

**ΣΤ' Εξάμηνο**  
**ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΩΝ ΚΑΙ**  
**ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**

**2008 – 2009**

**Ερωτήσεις Επανάληψης**  
**Δεύτερο Μέρος**

**01**

**Ερώτηση:** Σε αντιδραστήρα για τη μετατροπή κυκλοεξανόλης σε κυκλοεξανόνη, παρέχεται και μίγμα αντιδρώντος με καταλύτη. Ο καταλύτης είναι κοκκώδες στερεό σαν λεπτή άμμος και για να δράσει αποτελεσματικά πρέπει να είναι ομογενώς διεσπαρμένος στο αντιδρόν μίγμα. Ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε πίεση 35 ατμοσφαιρών.

Μπορούμε να ρίξουμε απευθείας τον καταλύτη στον αντιδραστήρα, αντί να τον αναμιξούμε με το αντιδρόν σε ατμοσφαιρική πίεση, ή όχι και γιατί;

**Υπόδειξη:** σκεφτείτε ότι όσο πιο πυκνό είναι το υλικό, τόσο πιο μεγάλη η πτώση πίεσης κατά μήκος της κλίνης των σωματιδίων και ο αντιδραστήρας ήδη λειτουργεί σε υψηλή πίεση. Συνυπολογίστε και θέματα ασφαλείας.

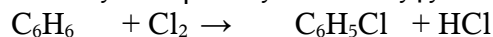
**02**

**Ερώτηση:** Θέλουμε να μελετήσουμε τη δυναμική μιας αποστακτικής στήλης πριν εγκαταστήσουμε ένα νέο σύστημα αυτόματης ρύθμισης. Σκοπεύουμε να επιβάλλουμε μια διαταραχή αλλάζοντας για μικρό χρονικό διάστημα το λόγο αναρροής R. Τι είναι καλύτερο να κάνουμε: να τον μειώσουμε ή να τον αυξήσουμε;

**Υπόδειξη:** Αφού θα είναι μόνο για λίγη ώρα, ας επιβάλλουμε μια διαταραχή που δε θα βλάψει την ποιότητα του αποστάγματος αλλά θα κινείται προς την κατεύθυνση του καλύτερου διαχωρισμού, ώστε να μην πάει χαμένο το προϊόν της δοκιμαστικής περιόδου.

**03**

**Ερώτηση:** Θέλουμε να παρασκευάσουμε χλωροβενζόλιο από αντίδραση βενζολίου με χλώριο, αλλά θα συμβούν και δευτερεύουσες αντιδράσεις προς δι- και τρι-χλωροβενζόλιο. Η κύρια και οι δευτερεύουσες αντιδράσεις είναι οι εξής:

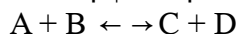


Με αυτό το δεδομένο κάντε μια πρώτη επιλογή τύπου αντιδραστήρα και εξηγήστε το λόγο. Αν έχετε να επιλέξετε ανάμεσα σε περισσότερους από έναν τύπους, προτείνετε τον πιο ασφαλή, εξηγώντας την προτίμησή σας.

**Υπόδειξη:** Παρατηρείστε ότι οι αντιδράσεις είναι σε σειρά επομένως δε θέλουμε το αντιδρόν μίγμα να παραμείνει πολύ για να μην προχωρήσει η αντίδραση στα παραπροϊόντα. Ανάλογο σκεπτικό που αφορά το χρόνο αλλά και την ποσότητα, ισχύει και για τα θέματα ασφάλειας.

## 04

**Ερώτηση:** 1000 kmol του συστατικού A αντιδρούν με 2000 kmol του συστατικού B σε θερμοκρασία 400 K, για να δώσουν C και D σύμφωνα με την αντιστρεπτή αντίδραση



Η αντίδραση διεξάγεται στην αέρια φάση. Επιθυμητό προϊόν είναι το C και η σταθερά ισορροπίας στους 400 K είναι  $K_a = 1$ . Υπολογίστε τη μετατροπή ισορροπίας και εξηγήστε τα πλεονεκτήματα από την κατασκευή αντιδραστήρα από όπου θα υπάρχει συνεχής απομάκρυνση του C ώστε η μερική του πίεση να παραμένει χαμηλή. Θεωρήστε ατμοσφαιρική πίεση και ότι στις συνθήκες διεξαγωγής, τα αέρια που παίρνουν μέρος στην αντίδραση μπορούν να θεωρηθούν ιδανικά.

