

5. Μετατροπή στην Ισορροπία

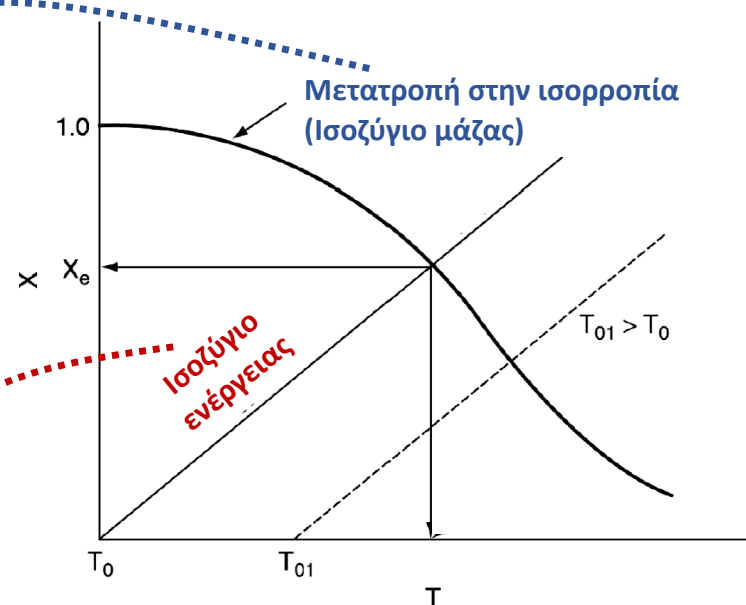
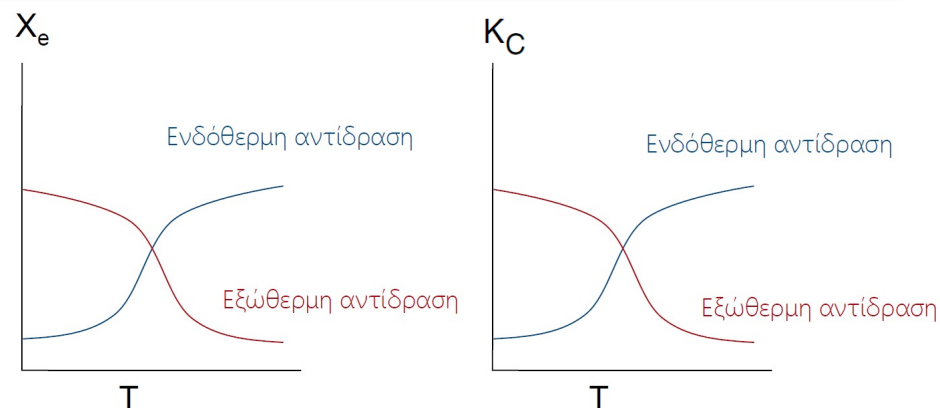
- Για **ενδόθερμες αντιδράσεις**, η μετατροπή στην ισορροπία αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.
- Για **εξώθερμες αντιδράσεις**, η μετατροπή στην ισορροπία ελαττώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.
- Αποδείξαμε ήδη ότι για μία αντίδραση 1^{ης} τάξης η **μετατροπή στην ισορροπία** είναι:

$$K_C(T_2) = K_C(T_1) \exp \left[\frac{\Delta H^\circ_R(T_R)}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

$$X_e = \frac{K_C}{1 + K_C}$$

- Για να προσδιορίσουμε τη **μέγιστη μετατροπή** που μπορεί να επιτευχθεί σε μία εξώθερμη αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα αδιαβατικά, βρίσκουμε την τομή της μετατροπής στην ισορροπία συναρτήσεως της θερμοκρασίας με τη συσχέτιση της θερμοκρασίας-μετατροπής από το ισοζύγιο ενέργειας:

$$X_{EB} = \frac{\sum \Theta_i C_{P_i} (T - T_0)}{-\Delta H_{Rx}(T)}$$



- ❖ Η στοιχειώδης αντίδραση $A \leftrightarrow B$ λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση σε αδιαβατικό αντιδραστήρα CSTR.
- Να απεικονίσετε γραφικά τη μετατροπή στην ισορροπία συναρτήσει της θερμοκρασίας.
- Να προσδιορίσετε την αδιαβατική θερμοκρασία και τη μετατροπή στην ισορροπία, εάν ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με καθαρό A σε θερμοκρασία 300 K.
- Ποιος είναι ο όγκος του αντιδραστήρα για να επιτευχθεί 90% της αδιαβατικής μετατροπής στην ισορροπία για ογκομετρικό ρυθμό ροής $0,5 \text{ dm}^3/\text{min}$;

❖ Πρόσθετες πληροφορίες:

$$H_A^\circ (298 \text{ K}) = -40,000 \text{ cal/mol}$$

$$H_B^\circ (298 \text{ K}) = -60,000 \text{ cal/mol}$$

$$C_{pA} = 50 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$

$$C_{pB} = 50 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$

$$K_C = 100000 \text{ στους } 298 \text{ K}$$

$$k = 0,001 \text{ min}^{-1} \text{ στους } 298 \text{ K}$$

$$E = 10000 \text{ cal/mol}$$

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

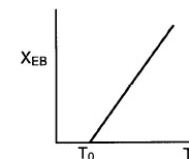
Conversion in terms of temperature

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

Temperature in terms of conversion calculated from the energy balance

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

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



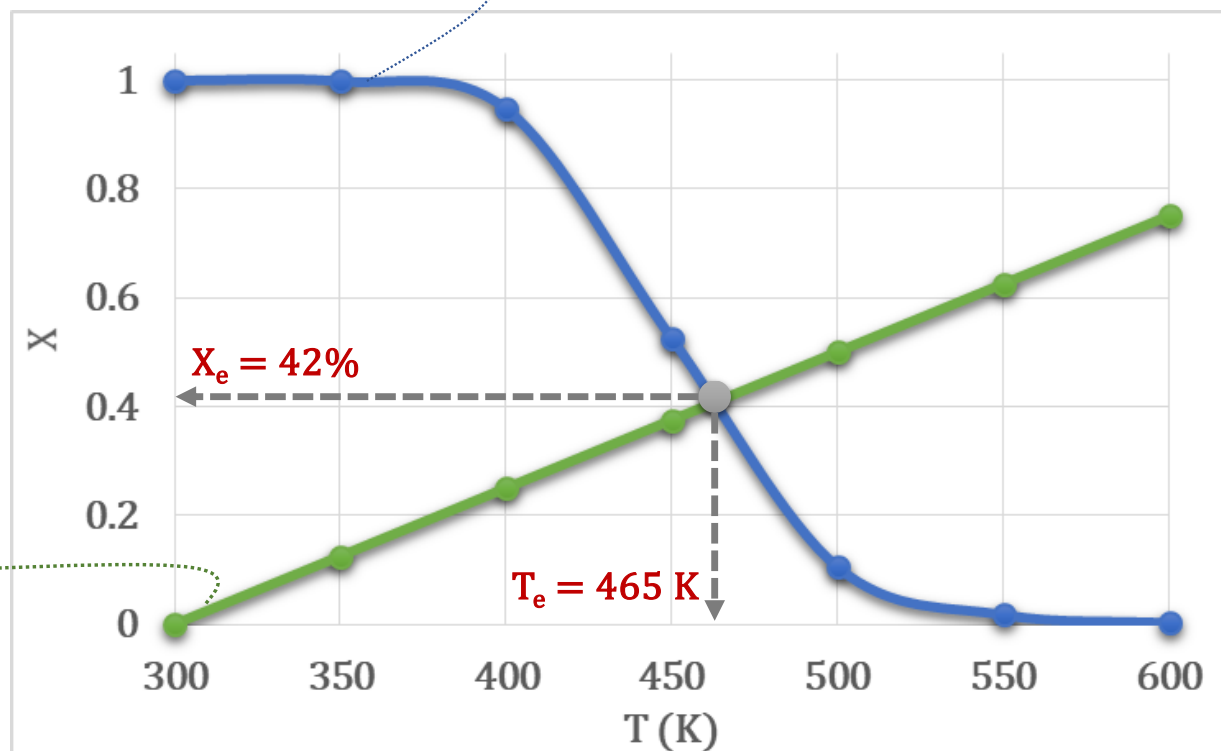
Παράδειγμα 8.4 (2/2)

$$[I] X_e = \frac{100000 \cdot \exp \left[-33,78 \cdot \left(\frac{T - 298}{T} \right) \right]}{1 + 100000 \cdot \exp \left[-33,78 \cdot \left(\frac{T - 298}{T} \right) \right]}$$

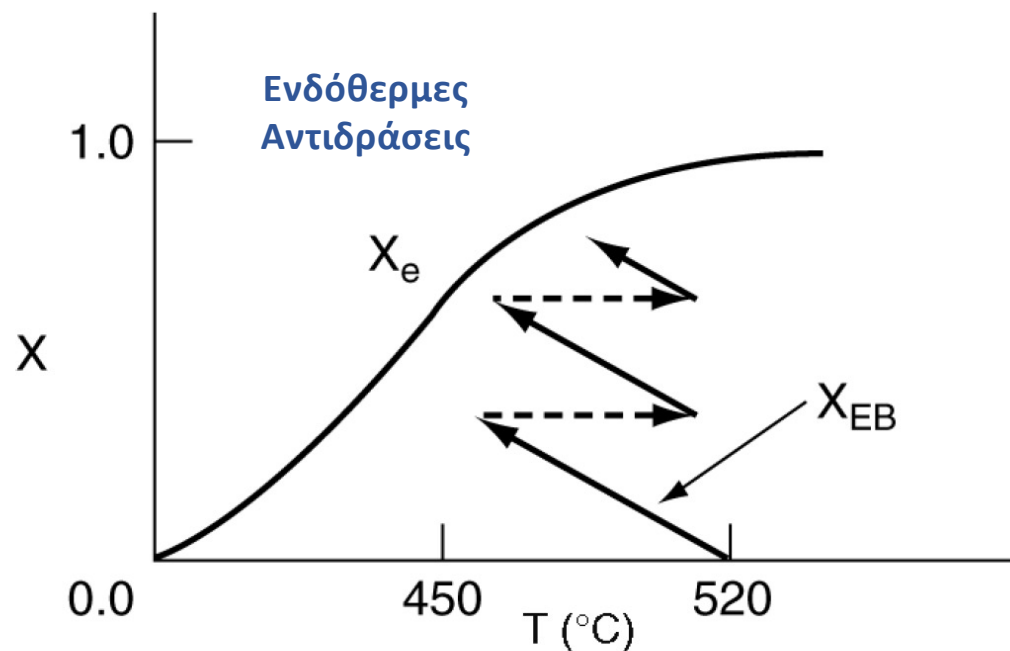
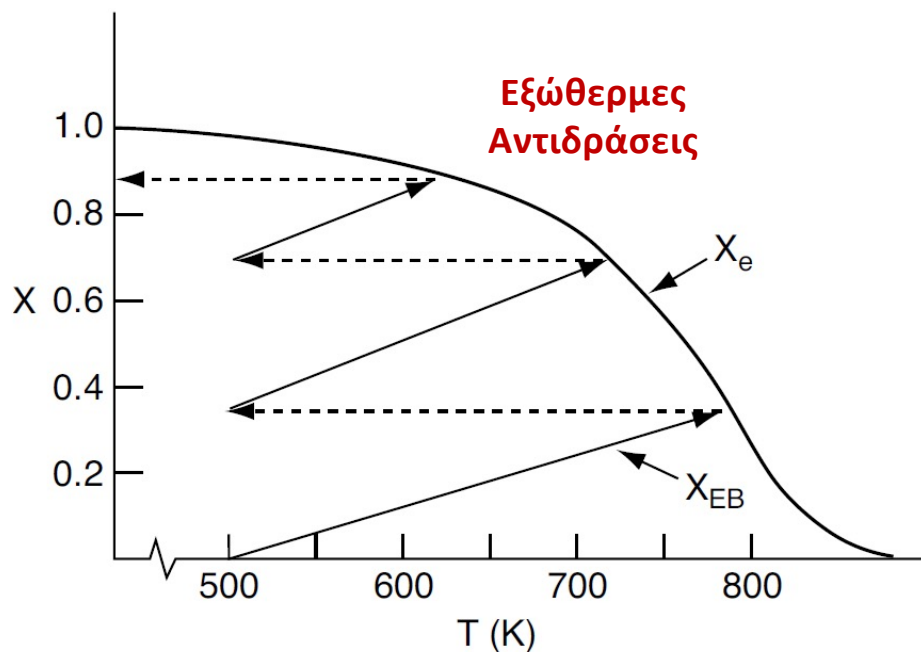
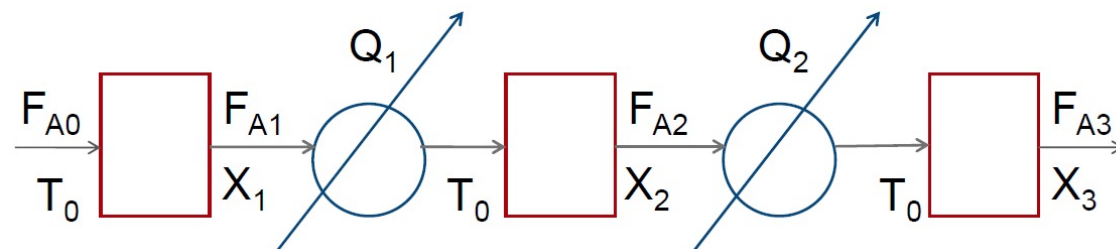
$$[II] X_{EB} = 0,0025 \cdot (T - 300)$$

