tau = V/v_0$ ) και λύνοντας ως προς τη μετατροπή, βρίσκουμε:

$$X = \frac{\tau \cdot k \cdot C_{A0}}{1 + \tau \cdot k \cdot C_{A0}} = \frac{Da_2}{1 + Da_2}$$

όπου  $Da_2$  ο αριθμός  $Da$  για αντίδραση δεύτερης τάξης.

## Λειτουργία Εμβολικής Ροής– Αέρια φάση

- Για αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση σε σταθερή θερμοκρασία ( $T=T_0$ ) και πίεση ( $P=P_0$ ), η συγκέντρωση εκφράζεται σαν συνάρτηση της μετατροπής:

$$C_A = \frac{F_A}{v} = \frac{F_{A0} \cdot (1 - X)}{v_0 \cdot (1 + \varepsilon \cdot X)} = C_{A0} \cdot \frac{(1 - X)}{(1 + \varepsilon \cdot X)}$$

- Συνδυάζοντας στη συνέχεια το ισοζύγιο μάζας του αντιδραστήρα PFR, τον νόμο της κινητικής και τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, προκύπτει ότι:

$$V = \frac{F_{A0}}{k \cdot C_{A0}^2} \cdot \int_0^X \frac{(1 + \varepsilon \cdot X)^2}{(1 - X)^2} \cdot dX$$

- Από τις εξισώσεις των ολοκληρωμάτων βρίσκουμε:

$$V = \frac{v_0}{k \cdot C_{A0}} \cdot \left[ 2 \cdot \varepsilon \cdot (1 + \varepsilon) \cdot \ln(1 - X) + \varepsilon^2 \cdot X + \frac{(1 + \varepsilon)^2 \cdot X}{1 - X} \right]$$

$$\int_0^x \frac{dx}{1-x} = \ln \frac{1}{1-x} \quad (\text{A-1})$$

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{(1-x)^2} = \frac{1}{1-x_2} - \frac{1}{1-x_1} \quad (\text{A-2})$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(1-x)^2} = \frac{x}{1-x} \quad (\text{A-3})$$

$$\int_0^x \frac{dx}{1+\varepsilon x} = \frac{1}{\varepsilon} \ln(1+\varepsilon x) \quad (\text{A-4})$$

$$\int_0^x \frac{(1+\varepsilon x)dx}{1-x} = (1+\varepsilon) \ln \frac{1}{1-x} - \varepsilon x \quad (\text{A-5})$$

$$\int_0^x \frac{(1+\varepsilon x)dx}{(1-x)^2} = \frac{(1+\varepsilon)x}{1-x} - \varepsilon \ln \frac{1}{1-x} \quad (\text{A-6})$$

$$\int_0^x \frac{(1+\varepsilon x)^2 dx}{(1-x)^2} = 2\varepsilon(1+\varepsilon) \ln(1-x) + \varepsilon^2 x + \frac{(1+\varepsilon)^2 x}{1-x} \quad (\text{A-7})$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(1-x)(\Theta_B-x)} = \frac{1}{\Theta_B-1} \ln \frac{\Theta_B-x}{\Theta_B(1-x)} \quad \Theta_B \neq 1 \quad (\text{A-8})$$

$$\int_0^W (1-\alpha W)^{1/2} dW = \frac{2}{3\alpha} [1 - (1-\alpha W)^{3/2}] \quad (\text{A-9})$$

$$\int_0^x \frac{dx}{ax^2+bx+c} = \frac{-2}{2ax+b} + \frac{2}{b} \quad \text{for } b^2=4ac \quad (\text{A-10})$$

$$\int_0^x \frac{dx}{ax^2+bx+c} = \frac{1}{a(p-q)} \ln \left( \frac{q \cdot \frac{x-p}{p}}{\frac{x-q}{q}} \right) \quad \text{for } b^2 > 4ac \quad (\text{A-11})$$

where  $p$  and  $q$  are the roots of the equation.