**Υπόδειξη:** Με την παραδοχή των ιδανικών αερίων, η σταθερά ισορροπίας μπορεί να γραφεί ως

$$K_a = K_y P^{\Delta n}$$

όπου  $P$  η ολική πίεση και  $\Delta n$  η μεταβολή των mol, αλλά επειδή τα mol στη συγκεκριμένη αντίδραση δε μεταβάλλονται, θα έχουμε

$$K_a = K_y = \frac{y_C y_D}{y_A y_B} = 1$$

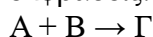
όπου τα αέρια κλάσματα ορίζονται ως  $y_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$  όπου  $n_i$  τα mol του συστατικού  $i$ .

Αντικαταστήστε τα kmol που δίνονται αρχικά για να υπολογίσετε τα μοριακά κλάσματα, υποθέστε μετατροπή  $x$  mol του A κλπ.

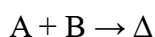
## 05

**Ερώτηση:** Δύο συστατικά A και B αντιδρούν για να δώσουν το χρήσιμο συστατικό Γ αλλά συγχρόνως συμβαίνουν και δύο παράλληλες αντιδράσεις που δίνουν τα συστατικά Δ και Ε που είναι επιβλαβή για το περιβάλλον αλλά και δύσκολο να απομακρύνουμε από το μίγμα των προϊόντων. Θέλουμε να αυξήσουμε την εκλεκτικότητα του συστήματος υπέρ του Γ και επιδιώκουμε να βρούμε την ιδανική θερμοκρασία και την καταλληλότερη συγκέντρωση του A για να πετύχουμε το σκοπό μας. Για να το βρούμε, έχουμε υπ' όψιν τα εξής δεδομένα:

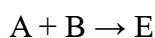
Οι αντιδράσεις διεξάγονται στην αέρια φάση και οι ρυθμοί τους δίνονται από τις ακόλουθες εκφράσεις:



$$r_\Gamma = 0.0156 \exp\left[18200\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T}\right)\right] C_A C_B$$



$$r_\Delta = 0.0234 \exp\left[17850\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T}\right)\right] C_A^{1.5} C_B$$



$$r_E = 0.0588 \exp\left[3500\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T}\right)\right] C_A^{0.5} C_B$$

όπου  $T$  η θερμοκρασία και  $C_X$  η συγκέντρωση του X.

Προτείνετε μια διαδικασία για την επιλογή της άριστης θερμοκρασία και συγκέντρωσης του A με όρους εκλεκτικότητας, από τα παραπάνω δεδομένα.

**Εργασία για το σπίτι:** με βάση τη διαδικασία που προτείνετε, κάντε τους σχετικούς υπολογισμούς και προτείνετε τον καταλληλότερο χημικό αντιδραστήρα.

**Υπόδειξη:** Η εκλεκτικότητα εξαρτάται από το λόγους του ρυθμού της κύριας προς αυτούς των δευτερευουσών αντιδράσεων.

## 06

**Ερώτηση:** Μίγμα αλκανίων που αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα (βλ. επόμενη σελίδα) πρόκειται να διαχωριστεί σε πίεση 6 bar. Δίνονται οι παροχές κάθε συστατικού στην τροφοδοσία της διεργασίας διαχωρισμού, το κανονικά σημεία ζέσεως ( $\Sigma Z$ ) και οι σχετικές πητικότητες αυτών,

στην πίεση λειτουργίας. Με βάση τα κανονικά σημεία ζέσεως, ποιοι διαχωρισμοί γειτονικών συστατικών (A/B, B/Γ, ...) περιμένετε να είναι πιο δύσκολοι; Υποδείξτε τα δύο πιο “δύσκολα” ζεύγη γειτονικών συστατικών. Επιβεβαιώστε την απάντηση συμπληρώνοντας την τελευταία στήλη του πίνακα με τις σχετικές πτητικότητες των γειτονικών συστατικών στη δεδομένη πίεση λειτουργίας (δηλ. σχετ. πτητικότητα του A / σχετ. πτητικότητα του B, παρόμοια για B/Γ κλπ).