$$X_{EB} = \frac{\sum (\Theta_i \cdot C_{Pi} \cdot (T - T_0))}{-\Delta H_{Rx}}$$

$$X_e = \frac{K_C}{1 + K_C}$$

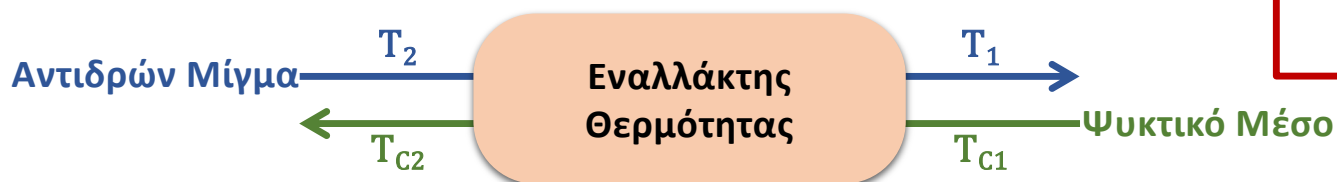


- Για **εξώθερμες αντιδράσεις**, υψηλότερες μετατροπές μπορούν να επιτευχθούν υπό αδιαβατική λειτουργία κατά τη σύνδεση πολλών αντιδραστήρων σε σειρά, με **ενδιάμεση ψύξη**.
- Για **ενδόθερμες αντιδράσεις**, υψηλότερες μετατροπές μπορούν να επιτευχθούν υπό αδιαβατική λειτουργία κατά τη σύνδεση πολλών αντιδραστήρων σε σειρά, με **ενδιάμεση θέρμανση**.



[Συνέχεια από Παράδειγμα 8.4]

- ❖ Ο αντιδραστήρας **CSTR αδιαβατικής λειτουργίας** συνδέεται σε σειρά με άλλους **δύο όμοιους αντιδραστήρες**, ενώ μεταξύ τους εγκαθίστανται δύο ενδιάμεσα **συστήματα ψύξης** με ικανότητα ψύξης του ρεύματος εξόδου στους **350 K**.
- Ποια είναι η **μετατροπή** που θα επιτευχθεί στην έξοδο του **τρίτου CSTR**;
- Να προσδιορίσετε το **θερμικό καθήκον** του κάθε εναλλάκτη που λειτουργεί **κατά αντιστροφή**, για **αρχικό μοριακό ρυθμό** ροής του A ίσο με **40 mol/sec**.
- ❖ Υποθέστε ότι σε κάθε αντιδραστήρα επιτυγχάνεται **95% μετατροπή** ως προς τη **μετατροπή στην ισορροπία**. Η **θερμοκρασία τροφοδοσίας** στον πρώτο αντιδραστήρα είναι ίση με **300 K**.
- ❖ Το ψυκτικό μέσο είναι διαθέσιμο στους **270 K**, ενώ δεν μπορεί να θερμανθεί περισσότερο από τους **400 K**. Η **θερμοχωρητικότητα** του μέσου είναι ίση με **18 cal/(mol·K)**. Ο **συντελεστής μεταφοράς θερμότητας** του κάθε εναλλάκτη είναι ίσος με **100 cal/(sec·m²·K)**.



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

Conversion in terms of temperature

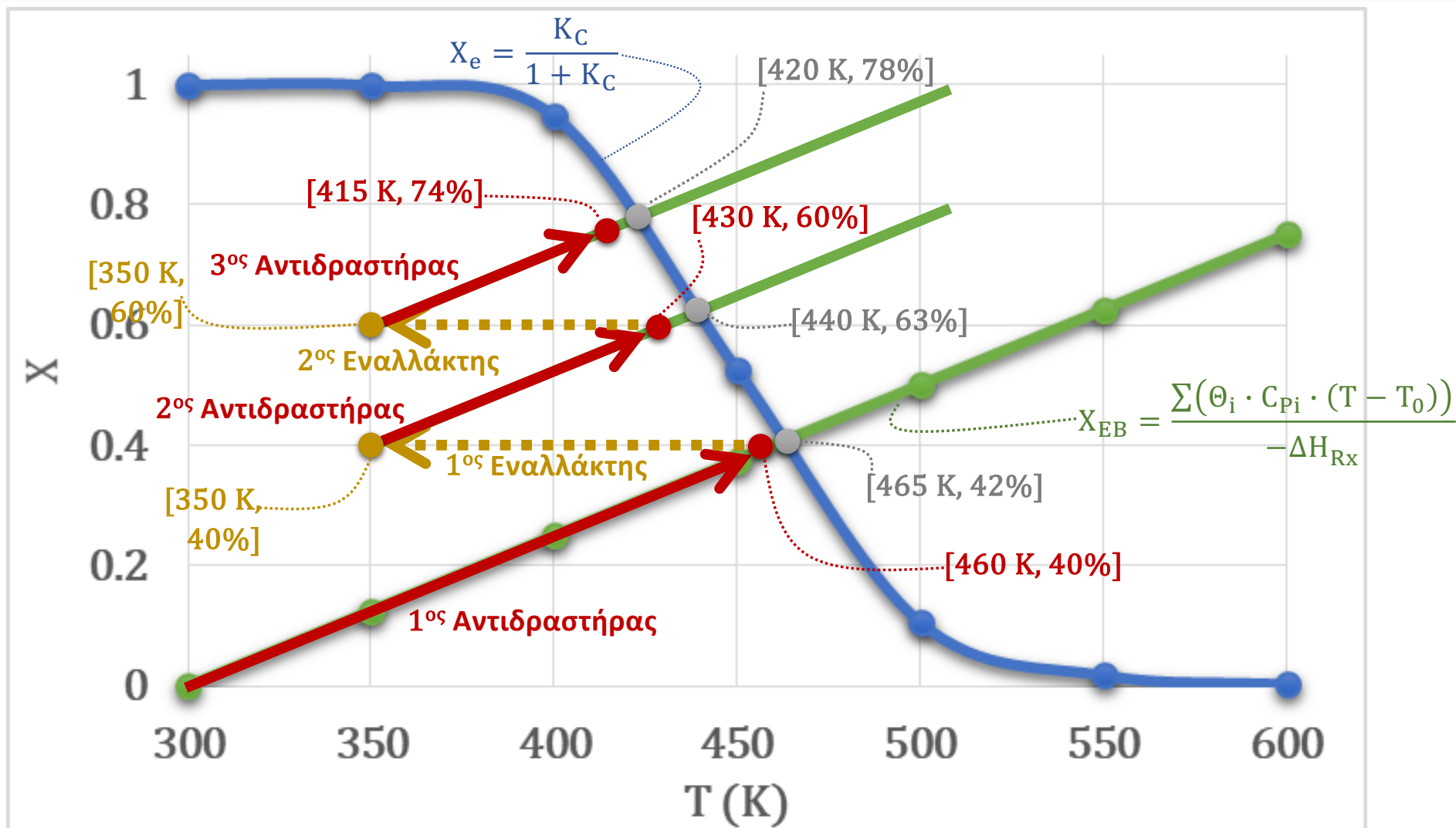
$$X_{EB} = \frac{\sum \Theta_i C_{P_i} (T - T_0)}{-\Delta H_{Rx}^o} \quad (T11-1.A)$$

Temperature in terms of conversion calculated from the energy balance

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

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

Παράδειγμα 8.6 (2/2)

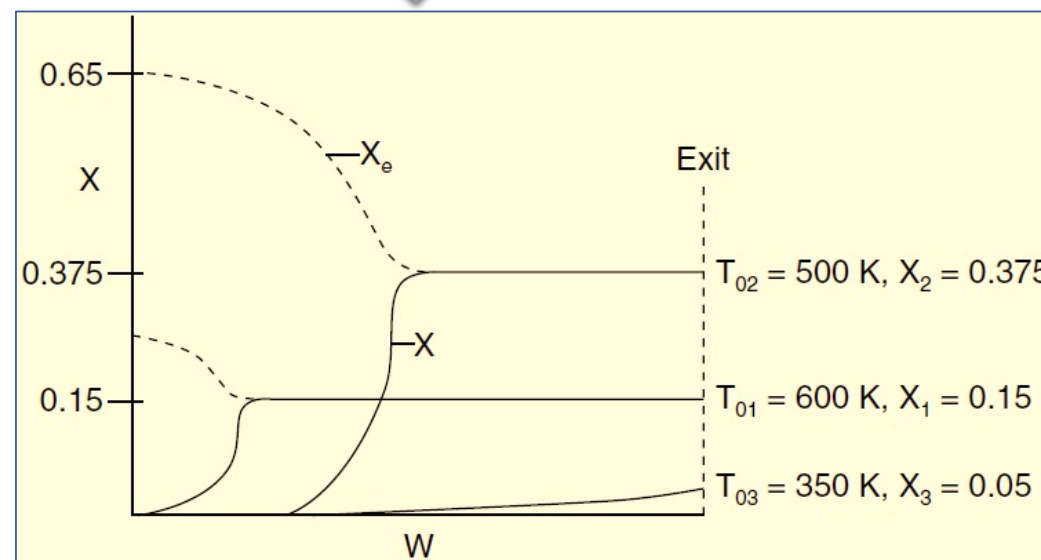
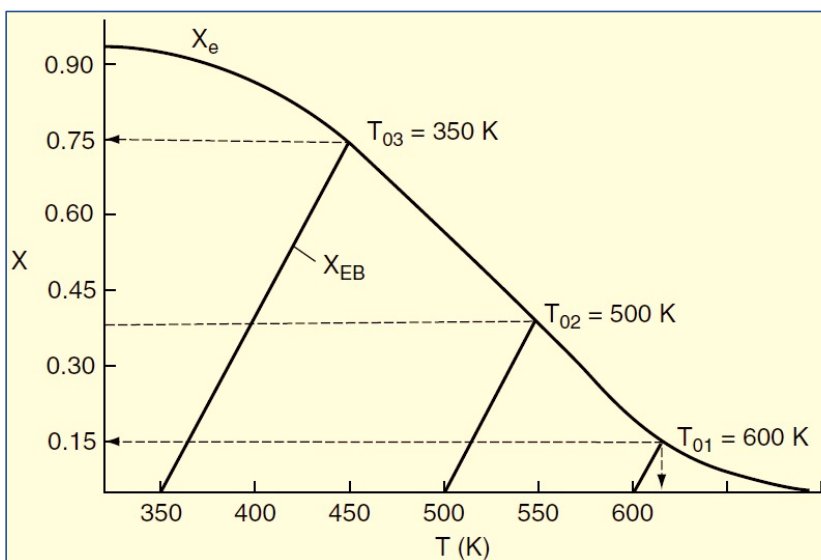
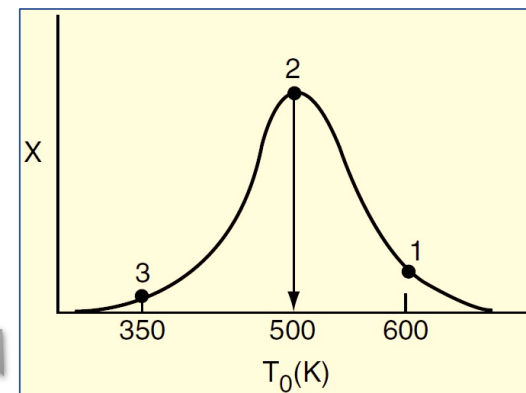


5. Βέλτιστη Θερμοκρασία Τροφοδοσίας

Θεωρούμε αδιαβατικό αντιδραστήρα σταθερού όγκου ή βάρους καταλύτη και εξετάζουμε τι θα συμβεί εάν μεταβληθεί η **θερμοκρασία** στην τροφοδοσία. Η αντίδραση είναι αντιστρεπτή και εξώθερμη.