$$ax^2+bx+c=0 \quad \text{i.e., } p, q = \frac{-b \mp \sqrt{b^2-4ac}}{2a}$$

$$\int_0^x \frac{a+bx}{c+gx} dx = \frac{bx}{g} + \frac{ag-bc}{g^2} \ln \frac{c+gx}{c} \quad (\text{A-12})$$

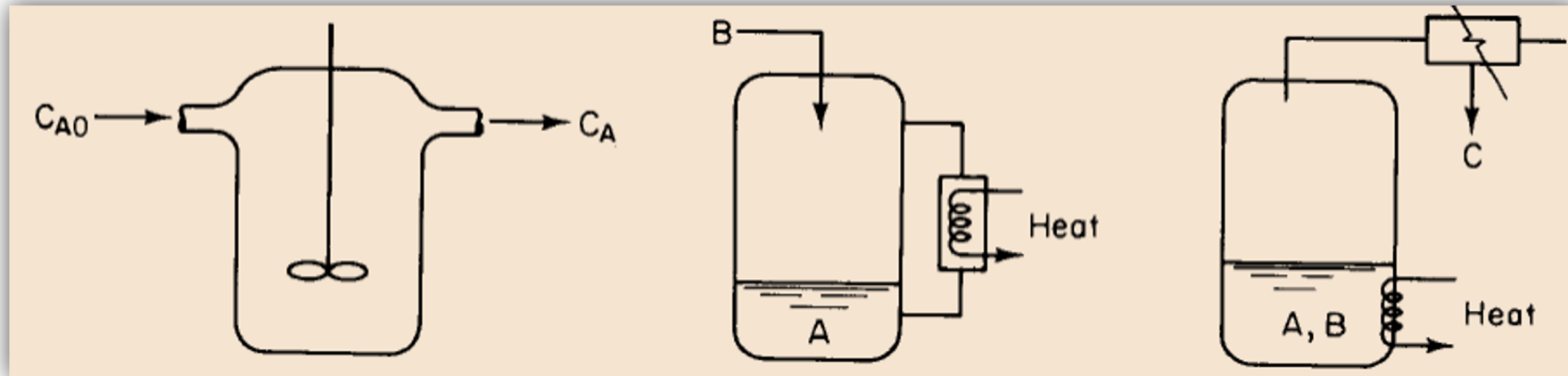
- ❑ Σε αντιδράσεις που διεξάγονται στην **υγρή φάση**, η συγκέντρωση των αντιδρώντων επηρεάζεται ελάχιστα από μεγάλες μεταβολές της ολικής πίεσης, ακόμη και αν πρόκειται για σχετικά μεγάλες μεταβολές. Συνεπώς, μπορούμε να αγνοήσουμε εντελώς την επίδραση της **πτώσης πίεσης** στον ρυθμό της αντίδρασης, κατά τον υπολογισμό του όγκου των χημικών αντιδραστήρων στους οποίους διεξάγονται αντιδράσεις στην υγρή φάση.
- ❑ Ωστόσο, σε αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην **αέρια φάση**, η συγκέντρωση των αντιδρώντων χημικών ειδών είναι ανάλογη της ολικής πίεσης. Συνεπώς, η πλέον κατάλληλη εκτίμηση των επιδράσεων της πτώσης πίεσης στο αντιδρών σύστημα, μπορεί, σε πολλές περιπτώσεις, να αποτελέσει βασικό παράγοντα για την επιτυχημένη ή μη, λειτουργία του αντιδραστήρα.
- ❑ Για ένα **ιδανικό αέριο** μπορούμε να εκφράσουμε τη συγκέντρωση του αντιδρώντος χημικού είδους  $i$  ως εξής:

$$C_i = C_{A0} \cdot \frac{(\Theta_i + \nu_i \cdot X)}{(1 + \epsilon \cdot X)} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T}$$

- ❑ Θέλουμε τώρα να προσδιορίσουμε τον λόγο  $P/P_0$ , σαν συνάρτηση του όγκου,  $V$ , ή του βάρους του καταλύτη,  $W$ , ώστε να υπολογίσουμε την **πτώση πίεσης**. Μπορούμε στη συνέχεια να συσχετίσουμε τη συγκέντρωση, τον νόμο της κινητικής και τη σχεδιαστική εξίσωση. *Ωστόσο, κατά τον υπολογισμό των επιδράσεων της πτώσης πίεσης, πρέπει να χρησιμοποιείται η διαφορική μορφή του ισοζυγίου μάζας (σχεδιαστική εξίσωση).*



