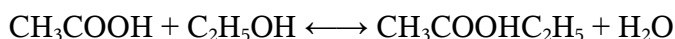


Ασκήσεις από το βιβλίο του Σδούκου:

3-1. Σχεδιασμός Ασυνεχούς Αντιδραστήρα. Εδώ ζητείται ο όγκος αντιδραστήρα για να επιτευχθεί ζητούμενη ημερήσια παραγωγή. Ουσιαστικά, πρέπει να βρούμε, με τη βοήθεια της κινητικής, πόσο θα διαρκεί κάθε κύκλος λειτουργίας για να βρούμε πόσους κύκλους θα έχουμε την ημέρα. Τότε θα διαιρέσουμε την ημερήσια παραγωγή με τον αριθμό των κύκλων και αυτό θα μας πει πόση θα είναι η παραγωγή του κάθε κύκλου. Από αυτό και την πυκνότητα ή συγκέντρωση του μίγματος, εύκολα βρίσκουμε τον όγκο.

Το πρόβλημα τίθεται ως εξής:

Θέλουμε να διεξάγουμε μια αντίδραση εστεροποίησης:



για να παράγουμε οξικό αιθυλεστέρα.

Την αντίδραση τη διακόπτουμε όταν η μετατροπή του οξικού οξέος φτάσει το 30%. Αν η ζητούμενη ημερήσια παραγωγή είναι 10 τόνοι οξικού αιθυλεστέρα, τότε ζητείται να βρεθεί ο απαιτούμενος όγκος αντιδραστήρα.

Δεδομένα:

- αμφίδρομη αντίδραση με ρυθμό

$$R = R_1 - R_{-1} = k_1[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] - k_{-1}[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]$$

όπου

$$k_1 = 8,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kmols} \quad , \quad k_{-1} = 2,7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kmols}$$

- Πυκνότητα αντιδρώντος μίγματος 1045 kg/m³
- Σύσταση ενός m³ μίγματος κ.β.: 500kg αιθανόλης, 250 kg οξικού οξέος και το υπόλοιπο νερό που υπάρχει ήδη πριν αρχίσει η αντίδραση.
- Ισόθερμη διεξαγωγή στους 100 οC.
- Χρόνος για το άδειασμα και ξαναγέμισμα του αντιδραστήρα: 30 λεπτά.
- Λειτουργία του αντιδραστήρα όλο το 24ωρο.

Λύση:

Το σκεπτικό μας είναι το εξής: αν βρούμε πόσο χρόνο θέλει η αντίδραση μέχρι η μετατροπή να φτάσει το 30%, τότε προσθέτουμε το χρόνο αποφόρτισης-επαναφόρτισης και αυτός είναι ο χρόνος ενός κύκλου λειτουργίας. Αρα, μπορούμε να βρούμε πόσους κύκλους έχουμε στις 24 ώρες ή πόσο μέρος από τους ζητούμενους 10 τόνους παράγεται ανά κύκλο. Αλλά επίσης ξέρουμε βάσει της μετατροπής, πόση συγκέντρωση προϊόντος θα έχουμε και από αυτά (μάζα που παράγεται ανά κύκλο και αντίστοιχη συγκέντρωση) εύκολα υπολογίζουμε τον όγκο.

Αρα, τα βήματα θα μπορούσαν να είναι τα εξής:

α) με τη βοήθεια της στοιχειομετρίας εκφράζουμε τις συγκεντρώσεις και βάσει αυτών, το ρυθμό της αντίδρασης ως συνάρτηση της μετατροπής x του οξικού οξέος,

β) λύνουμε τη διαφορική εξίσωση χωρίζοντας τις μεταβλητές (χρόνο και x) και ολοκληρώνοντας αντίστοιχα,

γ) βρίσκουμε τον απαιτούμενο χρόνο για 30% μετατροπή από την παραπάνω ολοκληρωμένη έκφραση,

δ) βρίσκουμε διάρκεια κύκλου λειτουργίας,

ε) βρίσκουμε αριθμό κύκλων ανά 24ωρο,

στ) βρίσκουμε παραγωγή ανά κύκλο,

ζ) με τη βοήθεια της συγκέντρωσης εστέρα ως συνάρτηση του x που είχαμε υπολογίσει στο (α) βρίσκουμε τη συγκέντρωσή του κατά τη διακοπή της αντίδρασης,

η) με τη βοήθεια των (στ) και (ζ) βρίσκουμε τον όγκο του αντιδραστήρα.

