



UNIVERSITY OF
WESTERN MACEDONIA



Κεφάλαιο 9:

Σχεδιασμός Μη Ισοθερμοκρασιακού Αντιδραστήρα σε Μη Μόνιμη Κατάσταση

9

Χημικές Διεργασίες II



Κεφ. 8

Καλύτερο Σημείο Εκκίνησης!

Μη Μόνιμη
Κατάσταση

- Ισοζύγιο ενέργειας μη μόνιμης κατάστασης:

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

- Μεταβολή της **συνολικής ενέργειας ως προς τον χρόνο**:

- Είναι το άθροισμα των γινομένων των ειδικών ενεργειών των χημικών ειδών στον όγκο του συστήματος και του αριθμού των mol αυτών των χημικών ειδών:

$$\hat{E}_{sys} = \sum_{i=1}^m N_i E_i = N_A E_A + N_B E_B + N_C E_C + N_D E_D + N_I E_I$$

Παραδοχή

- Αγνοούμε τις μεταβολές της **δυναμικής** και της **κινητικής** ενέργειας και αντικαθιστούμε την εσωτερική ενέργεια ως προς την ενθαλπία:

$$\hat{E}_{sys} = \sum_{i=1}^m N_i E_i = \sum_{i=1}^m N_i U_i = \left[\sum_{i=1}^m N_i (H_i - P V_i) \right]_{sys} = \sum_{i=1}^m N_i H_i - P \underbrace{\sum_{i=1}^m N_i \tilde{V}_i}_{V}$$

Neglect

Παραδοχή

- Ο τελευταίος όρος ισούται με την **ολική πίεση επί τον συνολικό όγκο**:
- Για λόγους συντομίας απλοποιούμε το συμβολισμό των αθροισμάτων.

1. Ισοζύγιο Ενέργειας σε Μη Μόνιμη Κατάσταση

- Αν στον όγκο του συστήματος δεν παρατηρούνται χωρικές μεταβολές, και οι μεταβολές ως προς τον χρόνο στο γινόμενο της πίεσης επί του όγκου αγνοηθούν:

Παραδοχή

συνέχεια $\rightarrow \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum F_{i0} H_{i0}|_{in} - \sum F_i H_i|_{out} = \left[\sum N_i \frac{dH_i}{dt} + \sum H_i \frac{dN_i}{dt} \right]_{sys}$

- Για την **ενθαλπία** ισχύει: $H_i = H_i^\circ(T_R) + \int_{T_R}^T C_{P_i} dT \rightarrow \frac{dH_i}{dt} = C_{P_i} \frac{dT}{dt}$

- Το **ισοζύγιο μάζας** για το χημικό είδος i είναι: $\frac{dN_i}{dt} = -\nu_i r_A V + F_{i0} - F_i$

- Μετά από αντικατάσταση:

$$\begin{aligned} \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum F_{i0} H_{i0} - \sum F_i H_i \\ = \sum N_i C_{P_i} \frac{dT}{dt} + \sum \nu_i H_i (-r_A V) + \sum F_{i0} H_i - \sum F_i H_i \end{aligned}$$

- **Ενθαλπία αντίδρασης:** $\sum \nu_i H_i = \Delta H_{Rx}$

συνέχεια

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - \sum F_{i0}(H_i - H_{i0}) + (-\Delta H_{RX})(-r_A V)}{\sum N_i C_{P_i}}$$

Αυτή η μορφή του ισοζυγίου ενέργειας χρησιμοποιείται όταν υπάρχει αλλαγή φάσης.

Παραδοχή

- Αντικαθιστώντας τα H_i και H_{i0} για την περίπτωση κατά την οποία δεν παρατηρείται αλλαγή φάσης:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - \sum F_{i0} C_{P_i} (T - T_{i0}) + [-\Delta H_{RX}(T)](-r_A V)}{\sum N_i C_{P_i}}$$

Ισοζύγιο ενέργειας σε CSTR ή Semi-BR σε μη μόνιμη κατάσταση.