- Αρχικά, εξετάζεται η **εκκίνηση (start up) ενός CSTR** με σκοπό τον προσδιορισμό του χρόνου που απαιτείται για την επίτευξη **σταθερής λειτουργίας σε μόνιμη κατάσταση**, ενώ στη συνέχεια θα παρουσιαστούν συνοπτικά οι **ημισυνεχούς ροής χημικοί αντιδραστήρες**.
- Και στις δύο αυτές περιπτώσεις μας ενδιαφέρει να προβλέψουμε τη μεταβολή της συγκέντρωσης και της μετατροπής **ως προς τον χρόνο**.
- Αναλυτικές λύσεις των διαφορικών εξισώσεων, οι οποίες προκύπτουν από τα αντίστοιχα ισοζύγια μάζας αυτών των τύπων των αντιδραστήρων, μπορούν να ληφθούν μόνο στις περιπτώσεις αντιδράσεων μηδενικής και πρώτης τάξης.
- Στις υπόλοιπες περιπτώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατάλληλα λογισμικά πακέτα για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων.



## Εκκίνηση (Start Up) ενός Αντιδραστήρα CSTR

- Μπορούμε να πραγματοποιήσουμε μία ανάλυση ώστε να εκτιμήσουμε τον χρόνο που απαιτείται για την επίτευξη σταθερής λειτουργίας σε μόνιμη κατάσταση. Στην περίπτωση που ο αντιδραστήρας είναι πλήρους ανάμιξης, χωρίς μεταβολές του  $-r_A$  στον χώρο του αντιδραστήρα, ξεκινάμε με τη διατύπωση της γενικής εξίσωσης του ισοζυγίου μάζας:

$$F_{A0} - F_A + r_A \cdot V = \frac{dN_A}{dt}$$

- Η μετατροπή δεν έχει κανένα νόημα κατά την εκκίνηση του αντιδραστήρα αφού δεν μπορούμε να διαχωρίσουμε τα mol που αντέδρασαν από τα mol που συσσωρεύτηκαν στον αντιδραστήρα CSTR.

- Συνεπώς, πρέπει να χρησιμοποιήσουμε τη συγκέντρωση αντί της μετατροπής ως μεταβλητή στην εξίσωση του ισοζυγίου μάζας. Για αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην υγρή φάση με σταθερή ροή ( $V=V_0$ ,  $v=v_0$ ), θέτοντας ως  $\tau=V_0/v_0$ , μπορούμε να μετασχηματίσουμε την παραπάνω εξίσωση:

$$C_{A0} - C_A + r_A \cdot \tau = \tau \cdot \frac{dC_A}{dt}$$

- Για αντίδραση πρώτης τάξης ( $-r_A = k \cdot C_A$ ) γίνεται:

$$\frac{dC_A}{dt} + \frac{1 + \tau \cdot k}{\tau} \cdot C_A = \frac{C_{A0}}{\tau}$$

## Εκκίνηση (Start Up) ενός Αντιδραστήρα CSTR

$$\frac{dC_A}{dt} + \frac{1 + \tau \cdot k}{\tau} \cdot C_A = \frac{C_{A0}}{\tau}$$

- Η παραπάνω εξίσωση για αρχικές συνθήκες  $C_A = C_{A0}$  για  $t = 0$  δίνει την παρακάτω λύση:

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + \tau \cdot k} \cdot \left\{ 1 - \exp \left[ - (1 + \tau \cdot k) \frac{t}{\tau} \right] \right\}$$

- Αν θέσουμε ως  $t_s$  τον χρόνο που απαιτείται για να προσεγγιστεί η συγκέντρωση σε μόνιμη κατάσταση του  $C_{AS}$  κατά 99%:

$$C_{AS} = \frac{C_{A0}}{1 + \tau \cdot k}$$

- Αναδιατάσσοντας για  $C_A = 0,99 \cdot C_{AS}$  παίρνουμε:

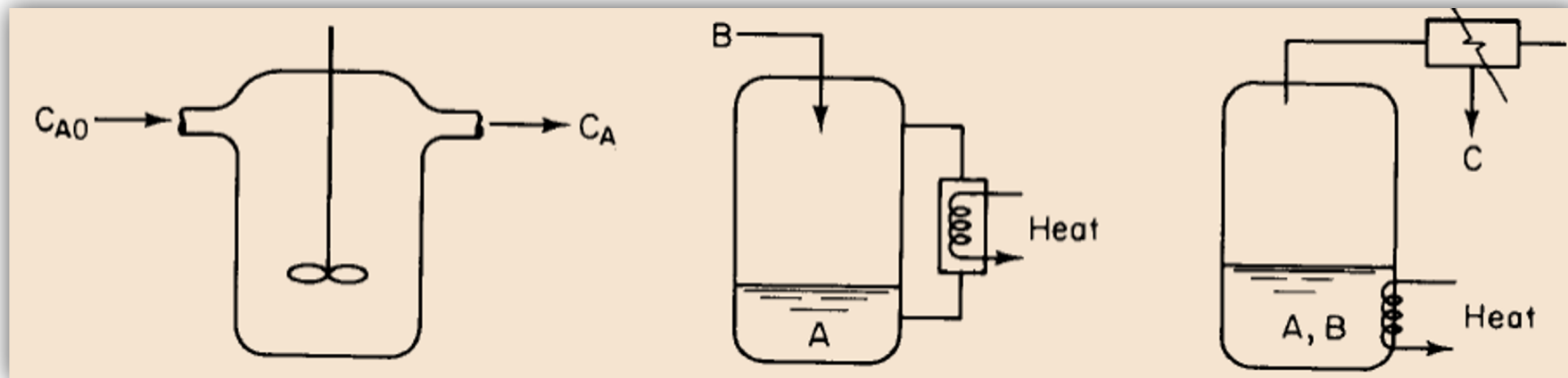
$$t_s = 4,6 \cdot \frac{\tau}{1 + \tau \cdot k}$$

- Για **αργές αντιδράσεις** με μικρό  $k$  ( $1 \gg \tau \cdot k$ ):  $t_s = 4,6 \cdot \tau$
- Για **γρήγορες αντιδράσεις** με μεγάλο  $k$  ( $\tau \cdot k \gg 1$ ):  $t_s = 4,6/k$

- Για τα περισσότερα συστήματα 1<sup>ης</sup> τάξης, η μόνιμη κατάσταση επιτυγχάνεται σε 3-4 χαρακτηριστικούς χωρο-χρόνους.

□ Υπάρχουν 2 βασικά είδη **ημισυνεχούς λειτουργίας**.

- Στο πρώτο, το ένα από τα αντιδρώντα της αντίδρασης  $A + B \rightarrow C + D$  (π.χ., το B) τροφοδοτείται αργά στον αντιδραστήρα που περιέχει το άλλο αντιδρών (π.χ., το A), που έχει ήδη φορτωθεί στον αντιδραστήρα. Αυτός ο τύπος του αντιδραστήρα χρησιμοποιείται συνήθως όταν λαμβάνουν χώρα ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις, σε υψηλές συγκεντρώσεις του B ή όταν η αντίδραση είναι ισχυρά εξώθερμη. Σε ορισμένες αντιδράσεις, το αντιδρών B είναι αέριο και διαβιβάζεται με τη μορφή φυσαλίδων μέσω του υγρού αντιδρώντος A.
- Ο άλλος τύπος είναι η **απόσταξη με χημική αντίδραση**. Εδώ, τα αντιδρώντα φορτώνονται ταυτόχρονα στον αντιδραστήρα και το ένα από τα προϊόντα εξατμίζεται και απομακρύνεται συνεχώς. Η απομάκρυνση ενός από τα προϊόντα με τον τρόπο αυτό (π.χ., το C) μετατοπίζει την ισορροπία προς τα δεξιά, αυξάνοντας τη μετατροπή σε τιμή μεγαλύτερη από αυτή που θα επιτυγχάνονταν εάν δεν απομακρυνόταν το προϊόν C. Επιπλέον, η απομάκρυνση ενός από τα προϊόντα αυξάνει ακόμη περισσότερο τη συγκέντρωση των αντιδρώντων, αυξάνοντας τον ρυθμό της αντίδρασης και ελαττώνοντας τον χρόνο της διεργασίας.