	Συστατικό	Παροχή (kmol h <sup>-1</sup> )	ΣΖ (Κ)	Σχετ. Πτητικότητα	Σχετ. Πτητικότητα γειτονικών συστατικών
A	Προπάνιο	45,4	231	5.78	A/B:
B	i-Βουτάνιο	136,1	261	2.98	B/Γ:
Γ	n-Βουτάνιο	226,8	273	2,36	Γ/Δ:
Δ	i-Πεντάνιο	181,4	301	1,21	Δ/Ε:
E	n-Πεντάνιο	317,5	309	1,00	

### 07

**Ερώτηση:** Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα και τα αποτελέσματα της Άσκησης 6 ως προς τους δύο πιο δύσκολους διαχωρισμούς, υποδείξτε όλες τις δυνατές ακολουθίες διαχωρισμών που αφήνουν τους δύο δυσκολότερους τελευταίους. Διατάξτε τους διαχωρισμούς με μορφή “δέντρου”.

**Υπόδειξη:** Θα είναι πιο εύκολο αν τα δύο “δύσκολα” ζευγάρια τα θεωρήσετε προσωρινά ως ενιαία ψευδοσυστατικά, π.χ. αν έχουμε τα συστατικά Κ, Λ, Μ, Ν, Ξ και πιο δύσκολα είναι τα Κ/Λ και Ν/Ξ, τότε θα βρούμε τις ακολουθίες για το ψευδοτριαδικό μίγμα ΚΛ, Μ, ΝΞ, και στο τέλος τους θα προσθέτουμε και τους διαχωρισμούς Κ/Λ και Ν/Ξ.

### 08

**Ερώτηση:** Ένα κριτήριο επιλογής της κατάλληλης ακολουθίας αποστακτικών στήλων είναι να ελαχιστοποιείται το άθροισμα των παροχών ατμού που διακινείται σε κάθε στήλη γιατί αυτό μειώνει τόσο το πάγιο όσο και το λειτουργικό κόστος.

Δίνεται ένα μίγμα τεσσάρων συστατικών ΑΒΓΔ και δίνεται ότι η ροή ατμού για κάθε δυνατό διαχωρισμό έχει τις εξής τιμές, σε kmol/h:

$$\begin{array}{lll}
 A/B\Gamma\Delta = 100, & B/\Gamma\Delta = 90 & A/B = 70, \\
 AB/\Gamma\Delta = 120, & B\Gamma/\Delta = 250, & B/\Gamma = 100, \\
 AB\Gamma/\Delta = 240, & A/B\Gamma = 130, & \Gamma/\Delta = 220, \\
 & AB/\Gamma = 140. &
 \end{array}$$

Βρείτε την άριστη ακολουθία διαχωρισμών ως αυτή που ελαχιστοποιεί το συνολικό ρυθμό διακινούμενου ατμού.

**Υπόδειξη:** Πρέπει να κάνετε το “δέντρο” με όλους τους δυνατούς διαχωρισμούς και να υπολογίσετε το άθροισμα των ροών ατμού για κάθε περίπτωση. Αφού βεβαιωθείτε ότι δεν έχετε γράψει κάποια ακολουθία δυο φορές, επιβεβαιώστε ότι βρήκατε όλους τους συνδυασμούς με τη βοήθεια της σχέσης 7-2 των σημειώσεων.

### 09

**Ερώτηση:** Όταν επεξεργαζόμαστε εύφλεκτα και τοξικά υλικά, γιατί τα υπέρθερμα υγρά πάνω από το κανονικό σημείο ζέσεως αυτών είναι εκείνα που πρέπει να αποφεύγουμε περισσότερο;