Παραδοχή

- Για υγρή φάση όπου το ΔC_p είναι μικρό:

$$\sum N_i C_{P_i} \cong \sum N_{i0} C_{P_i} = N_{A0} \overbrace{\sum \Theta_i C_{P_i}}^{C_{P_s}} = N_{A0} C_{P_s} \quad \sum F_{i0} C_{P_i} = F_{A0} C_{P_s}$$

όπου: C_{P_s} η θερμοχωρητικότητα του διαλύματος.

$$N_{A0} \cdot C_{P_s} [=] \text{ cal/K ή btu/}^\circ\text{R}$$

$$F_{A0} \cdot C_{P_s} [=] \text{ cal/(sec}\cdot\text{K) ή btu/(sec}\cdot\text{}^\circ\text{R)}$$

Παραδοχή

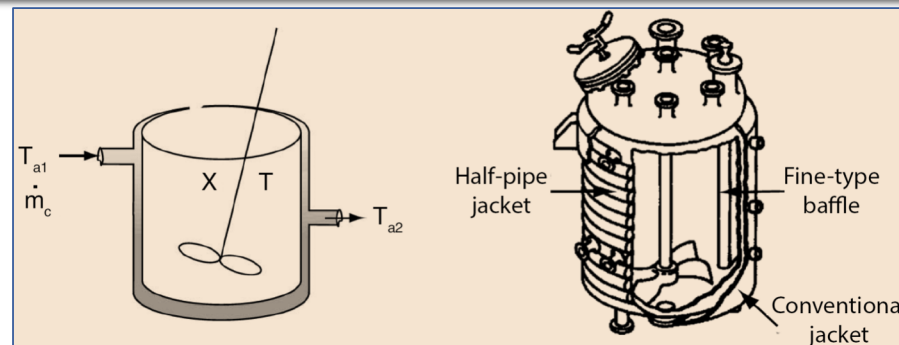
- Εάν κάθε χημικό είδος εισάγεται στον αντιδραστήρα στην ίδια θερμοκρασία:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} C_{P_s} (T - T_0) + [-\Delta H_{RX}(T)](-r_A V)}{N_{A0} C_{P_s}}$$

2. Ισοζύγια Ενέργειας σε BR

Παραδοχή

- Ένας BR είναι συνήθως πλήρους ανάμιξης, οπότε μπορούμε να αγνοήσουμε τις χωρικές μεταβολές της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης των χημικών ειδών.



- Το ισοζύγιο ενέργειας βρίσκεται θέτοντας το $F_{A0} = 0$:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0}C_{P_s}(T - T_0) + [-\Delta H_{RX}(T)](-r_A V)}{N_{A0}C_{P_s}}$$

➤ Ως προς τον αριθμό των mol:

- Από τη στοιχειομετρία: $N_i = N_{A0}(\Theta_i + \nu_i X)$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_{RX})(-r_A V)}{\sum N_i C_{P_i}}$$

➤ Ως προς τον βαθμό μετατροπής:

- Το ισοζύγιο ενέργειας πρέπει να συνδυαστεί με το ισοζύγιο mol και τον νόμο της ταχύτητας και να λυθεί στη συνέχεια αριθμητικά.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_{RX})(-r_A V)}{N_{A0}(\sum \Theta_i C_{P_i} + \Delta C_{pX})}$$

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

2. Ισοζύγια Ενέργειας σε BR

Αδιαβατική Λειτουργία Ασυνεχούς Αντιδραστήρα

Παραδοχή

- Για **αδιαβατική λειτουργία** και όταν το έργο από τον αναδευτήρα μπορεί να αγνοηθεί:
- Μετασχηματίζοντας και επεκτείνοντας τον όρο του αθροίσματος:

όπου: $N_i = N_{A0}(\Theta_i + \nu_i X)$

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

- **Ισοζύγιο μάζας:** $N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V$

Για αδιαβατικές συνθήκες η σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας και της μετατροπής είναι ίδια για τους αντιδραστήρες BR, CSTR, PFR και PBR.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_{RX})(-r_A V)}{\sum N_i C_{P_i}}$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_{RX})(-r_A V)}{\sum N_i C_{P_i}}$$

$$(-r_A V)(-\Delta H_{RX}(T)) = N_{A0}(C_{P_S} + \Delta C_P X) \frac{dT}{dt}$$

$$-\frac{dX}{dt} (\Delta H_{RX}^o(T_R) + \Delta C_P (T - T_R)) = (C_{P_S} + \Delta C_P X) \frac{dT}{dt}$$