Χρησιμοποιώντας πολύ υψηλή θερμοκρασία στην τροφοδοσία, η κινητική σταθερά της αντίδρασης θα είναι υψηλή και η αντίδραση θα προχωρεί ταχύτατα, αλλά η μετατροπή στην ισορροπία θα προσεγγίζει το μηδέν. Συνεπώς, θα σχηματιστεί πολύ λίγο προϊόν.

Όταν η θερμοκρασία στην τροφοδοσία είναι πολύ χαμηλή, θα σχηματιστεί λίγο προϊόν επειδή ο ρυθμός της αντίδρασης είναι πολύ μικρός.



6. CSTR με Μεταφορά Θερμότητας

- Γενικό **ισοζύγιο ενέργειας** στον CSTR σε μόνιμη κατάσταση:

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

**Μόνιμη
Κατάσταση**

- **Ισοζύγιο μάζας** στον CSTR σε μόνιμη κατάσταση:

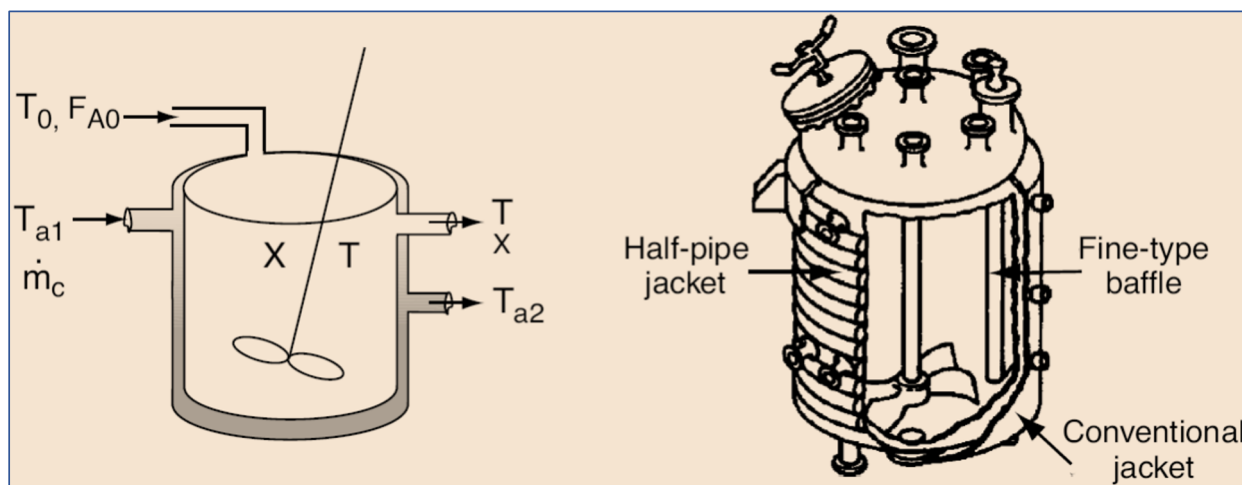
$$\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \sum_{i=1}^n \Theta_i C_{P_i} (T - T_{i0}) - [\Delta H_{Rx}^\circ(T_R) + \Delta C_P (T - T_R)] F_{A0} X = 0$$

$$F_{A0} X = -r_A V$$

$$\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \sum \Theta_i C_{P_i} (T - T_{i0}) + (r_A V) (\Delta H_{Rx}) = 0$$

- **Ρυθμός μεταφοράς θερμότητας** από τον εναλλάκτη προς τον αντιδραστήρα:

$$\dot{Q} = \frac{UA (T_{a1} - T_{a2})}{\ln [(T - T_{a1}) / (T - T_{a2})]}$$



6. CSTR με Μεταφορά Θερμότητας

- Ως πρώτη προσέγγιση, θεωρούμε μία «ψευδό»-σταθερή κατάσταση ροής ψυκτικού και αγνοούμε τον όρο της συσσώρευσης (δηλαδή, $dT_a/dt = 0$). Το ισοζύγιο ενέργειας για το ρευστό ψύξης κατά την είσοδο και την έξοδο από τον εναλλάκτη είναι:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{εισερχόμενης} \\ \text{ενέργειας με} \\ \text{ροή} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{εξερχόμενης} \\ \text{ενέργειας με} \\ \text{ροή} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{μεταφοράς} \\ \text{θερμότητας από} \\ \text{τον εναλλάκτη} \\ \text{προς τον} \\ \text{αντιδραστήρα} \end{array} \right) = 0$$

Ισοζύγιο Ενέργειας του Ψυκτικού Μέσου

$$\dot{Q} = \dot{m}_c C_{P_c} \left\{ (T_{a1} - T) \left[1 - \exp \left(\frac{-UA}{\dot{m}_c C_{P_c}} \right) \right] \right\}$$

$$\dot{m}_c C_{P_c} (T_{a1} - T_R) - \dot{m}_c C_{P_c} (T_{a2} - T_R) - \frac{UA (T_{a1} - T_{a2})}{\ln [(T - T_{a1}) / (T - T_{a2})]} = 0$$

$$\dot{Q} = \dot{m}_c C_{P_c} (T_{a1} - T_{a2}) = \frac{UA (T_{a1} - T_{a2})}{\ln [(T - T_{a1}) / (T - T_{a2})]}$$

$$\dot{Q} = \dot{m}_c C_{P_c} (T_{a1} - T_{a2})$$

$$T_{a2} = T - (T - T_{a1}) \exp \left(\frac{-UA}{\dot{m}_c C_{P_c}} \right)$$

6. CSTR με Μεταφορά Θερμότητας

Παραδοχές

- Για υψηλές τιμές ρυθμού ροής του ψυκτικού, ο εκθέτης είναι μικρός και μπορεί να επεκταθεί με μία σειρά Taylor ($e^{-x} = 1 - x + x^2 - \dots$) όπου οι όροι $>2^{\text{ης}}$ τάξης αγνοούνται.
- Με εξαίρεση των διεργασιών με υλικά με **υψηλό ιξώδες**, το έργο που καταναλώνει ο αναδευτήρας μπορεί να αγνοηθεί. Αγνοώντας και το ΔC_p και αντικαθιστώντας το Q παίρνουμε την εξής σχέση μεταξύ της μετατροπής και της θερμοκρασίας για έναν CSTR:

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

$$\dot{Q} = \dot{m}_c C_{P_c} \left\{ (T_{a1} - T) \left[1 - \exp\left(\frac{-UA}{\dot{m}_c C_{P_c}}\right) \right] \right\}$$

συνέχεια

$$\dot{Q} = \dot{m}_c C_{P_c} (T_{a1} - T) \left[1 - \left(1 - \frac{UA}{\dot{m}_c C_{P_c}} \right) \right]$$

$$\frac{UA}{F_{A0}} (T_a - T) - \sum \Theta_i C_{P_i} (T - T_0) - \Delta H_{RX}^\circ X = 0$$

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots = 1 + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{x^n}{n!}$$

- Η σχέση συνδυάζεται με την εξίσωση **ισοζυγίου μάζας** για τη διαστασιολόγηση ενός CSTR.

$$V = \frac{F_{A0} X}{-r_A(X, T)}$$

$$X = \frac{\frac{UA}{F_{A0}} (T - T_a) + \sum \Theta_i C_{P_i} (T - T_0)}{[-\Delta H_{RX}^\circ (T_R)]}$$

6. CSTR με Μεταφορά Θερμότητας

συνέχεια

Παραδοχή

• Έστω: $\sum \Theta_i C_{P_i} = C_{P_0}$

$$X = \frac{\frac{UA}{F_{A0}}(T - T_a) + \sum \Theta_i C_{P_i}(T - T_0)}{[-\Delta H_{RX}^{\circ}(T_R)]}$$

$$C_{P_0} \left(\frac{UA}{F_{A0} C_{P_0}} \right) T_a + C_{P_0} T_0 - C_{P_0} \left(\frac{UA}{F_{A0} C_{P_0}} + 1 \right) T - \Delta H_{RX}^{\circ} X = 0$$

• Θέτουμε:

$$\kappa = \frac{UA}{F_{A0} C_{P_0}}$$

$$T_c = \frac{\kappa T_a + T_0}{1 + \kappa}$$

• Οι παράμετροι κ και T_c χρησιμοποιούνται για να απλοποιήσουν τις εξισώσεις της μη αδιαβατικής λειτουργίας του CSTR.

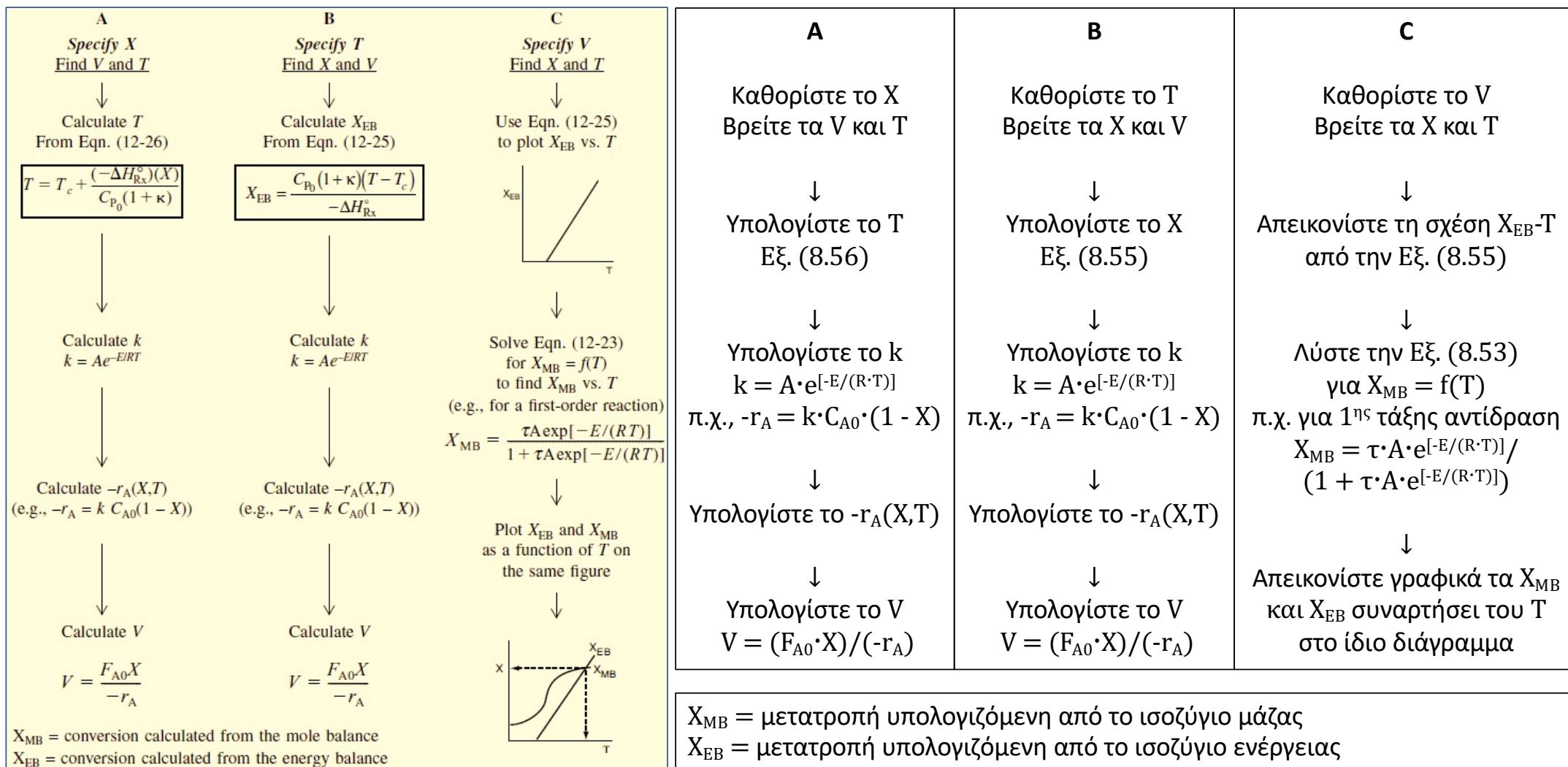
$$-X \Delta H_{RX}^{\circ} = C_{P_0} (1 + \kappa) (T - T_c)$$