**Υπόδειξη:** Για να είναι υγρά, προφανώς είναι υπό πίεση. Τι θα συμβεί αν παρουσιαστεί διαρροή στην ατμόσφαιρα;

**Ερώτηση:** Συγκρίνετε τον κίνδυνο ευφλεκτότητας για αποθήκευση 1000 kmol κυκλοεξανίου στους 100 και 200 °C, θεωρώντας την καταστροφική αστοχία του δοχείου ως βάση σύγκρισης. Το κανονικό σημείο ζέσεως του κυκλοεξανίου είναι 81°C, η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης είναι 30000 kJ kmol<sup>-1</sup>, η θερμοχωρητικότητα του υγρού είναι 210 kJ kmol<sup>-1</sup> και η θερμότητα καύσης είναι 3.95 × 10<sup>6</sup> kJ kmol<sup>-1</sup>. Σε περίπτωση έκρηξης, τι ποσοστό της θεωρητικής ενέργειας καύσης περιμένετε να απελευθερωθεί;

**Υπόδειξη:** Βλ. σχετικό υπολογισμό στην Ενότητα 9.

## 11

**Ερώτηση:** Μία χημική διεργασία χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη το επικίνδυνο χημικό A. Αυτό παρέχεται ως υπέρθερμο υγρό υπό πίεση σε αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης όπου υφίσταται αντίδραση πρώτης τάξης προς το προϊόν B. Η αντίδραση είναι ισόθερμη πρώτης τάξης με εξίσωση ρυθμού:

$$-r_A = k_0 \exp(-E/RT)$$

όπου  $r_A$  είναι ο ρυθμός σε kmol/min και οι παράμετροι έχουν τις τιμές  $k_0 = 1500000 \text{ min}^{-1}$ ,  $E = 67000 \text{ kJ/kmol}$ ,  $R = 8.3145 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , ενώ  $T$  είναι η θερμοκρασία διεξαγωγής, αλλά και θερμοκρασία της τροφοδοσίας.

Θέλουμε να παραχθούν 1000 kmol B. Η θερμοκρασία  $T$  και η μάζα πρώτης ύλης  $m_A$  θα επιλεγούν με κριτήριο την ασφάλεια. Το κανονικό σημείο ζέσεως του A είναι 70 °C, η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης 25000 kJ/kmol, η ειδική θερμότητα του υγρού 140 kJ kmol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> και η θερμότητα καύσης είναι 2500000 kJ/kmol. Ο χρόνος παραμονής του αντιδραστήρα είναι 1 min και ο κίνδυνος υπολογίζεται σε όρους φωτιάς και έκρηξης στη βάση της θεωρητικής ενέργειας καύσης από την καταστροφική αστοχία του εξοπλισμού.

Για αρχική επιλογή  $T = 80 \text{ °C}$  βρείτε το απαιτούμενο απόθεμα του A, το κλάσμα του ατμού του A στην τροφοδοσία και τη θεωρητική ενέργεια καύσης σε αυτή τη θερμοκρασία.

**Υπόδειξη:** Θυμηθείτε ότι για αναδεδυόμενους αντιδραστήρες, αν η αρχική μετατροπή είναι 0 και η τελική  $x$  θα ισχύει

$$\frac{x}{r_A} = \frac{V_R}{F_{A_0}} = \frac{V_R}{C_A^0 Q_0} = \frac{t_F}{C_A^0}$$

όπου  $V_R$  ο όγκος του αντιδραστήρα,  $F_{A_0}$  η τροφοδοσία σε mol υλικού A,  $C_A^0$  η αρχική συγκέντρωση στην τροφοδοσία,  $Q_0$  η ογκομετρική παροχή τροφοδοσίας και  $t_F$  ο χώρος χρόνου αντιδραστήρα που είναι ίσος και με το μέσο χρόνο παραμονής. Από εδώ, αν υποθέσουμε κάποια συγκεκριμένη μετατροπή  $0 < x \leq 1$  βρίσκουμε τη συγκέντρωση στην τροφοδοσία αλλά και τον όγκο του αντιδραστήρα, αν πούμε ότι το εξερχόμενο προϊόν είναι ίσο με την εισερχόμενη τροφοδοσία (ισοζύγιο) και από αυτά, την ποσότητα A που υπάρχει στον αντιδραστήρα.