➤ Ως προς τον βαθμό μετατροπής:

$$X = \frac{\sum \Theta_i C_{P_i} (T - T_0)}{-\Delta H_{RX}(T)}$$

➤ Ως προς τη θερμοκρασία:

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

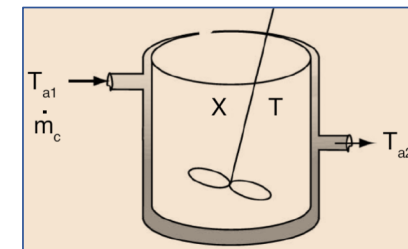
2. Ισοζύγια Ενέργειας σε BR

Ασυνεχής Αντιδραστήρας με Εναλλάκτη Θερμότητας

Παραδοχή

- Το έργο του αναδευτήρα μπορεί να αγνοηθεί:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_{RX})(-r_A V)}{\sum N_i C_{P_i}}$$



- Ορίζουμε την **παραγόμενη** και την **αποβαλλόμενη** θερμότητα: $\dot{Q}_{gb} = (-\Delta H_{RX})(-r_A V)$

$$\dot{Q} = -\dot{Q}_{rb}$$

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

$$T_{a2} = T - (T - T_{a1}) \left[1 - \exp \left[-\frac{UA}{\dot{m} C_{P_C}} \right] \right]$$

- Από τη **στοιχειομετρία**: $N_i = N_{A0}(\Theta_i + \nu_i X)$

- Το ισοζύγιο ενέργειας πρέπει να συνδυαστεί **με το ισοζύγιο mol** και τον **νόμο της ταχύτητας** και να λυθεί στη συνέχεια αριθμητικά.

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

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q}_{gb} - \dot{Q}_{rb} - \dot{W}_s}{\sum N_i C_{P_i}}$$

- Ως προς τον αριθμό των mol:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q}_{gb} - \dot{Q}_{rb}}{\sum N_i C_{P_i}}$$

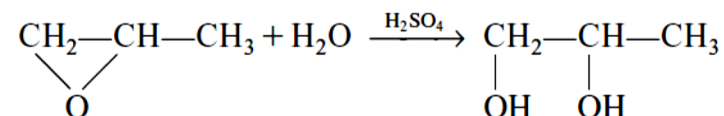
- Ως προς τον βαθμό μετατροπής:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q}_{gb} - \dot{Q}_{rb}}{N_{A0} (\sum \Theta_i C_{P_i} + \Delta C_{P_X})}$$

Όπως στο
Κεφάλαιο 8

[Συνέχεια από Παραδείγματα 8.6 και 8.7]

- ❖ Για την παραγωγή προπυλενογλυκόλης γίνεται δοκιμή ενός νέου **αδιαβατικού ασυνεχούς αντιδραστήρα όγκου 40 lt**. Γεμίζετε τον αντιδραστήρα αυτό με **4 lt (συγκέντρωση 13,7 mol/lt) προπυλενοξειδίου (P.O.)**, **4 lt (συγκέντρωση 24,7 mol/lt) μεθανόλης** και **10 lt υδατικού διαλύματος 0,1% κ.β. H₂SO₄**. Η **αρχική θερμοκρασία** όλων των συστατικών είναι **3 °C**.
- Σε πόσο **χρόνο** η **μετατροπή** του μίγματος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα θα ξεπεράσει το **50%**; Πόση θα είναι τότε η **θερμοκρασία**;
- ❖ Η αντίδραση είναι **1^{ης} τάξης** με κινητική σταθερά:
 $k = A \cdot \exp(-E/(R \cdot T)) = 4,71 \cdot 10^9 \cdot \exp(-9059/(R \cdot T)) \text{ sec}^{-1}$.
- ❖ Μετά την ανάμιξη των συστατικών, παρατηρείται άμεση **αύξηση** στη θερμοκρασία κατά **10 °C**, εξαιτίας της **θερμότητας ανάμιξης**.
- ❖ Καθώς το P.O. είναι μία ουσία με χαμηλό σημείο βρασμού, δεν μπορείτε να υπερβείτε τη **θερμοκρασία λειτουργίας των 77 °C**.