$$X = \frac{C_{P_0} (1 + \kappa) (T - T_c)}{-\Delta H_{RX}^{\circ}}$$

Εξισώσεις ισοζυγίου ενέργειας για έναν μη ισοθερμοκρασιακό CSTR με εναλλαγή θερμότητας.

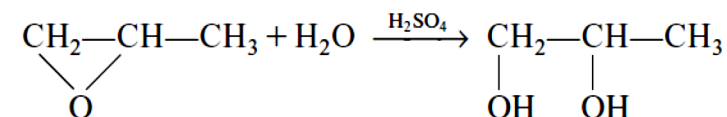
$$T = T_c + \frac{(-\Delta H_{RX}^{\circ})(X)}{C_{P_0} (1 + \kappa)}$$

6. CSTR με Μεταφορά Θερμότητας

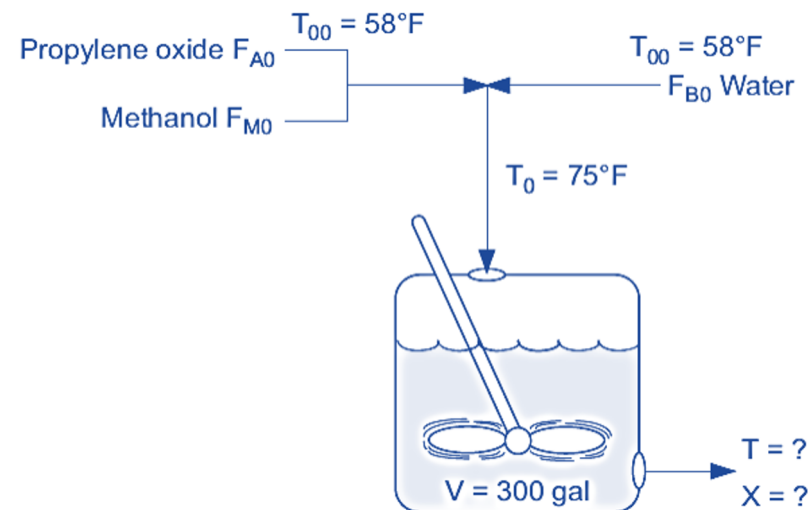


Παράδειγμα 8.7 (1/3)

- ❖ Η προπυλενογλυκόλη παράγεται με υδρόλυση του προπυλενοξειδίου (P.O.):



- ❖ Ένας **αδιαβατικός CSTR όγκου 300 gal** τροφοδοτείται με **2500 lb/hr (43,04 lbmol/hr) P.O.** Το ρεύμα τροφοδοσίας αποτελείται από **ισογκομετρικό μίγμα P.O. (46,62 ft³/hr)** και **μεθανόλης (M) (46,62 ft³/hr)**, και νερό που περιέχει **0,1% κ.β. H₂SO₄ (233,1 ft³/hr)**. Οι αντίστοιχες **μοριακές ροές τροφοδοσίας** της M και του υδατικού διαλύματος είναι **71,87 και 802,8 lbmol/hr**, αντίστοιχα.
- ❖ Η **θερμοκρασία** των ρευμάτων τροφοδοσίας ισούται με **58 °F**, παρατηρείται όμως μία άμεση **αύξηση** στη θερμοκρασία κατά **17 °F** κατά την ανάμιξη τους, εξαιτίας της **θερμότητας ανάμιξης**.
- ❖ Στις συνθήκες λειτουργίας, η αντίδραση είναι **1^{ης} τάξης** ως προς το P.O. με: $k = A \cdot \exp(-E/(R \cdot T)) = 16,96 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-32400/(R \cdot T)) \text{ hr}^{-1}$. Οι μονάδες του E είναι **btu/lbmol**.
- ❖ Καθώς το P.O. είναι μία ουσία με χαμηλό σημείο βρασμού, δεν μπορείτε να υπερβείτε τη **θερμοκρασία λειτουργίας των 125 °F**.
- Πόση θα είναι η **μετατροπή** του P.O. σε προπυλενογλυκόλη υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες; Ικανοποιείται ο **περιορισμός** της θερμοκρασίας;



Ιδιότητες από πίνακες:

Πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού σε $T_R = 68 \text{ }^\circ\text{F} = 528 \text{ }^\circ\text{R}$:

$$H_{R_x,TR=68 \text{ }^\circ\text{F},A}^\circ = -66600 \text{ btu/lbmol}$$

$$H_{R_x,TR=68 \text{ }^\circ\text{F},B}^\circ = -123000 \text{ btu/lbmol}$$

$$H_{R_x,TR=68 \text{ }^\circ\text{F},C}^\circ = -226000 \text{ btu/lbmol}$$

Ειδικές θερμότητες (σταθερές):

$$C_{pA} = 35 \text{ btu/(lbmol} \cdot \text{ }^\circ\text{F)}$$

$$C_{pB} = 18 \text{ btu/(lbmol} \cdot \text{ }^\circ\text{F)}$$

$$C_{pC} = 46 \text{ btu/(lbmol} \cdot \text{ }^\circ\text{F)}$$

$$C_{pM} = 19,5 \text{ btu/(lbmol} \cdot \text{ }^\circ\text{F)}$$

Μετατροπές μονάδων:
 $1 \text{ gal} = 0,1337 \text{ ft}^3$
 $1 \text{ }^\circ\text{R} = \text{ }^\circ\text{F} + 460$
 $R = 1,987 \text{ btu/(lbmol} \cdot \text{ }^\circ\text{R)}$

$$[I] X_{MB} = \frac{2,08 \cdot 10^{12} \cdot e^{\left[\frac{-16306}{T}\right]}}{1 + 2,08 \cdot 10^{12} \cdot e^{\left[\frac{-16306}{T}\right]}}$$

$$[II] X_{EB} = \frac{403,3 \cdot (T - 535)}{36400 + 7 \cdot (T - 528)}$$

T ($^\circ\text{R}$)	X_{MB} Εξ. [1]	X_{EB} Εξ. [2]
535	0,108	0
550	0,217	0,166
565	0,4	0,33
575	0,5	0,44
585	0,62	0,55
595	0,723	0,656
605	0,8	0,764
615	0,86	0,872
625	0,9	0,98

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

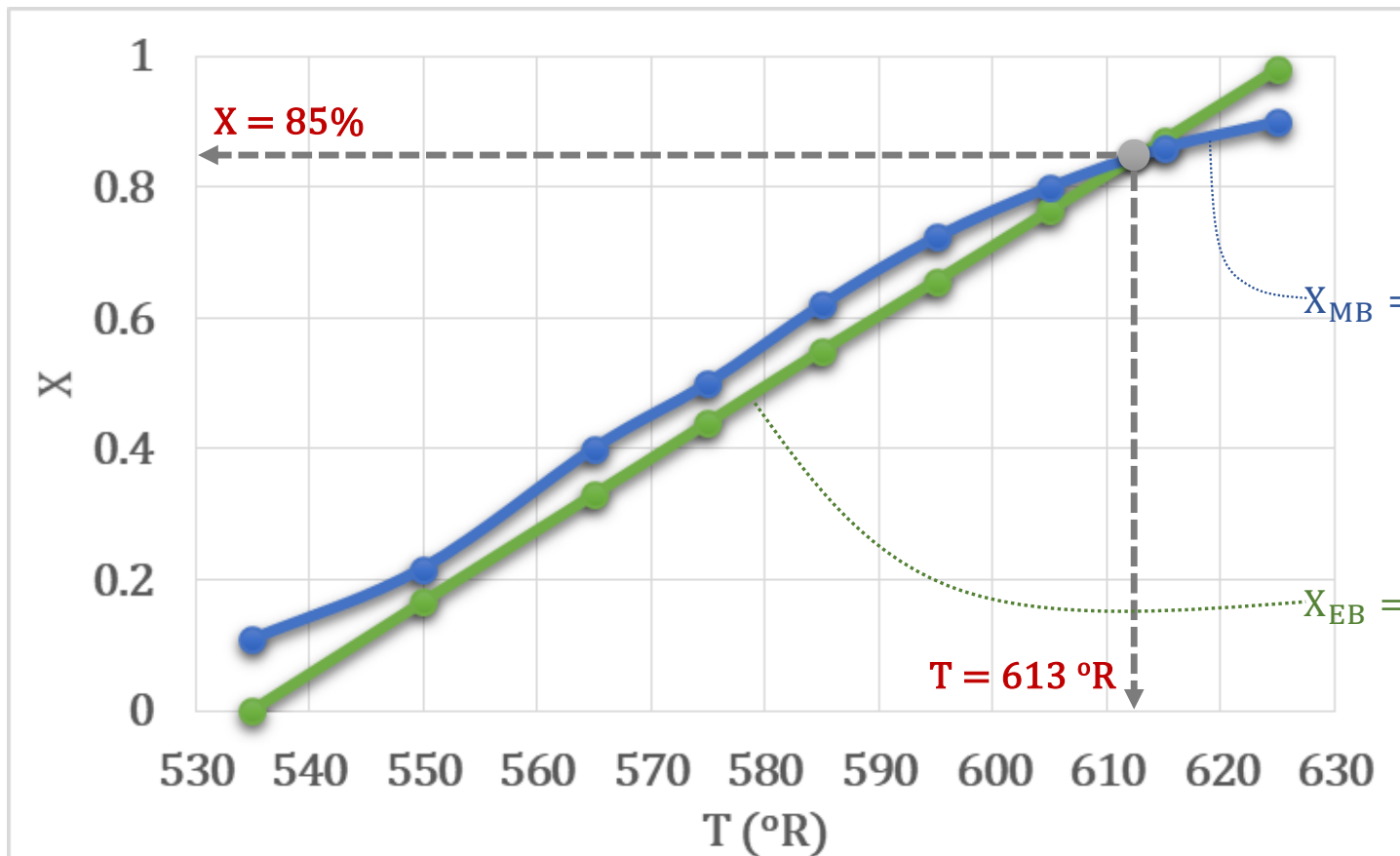
Conversion in terms of temperature

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

Temperature in terms of conversion calculated from the energy balance

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

Παράδειγμα 8.7 (3/3)

