

## Ενότητα 6

# Επιλογή και αριστοποίηση χημικών αντιδραστήρων

### 6.1 Εισαγωγή

Αφού είδαμε τις γενικές αρχές του σχεδιασμού και συζητήσαμε τις τεχνικές και μεθόδους καθώς και τους εμπειρικούς κανόνες που υπεισέρχονται, θα προσπαθήσουμε να δούμε “από κοντά” το πρόβλημα του σχεδιασμού. Αυτό δεν αφορά μόνο την κατασκευή ή τον ανασχεδιασμό μιας ολόκληρης παραγωγικής μονάδας αλλά μπορεί να αφορά και επιμέρους διεργασίες που αποτελούν μέρος μιας πιο ευρείας διαδικασίας. Π.χ. μερικές φορές αντιμετωπίζουμε το πρόβλημα της αλλαγής και του εκσυγχρονισμού του εξοπλισμού ή της συμμόρφωσης με ορισμένα πρότυπα, περιβαλλοντικά και άλλα. Επομένως, θα χρειαστεί να αναμορφώσουμε ένα ή περισσότερα μέρη της διεργασίας.

Ακολουθώντας το μοντέλο του “κρεμμυδιού” έχουμε το πλεονέκτημα ότι μπορούμε να μελετάμε επιμέρους διεργασίες και συγχρόνως να εξετάζουμε κατά στάδια το σύνολο της παραγωγικής διαδικασίας σε μια χημική βιομηχανία, αποκτώντας προοδευτικά μια εποπτική εικόνα. Θα ξεκινήσουμε από την κρίσιμη διεργασία η οποία συνήθως είναι μια χημική αντίδραση. Επομένως έχουμε να μελετήσουμε το πρόβλημα της επιλογής χημικού αντιδραστήρα, του άριστου τρόπου και καλύτερων συνθηκών λειτουργίας και του τρόπου διατήρησης αυτών των συνθηκών και πρόληψης οιασδήποτε προβλημάτων. Αυτή η ενότητα αποτελεί συνέχεια και εν πολλοίς ολοκλήρωση, σε ένα πρώτο επίπεδο, του αντικειμένου των Χημικών Διεργασιών.

### 6.2 Παράγοντες προς εξέταση

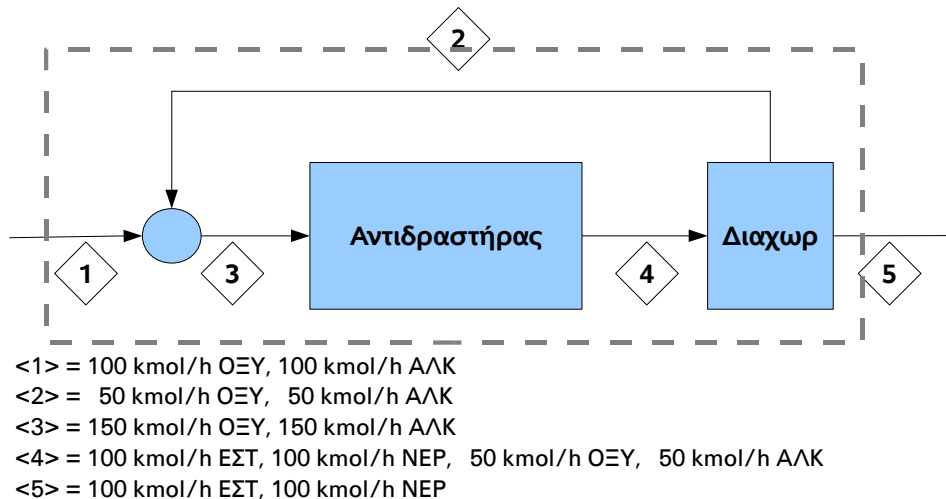
Αν κινηθούμε με βάση το “μοντέλο του κρεμμυδιού”, η επιλογή αντιδραστήρα είναι *η πιο σημαντική απόφαση* σε όλο το φύλλο ροής, άρα πρέπει να γυρνάμε σε κάθε στάδιο για να ελέγχουμε τις συνέπειες που είχε η αρχική μας επιλογή.

Διακρίνουμε τρεις κύριες πτυχές ή παράγοντες που πρέπει οπωσδήποτε να εξετάσουμε :

- Ο πιο σημαντικός είναι οι πρώτες ύλες, δηλαδή:
  - η **αποδοτικότητά** τους (efficiency – ο σημαντικότερος παράγοντας)
  - το κόστος τους (συχνά, το μεγαλύτερο της διεργασίας)
- Ο δεύτερος σημαντικότερος είναι
  - η μείωση της **απόδοσης του καταλύτη**
- Ο τρίτος κατά σειρά σπουδαιότητας, ειδικά για αντιδράσεις ρευστών, είναι
  - η **μεταφορά μάζας** που μπορεί να είναι εξίσου σημαντική με την ίδια την αντίδραση.

#### 6.2.1 Αποδοτικότητα πρώτων υλών (αντιδρώντος μίγματος):

Το πρώτο πράγμα που επιδιώκουμε είναι η λήψη του επιθυμητού προϊόντος με τον οικονομικότερο τρόπο, δηλαδή η μεγιστοποίηση της απόδοσης της διεργασίας στη βάση των καταναλισκόμενων πρώτων υλών. Η μείωση της απόδοσης έχει ως συνέπεια να πάρουμε μίγμα του επιθυμητού προϊόντος με υλικό που δεν αντέδρασε ή και με παραπροϊόντα που σχηματίστηκαν από άλλες, δευτερεύουσες αντιδράσεις σε σειρά ή παράλληλα με την κύρια. Αυτό συνεπάγεται ότι τελικά θα χρειαστεί να απορριφθεί ένα μέρος του παραγόμενου μίγματος, κατεργασμένο ή μη, δηλαδή έχουμε δημιουργία αποβλήτων με *περιβαλλοντικές συνέπειες* (για να μην αναφερθούμε και στο αυξημένο κόστος παραγωγής ανά μονάδα προϊόντος). Το θέμα των συνεπειών για το περιβάλλον θα εξεταστεί λεπτομερέστερα στην ενότητα σχετικά με τις λεγόμενες *καθαρές τεχνολογίες*.

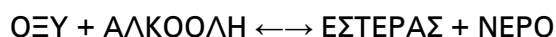


**Σχήμα 6.1** Ρεύματα και συστάσεις για διεργασία με αντιστρεπτή αντίδραση και ανακύκλωση υλικού που δεν αντέδρασε, σε μόνιμη κατάσταση. Η διεργασία περιλαμβάνει τη διακεκομμένη γραμμή, περιλαμβάνει δε, όχι μόνο τον αντιδραστήρα αλλά επίσης το διαχωριστήρα, το ρεύμα ανακύκλωσης και το σημείο όπου αυτό αναμιγνύεται με την τροφοδοσία.

Περιπτώσεις όπου έχουμε χαμηλή αποδοτικότητα (inefficiency) των πρώτων υλών είναι οι παρακάτω:

**α. Χαμηλή μετατροπή και αδυναμία ανακύκλωσης.** Αυτό αφορά τις περιπτώσεις αντιστρεπτών αντιδράσεων κατά τις οποίες είναι δύσκολο να διαχωρίσουμε το προϊόν από το αντιδρόν που δεν υπέστη μετατροπή και να το ανακυκλώσουμε.