α) Μας δίνονται οι αρχικές συγκεντρώσεις κ.β. Διαιρώντας με τα MB των συστατικών, εύκολα βρίσκουμε τις αρχικές μοριακές συγκεντρώσεις. Επίσης, από τη στοιχειομετρία έχουμε ότι αν για κάθε mol οξέος αντιδράσει ένα ποσοστό x, θα αντιδράσει επίσης άλλη τόση αιθανόλη και θα παραχθούν x mol εστέρα και νερού. Έτσι, εύκολα συμπληρώνουμε τον παρακάτω πίνακα:

Μάζες και συγκεντρώσεις για 1 κυβικό μέτρο μίγματος

Συστατικό	Αρχικά kg/m ³	Μοριακό Βάρος	Αρχική Συγκέντρωση	Συγκέντρωση (x)
Οξικό Οξύ	250	60	4,2	4,2 - 4,2 x
Αιθανόλη	500	46	10,9	10,9 - 10,9 x
Εστέρας	295	88	16,4	16,4 + 4,2 x
Νερό	0	18	0	4,2 x

Με τη βοήθεια της τελευταίας στήλης, θα εκφράσουμε το ρυθμό της αντίδρασης ώστε να λύσουμε την εξίσωση σχεδιασμού. Όπως γνωρίζουμε, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι:

$$R_A = \frac{1}{V_R} \frac{dn_A}{dt} = \frac{n_A^0}{V_R} \frac{dx}{dt} = C_A^0 \frac{dx}{dt}$$

Με τη βοήθεια των συγκεντρώσεων για δεδομένη μετατροπή από τον πίνακα, βρίσκουμε ότι ο ρυθμός γράφεται ως

$$R = 8 \times 10^{-6} \times 4.2(1-x)(10.9 - 4.2x) - 2.7 \times 10^{-6} \times (16.4 + 4.2x)4.2x$$

β) Από τον ορισμό του ρυθμού αντίδρασης με χωρισμό των μεταβλητών παίρνουμε αμέσως την εξίσωση σχεδιασμού:

$$t_x = C_A^0 \int_0^x \frac{dx}{R}$$

Με αντικατάσταση σε αυτή του ρυθμού όπως τον εκφράσαμε βάσει της μετατροπής και μετά από πράξεις,

$$t = \frac{10^6}{22.3} \int_0^x \frac{dx}{(6.8-x)(0.57-x)}$$

Αν και ολοκληρώματα πολλών μορφών βρίσκονται από μαθηματικούς πίνακες και τυπολόγια, είναι χρήσιμο να γνωρίζουμε και μερικά “τεχνάσματα” για το χειρισμό τους. Έτσι, τα ολοκληρώματα που περιέχουν ποσότητες της μορφής $1/(x+a)(x+b)$ τα λύνουμε εκφράζοντας το κλάσμα ως διαφορά κλασμάτων της μορφής $1/(x+a)$ με κατάλληλους συντελεστές ώστε αν τα κάνουμε ομώνυμα να δίνουν το αρχικό. Τα κλάσματα της μορφής $1/(x+a)$ ολοκληρώνονται πιο εύκολα. Στην προκειμένη περίπτωση θα πούμε:

$$\frac{1}{(6.8-x)(0.57-x)} = \frac{a}{6.8-x} + \frac{b}{0.57-x} = \frac{0.57a - ax + 6.8b - bx}{(6.8-x)(0.57-x)} = \frac{0.57a + 6.8b - (a+b)x}{(6.8-x)(0.57-x)}$$