Όπου:

A: προπυλενοξείδιο (P.O.)

B: υδατικό διάλυμα του θεικού οξέος, το οποίο δρα ως καταλύτης της αντίδρασης

C: προπυλενογλυκόλη

M: μεθανόλη (αδρανές συστατικό για την αντίδραση)

Ιδιότητες:

Ενθαλπία αντίδρασης:

$$\Delta H_{RX} = -20202 \text{ cal/mol}$$

Θερμοχωρητικότητες (σταθερές):

$$C_{PA} = 35 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$$

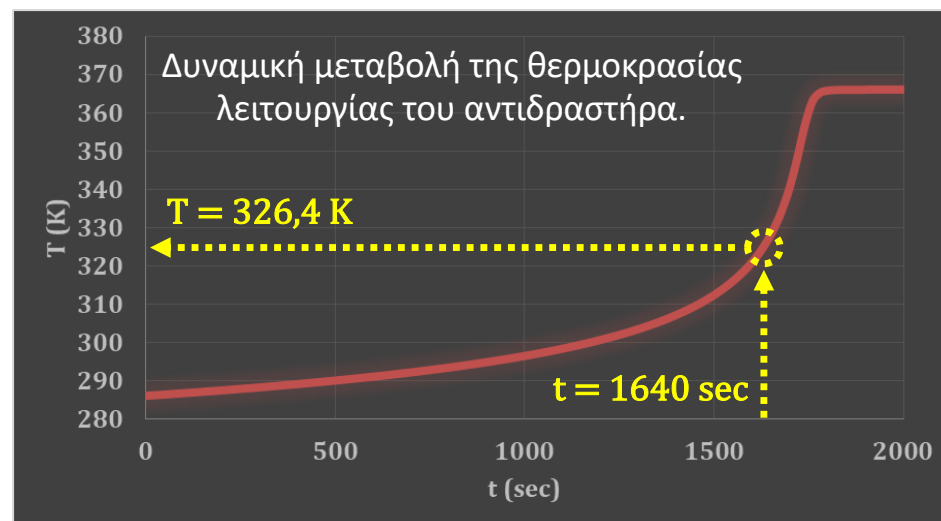
$$C_{PB} = 18 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$C_{PC} = 46 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$C_{PM} = 19,5 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\frac{dX}{dt} = 4,71 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-9059}{286 + 80 \cdot X}\right) \cdot (1 - X)$$

$t = 0 \rightarrow X = 0$



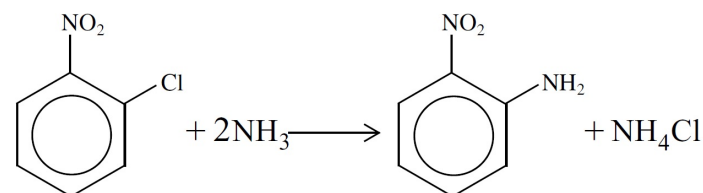
Ασφάλεια σε Χημικές Μονάδες με Εξώθερμες Αντιδράσεις



Στη βιομηχανία Monsanto (περιοχή Sauget, Illinois, USA) έλαβε χώρα ισχυρή έκρηξη στις 00:18 της 8^{ης} Αυγούστου 1969. Η έκρηξη ακούστηκε σε απόσταση 10 μιλίων, όπου οι άνθρωποι ξύπνησαν από τον ύπνο τους. Η έκρηξη πραγματοποιήθηκε σε BR, ο οποίος χρησιμοποιούνταν στην παραγωγή νιτροανιλίνης από αμμωνία και ο-νιτροβενζόλιο (OCNB).



- ❖ Η αντίδραση πραγματοποιείται συνήθως **ισοθερμοκρασιακά** στους **175 °C** και περίπου σε **500 psi**, για μία περίοδο **24 hr**. Η **θερμοκρασία του νερού ψύξης** είναι **25 °C**. Ρυθμίζοντας τον **ρυθμό ροής του ψυκτικού**, η **θερμοκρασία του αντιδραστήρα** διατηρείται στους **175 °C**. Στον **μέγιστο ρυθμό ροής ψυκτικού** η **θερμοκρασία** του είναι **25 °C** σε όλη την έκταση του εναλλάκτη θερμότητας.