Η σημασία της ανακύκλωσης είναι η εξής: όταν έχουμε αντιστρεπτές αντιδράσεις, η ανακύκλωση του υλικού που δεν αντέδρασε, οδηγεί σε μετατροπή που τείνει ασυμπτωτικά στο 100%. Για παράδειγμα, η αμφίδρομη αντίδραση



δίνει μίγμα με σύσταση ισορροπίας που αντιστοιχεί σε 66.7% μετατροπή του οξέος (ή της αλκοόλης). Αν διαχωρίσουμε και ανακυκλώσουμε το αντιδρόν μίγμα που παρέμεινε, δηλαδή το 33.3% της αρχικής τροφοδοσίας, αυτό θα υποστεί την ίδια μετατροπή, δηλαδή 66.7%. Τότε, με βάση υπολογισμού 100 kmol/h οξέος τροφοδοσία (πριν την ανακύκλωση) και την απλουστευτική παραδοχή δυνατότητας πλήρους διαχωρισμού αντιδρώντων από προϊόντα, εύκολα βρίσκουμε ότι σε λειτουργία μόνιμης κατάστασης (steady state) θα λάβουμε παροχή εστέρα εισερχόμενου στον αντιδραστήρα, ίση με 100 (1 + 0.333 + 0.333<sup>2</sup> + 0.333<sup>3</sup> + ...) = 150 kmol/h. Από αυτή, θα μετατρέπεται το 66.7 (1 + 0.333 + 0.333<sup>2</sup> + 0.333<sup>3</sup> + ...) = 100. Δηλαδή, με βάση υπολογισμού το αρχικό εισερχόμενο μίγμα (πριν την ανακύκλωση, ρεύμα <1> στο Σχ 6-1), έχουμε πλήρη μετατροπή στο ρεύμα εξόδου της διεργασίας (ρεύμα <5> στο σχήμα), αλλά με το κόστος της διακίνησης μεγαλύτερης ποσότητας υλικού στα όρια της διεργασίας, το οποίο συνεπάγεται ανάγκη για μεγαλύτερο όγκο αντιδραστήρα. Για μεγάλης διάρκειας λειτουργία του αντιδραστήρα (μήνες συνεχούς λειτουργίας μπορεί να είναι τυπική περίπτωση) η επιπλέον ποσότητα που βρίσκεται κάθε στιγμή στον αντιδραστήρα είναι αμελητέα συγκριτικά με τη συνολικά διακινούμενη ποσότητα σε όλη την περίοδο λειτουργίας. Επομένως, όταν κάνουμε ανακύκλωση αντιδρώντος μίγματος που περισσεύει έχουμε όντως σχεδόν 100% αποδοτικότητα της διεργασίας υπό την προϋπόθεση του τέλει διαχωρισμού μετά από την αντίδραση.

Η ανακύκλωση προϋποθέτει διαχωρισμό των αντιδρώντων από τα προϊόντα. Αν η κινητήρια δύναμη του διαχωρισμού είναι μικρή (παραπλήσιες πτητικότητες για απόσταξη, παραπλήσιες διαλυτότητες για εκχύλιση κλπ) αυτός είναι δύσκολος. Έτσι, δε μπορούμε να πετύχουμε τον παραπάνω στόχο, ή τουλάχιστον όχι σε ικανοποιητικό βαθμό και απομένουν άλλοι γνωστοί τρόποι αύξησης της απόδοσης με μετατόπιση της χημικής ισορροπίας όπως με έλεγχο των συνθηκών όπου διεξάγεται η αντίδραση (ψύξη για εξώθερμες και θέρμανση για ενδόθερμες αντιδράσεις κλπ). Περισσότερη συζήτηση για το θέμα αυτό θα γίνει κατά περίπτωση όταν αναφερθούμε σε συγκεκριμένες διαμορφώσεις και τύπους αντιδραστήρων, καθώς και στην Ενότητα περί καθαρής τεχνολογίας.

**β. Σχηματισμός παραπροϊόντων.** Αυτός μπορεί να λάβει χώρα είτε λόγω παράλληλων δευτερευουσών αντιδράσεων είτε λόγω περαιτέρω μετατροπής του προϊόντος σε άλλες ενώσεις. Οι επιλογές για τον τρόπο αντιμετώπισης ποικίλουν ανάλογα με τη φύση των συστατικών αυτών. Έτσι, τα παραπροϊόντα:

- μπορεί να έχουν και αυτά τα ίδια αξία οπότε πρέπει να τα διαχωρίσουμε και να τα συλλέξουμε,
- μπορεί να είναι κατάλληλα ως καύσιμα οπότε τα διαχωρίζουμε για να τα αξιοποιήσουμε αναλόγως<sup>1</sup>.

Αν δεν ισχύει τίποτε από τα δύο, υπάρχει πρόβλημα. Σε αυτή την περίπτωση τα παραπροϊόντα απορρίπτονται, συνεπώς χρειάζεται σύστημα διαχείρισης αποβλήτων. Αυτό συνεπάγεται πολυπλοκώτερο σχεδιασμό, καθώς και μεγαλύτερο πάγιο και λειτουργικό κόστος. Επιπλέον, όσο πιο πολύπλοκη είναι μια εγκατάσταση, τόσο μεγαλύτερες είναι οι πιθανότητες για αστοχίες, βλάβες, ατυχήματα κλπ με συνέπεια αυξημένο ενδεχόμενο αποβολής επικίνδυνων ρύπων στο περιβάλλον. Τότε, πρέπει να διερευνήσουμε αν είναι εφικτό να επιλεγεί άλλος τρόπος παρασκευής του προϊόντος.

**γ. Προσμείξεις (impurities) στην τροφοδοσία.** Το κυριότερο πρόβλημα είναι ότι μπορεί να δημιουργήσουν επιπλέον παραπροϊόντα. Επίσης, ακόμη και αν είναι αδρανείς, η συσσώρευσή τους λόγω της ανακύκλωσης επηρεάζει τη συγκέντρωση των άλλων συστατικών και μέσω αυτής την ισορροπία και το ρυθμό της αντίδρασης. Η πιο ενδεχόμενη τακτική είναι ο *καθαρισμός της τροφοδοσίας* πριν την εισαγωγή της. Άλλες πρακτικές θα συζητηθούν στην ενότητα περί καθαρής τεχνολογίας.

### 6.2.2 Αποδοτικότητα καταλύτη

Ο καταλύτης πάντα υφίσταται **υποβάθμιση** (degradation). Μπορούμε να διακρίνουμε δύο ακραίες περιπτώσεις του φαινομένου, για τις οποίες αναφέρουμε επιγραμματικά και τους τρόπους αντιμετώπισης που θα συζητήσουμε αναλυτικά στη συνέχεια:

- **Αργή υποβάθμιση** (σε διάστημα που μπορεί να φτάσει πολλούς μήνες):
  - Αν είναι εφικτό, κατά διαστήματα σταματάμε και βάζουμε καινούριο.
  - Αν για κάποιο λόγο δεν επιτρέπεται να σταματήσουμε, μοιράζουμε την παραγωγή σε δύο ή παραπάνω αντιδραστήρες που φορτώνονται εναλλάξ ή έχουμε έναν εφεδρικό σε αναμονή (stand-by) για να δουλεύει όταν ξεφορτώνουμε τον άλλο.
- **Γρήγορη υποβάθμιση** (σε πολύ μικρό διάστημα, ακόμη και λεπτά ή δευτερόλεπτα):  
Εδώ, η μόνη αποτελεσματική λύση είναι η κινούμενη ή ρευστοποιημένη κλίνη όπου ο καταλύτης ανανεώνεται συνεχώς. Αυτές οι διαμορφώσεις κλίνης καταλυτικών σωματιδίων θα περιγραφούν αναλυτικά στην αντίστοιχη υποενότητα.

<sup>1</sup> Μέριμνα πρέπει να ληφθεί για τη διάθεση των προϊόντων της καύσης. Σήμερα συζητείται το θέμα των εκπομπών CO<sub>2</sub> που θεωρείται ότι πρέπει να περιοριστούν για να αντιμετωπιστεί το φαινόμενο θερμοκηπίου.

### 6.2.3 Μεταφορά μάζας

Για αντιδραστήρες υγρού-υγρού και υγρού-αερίου, η μεταφορά μάζας μπορεί να είναι εξίσου σημαντική με την ίδια την αντίδραση, άρα πρέπει να διευκολύνεται αναλόγως. Στην υποενότητα περί ομογενών αντιδραστήρων γίνεται αναλυτικότερη παρουσίαση.