□ Ένας από τους σημαντικότερους λόγους για τη χρήση των ημισυνεχούς ροής αντιδραστήρων είναι **η ενίσχυση της εκλεκτικότητας των αντιδράσεων** που λαμβάνουν χώρα **σε υγρή φάση**. Θεωρήστε για παράδειγμα, τις εξής δύο αντιδράσεις, οι οποίες πραγματοποιούνται ταυτόχρονα στον αντιδραστήρα.

○ Η πρώτη αντίδραση παράγει το επιθυμητό προϊόν **D**:  $A + B \xrightarrow{k_D} D$ , με νόμο της κινητικής:  $r_D = k_D \cdot C_A^2 \cdot C_B$

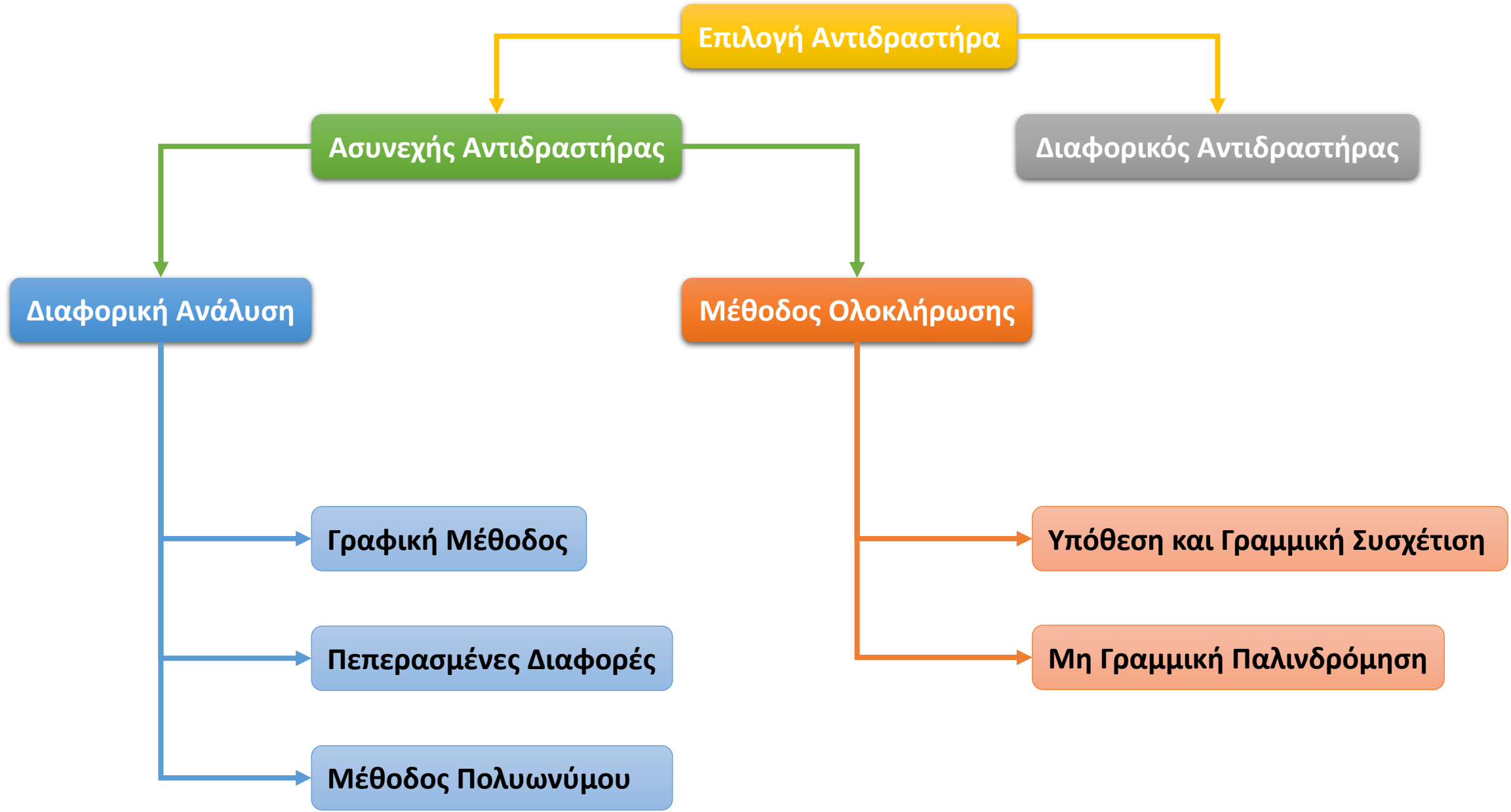
○ Η δεύτερη αντίδραση παράγει το ανεπιθύμητο προϊόν **U**:  $A + B \xrightarrow{k_U} U$ , με νόμο της κινητικής:  $r_U = k_U \cdot C_A \cdot C_B^2$