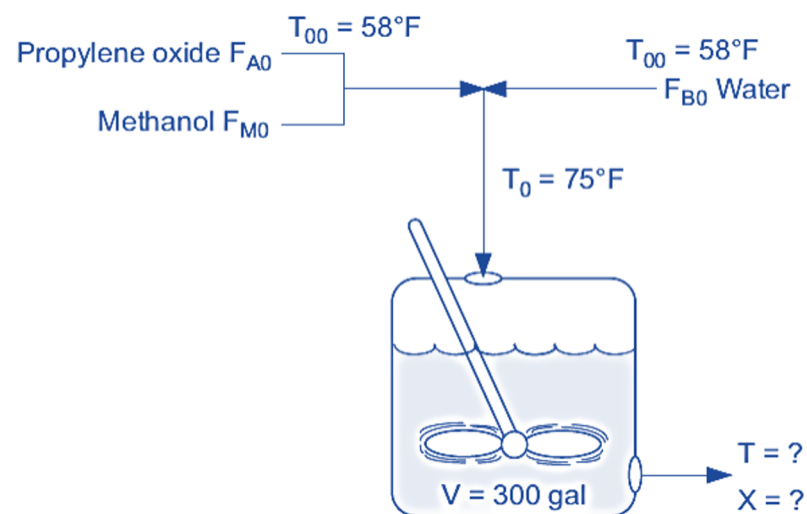
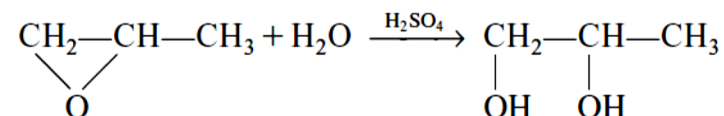


$$X_{MB} = \frac{2,08 \cdot 10^{12} \cdot e^{\left[\frac{-16306}{T}\right]}}{1 + 2,08 \cdot 10^{12} \cdot e^{\left[\frac{-16306}{T}\right]}}$$

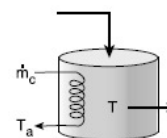
$$X_{EB} = \frac{403,3 \cdot (T - 535)}{36400 + 7 \cdot (T - 528)}$$

[Συνέχεια από Παράδειγμα 8.6]

- ❖ Στον **CSTR** αντιδραστήρα υδρόλυσης του προπυλενοξειδίου χρησιμοποιείται **σπείρα ψύξης με επιφάνεια μεταφοράς θερμότητας 40 ft²**.
- ❖ Ο **ρυθμός ροής** του νερού ψύξης μέσα στη σπείρα είναι αρκετά μεγάλος ώστε να διατηρείται η **θερμοκρασία** του ψυκτικού **σταθερή και ίση με 85 °F**.
- ❖ Ο **ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας** ισούται με **100 btu/(hr·ft²·°F)**.
- Θα ικανοποιεί αυτή τη φορά ο αντιδραστήρας τον **περιορισμό της μέγιστης θερμοκρασίας των 125 °F**;
- ❖ Όλα τα υπόλοιπα δεδομένα βρίσκονται στο Παράδειγμα 8.6.



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



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

Ιδιότητες από πίνακες:

Πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού σε $T_R = 68\text{ }^\circ\text{F} = 528\text{ }^\circ\text{R}$

:

$$H_{R_x, T_R=68\text{ }^\circ\text{F}, A}^\circ = -66600 \text{ btu/lbmol}$$

$$H_{R_x, T_R=68\text{ }^\circ\text{F}, B}^\circ = -123000 \text{ btu/lbmol}$$

$$H_{R_x, T_R=68\text{ }^\circ\text{F}, C}^\circ = -226000 \text{ btu/lbmol}$$

Ειδικές θερμότητες (σταθερές):

$$C_{pA} = 35 \text{ btu/(lbmol} \cdot \text{ }^\circ\text{F)}$$

$$C_{pB} = 18 \text{ btu/(lbmol} \cdot \text{ }^\circ\text{F)}$$

$$C_{pC} = 46 \text{ btu/(lbmol} \cdot \text{ }^\circ\text{F)}$$

$$C_{pM} = 19,5 \text{ btu/(lbmol} \cdot \text{ }^\circ\text{F)}$$

Μετατροπές μονάδων:

$$1 \text{ gal} = 0,1337 \text{ ft}^3$$

$$1\text{ }^\circ\text{R} = \text{ }^\circ\text{F} + 460$$

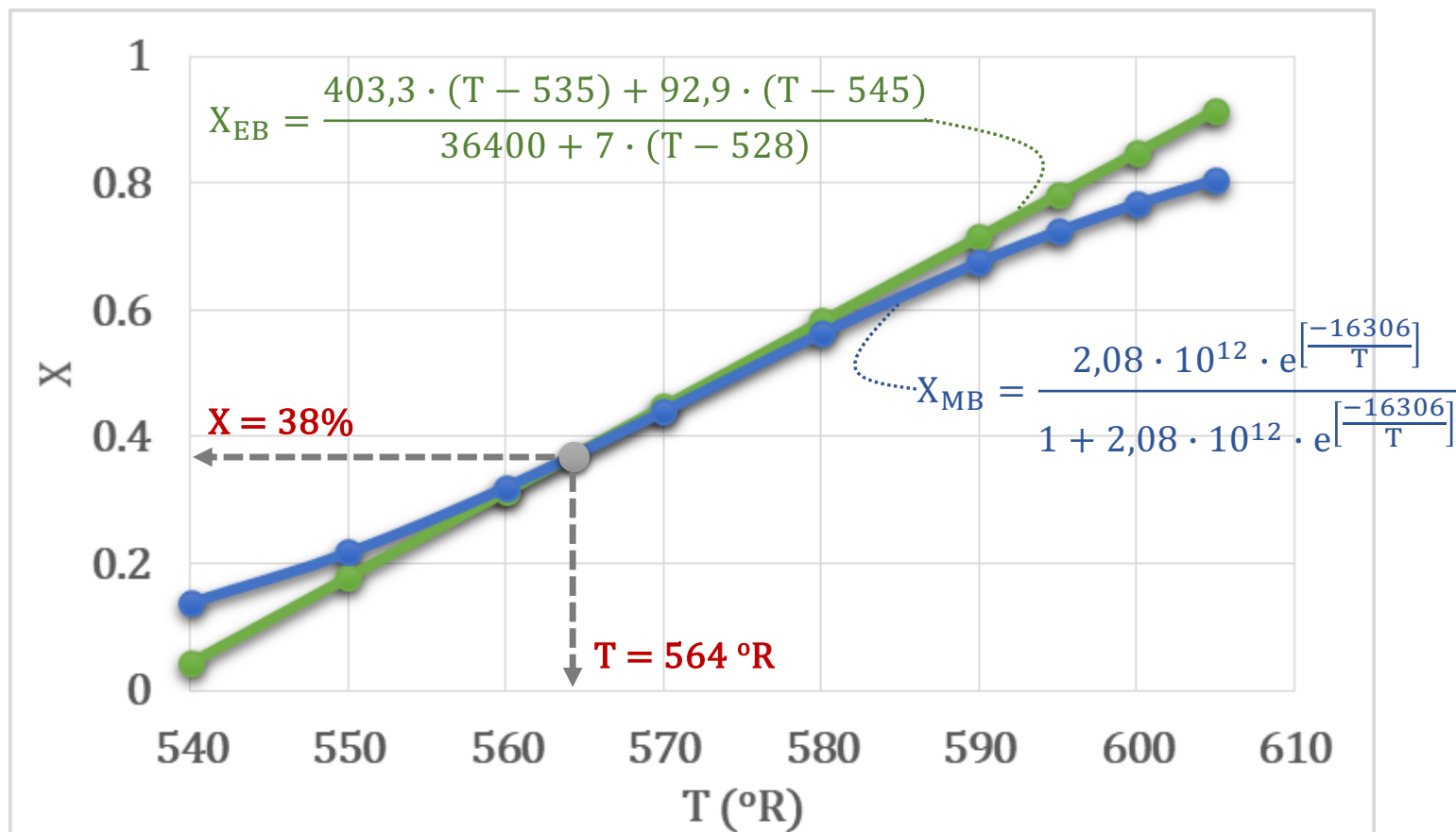
$$R = 1,987 \text{ btu/(lbmol} \cdot \text{ }^\circ\text{R)}$$

$$[I] X_{MB} = \frac{2,08 \cdot 10^{12} \cdot e^{\left[\frac{-16306}{T}\right]}}{1 + 2,08 \cdot 10^{12} \cdot e^{\left[\frac{-16306}{T}\right]}}$$

$$[II] X_{EB} = \frac{403,3 \cdot (T - 535) + 92,9 \cdot (T - 545)}{36400 + 7 \cdot (T - 528)}$$

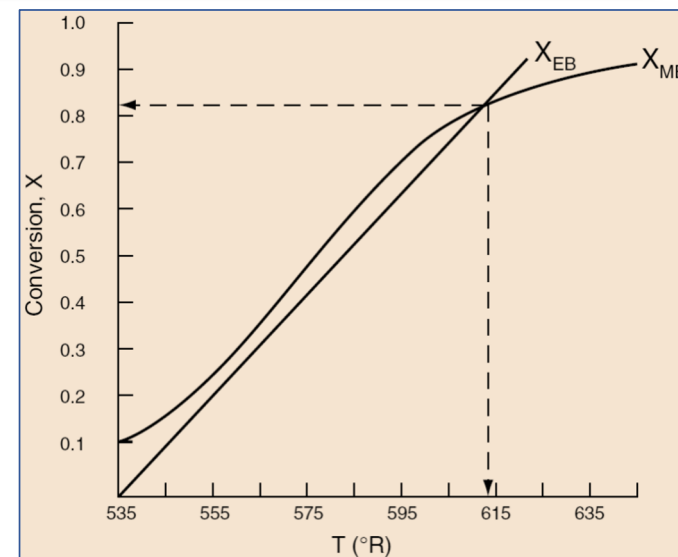
T (°R)	X _{MB} Εξ. [1]	X _{EB} Εξ. [2]
540	0,138	0,042
550	0,217	0,178
560	0,32	0,313
570	0,44	0,448
580	0,563	0,582
590	0,674	0,716
595	0,723	0,782
600	0,766	0,849
605	0,804	0,915

Παράδειγμα 8.8 (3/3)



7. Πολλαπλές Μόνιμες Καταστάσεις

- Θεωρούμε τη λειτουργία ενός CSTR σε **μόνιμη κατάσταση** στον οποίο λαμβάνει χώρα **αντίδραση 1^{ης} τάξης**.
- Αν μία παράμετρος μεταβάλλονταν ελαφρά και η γραμμή του X_{EB} μετακινούνταν ελαφρά προς τα αριστερά, οι καμπύλες θα μπορούσαν να **τέμνονται σε περισσότερα του ενός σημεία**.
- Όταν υπάρχουν περισσότερα του ενός σημεία τομής, υπάρχουν περισσότερο του ενός σύνολα συνθηκών τα οποία **ικανοποιούν τόσο το ισοζύγιο ενέργειας όσο και το ισοζύγιο mol**. Συνεπώς, μπορούν να υπάρχουν πολλαπλές **μόνιμες καταστάσεις** λειτουργίας του αντιδραστήρα.
- Αν **αγνοήσουμε το αξονικό έργο** και το ΔC_p ($\Delta C_p = 0$, οπότε $\Delta H_{Rx} = \Delta H^{\circ}_{Rx}$).