### 6.2.4 Τύποι αντιδραστήρα

Οι ανωτέρω παράγοντες εκδηλώνονται διαφορετικά σε κάθε πιθανή διαμόρφωση του αντιδραστήρα και αυτό θα καθοδηγήσει και την τελική επιλογή μας για τον τύπο αντιδραστήρα. Υπενθυμίζουμε εν συντομία τις βασικές κατηγοριοποιήσεις των αντιδραστήρων *συνεχούς* λειτουργίας στις οποίες και θα αναφερθούμε πιο αναλυτικά παρακάτω:

- Ομογενείς αντιδραστήρες
  - αυλωτοί, εμβολικής ροής (PFR)
  - αναδευόμενοι (CSTR)
- Ετερογενείς αντιδραστήρες
  - σταθερής κλίνης
    - καταλυτικοί
    - μη καταλυτικοί
  - κινούμενης κλίνης, καταλυτικοί
  - ρευστοποιημένης κλίνης
    - καταλυτικοί
    - μη καταλυτικοί
- Κάμινοι (για λασπώδη μίγματα - slurries)

## 6.3 Έλεγχος θερμοκρασίας

Οι παράγοντες που συζητήθηκαν στην υποενότητα 7.2 αφορούν κυρίως τους στόχους που επιδιώκουμε, ιδιαίτερα όσον αφορά την αποδοτικότητα της διεργασίας. Το πώς θα τους πετύχουμε έχει στενή σχέση με τις συνθήκες διεξαγωγής της αντίδρασης. Γι' αυτό τώρα θα συζητήσουμε τη **θερμοκρασία** και την ανάγκη για έλεγχο αυτής. Πράγματι, η θερμοκρασία παίζει ρόλο όχι μόνο στην αποδοτικότητα με όρους μετατροπής αλλά και στη συνολική απόδοση της διεργασίας με όρους ταχύτητας παραγωγής λόγω ταχύτητας αντίδρασης, όπως και στην εμφάνιση ή μη παραπροϊόντων και συνεπαγόμενη επιλεκτικότητα ή μη του καταλύτη.

### 6.3.1 Τρόποι ελέγχου θερμοκρασίας

Σε πολλές περιπτώσεις, ιδιαίτερα στους ετερογενείς αντιδραστήρες, το πρόβλημα ελέγχου της θερμοκρασίας σχετίζεται στενά με το πρόβλημα *αριστοποίησης κατανομής* (profile optimization), εν προκειμένω, κατανομής θερμοκρασιών κατά μήκος του αντιδραστήρα, το οποίο έχει αναφερθεί για πρώτη φορά στην Ενότητα 5.3. Στις επόμενες σελίδες, θα έχουμε την ευκαιρία να συζητήσουμε τους παρακάτω τρόπους ελέγχου για τη διατήρηση του επιθυμητού θερμοκρασιακού προφίλ:

- ψυχρές και θερμές εγχύσεις
- έμμεση μεταφορά θερμότητας (εναλλαγή)
- φορείς θερμότητας
- προφίλ του καταλύτη

Επίσης, συνηθίζεται ή ταχεία ψύξη του ρεύματος εξόδου για να διακοπεί η αντίδραση ή να μην έχουμε υπερβολική θερμότητα προς απομάκρυνση στη συνέχεια.

### Τρόποι ελέγχου θερμοκρασίας σε αδιαβατικές συνθήκες.

Η αδιαβατική λειτουργία αποτελεί την πιο εύκολη και φθηνότερη σχεδιαστική επιλογή και την εξετάζουμε πρώτη. Εδώ μπορεί να έχουμε υπερβολική αύξηση ή μείωση της θερμοκρασίας, όταν λαμβάνουν χώρα εξώθερμες ή ενδόθερμες αντιδράσεις, αντίστοιχα. Αναλυτικά, οι τρόποι ελέγχου

συνίστανται στα εξής:

**i. Ψυχρές και θερμές εγχύσεις** (cold shots, hot shots). Αυτός ο τρόπος δεν είναι παρά η έγχυση νέας ποσότητας τροφοδοσίας σε ενδιάμεσες χρονικές στιγμές. Αυτό ελέγχει αφ' ενός τη θερμοκρασία και αφ' ετέρου το ρυθμό αντίδρασης επειδή μεταβάλλει και τις συγκεντρώσεις.

**ii. Έμμεση ψύξη/θέρμανση**, δηλαδή μέσω μιας επιφάνειας μεταφοράς θερμότητας, π.χ. εξέλιξη της αντίδρασης σε σωλήνα που περιβάλλεται από ψυκτικό ή θερμαντικό μέσον. Εναλλακτικά, μπορεί να πάρουμε υλικό από τον αντιδραστήρα, να το θερμάνουμε κάπου αλλού και να το επιστρέψουμε στον αντιδραστήρα.

**iii. Φορέας θερμότητας ή φέρον υλικό**. Η ανάμιξη της τροφοδοσίας με ένα αδρανές υλικό μπορεί να αυξήσει τη θερμοχωρητικότητα της μειώνοντας το ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας λόγω της αντίδρασης. Μερικές φορές, μπορεί να μην είναι άλλο υλικό αλλά η ίδια η τροφοδοσία που παίζει αυτό το ρόλο, δηλαδή πολύ απλά να χρησιμοποιήσουμε περίσσεια. Δεύτερος τρόπος είναι η ανακύκλωση του προϊόντος ή των παραπροϊόντων αρκεί να μη βλάπτει την εκλεκτικότητα ή την απόδοση. Τρίτος τρόπος είναι κάποιο άλλο αδρανές υλικό όπως ατμός.

**iv. Κατανομή (προφίλ) του καταλύτη**. Ο στερεός καταλύτης που πιθανά χρησιμοποιούμε, υπάρχει σε μορφή τεμαχιδίων (pellets) και όσο μικρότερα είναι αυτά τόσο πιο αποτελεσματικός ο καταλύτης, αλλά με τη διαφορά ότι επειδή γεμίζουν περισσότερο το χώρο υπάρχει μεγαλύτερη πώση πίεσης δηλαδή πρέπει να δοθεί περισσότερη ενέργεια για να περάσει ρευστό διαμέσου της καταλυτικής κλίνης. Το σχήμα των τεμαχιδίων επηρεάζει την αποτελεσματικότητα του καταλύτη:

πλακίδια > κύλινδροι > σφαίρες.

Αυτή η αλλαγή της αποτελεσματικότητας δεν είναι πάντα κακό γιατί μπορούμε να το εκμεταλλευτούμε για να ελέγχουμε τις συνθήκες ως εξής: σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης σχηματίζουμε στρώματα καταλύτη όπου σε κάθε στρώμα τα τεμαχίδια έχουν διαφορετικό σχήμα και μέγεθος από το επόμενο και έτσι η αντίδραση προχωρά με διαφορετικό ρυθμό σε κάθε στρώμα και ανάλογα και ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας.

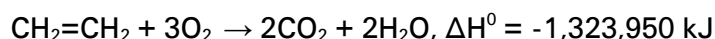
Για παράδειγμα, ας θεωρήσουμε *αυλωτό* αντιδραστήρα με *σταθερή καταλυτική* κλίνη όπου λαμβάνει χώρα *εξώθερμη* αντίδραση. Αν και χρησιμοποιούμε εξωτερικό ψυκτικό μέσο, εκτός από την ψύξη θέλουμε και η κατανομή της θερμοκρασίας να είναι ομοιόμορφη. Αν έχουμε ομοιόμορφη κατανομή σχήματος και μεγέθους καταλύτη αυτό δε θα συμβεί. Στην είσοδο της τροφοδοσίας όπου έχουμε υψηλή συγκέντρωση αντιδρώντων, θα έχουμε και μεγάλη έκλυση θερμότητας που δεν προλαβαίνει να την απομακρύνει το ψυκτικό. Έτσι, θα έχουμε αύξηση κατά μήκος του αυλού μέχρι ένα σημείο λίγο μετά την είσοδο και μετά σταδιακή μείωση. Αυτό το διορθώνουμε βάζοντας στην αρχή στρώματα καταλύτη με μεγαλύτερα τεμαχίδια και σχήμα που έχει μικρότερη ειδική επιφάνεια οπότε είναι λιγότερο δραστικά και αποφεύγεται η απότομη αύξηση οδηγώντας σε πιο ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας. Επίσης, μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει και αδρανή τεμαχίδια για να "αραιώσει" τον καταλύτη. Στην αρχή τοποθετούμε τα αδρανή τεμαχίδια σε μεγαλύτερο ποσοστό και μετά ακολουθούν στρώματα με περιεκτικότητα όλο και μικρότερη σε αυτά.

Αναφέρουμε δύο παραδείγματα επιλογής τρόπου ελέγχου της θερμοκρασίας ανάλογα με τις ιδιαιτερότητες του συστήματος.

**ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 6-1:** Θεωρούμε την περίπτωση της παραγωγής αιθυλενοξειδίου με καταλύτη σε υπόστρωμα αργύρου.