## 12

**Ερώτηση:** Αναφορικά με την προηγούμενη άσκηση, σχεδιάστε την ενέργεια καύσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας  $T$  και προσδιορίστε την πιο επικίνδυνη θερμοκρασία βάσει αυτού του μέτρου επικινδυνότητας. Εξαρτάται το σχήμα της καμπύλης από τα δεδομένα του προβλήματος; Σχολιάστε αν η θερμοκρασία  $T = 130 \text{ °C}$  θα ήταν καλύτερη από τους 80 βαθμούς, στην προηγούμενη άσκηση.

## 13

**Ερώτηση:** Θεωρούμε ετερογενές αντιδρόν μίγμα με αέριο ερχόμενο σε επαφή με στερεά καταλυτικά τεμαχίδια. Ο καταλύτης απενεργοποιείται πολύ γρήγορα αλλά είναι δυνατό να επανενεργοποιηθεί εύκολα. Περιγράψτε χονδρικά τη διεργασία που είναι καταλληλότερη (τύπο αντιδραστήρα και τι άλλο φαντάζεστε ότι θα χρειαστεί). Να αναφέρετε μια πιθανή αιτία απώλειας καταλύτη και τρόπο ή τρόπους αντιμετώπισης.

**Υπόδειξη:** ο καταλύτης πρέπει να ανανεώνεται συνεχώς και φυσικά να μη χάνεται.

## 14

**Ερώτηση:** Αναφορικά με τα δεδομένα από το ατύχημα στο εργοστάσιο της Union Carbide στην πόλη Bhopal της Ινδίας, δώστε τρεις λύσεις κατά σειρά αποτελεσματικότητας που θα μπορούσαν να προλάβουν το γεγονός.

**Υπόδειξη:** ανατρέξτε στις αρχές της εγγενούς ασφάλειας και στην περιγραφή του ατυχήματος στην αρχή της Ενότητας 9.

## 15

**Ερώτηση:** Γιατί στο εσωτερικό των εγκαταστάσεων στις φαρμακοβιομηχανίες η πίεση του αέρα διατηρείται ελαφρά υψηλότερη σε σχέση με αυτή που επικρατεί έξω από τα κτίρια;

**Υπόδειξη:** Σκεφτείτε πρώτα, πόσο αυστηρές πρέπει να είναι οι προδιαγραφές για τα προϊόντα αυτών των μονάδων.

## 16

**Ερώτηση:** Θεωρήστε έντονα εξώθερμη αντίδραση σε ετερογενή καταλυτικό αντιδραστήρα στερεάς κλίνης. Ο καταλύτης έχει μεγάλη διάρκεια ζωής αλλά υποβαθμίζεται έντονα όταν η θερμοκρασία περνά τους 200 °C και είναι πολύ ακριβός. Συζητήστε τις εξής μεθόδους ελέγχου της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα α) με συνεχείς ψυχρές εγχύσεις σε ισαπέχοντα σημεία κατά μήκος του αντιδραστήρα β) τροποποιώντας το προφίλ συγκέντρωσης του καταλύτη μέσω ανάμιξης του με αδρανές υλικό. Ποια από τις δύο θα προτιμούσατε και γιατί;

**Υπόδειξη:** όπου υπάρχουν περισσότερες διακυμάνσεις εκεί μπορεί να υπάρχουν ακόμη πιο έντονες και σε τοπική κλίμακα (θερμά σημεία).

## 17

**Ερώτηση:** Συζητήστε τη χρήση έντονων συνθηκών (θερμοκρασία, πίεση) από την άποψη της περιβάλλοντικής προστασίας και του περιορισμού αποβλήτων, καθώς και από την άποψη της ασφάλειας. Αν βλέπετε κάποια αντίφαση, υπάρχει κάποια αρχή της εγγενούς ασφάλειας που ενδέχεται να την άρει, τουλάχιστον σε μερικές περιπτώσεις;

**Υπόδειξη:** Υψηλή θερμοκρασία μπορεί να επιταχύνει την αντίδραση άρα να μειώσει την ποσότητα υλικού κάθε στιγμή στον αντιδραστήρα αν ικανοποιούμαστε με συγκεκριμένη μετατροπή.

## 18

**Ερώτηση:** Αναφέρετε τρεις λόγους για να κάνουμε χρήση ανακύκλωσης υλικού σε χημικούς αντιδραστήρες και εξηγήστε περιληπτικά κάθε περίπτωση.