□ Η **στιγμιαία εκλεκτικότητα**  $S_{D/U}$  είναι ίση με την αναλογία των σχετικών ρυθμών:

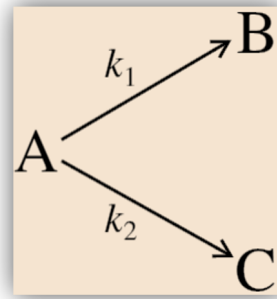
$$S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_D \cdot C_A^2 \cdot C_B}{k_U \cdot C_A \cdot C_B^2} = \frac{k_D \cdot C_A}{k_U \cdot C_B}$$

και μας δείχνει πώς να παράγουμε περισσότερο επιθυμητό προϊόν και λιγότερο ανεπιθύμητο προϊόν.

□ Από τη στιγμιαία εκλεκτικότητα παρατηρούμε ότι μπορούμε να αυξήσουμε τον σχηματισμό του *D* και να ελαττώσουμε τον σχηματισμό του *U* διατηρώντας τη συγκέντρωση του *A* υψηλή και του *B* χαμηλή. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση ενός ημισυνεχούς ροής αντιδραστήρα, όπου καθαρό *A* έχει ήδη τροφοδοτηθεί στον αντιδραστήρα, ενώ το *B* εισάγεται εκ των υστέρων με αργό ρυθμό και σταδιακά.



- Υπάρχουν **4 βασικά είδη σύνθετων αντιδράσεων**: οι παράλληλες, οι αλληλουχικές (σε σειρά), οι πολύπλοκες και οι ανεξάρτητες. Τα είδη αυτά των πολλαπλών αντιδράσεων μπορούν να εμφανιστούν μεμονωμένα, κατά ζεύγη ή όλα μαζί. *Ο συνδυασμός παράλληλων και σε σειρά χημικών αντιδράσεων αντιστοιχούν στις πολύπλοκες αντιδράσεις.*
- Παράλληλες αντιδράσεις** (γνωστές και ως **ανταγωνιστικές αντιδράσεις**) είναι οι αντιδράσεις εκείνες στις οποίες το αντιδρών καταναλώνεται σε 2 διαφορετικές χημικές αντιδράσεις, σχηματίζοντας διαφορετικά προϊόντα:

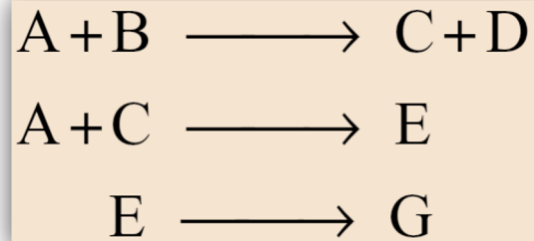


- Αντιδράσεις σε σειρά** είναι οι αντιδράσεις στις οποίες το αντιδρών σχηματίζει ένα ενδιάμεσο προϊόν, το οποίο αντιδρά περαιτέρω σχηματίζοντας ένα άλλο προϊόν:

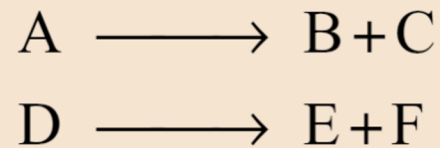




- ❑ **Πολύπλοκες ή σύνθετες αντιδράσεις** είναι τα συστήματα πολλαπλών αντιδράσεων στα οποία διεξάγονται ταυτόχρονα τόσο παράλληλες, όσο και σε σειρά χημικές αντιδράσεις, όπως:



- ❑ **Ανεξάρτητες αντιδράσεις** είναι τα συστήματα πολλαπλών αντιδράσεων στα οποία οι χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται ταυτόχρονα, ενώ τα προϊόντα και τα αντιδρώντα δεν αντιδρούν από μόνα τους, αλλά ούτε και μεταξύ τους.

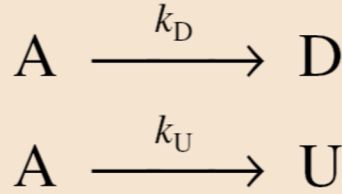


## Επιθυμητές και Ανεπιθύμητες Χημικές Αντιδράσεις

- ❑ Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αντιδρώντα τα οποία καταναλώνονται κατά τον σχηματισμό ενός επιθυμητού προϊόντος, **D**, και ενός ανεπιθύμητου προϊόντος, **U**, σε μία παράπλευρη χημική αντίδραση.

## Επιθυμητές και Ανεπιθύμητες Χημικές Αντιδράσεις

□ Στην **παράλληλη** ακολουθία αντιδράσεων:



ή στη **σε σειρά** ακολουθία αντιδράσεων:



- Θέλουμε να **ελαχιστοποιήσουμε** τον σχηματισμό του **U** και να **μεγιστοποιήσουμε** τον σχηματισμό του **D**, αφού όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του σχηματιζόμενου ανεπιθύμητου προϊόντος, τόσο μεγαλύτερο είναι το κόστος διαχωρισμού του ανεπιθύμητου προϊόντος από το επιθυμητό.
- Σε ένα υψηλής αποδοτικότητας και ακριβό αντιδραστήρα, στον οποίο σχηματίζεται πολύ μικρή ποσότητα προϊόντος *U*, το κόστος της διεργασίας διαχωρισμού μπορεί να είναι αρκετά μικρό.
- Από την άλλη, ακόμη και αν ο αντιδραστήρας είναι φτηνός και χαμηλής απόδοσης, όπου παράγονται μεγάλες ποσότητες του προϊόντος *U*, το κόστος της διεργασίας διαχωρισμού μπορεί να είναι αρκετά μεγάλο.

□ Η **εκλεκτικότητα** δείχνει πώς ένα προϊόν ευνοείται σε σχέση με κάποιο άλλο, όταν έχουμε σύστημα πολλαπλών αντιδράσεων. Μπορούμε να ποσοτικοποιήσουμε τον σχηματισμό του **D** ως προς το **U** ορίζοντας την **εκλεκτικότητα** και την **απόδοση** του συστήματος.

□ Η **στιγμαία εκλεκτικότητα** του **D** ως προς το **U** είναι ίση με τον ρυθμό παραγωγής του **D** προς τον ρυθμό παραγωγής του **U**.

$$S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{\text{ρυθμός παραγωγής του D}}{\text{ρυθμός παραγωγής του U}}$$

□ Ο υπολογισμός του  $S_{D/U}$  μας δίνει πληροφορίες για τον σχεδιασμό και την επιλογή του κατάλληλου αντιδραστήρα με σκοπό τη μεγιστοποίηση της εκλεκτικότητας.