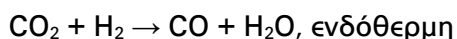
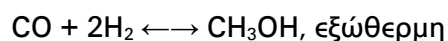


Ταυτόχρονα, συμβαίνει μια παράλληλη αντίδραση οδηγώντας σε απώλεια εκλεκτικότητας:



Η διεργασία διεξάγεται σε αυλωτό αντιδραστήρα με σταθερή καταλυτική κλίνη και εξωτερικό ψυκτικό ρευστό. Αν χρησιμοποιήσουμε ομοιόμορφη κατανομή καταλύτη, τότε οδηγούμαστε σε αύξηση της θερμοκρασίας λίγο μετά την είσοδο, πράγμα που επιταχύνει τη δεύτερη αντίδραση και έχουμε μεγάλη απώλεια εκλεκτικότητας<sup>2</sup>. Τροποποιώντας την κατανομή του καταλύτη όπως προαναφέραμε, αποφεύγουμε αυτό το πρόβλημα και διατηρούμε την εκλεκτικότητα του καταλυτικού συστήματος.

**ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 6-2:** Εξετάζουμε την παραγωγή μεθανόλης από αέριο σύνθεσης σε αυλωτό αντιδραστήρα σταθερής καταλυτικής κλίνης.



Συνολικά, η διεργασία είναι εξώθερμη. Προτείνονται δύο τρόποι ελέγχου της θερμοκρασίας: με υπέρθερμο ατμό στους 250 °C περίπου και με ψυχρές εγχύσεις. Στην πρώτη περίπτωση θα παρατηρηθεί μικρή άνοδος λίγο μετά την είσοδο, αλλά σύντομα επανέρχεται και σταθεροποιείται η διαφορά σε ένα offset 4 βαθμών. Στη δεύτερη περίπτωση έχουμε θέρμανση κατά 30 βαθμούς μέχρι την επόμενη έγχυση. Αυτές οι διακυμάνσεις μπορεί να επιτρέψουν τυχαία τοπική υπερθέρμανση του καταλύτη (θερμά σημεία – hot spots) και μείωση του χρόνου ζωής του.

### 6.3.2 Έλεγχος θερμοκρασίας εξόδου.

Ακόμη και αν υπάρχει ικανοποιητικός έλεγχος της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα, το εξερχόμενο ρεύμα πρέπει να υποστεί ταχεία ψύξη για να εμποδιστεί σχηματισμός περίσσειας προϊόντος. Αυτό μπορεί να γίνει είτε με **έμμεση** είτε με **άμεση ψύξη** δηλαδή *ανάμιξη με κάποιο άλλο ρευστό*, π.χ. ανάμιξη αερίου με εξατμιζόμενο ρευστό. Λόγοι που μπορεί να επιβάλλουν άμεση ψύξη είναι:

- ταχύτατη αντίδραση που πρέπει να σταματήσει αμέσως με την έξοδο από τον αντιδραστήρα
- τα προϊόντα είναι τόσο θερμά ή διαβρωτικά ώστε η διοχέτευσή τους σε εναλλάκτη απαιτεί ειδικά υλικά και σχεδιασμό με το ανάλογο κόστος
- κίνδυνος συσσώρευσης υπολειμμάτων (fouling) στον εναλλάκτη

Αλλά για να εφαρμόσουμε την άμεση ψύξη πρέπει επίσης να προσέξουμε τα εξής:

- το εξατμιζόμενο υγρό πρέπει μετά να διαχωρίζεται εύκολα και να ανακυκλώνεται με το μικρότερο κόστος.
- Αν γίνεται, να αποφεύγονται “ξένα” υλικά, δηλαδή υλικά άλλης προέλευσης που δεν υπεισέρχονται ήδη με κάποιο τρόπο στη διεργασία, επειδή:
  - μπορεί να προστεθεί ανάγκη για επιπλέον διαχωρισμούς που δεν υπάρχουν από τη φύση της διεργασίας,
  - θα παρουσιαστούν νέα προβλήματα καθαρότητας προϊόντος και τήρησης προδιαγραφών,
  - υπάρχει γενικά δυσκολία αποτελεσματικού διαχωρισμού και ανακύκλωσης ξένων υλικών.

Τα παραπάνω μπορούν να θεωρηθούν ειδικές περιπτώσεις ενός γενικού κανόνα που βασίζεται στην απλή λογική και στην ανάγκη πρόληψης: ο καλύτερος τρόπος να αποφύγουμε τα

<sup>2</sup> Υπενθυμίζουμε ότι βασική λειτουργία του καταλύτη είναι η εκλεκτικότητα επειδή λόγω της εξειδίκευσής του, επιταχύνει μόνο την αντίδραση που μας ενδιαφέρει. Αν η εκλεκτικότητα μειωθεί λόγω των συνθηκών, χάνεται ένας βασικός λόγος χρήσης του καταλύτη.

προβλήματα με τις κάθε είδους εκροές είναι να μην τα δημιουργούμε!

#### **6.4 Υποβάθμιση καταλύτη**

Γνωρίζουμε ότι ένας καταλύτης μπορεί να υποστεί “δηλητηρίαση” από διάφορα συστατικά και να χάσει τις χρήσιμες ιδιότητές του. Η γνώση του ρυθμού με τον οποίο συμβαίνει αυτό, θα καθορίσει όχι μόνο την επιλογή του καταλύτη και των συνθηκών της διεργασίας, αλλά και τη διαμόρφωση του αντιδραστήρα (σταθερή ή κινούμενη κλίνη). Στις βιομηχανικές διεργασίες μπορεί να παρουσιαστούν και άλλες αιτίες μείωσης της αποδοτικότητας του καταλύτη εκτός από δηλητηρίαση, οι οποίες είναι όχι πάντα χημικής προέλευσης, και τις παρουσιάζουμε στη συνέχεια:

##### **6.4.1 Φυσικές απώλειες**

Αυτό είναι σημαντικός παράγοντας στα ομογενή καταλυτικά συστήματα (π.χ. εστεροποίηση οξικού οξέος και αιθανόλης με καταλύτη πυκνό θειικό οξύ). Εκεί πρέπει να κάνουμε διαχωρισμό για να ξαναπάρουμε και να ανακυκλώσουμε τον καταλύτη. Εφόσον κανένας διαχωρισμός δεν είναι τέλειος, θα έχουμε απώλεια καταλύτη και αντίστοιχες περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Στους ετερογενείς καταλύτες, το πρόβλημα είναι εμφανέστερο στις ρευστοποιημένες κλίμες σωματιδίων. Εκεί, τα τεμαχίδια αιωρούνται στο ανερχόμενο αέριο ρεύμα και συγκρούμενα σπάζουν σε λεπτότερα σωματίδια και σταδιακά κονιορτοποιούνται. Στην έξοδο, τα στερεά σωματίδια διαχωρίζονται και επανεισάγονται αλλά τα λεπτότερα, κονιορτοποιημένο κλάσμα διαφεύγει οπότε η μάζα καταλύτη που υπάρχει στον αντιδραστήρα, προοδευτικά μειώνεται και χρειάζεται αναπλήρωση.

##### **6.4.2 Επιφανειακές επικαθήσεις**

Όταν έχουμε στερεό καταλύτη σε υγρή φάση είναι πιθανό ότι τα πιο δυσδιάλυτα συστατικά του μίγματος θα αρχίσουν να επικάθονται στην επιφάνεια των καταλυτικών σωματιδίων. Παρόμοια, αν ο καταλύτης βρίσκεται στην αέρια φάση, θα υπάρξουν επικαθήσεις από τα λιγότερα πτητικά. Το στρώμα που σχηματίζεται αυξάνει την αντίσταση στην προσρόφηση και εισχώρηση των αντιδρώντων συστατικών. Στις αντιδράσεις με υδρογονάνθρακες, άνθρακας εναποτίθεται στον καταλύτη σχηματίζοντας το λεγόμενο κωκ. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με ρύθμιση της σύστασης του μίγματος ή να απομακρυνθεί με οξείδωση σε υψηλή θερμοκρασία (το οποίο όμως συνεπάγεται παραγωγή CO<sub>2</sub> και θεωρείται ότι απαιτεί περαιτέρω χειρισμούς για τη διάθεσή του).