Για να είναι το πρώτο κλάσμα, αριστερά, ίσο με το τελευταίο δεξιά, εξισώνουμε τους αριθμητές τους. Αυτό απαιτεί ότι δεν υπάρχει x στον αριθμητή αλλά μόνο μια σταθερά ίση με 1, άρα:

$$a+b=0 \Rightarrow a=-b$$

$$0.57a+6.8b=1 \Rightarrow -0.57b+6.8b=1 \Rightarrow b=\frac{1}{6.23}=-a$$

Τότε, το ολοκλήρωμά μας γίνεται:

$$\int \frac{dx}{(6.8-x)(0.57-x)} = \frac{1}{6.23} \left(\int \frac{dx}{0.57-x} - \int \frac{dx}{6.8-x} \right) = \frac{1}{6.23} \left(-\int \frac{d(0.57-x)}{0.57-x} + \int \frac{d(6.8-x)}{6.8-x} \right)$$

το οποίο δίνει:

$$\frac{1}{6.23} (-\ln(0.57-x) + \ln(6.8-x)) = \frac{1}{6.23} \ln\left(\frac{6.8-x}{0.57-x}\right) \quad (\text{εδώ έχει ένα λαθάκι στο βιβλίο})$$

γ, δ, ε, στ) Παίρνοντας ως όρια τα $x=0$ και $x=0.3$ θα βρούμε από την παραπάνω έκφραση, το χρόνο μετατροπής 30%:

$$t = \frac{10^6}{22.3} \frac{1}{6.23} \left[\ln\left(\frac{6.8-0.3}{0.57-0.3}\right) - \ln\left(\frac{6.8}{0.57}\right) \right] = \frac{10^6}{22.3} \frac{1}{6.23} \ln\left(\frac{0.57(6.8-0.3)}{6.8(0.57-0.3)}\right) = 5054 \text{ s}$$

ή κατά προσέγγιση $t=85$ λεπτά που μαζί με τον ενδιάμεσο χρόνο των 30 λεπτών δίνει 115 λεπτά ή περίπου δύο ώρες. Αυτό σημαίνει 12 κύκλους ημερησίων. Τότε, η παραγωγή ανά κύκλο θα είναι $10000/12 = 833$ χιλιόγραμμα.

ζ) Τώρα, όπως συμπεραίνουμε με τη βοήθεια του πίνακα, στο (α) βήμα, που δίνει ποσότητες ανά κυβικό μέτρο μίγματος, για 30% μετατροπή θα πάρουμε $4.2 \times 0.3 = 1.26 \text{ kmol/m}^3$ ή $1.26 \times 88 = 110 \text{ kg εστέρα/m}^3$.

η) Από τα παραπάνω καταλαβαίνουμε αμέσως ότι ο απαιτούμενος όγκος είναι $833/110 = 7.57$ κυβικά μέτρα.

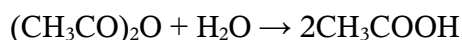
Πάντα παίρνουμε ένα περιθώριο ασφαλείας που σημαίνει ότι θα επιλέγαμε όγκο π.χ. 8 κυβικά μέτρα. Εξ άλλου, αν προμηθευόμαστε τον αντιδραστήρα από την αγορά θα είχαμε να επιλέξουμε ανάμεσα από συγκεκριμένες διακριτές τιμές. Π.χ. αν οι διαθέσιμες χωρητικότητες ήταν 5, 7, 10 και 15 κυβικά μέτρα, θα επιλέγαμε αυτή των 10.

3-2 Αδιαβατικός ασυνεχής αντιδραστήρας. Εδώ παίρνουμε υπ' όψιν το θερμοτονισμό της αντίδρασης και την επίπτωσή του στην κινητική. Όμως τα δεδομένα της εξάρτησης της σταθεράς ρυθμού από τη θερμοκρασία σπάνια θα μας δίνονται υπό τη μορφή μιας αναλυτικής εξίσωσης. Συνήθως αυτό που έχουμε είναι κάποια σημεία από πειράματα σε συγκεκριμένες συνθήκες. Σε αυτά θα βασιστούμε κάνοντας είτε προσαρμογή σε κάποια καμπύλη με εύλογη μορφή είτε χρησιμοποιώντας αριθμητικές ή γραφικές μεθόδους.

Και πάλι ζητείται να βρούμε το χρόνο για την επίτευξη συγκεκριμένης μετατροπής καθώς και τον απαιτούμενο όγκο για ζητούμενη παραγωγή σε αυτή τη μετατροπή.