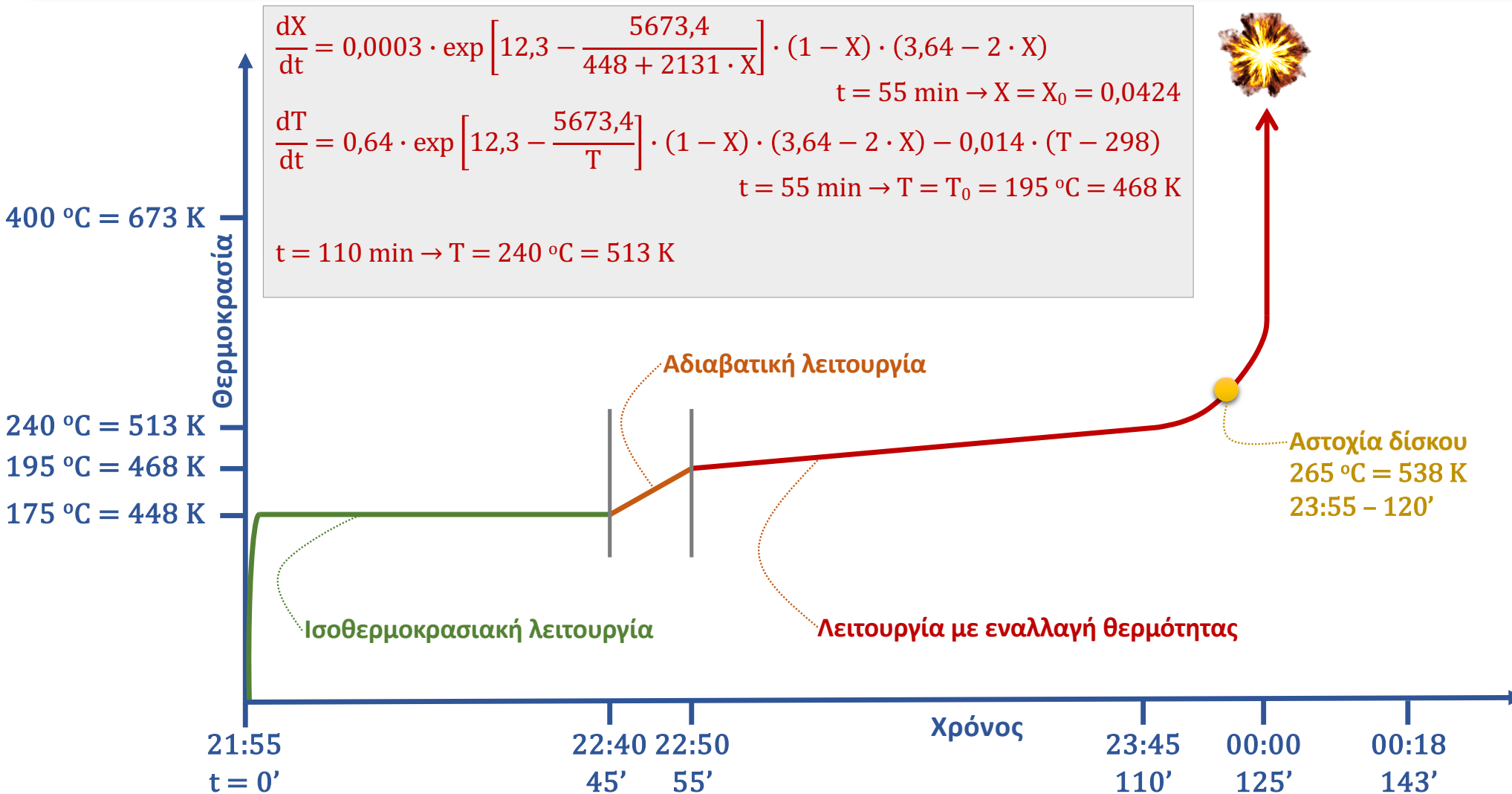


- ❖ Κατά την **κανονική λειτουργία** της μονάδας:
 1. Ο **εναλλάκτης θερμότητας** θέτονταν κάποιες φορές **εκτός λειτουργίας**, αλλά μόνο για **μέγιστο 10 min**.
 2. Ο αντιδραστήρας λειτουργεί «**μισό-γεμάτος**».
 3. Ο αντιδραστήρας περιέχει **δίσκο διάρρηξης** σχεδιασμένο να εκρήγνυται όταν η πίεση υπερβεί, κατά προσέγγιση, τα **700 psi (265 °C)**. Αν ο δίσκος έσπαζε, η πίεση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα θα ελαττωνόταν, με αποτέλεσμα την εξατμισμό του νερού με **ρυθμό 830 kg/min** και την ψύξη (διακοπή) της αντίδρασης λόγω της λανθάνουσας θερμότητας εξατμισμού.
- ❖ Μία ημέρα έγινε η πρόταση να «**γεμίσει**» ο αντιδραστήρας μέχρι επάνω για να αυξηθεί η παραγωγή. Έτσι και έγινε στις **21:55 της 7^{ης} Αυγούστου 1969**...

- ❖ Ακολουθώντας την πρόταση αυτή ο αντιδραστήρας **φορτώθηκε** με **9,044 kmol ONCB**, **33 kmol NH₃** και **103,7 kmol H₂O**. Κανονικά, ο αντιδραστήρας περιέχει **3,17 kmol ONCB**, **43 kmol NH₃** και **103,6 kmol H₂O**.
- ❖ Σχεδόν **45 min** μετά την έναρξη της αντίδρασης, η **ψύξη του αντιδραστήρα** τέθηκε απρόσμενα εκτός λειτουργίας για **10 min**.
- ❖ Την ίδια ημέρα, το σύστημα ασφαλείας μέσω εκτόνωσης **αστόχησε**.