##### **6.4.3 Πυροσυσσωμάτωση (sintering) ή σχηματισμός σκωρίας**

Αυτό το φαινόμενο συνίσταται στην αναδιάταξη των μορίων σε ένα στερεό σωματίδιο, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και πλησιάζει το σημείο τήξεως, ώστε να εξομαλυνθεί η επιφάνειά του και να ελαττωθεί η φαινόμενη ειδική επιφάνεια του καταλύτη. Το φαινόμενο μπορεί να εκκινήσει ήδη από το μισό του σημείου τήξεως και μπορεί να συμβεί είτε σε θερμά σημεία (hot spots) που σχηματίζονται στην κλίνη λόγω ανεπαρκούς μεταφοράς θερμότητας ή ανάμιξης ή κατά την αναγέννηση του καταλύτη για την οξείδωση του κωκ που προαναφέραμε.

##### **6.4.4 Δηλητηρίαση**

Τα λεγόμενα δηλητήρια του καταλύτη είναι προσμίξεις της τροφοδοσίας ή προϊόντα διάβρωσης και αντιδρούν με τον καταλύτη ή ροφώνται χημικά στα σωματίδιά τους, μειώνοντας τη δραστηριότητά του αντιστρεπτά ή και αναντίστρεπτα.

##### **6.4.5 Χημική μεταβολή**

Θεωρητικά, στο τέλος της αντίδρασης ο καταλύτης έχει μείνει ανέπαφος. Στην πράξη, ακόμη και οι καταλύτες μερικές φορές υφίστανται κάποιες βραδείες χημικές μετατροπές.

Η υποβάθμιση του καταλύτη λόγω των παραπάνω παραγόντων, οδηγεί σε μείωση του ρυθμού της αντίδρασης, πράγμα που μπορεί να αντισταθμιστεί με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό όμως, βλάπτει ακόμη περισσότερο τον καταλύτη και μειώνει την επιλεκτικότητα του συστήματος.

## 6.5. Αντιδραστήρες αερίου-υγρού και υγρού-υγρού

Υπάρχουν αντιδραστήρες που παίρνουν την τροφοδοσία σε δύο διαφορετικές φάσεις, αέρια και υγρή ή υγρή και υγρή. Αυτό μπορεί να συμβαίνει:

- αναγκαστικά επειδή τα αντιδρώντα είναι σε αυτή την κατάσταση στις δεδομένες συνθήκες
- από πρόθεση επειδή θέλουμε
  - να απομακρύνουμε κάποιο συστατικό από τη μία φάση ή
  - να βελτιώσουμε την εκλεκτικότητα

Αν έχουμε δύο φάσεις αυτές πρέπει να αναμιχθούν για να έχουμε επαρκή μεταφορά μάζας μεταξύ των φάσεων. Ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης περιλαμβάνει και την αντίσταση στη μεταφορά μάζας εκτός από την ίδια τη χημική αντίδραση. Επομένως, πρέπει να μελετήσουμε κατά περίπτωση τις δυσκολίες και τα προβλήματα που αφορούν:

- την ανάμιξη
- τη μεταφορά μάζας
- την αντίδραση.

### 6.5.1 Αντιδραστήρες αερίου-υγρού

Αν έχουμε υγρή και αέρια φάση σε επαφή και η αντίδραση γίνεται στη διεπιφάνεια, τότε μπορούμε να εξάγουμε ένα ρυθμό όπου ο συντελεστής της αντίστασης είναι άθροισμα των αντιστάσεων στο υγρό και στο αέριο:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_{G,i}} + \frac{H_i}{\rho_L} \frac{1}{k_{L,i}} \quad (7-1)$$

όπου  $K$  ο συνολικός συντελεστής μεταφοράς μάζας, ενώ η κινητήρια δύναμη είναι

$$\Delta\Phi = p_{G,i} - \frac{H_i}{\rho_L} C_{L,i} \quad (7-2)$$

όπου  $H$  η σταθερά του Henry,  $p_{G,i}$  η μερική πίεση του συστατικού  $i$ ,  $\rho_L$  η μοριακή πυκνότητα της υγρής φάσης και  $C_{L,i}$  η συγκέντρωση του  $i$  συστατικού στην υγρή φάση. Τότε, για το ρυθμό μεταφοράς του συστατικού  $i$  σε μόνιμη κατάσταση,  $N_i$  μπορούμε να γράψουμε:

$$N_i = N_{G,i} = N_{L,i} = \frac{\Delta\Phi}{K A} \quad (7-3)$$

όπου  $A$  το εμβαδό της διεπιφάνειας αερίου-υγρού και οι δείκτες  $G$  και  $L$  υποδηλώνουν τους ρυθμούς μεταφοράς στην αέρια και υγρή φάση. Στη συνέχεια, θεωρούμε ότι το αντιδρόν πρέπει να πάει από το αέριο στο υγρό για να αντιδράσει. Εξετάζουμε τη συνεισφορά διαφόρων παραγόντων.

#### Επίπτωση από μεταφορά μάζας

Ο πρώτος όρος στην έκφραση για το συντελεστή μεταφοράς είναι η αντίσταση μεταφοράς του αερίου και ο δεύτερος του υγρού. Ανάλογα με τη διαλυτότητα (βλ. σταθερά Henry), ο ρυθμός ελέγχεται

- από το υγρό για δυσδιάλυτα αέρια
- από το αέριο για ευδιάλυτα αέρια

επειδή μεγάλη σταθερά Henry (μικρή διαλυτότητα) σημαίνει αντίσταση υγρού πολύ μεγαλύτερη, ενώ στην αντίθετη περίπτωση, η αντίσταση του αερίου είναι μεγαλύτερη.

#### Επίπτωση από την αντίδραση

Αν το υγρό αντιδρά με ένα αέριο αυξάνει και τη διαλυτότητά του γιατί η κατανάλωση του



διαλυόμενου συστατικού κρατά τη διαφορά συγκέντρωσης (κινητήρια δύναμη) σταθερή και άρα και το ρυθμό μεταφοράς. Όσο ταχύτερη η αντίδραση τόσο μικρότερη και η αντίσταση από το υγρό.

#### **Διατάξεις για τη διεξαγωγή αντίδρασης υγρού-αερίου**

Με βάση τα παραπάνω, εκτιμούμε τη συμπεριφορά δυνατών διαφορετικών διατάξεων ενός αντιδραστήρα αερίου-υγρού.

**α.** Η πιο συνήθης διάταξη είναι αυτή της **αντιρροής** όπου θεωρούμε ότι έχουμε *εμβολική ροή και για τις δύο φάσεις* και γίνεται χρήση **δίσκων** ή **σταθερής κλίνης** πληρωτικού υλικού (ή καταλυτικής κλίνης) για αύξηση της διεπιφάνειας. Το υγρό κατέρχεται ενώ το αέριο ανέρχεται. Αυτή θα χρησιμοποιήσουμε ως μέτρο σύγκρισης για τις υπόλοιπες.

**β.** Άλλη διάταξη είναι μια παραλλαγή της προηγούμενης που διαφέρει μόνο στο ότι τα δύο ρεύματα έρχονται σε επαφή κινούμενα σε **ομορροή** (παράλληλα, προς την ίδια κατεύθυνση). Γενικά, αυτή η διάταξη έχει *χαμηλότερη απόδοση* από την αντιρροή αλλά μπορεί να είναι *απαραίτητη για ροή αερίου πολύ μεγαλύτερη από τη ροή υγρού* (π.χ. καταλύτης και μεγάλη περίσσεια αερίου) αλλιώς το αέριο εμποδίζει τη ροή του υγρού.

**γ.** Παραλλαγή της προηγούμενης είναι η **ομορροή** σε σωλήνα με **ανακλαστήρες** (baffles) για καλύτερη ανάδευση.

**δ.** Επόμενη διάταξη προς εξέταση είναι η **αντιρροή με ψεκασμό υγρού**. Εδώ, η θεωρητική ανάλυση και μελέτη γίνεται με την παραδοχή μοντέλου εμβολική ροής για το αέριο και πλήρους ανάμιξης για το υγρό. Προτιμάται για *ευδιάλυτα αέρια* και υγρά που περιέχουν ή σχηματίζουν στερεά ή ρυπαίνουν τις σταθερές κλίνες (fouling) έναντι των οποίων κατά τα άλλα έχουν μικρότερη απόδοση.

**ε. αντιρροή με ανερχόμενες φυσαλίδες** (όπου δεχόμαστε εμβολική ροή για το υγρό και πλήρη ανάμιξη για το αέριο). Αυτή η διάταξη είναι προτιμώτερη για *δυσδιάλυτα* αέρια και *υγρά με χαμηλό ιξώδες*. Και εδώ επίσης έχουμε μικρότερη απόδοση από σταθερή κλίνη, αλλά προτιμάται

- εφόσον έχει σημασία ο χρόνος παραμονής επειδή παίρνει περισσότερο υγρό,
- αν υπάρχουν στερεά που μπορεί να αποφράξουν την κλίνη.