Το πρόβλημα είναι το εξής:

Έχουμε την υδρόλυση του οξικού ανυδρίτη σύμφωνα με την αντίδραση



σε περίσσεια ύδατος που τότε είναι μονόδρομη και ψευδοπρώτης τάξης ως προς τον ανυδρίτη.

Ζητείται:

α) πόσος χρόνος απαιτείται για τη μετατροπή του 80% του ανυδρίτη

β) ποιος όγκος αντιδραστήρα απαιτείται για την παραγωγή 2 kmol οξέος για αυτό το

χρόνο/μετατροπή;

Δίνονται:

α) Σταθερά ταχύτητας σε σχέση με τη θερμοκρασία:

T(°C)	15	20	25	30
k(s ⁻¹)	0.00134	0.00188	0.00263	0.00351

β) περιεκτικότητα αρχικού διαλύματος: 0.3kmol ανυδρίτη ανά κυβικό μέτρο

γ) αρχική θερμοκρασία τροφοδοσίας 12 βαθμοί Κελσίου

δ) Πυκνότητα μίγματος 1070 kg/m³ και θεωρείται σταθερή στη διάρκεια της αντίδρασης

ε) εξώθερμη αντίδραση με $-\Delta H = 210,000 \text{ kJ/mol}$

στ) Ειδική θερμότητα μίγματος 3.8 kJ/kg deg και θεωρείται σταθερή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης

ζ) Αδιαβατική λειτουργία αντιδραστήρα

Λύση:

Κατ' αρχήν, η παραδοχή της σταθερής πυκνότητας μας επιτρέπει να απαντήσουμε το δεύτερο ερώτημα κατευθείαν, χωρίς να υπολογίσουμε το χρόνο μετατροπής (αυτή τη φορά αναφερόμαστε στην παραγωγή ενός κύκλου και δε μας ενδιαφέρει πόσο διαρκεί). Πράγματι, από την αντίδραση βλέπουμε ότι αν αντιδράσουν $x \text{ mol}$ ανυδρίτη θα δώσουν $2x \text{ mol}$ οξέος. Επομένως, τα 2 kmol οξέος θα προέλθουν από τη μετατροπή 1 kmol ανυδρίτη. Αυτό όμως θα είναι το 80% της συνολικής αρχικής ποσότητας ανυδρίτη, άρα το 100% που είχαμε αρχικά θα είναι $1 \times 100 / 80 = 1.25 \text{ kmol}$ ανυδρίτη. Αλλά αφού το 1 m³ διαλύματος περιέχει 0.3 kmol ανυδρίτη, ο συνολικός αρχικός όγκος διαλύματος θα είναι $1.25 / 0.3 = 4.17$ κυβικά μέτρα και αυτό είναι το κατώτατο όριο του όγκου του αντιδραστήρα.

Όσον αφορά το χρόνο για τη δεδομένη μετατροπή, αν ακολουθήσουμε την ίδια πορεία όπως στο προηγούμενο πρόβλημα, θα βρούμε εύκολα ότι ο ρυθμός της αντίδρασης είναι

$$R = k_1[\text{ανυδρίτης}] = k_1 C_A^0(1-x)$$

και επομένως, η εξίσωση σχεδιασμού θα γίνει

$$t_x = C_A^0 \int_0^x \frac{dx}{R} = \int_0^x \frac{dx}{k_1(1-x)}$$

Αλλά λόγω των αδιαβατικών συνθηκών η θερμοκρασία μεταβάλλεται (και αφού η αντίδραση είναι εξώθερμη, προφανώς αυξάνεται) καθώς πάμε σε μεγαλύτερη μετατροπή x . Αυτό συνεπάγεται μεταβολή της σταθεράς του ρυθμού βάσει των δεδομένων. Επειδή το ολοκλήρωμα δεν περιέχει ρητά τη θερμοκρασία, θα πρέπει να βρούμε εμείς τη σχέση μεταξύ θερμοκρασίας και μετατροπής. Αυτό θα το καταφέρουμε γράφοντας το ισοζύγιο θερμότητας.