- Σχεδιάστε τη **γραφική παράσταση θερμοκρασίας-χρόνου** για **χρονικό διάστημα >130 min**, αφού αναμίξουμε τα αντιδρώντα και τα φέρουμε στη θερμοκρασία αντίδρασης.
- Δείξτε ότι **για να γίνει έκρηξη** θα έπρεπε να ισχύουν **τρεις συνθήκες**: (1) αυξημένο φορτίο ONCB, (2) παύση του εναλλάκτη για 10 min, και (3) σύστημα εκτόνωσης εκτός λειτουργίας.

- ❖ Πρόσθετες πληροφορίες: $-r_{\text{ONCB}} = k \cdot C_{\text{ONCB}} \cdot C_{\text{NH}_3}$ $k = 0,00017 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{min})$ στους $188 \text{ }^\circ\text{C}$
Όγκος του αντιδραστήρα για το φορτίο των 9,044 kmol ONCB: $V = 5,119 \text{ m}^3$
 $\Delta H_{\text{Rx}} = -5,9 \cdot 10^5 \text{ kcal/kmol}$ $E = 11273 \text{ cal/mol}$
 $C_{\text{P,ONCB}} = C_{\text{PA}} = 40 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ $C_{\text{P,H}_2\text{O}} = C_{\text{PW}} = 18 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
 $C_{\text{P,NH}_3} = C_{\text{PB}} = 8,38 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ Υποθέστε ότι: $\Delta C_p \approx 0$
 $UA = 35,85 \text{ kcal}/(\text{min} \cdot \text{ }^\circ\text{C})$ $\Delta H_{\text{vap,H}_2\text{O}} = 540 \text{ kcal/kg}$

Παράδειγμα 9.2 (3/4)