$$\sum \Theta_i C_{P_i} = C_{P_0}$$

$$\kappa = \frac{UA}{F_{A0} C_{P_0}}$$

$$T_c = \frac{\kappa T_a + T_0}{1 + \kappa}$$

$$-X \Delta H^{\circ}_{Rx} = C_{P_0} (1 + \kappa) (T - T_c)$$

$$(-r_A V / F_{A0}) (-\Delta H^{\circ}_{Rx}) = C_{P_0} (1 + \kappa) (T - T_c)$$

$$G(T) = (-\Delta H^{\circ}_{Rx}) (-r_A V / F_{A0})$$

Όρος παραγόμενης
θερμότητας

$$R(T) = C_{P_0} (1 + \kappa) (T - T_c)$$

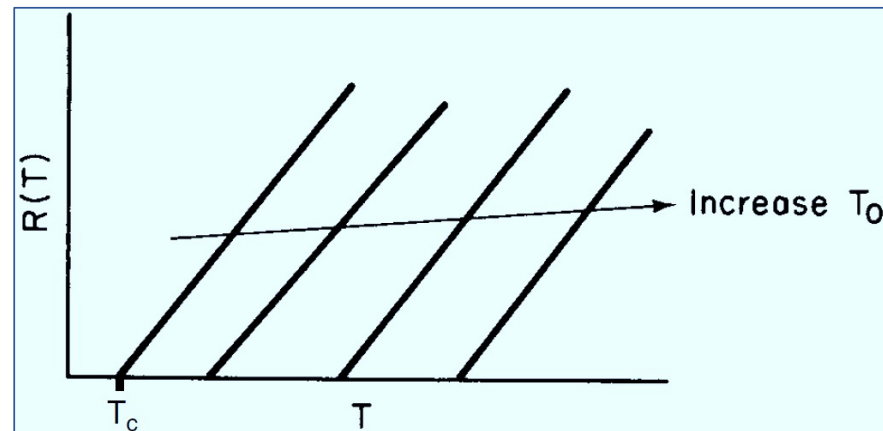
Όρος αποβαλλόμενης
θερμότητας

• **Ισοζύγιο mol** του CSTR: $X = \frac{-r_A V}{F_{A0}}$

Όρος Αποβαλλόμενης Θερμότητας $R(T)$

$$R(T) = C_{P0}(1 + \kappa)(T - T_c) \quad \kappa = \frac{UA}{F_{A0}C_{P0}} \quad T_c = \frac{\kappa T_a + T_0}{1 + \kappa}$$

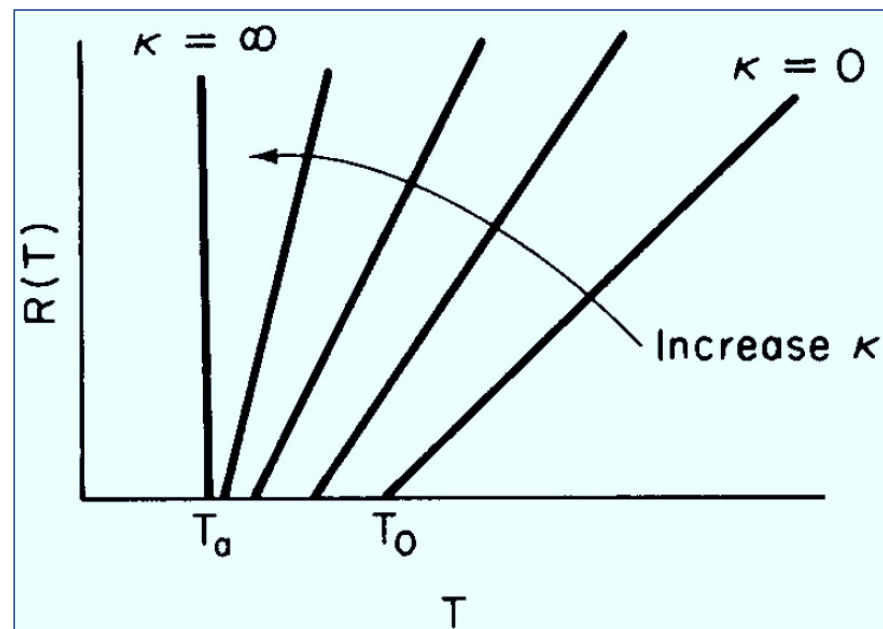
- **Μεταβάλετε τη θερμοκρασία εισόδου:** Το $R(T)$ αυξάνεται γραμμικά με τη θερμοκρασία, με κλίση $C_{P0} \cdot (1 + \kappa)$. Καθώς η θερμοκρασία εισόδου T_0 αυξάνει, η ευθεία διατηρεί την ίδια κλίση αλλά μετακινείται προς τα δεξιά.



- **Μεταβάλετε τη μη αδιαβατική παράμετρο κ :** Αν αυξήσουμε το κ ελαττώνοντας το F_{A0} ή αυξάνοντας την επιφάνεια ανταλλαγής θερμότητας, η κλίση αυξάνεται και το σημείο τομής με τον άξονα των θερμοκρασιών μετακινείται προς τα αριστερά, όταν $T_\alpha < T_0$:

$$\begin{array}{ll} \text{για} & \kappa = 0 \quad T_c = T_0 \\ \text{για} & \kappa \rightarrow \infty \quad T_c = T_\alpha \end{array}$$

- Αν $T_\alpha > T_0$, ο σταθερός όρος θα μετακινηθεί προς τα δεξιά καθώς το κ αυξάνεται.



Όρος Παραγόμενης Θερμότητας $G(T)$

$$G(T) = (-\Delta H_{R_x}^{\circ})(-r_A V / F_{A0})$$

- Ως προς τη **μετατροπή** $X = (-r_A \cdot V) / F_{A0}$ η σχέση γράφεται: $G(T) = (-\Delta H_{R_x}^{\circ}) X$

Για να πάρουμε τη γραφική παράσταση του $G(T)$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, πρέπει να λύσουμε ως προς X συναρτήσει του T , χρησιμοποιώντας το ισοζύγιο μάζας του CSTR, την εξίσωση της κινητικής και τη στοιχειομετρία.

- Για αντίδραση 1ης τάξης στην υγρή φάση, το ισοζύγιο mol του CSTR γίνεται:

$$V = \frac{F_{A0} X}{k C_A} = \frac{v_0 C_{A0} X}{k C_{A0} (1 - X)} \quad \left| \quad X = \frac{\tau k}{1 + \tau k} \right.$$

$$G(T) = \frac{-\Delta H_{R_x}^{\circ} \tau k}{1 + \tau k}$$

- Αντικαθιστώντας το k από την **εξίσωση Arrhenius** παίρνουμε:

$$G(T) = \frac{-\Delta H_{R_x}^{\circ} \tau A e^{-E/RT}}{1 + \tau A e^{-E/RT}}$$

Όρος Παραγόμενης Θερμότητας $G(T)$

- Ανάλογες εξισώσεις εξαγονται για άλλες τάξεις αντιδράσεων και για αντιστρεπτές αντιδράσεις, λύνοντας απλά το ισοζύγιο μοί του CSTR ως προς X .

π.χ., για 2^{ης} τάξης υγρής φάσης αντίδραση:

$$X = \frac{(2\tau k C_{A0} + 1) - \sqrt{4\tau k C_{A0} + 1}}{2\tau k C_{A0}}$$

$$G(T) = \frac{-\Delta H_{Rx}^{\circ} [(2\tau C_{A0} A e^{-E/RT} + 1) - \sqrt{4\tau C_{A0} A e^{-E/RT} + 1}]}{2\tau C_{A0} A e^{-E/RT}}$$

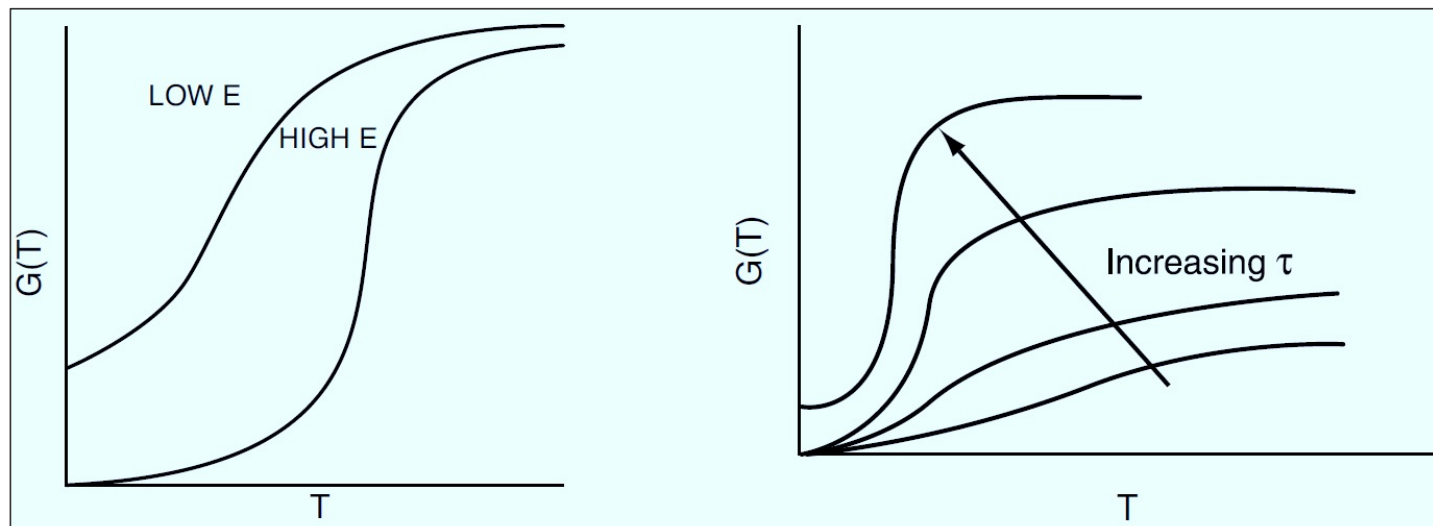
$$G(T) = \frac{-\Delta H_{Rx}^{\circ} \tau A e^{-E/RT}}{1 + \tau A e^{-E/RT}}$$

- Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες:

$$G(T) = -\Delta H_{Rx}^{\circ} \tau A e^{-E/RT}$$

- Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες:

$$G(T) = -\Delta H_{Rx}^{\circ}$$

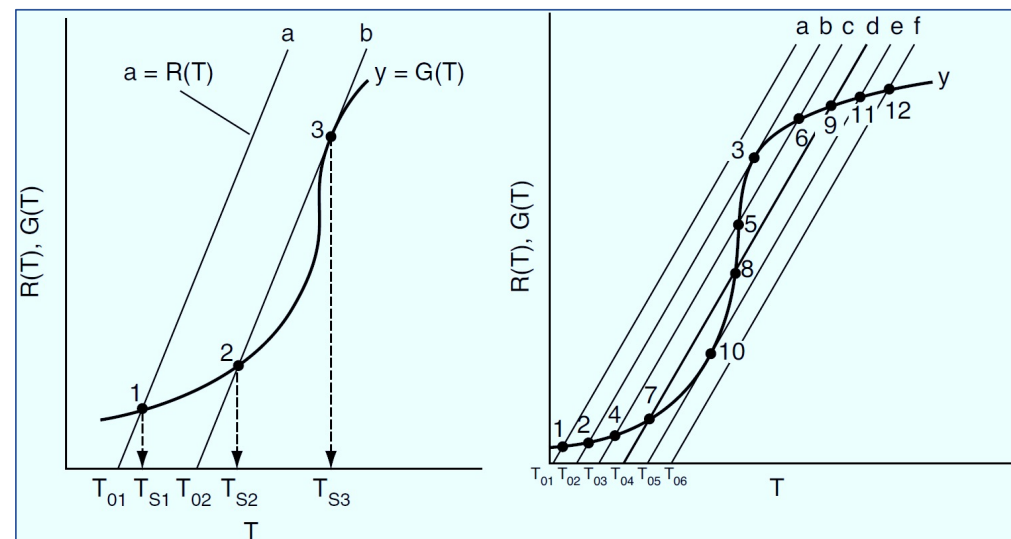


E : ενέργεια ενεργοποίησης

τ : χρόνος παραμονής

Καμπύλη Ανάφλεξης-Απόσβεσης

- Τα **σημεία τομής** των $R(T)$ και $G(T)$ μας δίνουν τη θερμοκρασία στην οποία ο αντιδραστήρας μπορεί να λειτουργήσει σε μόνιμη κατάσταση.
- Ξεκινάμε την τροφοδότηση του αντιδραστήρα σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία: **1 σημείο τομής**.
- Αυξάνουμε τη θερμοκρασία τροφοδοσίας: η καμπύλη $G(T)$ παραμένει αμετάβλητη, αλλά η $R(T)$ μετακινείται προς τα δεξιά (**2 θερμοκρασίες μόνιμης κατάστασης**).
- Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας: **3 θερμοκρασίες μόνιμης κατάστασης, έπειτα 2 και τελικά 1**.
- Για τις 6 θερμοκρασίες εισόδου (T_0), μπορούμε να κατασκευάσουμε τον **διπλανό πίνακα**, συσχετίζοντας τη θερμοκρασία εισόδου με τις πιθανές θερμοκρασίες λειτουργίας του αντιδραστήρα (T_s).