**στ. Αναδευόμενη δεξαμενή με ανερχόμενες φυσαλίδες:** όπου δεχόμαστε τέλεια ανάμιξη και για τις δύο φάσεις. Αυτή μειονεκτεί ως προς το ότι έχει χαμηλή κινητήρια δύναμη, αλλά προτιμάται έναντι της σταθερής κλίνης αν το υγρό έχει μεγάλο ιξώδες, οπότε θα αργούσε να περάσει μέσα από την κλίνη και θα υπήρχε μεγάλη πτώση πίεσης.

*Συμπερασματικά:* προτιμούμε **σταθερές κλίνες με αντιρροή**, εκτός αν υπάρχουν ειδικοί λόγοι που υπαγορεύουν άλλες διαμορφώσεις.

#### **Επιρροή θερμοκρασίας:**

Αυτή είναι πολύπλοκη γιατί υπεισέρχονται οι εξής ανταγωνιστικοί παράγοντες:

- αύξηση ρυθμού αντίδρασης,
- μείωση διαλυτότητας αερίου,
- αύξηση ρυθμών μεταφοράς μάζας,
- αύξηση πηχικότητας υγρού και συνεπαγόμενη μείωση μερικής πίεσης αερίου αντιδρώντος,
- μεταβολή παραμέτρων που αφορούν άλλες αντιδράσεις στο σύστημα, παραγόμενα παραπροϊόντα κλπ,
- πιθανή επίπτωση μεταβαλλόμενης μεταφοράς μάζας στις παράλληλες αντιδράσεις και άρα στην εκλεκτικότητα.

### 6.5.2 Αντιδραστήρες υγρού-υγρού

Εξετάζουμε τώρα την περίπτωση όπου και οι δύο φάσεις είναι υγρές, όπως π.χ. στη νίτρωση και θείωση οργανικών υγρών. Η ανάλυση είναι παρόμοια με την περίπτωση αερίου-υγρού, μόνο που τώρα μιλάμε για δύο αντιστάσεις των δύο υγρών φάσεων αντί για αντίσταση αερίου και αντίσταση υγρού στη μεταφορά μάζας. Γενικά, η σχέση των διαλυτοτήτων είναι τέτοια ώστε η έκταση της αντίδρασης στη μία από τις δύο φάσεις να αγνοείται.

Για να υπάρξει μεταφορά μάζας και να γίνει η αντίδραση, η μία από τις δύο φάσεις πρέπει να διασπαρεί στην άλλη. Συνήθως επιλέγεται αυτή με τη μικρότερη παροχή (ερώτηση: γιατί; )

Ο συνολικός συντελεστής μεταφορά μάζας εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

- φυσικές ιδιότητες υγρών,
- εμβαδόν της διεπιφάνειας, δηλαδή, σε τελική ανάλυση,
  - το μέγεθος των σταγονιδίων,
  - το κλάσμα όγκου της διεσπαρμένης φάσης στον αντιδραστήρα.

Η διασπορά επιτυγχάνεται:

- με αναδευτήρα
- με άντληση των υγρών

Ο συνεπαγόμενος βαθμός διασποράς εξαρτάται από:

- την ισχύ της ανάδευσης ή άντλησης,
- τη διεπιφανειακή τάση και
- τις φυσικές ιδιότητες των υγρών.

Αν και θέλουμε μεγάλη διασπορά και άρα διεπιφάνεια, αν υπερβάλλουμε στη διασπορά μπορεί να σχηματιστεί γαλάκτωμα που δεν διαχωρίζεται εύκολα.

#### Διατάξεις για τη διεξαγωγή αντίδρασης υγρού-υγρού

Οι ακόλουθες διατάξεις χρησιμοποιούνται συχνά σε έναν αντιδραστήρα υγρού-υγρού.

**α.** Αντιδραστήρας **αντιρροής** όπου θεωρείται εμβολική ροή και για τις δύο φάσεις, με χρήση δίσκων ή πληρωτικού υλικού (ή καταλυτικής κλίνης) για αύξηση της διεπιφάνειας

**β. Πολυβάθμιος** αντιδραστήρας με αντιρροή και διασπορά μέσω αναδευτήρων. Η ροή θεωρείται ότι προσεγγίζει την εμβολική ροή και για τις δύο φάσεις.

**γ.** Στατικοί **αναμίκτης** (ανακλαστήρες) με εναλλασσόμενη διεύθυνση, σε αντιδραστήρα **ομορροής**, που προσεγγίζει την εμβολική ροή και για τις δύο φάσεις. Αυτή η διάταξη είναι κατάλληλη για μικρούς χρόνους παραμονής.

**δ. Αντιρροή με ψεκασμό** του πιο ελαφρού υγρού από κάτω προς τα πάνω. Θεωρούμε εμβολική ροή για το ελαφρύ υγρό και πλήρη ανάμιξη για το βαρύ υγρό, αν θέλουμε να μοντελοποιήσουμε το σύστημα.

**ε. Αντιρροή με ψεκασμό** του βαρύτερου υγρού από πάνω προς τα κάτω. Εδώ, αντίθετα, θεωρούμε εμβολική ροή για το βαρύ υγρό και ανάμιξη για το ελαφρύ υγρό.

Οι περιπτώσεις (δ) και (ε) δίνουν χαμηλότερη κινητήρια δύναμη από τις (α), (β) και (γ).

**στ. Αναμίκτης** ακολουθούμενος από **δεξαμενή κατακάθισης**. Μπορεί να συνδυαστούν πολλές τέτοιες βαθμίδες με **αντιρροή** (τέίνει σε εμβολική ροή) ή με **εγκάρσια** ροή και απομάκρυνση υγρού για να διατηρείται η κινητήρια δύναμη.

## **6.6 Διαμορφώσεις ή τύποι αντιδραστήρα**

### **6.6.1 Αυλωτοί αντιδραστήρες**

Οι αυλωτοί αντιδραστήρες μπορούν να διαταχθούν παράλληλα όπως και οι σωλήνες σε έναν εναλλάκτη αυλών-κελύφους, για να επιτευχθεί καλύτερη εναλλαγή θερμότητας. Προτιμώνται όταν απαιτείται υψηλός ρυθμός μεταφοράς θερμότητας, αλλά είναι πιο δύσκολο να επιτευχθεί ανάμιξη χωρίς ανακλαστήρες. Γι' αυτό δεν είναι οι πιο κατάλληλοι για πολυφασικά αντιδρώντα μίγματα. Επίσης, προτιμώνται όταν απαιτείται υψηλή πίεση. Τότε, για μικρή διάμετρο αρκεί μικρότερο πάχος τοιχώματος, άρα μπορεί να είναι πιο οικονομικό από την άποψη της ποσότητας υλικού κατασκευής και άρα του πάγιου κόστους, να επιλεγούν μικρότερης διαμέτρου αντιδραστήρες.

### **6.6.2 Αναδευόμενοι αντιδραστήρες**

Χρειάζονται όταν υπάρχει τουλάχιστον μία υγρή φάση, αρκεί να μην είναι πολύ ιξώδης. Η άλλη φάση (ή φάσεις) μπορεί να είναι στερεή, υγρή ή αέρια. Οι αναδευόμενοι αντιδραστήρες μπορεί να είναι διαλείποντος, ημιδιαλείποντος ή συνεχούς έργου. Όταν είναι συνεχούς έργου, ο αυτόματος έλεγχος είναι πιο απλός και αυτό οδηγεί σε μείωση του κόστους λόγω εργατικών, αλλά και καλύτερη τήρηση των προδιαγραφών για τη σύσταση του προϊόντος.

Μειονεκτούν όταν χρειάζεται υψηλή πίεση. Επίσης, απαιτούν απόθεμα προϊόντος. Αυτό, εκτός του ότι απαιτεί πρόσθετο αποθηκευτικό εξοπλισμό και χώρο είναι και ένα ζήτημα από πλευράς ασφάλειας, όπως θα συζητηθεί στη σχετική Ενότητα. Σε αυτές τις περιπτώσεις προτιμώνται αυλωτοί αντιδραστήρες.