Παράδειγμα 9.2 (4/4)

$$\frac{1}{\Theta_B - 2} \cdot \ln \frac{\Theta_B - 2 \cdot X}{\Theta_B \cdot (1 - X)} = k \cdot \frac{N_{A0}}{V} \cdot t$$

$$t = 45 \text{ min} \rightarrow T = 175 \text{ }^\circ\text{C} = 448 \text{ K}$$

$$\frac{dX}{dt} = 0,0003 \cdot \exp \left[12,3 - \frac{5673,4}{448 + 2131 \cdot X} \right] \cdot (1 - X) \cdot (3,64 - 2 \cdot X)$$

$$t = 45 \text{ min} \rightarrow X = X_0 = 0,033$$

$$T = 448 + 2131 \cdot X$$

$$t = 45 \text{ min} \rightarrow T = T_0 = 175 \text{ }^\circ\text{C} = 448 \text{ K}$$

$$t = 55 \text{ min} \rightarrow T = 195 \text{ }^\circ\text{C} = 468 \text{ K}$$

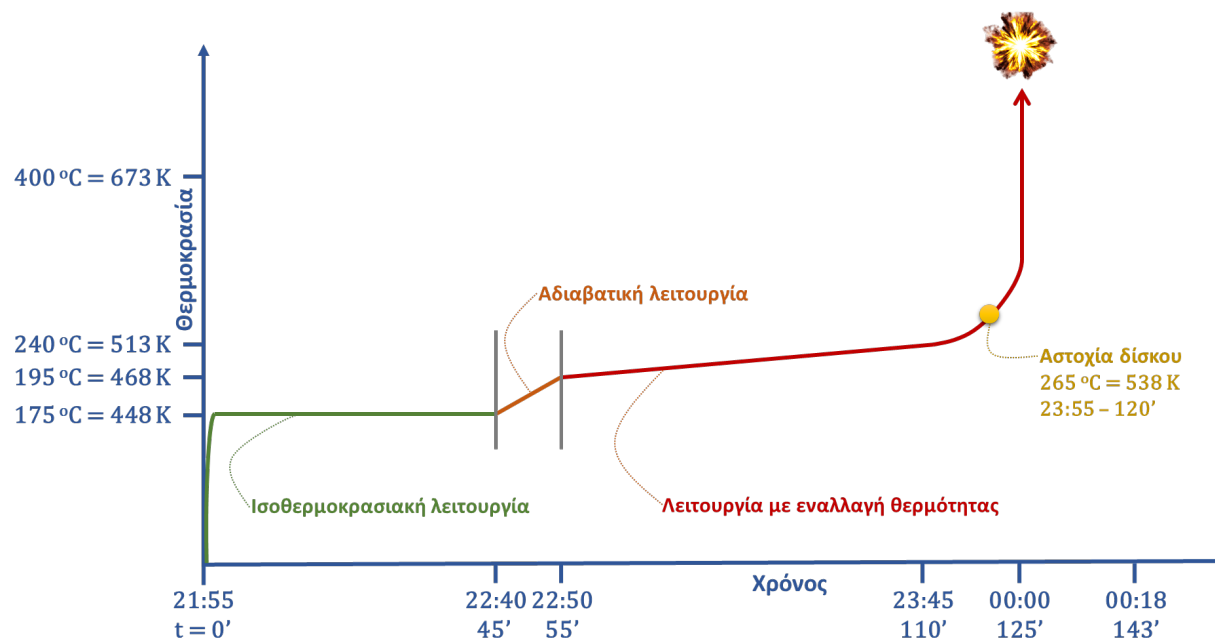
$$\frac{dX}{dt} = 0,0003 \cdot \exp \left[12,3 - \frac{5673,4}{448 + 2131 \cdot X} \right] \cdot (1 - X) \cdot (3,64 - 2 \cdot X)$$

$$t = 55 \text{ min} \rightarrow X = X_0 = 0,0424$$

$$\frac{dT}{dt} = 0,64 \cdot \exp \left[12,3 - \frac{5673,4}{T} \right] \cdot (1 - X) \cdot (3,64 - 2 \cdot X) - 0,014 \cdot (T - 298)$$

$$t = 55 \text{ min} \rightarrow T = T_0 = 195 \text{ }^\circ\text{C} = 468 \text{ K}$$

$$t = 110 \text{ min} \rightarrow T = 240 \text{ }^\circ\text{C} = 513 \text{ K}$$



$$t = 110 \text{ min} \rightarrow T = 240 \text{ }^\circ\text{C} = 513 \text{ K}$$