Θερμοκρασία
Εισόδου

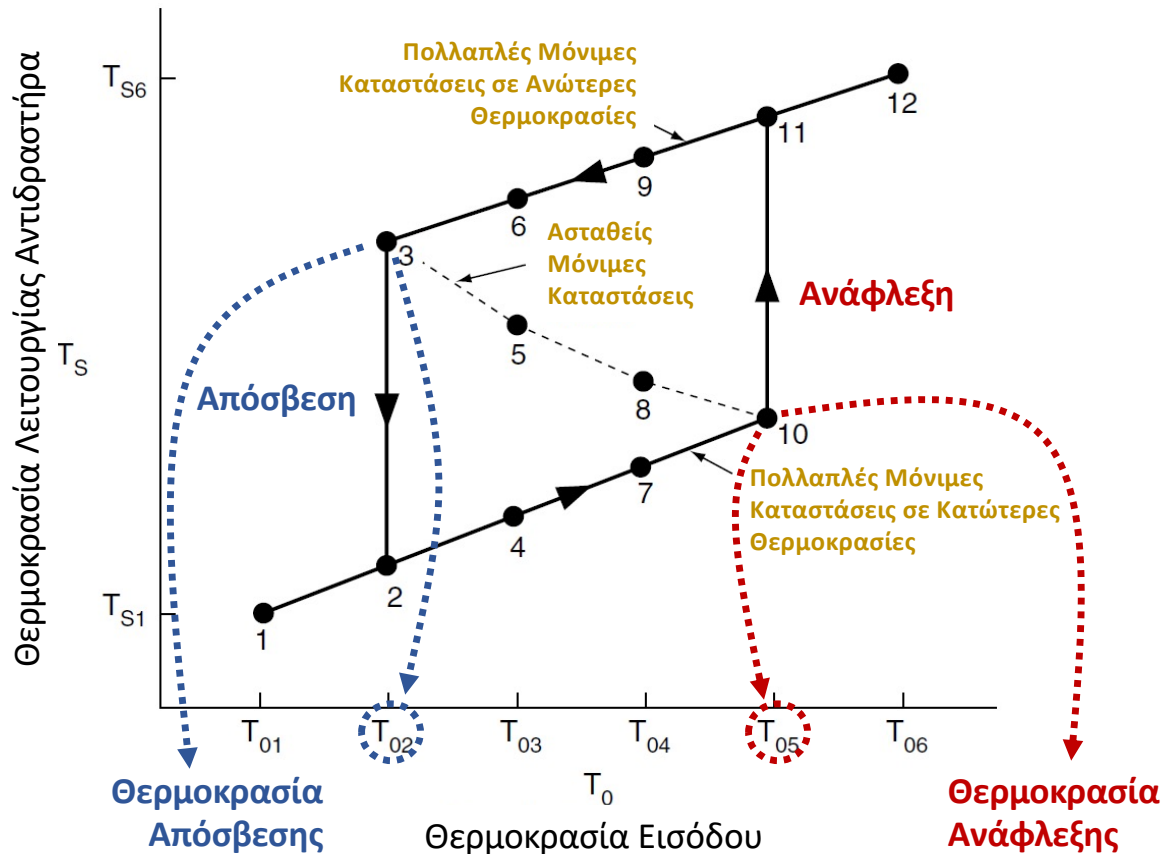
Θερμοκρασίες Λειτουργίας
Αντιδραστήρα

T_{01}		T_{s1}		
T_{02}		T_{s2}	T_{s3}	
T_{03}	T_{s4}	T_{s5}		T_{s6}
T_{04}	T_{s7}	T_{s8}		T_{s9}
T_{05}		T_{s10}	T_{s11}	
T_{06}		T_{s12}		

7. Πολλαπλές Μόνιμες Καταστάσεις

Καμπύλη Ανάφλεξης-Απόσβεσης

- Απεικονίζοντας γραφικά το T_s συναρτήσει του T_0 , παίρνουμε την **καμπύλη ανάφλεξης-απόσβεσης**.

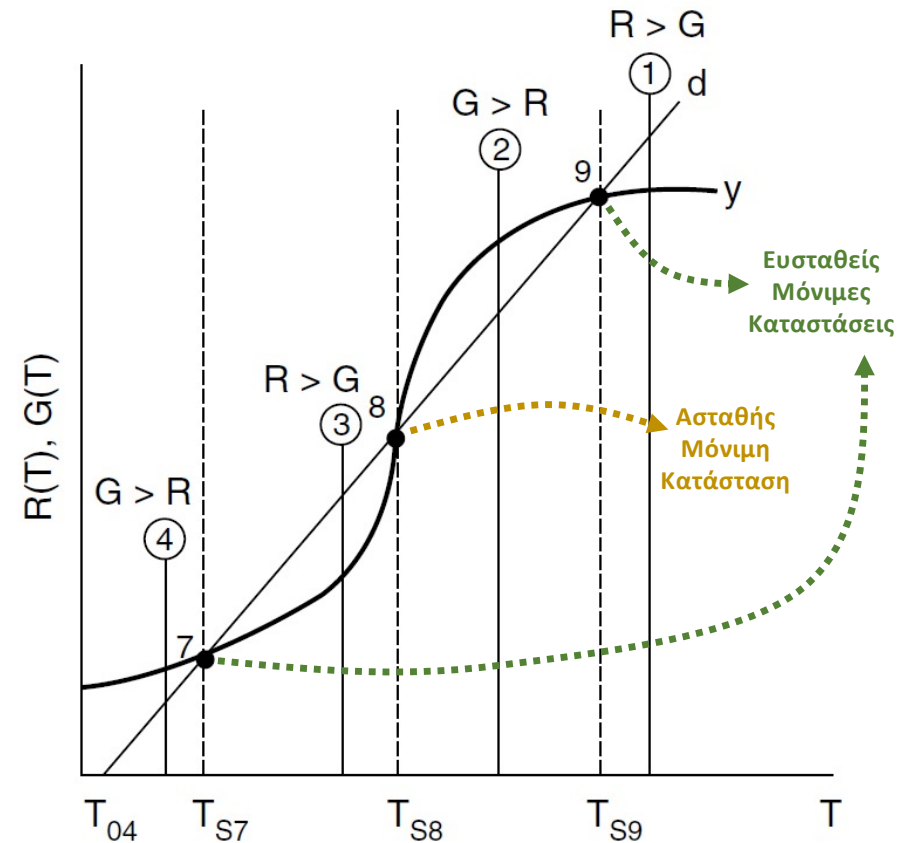


$$G(T) = (-\Delta H_{R,x}^{\circ})(-r_A V / F_{A0})$$

Όρος παραγόμενης
θερμότητας

$$R(T) = C_{p0}(1 + \kappa)(T - T_c)$$

Όρος αποβαλλόμενης
θερμότητας



Ισοζύγιο Ενέργειας Πολλαπλών Αντιδράσεων σε PFR

• Ισοζύγιο ενέργειας **μίας αντίδρασης**:

• Όταν πραγματοποιούνται **πολλαπλές αντιδράσεις** στον PFR:

• Η **θερμότητα της αντίδρασης** i πρέπει να αναφέρεται ως προς το ίδιο χημικό είδος στην ταχύτητα αντίδρασης, r_{ij} , με το οποίο πολλαπλασιάζεται η $\Delta H_{R_{xij}}$:

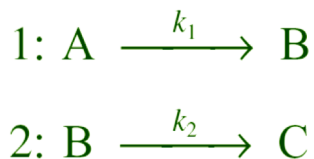
i : Αντίδραση (1 έως q)
 j : Χημικό είδος (1 έως m)

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-r_A)[- \Delta H_{R_X}(T)] - Ua(T - T_a)}{\sum_{j=1}^m F_j C_{P_j}}$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{\sum_{i=1}^q (-r_{ij})[- \Delta H_{R_{xij}}(T)] - Ua(T - T_a)}{\sum_{j=1}^m F_j C_{P_j}}$$

$$[-r_{ij}][-\Delta H_{R_{xij}}] = \left[\frac{\text{moles του } j \text{ που αντέδρασε στην αντίδραση } i}{\text{Ογκος} \cdot \text{χρονος}} \right] \cdot \left[\frac{\text{Joules που ελευθερώθηκαν στην αντίδραση } i}{\text{moles του } j \text{ που αντέδρασε στην αντίδραση } i} \right] =$$

$$= \left[\frac{\text{Joules που ελευθερώθηκαν στην αντίδραση } i}{\text{Ογκος} \cdot \text{χρονος}} \right]$$

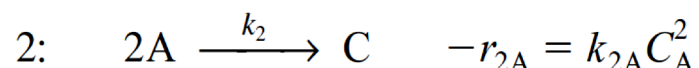
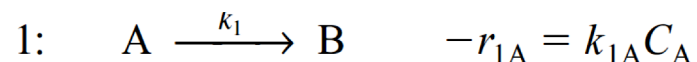


$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua(T_a - T) + (-r_{1A})(-\Delta H_{R_{x1A}}) + (-r_{2B})(-\Delta H_{R_{x2B}})}{F_A C_{P_A} + F_B C_{P_B} + F_C C_{P_C}}$$

- $\Delta H_{R_{x1A}}$: kJ/mol A που αντέδρασαν στην 1.
- $\Delta H_{R_{x2B}}$: kJ/mol B που αντέδρασαν στη 2.

Παράδειγμα 8.9 (1/3)

❖ Οι παρακάτω αντιδράσεις **αέριας φάσης** πραγματοποιούνται σε έναν **PFR** αντιδραστήρα:



❖ Στον αντιδραστήρα τροφοδοτείται **καθαρό A** με **γραμμομοριακό ρυθμό 100 mol/sec**, σε **θερμοκρασία 150 °C** και με **συγκέντρωση 0,1 mol/dm³**.

➤ Προσδιορίστε τις **μεταβολές της θερμοκρασίας** και των **ρυθμών ροής** κατά όγκο του αντιδραστήρα.