□ Ένας άλλος ορισμός της εκλεκτικότητας που χρησιμοποιείται στη σχετική βιβλιογραφία, η **ολική εκλεκτικότητα**, υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση.

$$\bar{S}_{D/U} = \frac{F_D}{F_U} = \frac{\text{μοριακός ρυθμός του D στην έξοδο}}{\text{μοριακός ρυθμός του U στην έξοδο}}$$

□ Για **BR** αντιδραστήρα, η **ολική εκλεκτικότητα** δίνεται ως προς τον αριθμό των mol του **D** και του **U** στο τέλος:

$$\bar{S}_{D/U} = \frac{N_D}{N_U}$$

- Η **απόδοση** της αντίδρασης, όπως και η εκλεκτικότητα, έχει δύο ορισμούς:
  - ο ένας στηρίζεται στην αναλογία των ρυθμών της αντίδρασης, και
  - ο άλλος στο λόγο των μοριακών ρυθμών ροής.

- Στην πρώτη περίπτωση, η **στιγμιαία απόδοση** μπορεί να οριστεί ως ο λόγος του ρυθμού της αντίδρασης ενός συγκεκριμένου προϊόντος προς τον ρυθμό του βασικού αντιδρώντος **A**:

$$Y_D = \frac{r_D}{-r_A}$$

- Στην περίπτωση της απόδοσης μίας αντίδρασης με βάση τους μοριακούς ρυθμούς ροής, η **ολική απόδοση** ορίζεται ως ο λόγος των mol του σχηματιζόμενου προϊόντος στο τέλος της αντίδρασης προς τον αριθμό των mol του βασικού αντιδρώντος, **A**, που έχουν καταναλωθεί.

Για σύστημα ασυνεχούς λειτουργίας:

$$\bar{Y}_D = \frac{N_D}{N_{A0} - N_A}$$

Για σύστημα συνεχούς λειτουργίας:

$$\bar{Y}_D = \frac{F_D}{F_{A0} - F_A}$$

## Πολλαπλές Αντιδράσεις σε PFR/PBR

- ❑ Ακολουθώντας τον αλγόριθμο επίλυσης φτάνουμε σε ένα **συζευγμένο σύνολο συνήθων διαφορικών εξισώσεων** 1<sup>ης</sup> τάξης, που πρέπει να λυθούν ως προς τον όγκο του αντιδραστήρα (δηλαδή την απόσταση κατά μήκος του αντιδραστήρα) για τους μοριακούς ρυθμούς ροής των χημικών ειδών.
- ❑ Στα συστήματα αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην **υγρή φάση**, η επίλυση ως προς τον συνολικό μοριακό ρυθμό ροής δεν απαιτείται σε κάθε στάδιο της λύσης του προβλήματος, αφού στις περιπτώσεις αυτές δεν παρατηρείται μεταβολή του όγκου κατά την αντίδραση.

## Πολλαπλές Αντιδράσεις σε BR

- ❑ Για συστήματα **ασυνεχούς λειτουργίας και σταθερής πίεσης** θα αντικαθιστούσαμε απλά το  $F_i$  με το  $N_i$ .
- ❑ Για συστήματα **ασυνεχούς λειτουργίας και σταθερού όγκου** θα χρησιμοποιούσαμε τις συγκεντρώσεις  $C_i$ .

## Πολλαπλές Αντιδράσεις σε CSTR

- ❑ Για έναν αντιδραστήρα CSTR πρέπει να επιλυθεί ένα **συζευγμένο σύνολο αλγεβρικών εξισώσεων** ανάλογο με το σύστημα των διαφορικών εξισώσεων του αντιδραστήρα PFR.
- ❑ Αφού διατυπώσουμε ένα ισοζύγιο μάζας για κάθε χημικό είδος που συμμετέχει στην αντίδραση, αντικαθιστούμε τις συγκεντρώσεις στους αντίστοιχους νόμους της κινητικής.
- ❑ Αν **δεν μεταβάλλεται ο όγκος** κατά την αντίδραση, χρησιμοποιούμε σαν μεταβλητές τις συγκεντρώσεις,  $C_i$ .
- ❑ Αν οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση και παρατηρείται **μεταβολή του όγκου**, χρησιμοποιούμε τους μοριακούς ρυθμούς ροής,  $F_i$ .