Η εναλλαγή θερμότητας επιτυγχάνεται με τα εξής μέσα:

- εξωτερικός μανδύας,
- εσωτερική σωλήνωση,
- διοχέτευση μέρους του εξερχόμενου μίγματος σε εξωτερικό εναλλάκτη και ανακύκλωση,
- αφαίρεση μέρους του αντιδρώντος μίγματος, ψύξη και επαναφορά, ώστε να εμποδιστεί η ανύψωση της θερμοκρασίας.

Αν είναι επιθυμητή η προσέγγιση εμβολικής ροής αλλά ο όγκος του αντιδραστήρα είναι μεγάλος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αναδευόμενοι αντιδραστήρες σε σειρά. Αυτό έχει και το πλεονέκτημα του καλύτερου ελέγχου της θερμοκρασίας.

### **6.6.3 Καταλυτικοί αντιδραστήρες σταθερής κλίνης**

Εδώ ισχύουν οι μέθοδοι ελέγχου θερμοκρασίας που αναφέραμε, αλλά είναι πάντα δύσκολο και υπάρχουν ανομοιογένειες που οδηγούν σε θερμές εστίες και τοπική καταστροφή του καταλύτη. Για ανανέωση του καταλύτη χρειάζονται τουλάχιστον δύο αντιδραστήρες με τον ένα για εφεδρεία του άλλου.

Ο απλούστερος σχεδιασμός είναι αυτός του αδιαβατικού αντιδραστήρα, αλλά επειδή σχεδόν σίγουρα θα χρειαστεί έλεγχος θερμοκρασίας, μπορεί να γίνει κάτι από τα εξής:

- θερμές/ψυχρές εγχύσεις
- εναλλαγή σταθερών κλινών με ενδιάμεσα συστήματα μεταφοράς θερμότητας
- διάταξη αυλών που περιέχουν καταλύτη, σε κέλυφος πλήρες θερμομαντικού ή ψυκτικού.

### **6.6.4 Μη καταλυτικοί αντιδραστήρες σταθερής κλίνης**

Χρησιμοποιούνται για αντίδραση στερεού με αέριο, όπου το στερεό μπορεί να αναγεννηθεί, όπως για παράδειγμα απομάκρυνση υδροθείου από κάποιο αέριο με αντίδραση με τριοξειδιο σιδήρου προς θειούχο σίδηρο και νερό και αναγέννηση του οξειδίου με αντίδραση του θειούχου με οξυγόνο από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Η αναγέννηση απαιτεί εφεδρικό αντιδραστήρα.

Επίσης, για αντίδραση αερίου-υγρού, χρησιμοποιείται στερεά κλίνη που απορροφά τα ρευστά, π.χ. απομάκρυνση υδροθείου και διοξειδίου του άνθρακα από φυσικό αέριο με αντίδραση με μονοαιθανολαμίνη η οποία αναγεννάται για να μεταφερθούν τα αέρια προς επεξεργασία και ανακυκλώνεται. Χρησιμοποιείται τόσο ομορροή όσο και αντιρροή με τη δεύτερη να δίνει υψηλότερους ρυθμούς αντίδρασης αλλά την πρώτη να προτιμάται αν θέλουμε μικρούς χρόνους παραμονής υγρού ή το αέριο έχει τόσο υψηλή παροχή ώστε η λειτουργία με αντιρροή να είναι δύσκολη λόγω παρεμπόδισης της κίνησης του υγρού.

#### **6.6.5 Καταλυτικοί αντιδραστήρες κινούμενης κλίνης**

Ο καταλύτης μετακινείται και ανανεώνεται συνεχώς επειδή απενεργοποιείται γρήγορα.

#### **6.6.6 Καταλυτικοί αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης**

Αυτή η διάταξη αποτελεί άλλη μία λύση στο πρόβλημα του απενεργοποιούμενου καταλύτη: Ανερχόμενο ρεύμα αερίου κρατά σε αιώρηση τα σωματίδια δίνοντας

- καλή μεταφορά θερμότητας και
- ομοιόμορφη θερμοκρασία. Έτσι δεν έχουμε θερμές εστίες όπως στις σταθερές κλίνες
- ευχερής διαρκής αναγέννηση καταλύτη. Μπορεί να απομακρυνθεί, αναγεννηθεί και ανακυκλωθεί και μάλιστα να φέρει ή απομακρύνει θερμότητα, αναλόγως. Πολύ χρήσιμο όταν ο καταλύτης απενεργοποιείται σε λίγα δευτερόλεπτα.

Η απόδοση βρίσκεται σε ενδιάμεσες τιμές μεταξύ εμβολικής και πλήρους ανάμιξης. Τυπικό παράδειγμα αποτελεί η καταλυτική πυρόλυση υδρογονανθράκων.

#### **6.6.7 Μη καταλυτικοί αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης**

Και εδώ ισχύουν τα παραπάνω πλεονεκτήματα, ενώ ένα τυπικό παράδειγμα είναι το ανθρακικό ασβέστιο σε αέρα που αντιδρά προς οξείδιο ασβεστίου και διοξείδιο του άνθρακα.

#### **6.6.8 Περιστρεφόμενες κάμινοι**

Αυτές είναι κατάλληλες για πηκτά ή "λασπώδη" αντιδραστήρια, επιπλέοντα στερεά κλπ. Συνήθως είναι σχεδόν οριζόντιες, με μικρή κλίση και περιστρέφονται αργά ενώ το μίγμα διοχετεύεται στο ανυψωμένο άκρο και ρέει αναδευόμενο προς το κάτω μέρος. Παράδειγμα είναι το φθοριούχο ασβέστιο που αντιδρά με θειικό οξύ προς υδροφθόριο και θειικό ασβέστιο.

#### **6.7. Τύποι αντιδραστήρα για ετερογενή συστήματα στερεού καταλύτη**

Το 50% των αντιδράσεων στη βιομηχανία, ή και περισσότερο, γίνεται με στερεούς καταλύτες, επομένως οι αντίστοιχοι αντιδραστήρες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Εδώ υπάρχει ένα ειδικό, επιμέρους πρόβλημα αριστοποίησης, και συγκεκριμένα πώς να μεγιστοποιηθεί ο χρόνος απενεργοποίησης του καταλύτη.

Αυτό γίνεται με χειρισμό των συνθηκών αντίδρασης και κατάλληλο σχεδιασμό της καταλυτικής κλίνης. Οι παράμετροι που θεωρούμε περιλαμβάνουν:

- θερμοκρασία εισόδου
- πίεση εισόδου
- σύσταση εισόδου
- σχήμα και μέγεθος καταλυτικών σωματιδίων
- μίγματα αδρανούς υλικού
- προφίλ του ενεργού καταλυτικού υλικού μέσα στα τεμαχίδια
- ψυχρές/θερμές εγχύσεις
- εισαγωγή αδρανούς αερίου στην τροφοδοσία

Τα παραπάνω μπορεί να οδηγήσουν σε συμβιβαστικές αποφάσεις όσον αφορά

- το μέγεθος του αντιδραστήρα,

- την επιλεκτικότητα,
- την απενεργοποίηση του καταλύτη που είναι και ο κύριος στόχος προς αντιμετώπιση

Η επιλογή τύπου αντιδραστήρα ανάλογα με το χρόνο απενεργοποίησης, μπορεί να γίνει ως εξής:

- ρευστοποιημένη κλίνη, για χρόνο τάξης από δευτερόλεπτα ως λεπτά
- κινούμενη κλίνη, για λεπτά ως ώρες ή και περισσότερο
- σταθερή κλίνη, για μεγάλους χρόνους, μήνες ή πάνω από χρόνο.

Αν εξετάσουμε το θέμα από *χρηματοοικονομική* σκοπιά, τότε, με βάση το πάγιο κόστος, φθηνότερη λύση είναι ο αδιαβατικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης και ακριβότερη αυτή των κινούμενων ή ρευστοποιημένων κλινών:

#### **Αδιαβατικοί σταθερής κλίνης < αυλωτοί < κινητής/ρευστοποιημένης κλίνης.**

Επίσης, σημαντικό πάγιο κόστος έχουν οι εφεδρικοί αντιδραστήρες στην περίπτωση μη συνεχούς αναγέννησης του καταλύτη.