Πρόσθετες πληροφορίες:

$\Delta H_{Rx1A} = -20000 \text{ J/(mol του A που αντέδρασαν στην αντίδραση 1)}$	
$\Delta H_{Rx2A} = -60000 \text{ J/(mol του A που αντέδρασαν στην αντίδραση 2)}$	
$C_{PA} = 90 \text{ J/(mol}\cdot\text{°C)}$	$k_{1A} = 10 \cdot \exp[(E_1/R) \cdot (1/300 - 1/T)] \text{ sec}^{-1}$
$C_{PB} = 90 \text{ J/(mol}\cdot\text{°C)}$	$E_1/R = 4000 \text{ K}$
$C_{PC} = 180 \text{ J/(mol}\cdot\text{°C)}$	$k_{2A} = 0,09 \cdot \exp[(E_2/R) \cdot (1/300 - 1/T)] \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{sec})$
$U\alpha = 4000 \text{ J/(m}^3\cdot\text{sec}\cdot\text{°C)}$	$E_2/R = 9000 \text{ K}$
$T_\alpha = 100 \text{ °C}$	

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

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

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

$$\text{[I]} \quad \frac{dF_A}{dV} = -423 \cdot \exp\left[1 - \frac{300}{T}\right] \cdot \frac{F_A}{(F_A + F_B + F_C) \cdot T} - 161 \cdot \exp\left[30 - \frac{9000}{T}\right] \cdot \left(\frac{F_A}{(F_A + F_B + F_C) \cdot T}\right)^2$$

$V = 0 \rightarrow F_A = F_{A0} = 100 \text{ mol/sec}$

$$\text{[II]} \quad \frac{dF_B}{dV} = 423 \cdot \exp\left[1 - \frac{300}{T}\right] \cdot \frac{F_A}{(F_A + F_B + F_C) \cdot T}$$

$V = 0 \rightarrow F_B = F_{B0} = 0 \text{ mol/sec}$

$$\text{[III]} \quad \frac{dF_C}{dV} = 80,5 \cdot \exp\left[30 - \frac{9000}{T}\right] \cdot \left(\frac{F_A}{(F_A + F_B + F_C) \cdot T}\right)^2$$

$V = 0 \rightarrow F_C = F_{C0} = 0 \text{ mol/sec}$

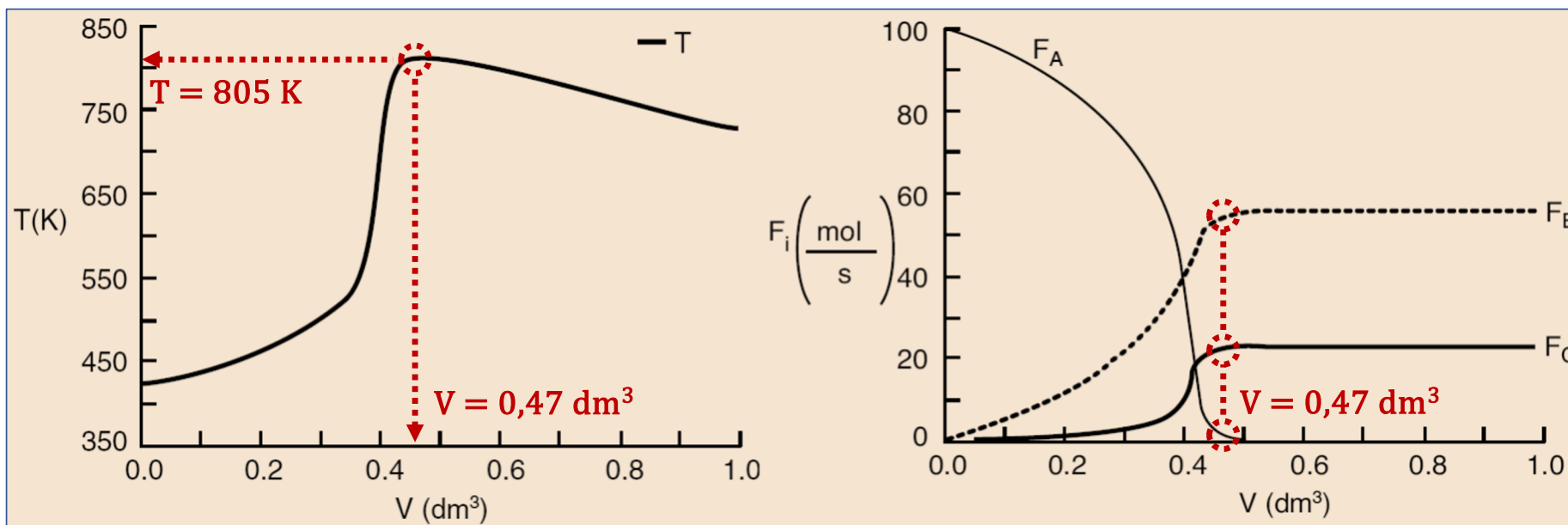
$$\text{[IV]} \quad \frac{dT}{dV}$$

$$= \frac{2222,2 \cdot \exp\left[1 - \frac{300}{T}\right] \cdot \frac{42,3 \cdot F_A}{(F_A + F_B + F_C) \cdot T} + 300 \cdot \exp\left[30 - \frac{9000}{T}\right] \cdot \left(\frac{42,3 \cdot F_A}{(F_A + F_B + F_C) \cdot T}\right)^2 + 44,44 \cdot (373 - T)}{F_A + F_B + 2 \cdot F_C}$$

$V = 0 \rightarrow T = T_0 = 423 \text{ K}$

Κατανομή της θερμοκρασίας
λειτουργίας του αντιδραστήρα ως προς
τον όγκο (μήκος) του αντιδραστήρα.

Κατανομή των μοριακών ρυθμών ροής
των τριών συστατικών ως προς τον
όγκο (μήκος) του αντιδραστήρα.



Ισοζύγιο Ενέργειας Πολλαπλών Αντιδράσεων σε CSTR

- Ισοζύγιο ενέργειας μόνιμης κατάστασης για μία αντίδραση:

$$\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \sum \Theta_i C_{P_i} (T - T_{i0}) + (r_A V) (\Delta H_{RX}) = 0$$

- Για q πολλαπλές αντιδράσεις και m χημικά είδη, το ισοζύγιο ενέργεια του CSTR γίνεται

i: Αντίδραση (1 έως q)
j: Χημικό είδος (1 έως m)

$$\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \sum_{j=1}^m \Theta_j C_{P_j} (T - T_0) + V \sum_{i=1}^q r_{ij} \Delta H_{RXij} (T) = 0$$

- Αντικαθιστώντας το \dot{Q} , αγνοώντας τον όρο του έργου και θεωρώντας σταθερές θερμοχωρητικότητες:

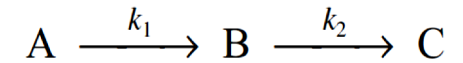
$$UA(T_a - T) - F_{A0} \sum_{j=1}^m C_{P_j} \Theta_j (T - T_0) + V \sum_{i=1}^q r_{ij} \Delta H_{RXij} (T) = 0$$



$$UA(T_a - T) - F_{A0} \sum_{j=1}^m \Theta_j C_{P_j} (T - T_0) + Vr_{1A} \Delta H_{RX1A}(T) + Vr_{2A} \Delta H_{RX2A}(T) = 0$$

ΔH_{RX1A} : kJ/mol A που αντέδρασαν στην 1. ΔH_{RX2B} : kJ/mol B που αντέδρασαν στη 2.

- ❖ Οι **στοιχειώδεις σειριακές** αντιδράσεις του σχήματος πραγματοποιούνται σε αντιδραστήρα **CSTR** συνολικού **όγκου 10 dm³**.



- Ποιες είναι οι **συγκεντρώσεις των προϊόντων** που εξέρχονται από τον αντιδραστήρα για **ογκομετρικό ρυθμό ροής** ίσο με **1000 dm³/min** και **συγκέντρωση του A** στην τροφοδοσία ίση με **0,3 mol/dm³**;
- ❖ Η **θερμοκρασία** στην είσοδο του αντιδραστήρα ισούται με **283 K**, ενώ το επιθυμητό συστατικό είναι το **B**.

- ❖ Πρόσθετες πληροφορίες:

$$C_{PA} = C_{PB} = C_{PC} = 200 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$

$$k_1 = 3,3 \text{ min}^{-1} \text{ στους } 300 \text{ K, με } E_1 = 9900 \text{ cal/mol}$$

$$k_2 = 4,58 \text{ min}^{-1} \text{ στους } 500 \text{ K, με } E_2 = 27000 \text{ cal/mol}$$

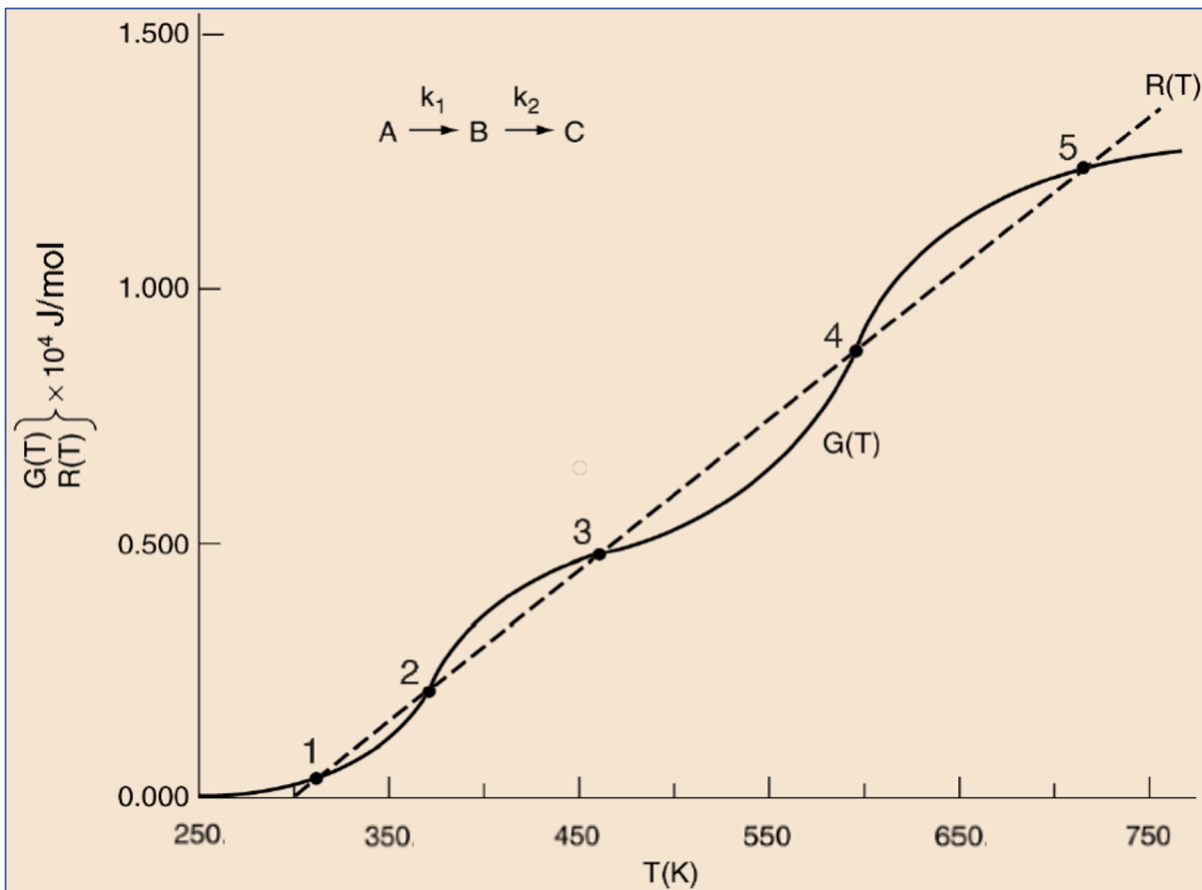
$$\Delta H_{Rx1A} = -55000 \text{ J/mol A}$$

$$\Delta H_{Rx2B} = -71500 \text{ J/mol B}$$

$$UA = 40000 \text{ J}/(\text{min}\cdot\text{K})$$

$$T_\alpha = 57 \text{ }^\circ\text{C}$$

Παράδειγμα 8.10 (2/2)



$$G(T) = -\frac{k_1 \cdot \tau \cdot \Delta H_{Rx1A}}{1 + \tau \cdot k_1} - \frac{\tau \cdot k_1 \cdot \tau \cdot k_2 \cdot \Delta H_{Rx2B}}{(1 + \tau \cdot k_1) \cdot (1 + \tau \cdot k_2)}$$

$$R(T) = \frac{C_{PA} \cdot (1 + \kappa) \cdot (T - T_c)}{UA}$$

$$\kappa = \frac{F_{A0} \cdot C_{PA}}{C_{A0} \cdot v_0 \cdot C_{PA}}$$

$$T_c = \frac{T_0 + \kappa \cdot T_\alpha}{1 + \kappa}$$

SS	T (K)	C_A (mol/dm ³)	C_B (mol/dm ³)	C_C (mol/dm ³)
1	310	0,285	0,015	0
2	363	0,189	0,111	0
3	449	0,033	0,265	0,002
4	558	0,005	0,163	0,132
5	677	0,001	0,005	0,294