Εμπειρικά λοιπόν, μπορούμε να πούμε ότι ισχύουν τα εξής:

1. κατ' αρχήν, επιλέγουμε αδιαβατικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης
2. αν ο έλεγχος της θερμοκρασίας απαιτεί έμμεση εναλλαγή θερμότητας, θεωρούμε την πιθανότητα για αυλωτό αντιδραστήρα
3. αν αποτύχουν τα παραπάνω στο σχεδιασμό, τότε καταφεύγουμε σε συνεχή καταλυτική αναγέννηση, όπως κινητές και ρευστοποιημένες κλίνες.

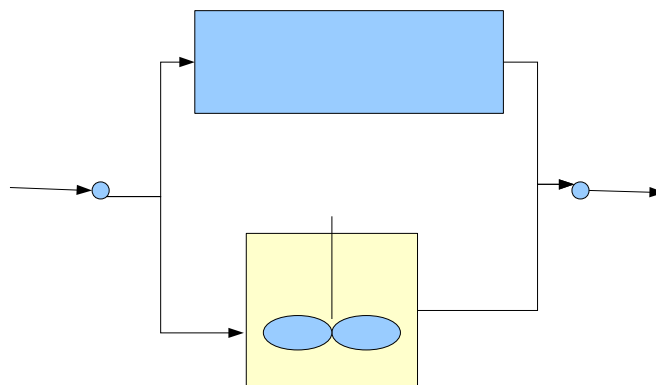
### **6.8 Επιλογή τύπου αντιδραστήρα από την αριστοποίηση μιας υπερδομής**

Εναλλακτικά προς τα παραπάνω κριτήρια μπορούμε να λύσουμε το πρόβλημα επιλογής αντιδραστήρα ως πρόβλημα δομικής αριστοποίησης με τη μέθοδο της υπερδομής δηλαδή ενός διαγράμματος ροής με πλεονάζοντα στοιχεία. Αυτό υφίσταται παραμετρική αριστοποίηση και απομακρύνονται τα περιττά στοιχεία τα οποία εξαρτώνται από ακέραιες, και δη, δυαδικές μεταβλητές.

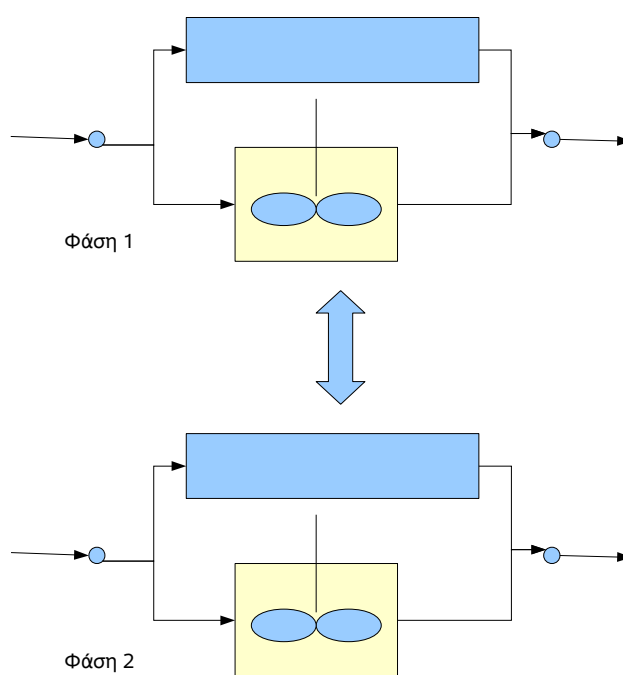
#### **6.8.1 Ισόθερμοι αντιδραστήρες**

Στο Σχήμα 6.2 φαίνεται ένα απλό παράδειγμα υπερδομής για ομογενή αντίδραση που συνδυάζει παράλληλα έναν αυλωτό αντιδραστήρα εμβολικής ροής με έναν αναδευόμενο. Έχοντας καταστρώσει ένα μοντέλο για κάθε αντιδραστήρα μπορούμε να κάνουμε δομική και παραμετρική αριστοποίηση με στόχο τη μέγιστη απόδοση, μέγιστη εκλεκτικότητα, ελάχιστο κόστος κλπ. Αυτή η λογική μπορεί εύκολα να επεκταθεί και σε παράλληλες υπερδομές που ανταλλάσσουν μάζα αν θέλουμε να περιλάβουμε περισσότερες από μία φάσεις. Έτσι, στο Σχήμα 6.3 υπάρχουν δύο διατάξεις παρόμοιες με αυτές του Σχ. 6.2, αλλά υποτίθενται ότι περιέχουν δύο διαφορετικές φάσεις που ανταλλάσσουν μάζα, όπως συμβολίζει το ενδιάμεσο μεγάλο αμφίδρομο βέλος.

Κατά την κατασκευή μιας υπερδομής μεριμνούμε ώστε να μην κάνουμε υπερβολικά πολύπλοκα σχέδια που δε μπορούν να υλοποιηθούν στην πράξη, π.χ. επειδή υποθέσαμε εναλλαγή θερμότητας ή μάζας μεταξύ μη γειτονικών τμημάτων ενός αντιδραστήρα που μοντελοποιήσαμε ως ξεχωριστές μονάδες. Για την ανάλυση περιπτώσεων με φάσεις που ανταλλάσσουν μάζα, επειδή ο ρυθμός εξαρτάται από την τελική πραγματική διάταξη, αρχικά θα γίνει κάποια υπόθεση για το συντελεστή μεταφοράς μάζας, με την πρώτη αριστοποίηση η μεταφορά μάζας θα διορθωθεί ανάλογα, θα επαναληφθεί η αριστοποίηση και έτσι θα εφαρμοστεί μια επαναληπτική διαδικασία αριστοποίησης μέχρι να επέλθει ικανοποιητική σύγκλιση των προσδιοριζόμενων ποσοτήτων. Έχει βρεθεί ότι σε τέτοια προβλήματα, οι στοχαστικές μέθοδοι όπως η προσομοιωμένη απόπηση που αναφέραμε σε προηγούμενη Ενότητα, υπερτερεί έναντι του μικτού ακεραίου προγραμματισμού.



**Σχήμα 6.2** Απλό παράδειγμα υπερδομής για ομογενή αντίδραση με εμβολική ροή και πλήρη ανάδευση σε παράλληλη σύνδεση



**Σχήμα 6.3** Απλό παράδειγμα υπερδομής για ομογενή αντίδραση με εμβολική ροή και πλήρη ανάδευση σε παράλληλη σύνδεση όταν έχουμε δύο φάσεις και (πιθανά) δύο προϊόντα.

### 6.8.2 Μη ισόθερμοι αντιδραστήρες

Εδώ, το πρόβλημα περιπλέκεται σημαντικά επειδή πρέπει να γίνει συγχρόνως και αριστοποίηση της κατανομής των θερμοκρασιών (profile optimization) και πρέπει να τεθούν περιορισμοί ώστε το προφίλ που θα προκύψει να είναι υλοποιήσιμο, δηλαδή να μην έχει υπερβολικά πολύπλοκο σχήμα.

Αν ο αντιδραστήρας είναι αδιαβατικός, η θερμότητα δεν μπορεί να απάγεται κάθε στιγμή και με κάθε επιθυμητό ρυθμό. Εδώ πρέπει να μοντελοποιηθεί η μεταφορά θερμότητας μέσω των απαραίτητων εγχύσεων ως υποτιθέμενοι εναλλάκτες θερμότητας που αλληλεπιδρούν με ένα μέρος μιας συστοιχίας αντιδραστήρων. Ακόμη, μπορεί να υποθεθεί ότι κάποιοι αντιδραστήρες δεν δέχονται εναλλαγή θερμότητας, ενώ σε μη αδιαβατικές περιπτώσεις υποθέτουμε ότι όποτε

χρειαστεί μπορούμε να μεταφέρουμε ή αποβάλλουμε θερμότητα.

Γενικά, υπάρχει μια αβεβαιότητα στα δεδομένα εισόδου, ιδίως όταν αυτά έχουν ληφθεί πειραματικά σε συνθήκες διαφορετικές από αυτές που αντιστοιχούν στο άριστο που θα βρούμε. Γι' αυτό, η υπολογιστική προσομοίωση και η πειραματική έρευνα είναι καλύτερο να προχωράνε παράλληλα.

Τέλος, τα παραπάνω απαιτούν:

- ανάλυση ευαισθησίας
- να επιλέγουμε απλούστερες δομές τις οποίες θα μπορούμε να χειριστούμε πιο εύκολα στην πράξη.