Για αδιαβατική λειτουργία, το ισοζύγιο εκφράζεται από την εξίσωση της θερμότητας της αντίδρασης με αυτή που συσσωρεύεται στο μίγμα, άρα

$$R V_R (-\Delta H) = m C_p \frac{dT}{dt} \quad \text{ή} \quad \frac{1}{V_R} \frac{dn_A}{dt} V_R (-\Delta H) = n_A^0 \frac{dx}{dt} (-\Delta H) = m C_p \frac{dT}{dt}$$

και με την παραδοχή για σταθερή θερμοχωρητικότητα εύκολα ολοκληρώνουμε για να πάρουμε:

$$n_A^0 (-\Delta H) x = m C_p (T - T_0) \quad \text{ή}$$

$$T = T_0 + \frac{n_A^0 (-\Delta H) x}{m C_p} = T_0 + 15.49 x \quad \text{ή}$$

$$x = \frac{m C_p (T - T_0)}{n_A^0 (-\Delta H)} = 0.0645 (T - T_0)$$

όπου T_0 η αρχική θερμοκρασία των 12 βαθμών.

Με βάση αυτά, συμπληρώνουμε τον πίνακα για τα δεδομένα της σταθεράς ρυθμού ως εξής:

T(°C)	15	20	25	27.49	30
k(s ⁻¹)	0.00134	0.00188	0.00263	δε μας ενδιαφέρει	0.00351
ΔT=T-T ₀	3	8	13	15.49	18
x	0.194	0.516	0.838	1.000	---

Από τα παραπάνω βλέπουμε ότι η αντίδραση ολοκληρώνεται στους 27.5 βαθμούς περίπου, ενώ η επιθυμητή μετατροπή επιτυγχάνεται λίγο πριν από τους 25. Αφού δεν έχουμε αναλυτική έκφραση για τη σταθερά ρυθμού θα ολοκληρώσουμε αριθμητικά. Και πάλι, τα σημεία που έχουμε μέχρι την επιθυμητή μετατροπή είναι λίγα. Θα χρειαστεί να πάρουμε περισσότερα σημεία για μεταβολές της μετατροπής ανά ένα σταθερό βήμα και για τις αντίστοιχες τιμές να βρούμε τη σταθερά ρυθμού. Για να υπολογίσουμε τις τιμές σε μετατροπές όπου δεν έχουμε στοιχεία θα κάνουμε παρεμβολή ή προεκβολή. Επειδή δεν έχουμε αρκετά σημεία θα πρόκειται για γραμμική προσέγγιση. Από την άλλη, είναι εύκολο να δούμε παίρνοντας τις διαφορές των διαδοχικών τιμών ανά δύο, ότι η εξάρτηση της σταθεράς από τη θερμοκρασία δεν είναι γραμμική αλλά πιο γρήγορη (οι διαφορές δεν είναι σταθερές αλλά αυξάνονται και αυτές). Επομένως, η γραμμική προσέγγιση δε θα είναι ακριβής για πολλά σημεία και πρέπει να χρησιμοποιηθεί προσεκτικά, παίρνοντας έναν όχι πολύ μεγάλο αριθμό σημείων.

Με το παραπάνω σκεπτικό κάνουμε τον εξής πίνακα (με γκρίζο φόντο τα πειραματικά δεδομένα):

	<i>x</i>	<i>ΔT</i>	<i>k_i</i>	<i>1/k_i(1-x)</i>
1	0	0	0.00102*	980
2	0.194	3	0.00134	926
3	0.355	5.5	0.00161**	963
4	0.516	8	0.00188	1099
5	0.677	10.5	0.00226***	1364
6	0.8	12.4	0.00252****	1984
7	0.838	13	0.00263	δε μας ενδιαφέρουν
8	---	18	0.00351	

* Προεκβολή των σημείων 2 και 4.

** Παρεμβολή μεταξύ των σημείων 2 και 4.

*** Παρεμβολή μεταξύ των σημείων 4 και 7

**** Προεκβολή των σημείων 7 και 8.

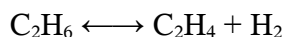
Η ποσότητα στην τελευταία δεξιά στήλη είναι αυτή που θέλουμε να ολοκληρώσουμε. Θα εφαρμόσουμε τον κανόνα του τραπεζίου που δεν είναι τίποτε άλλο από τον υπολογισμό του εμβαδού κάτω από την πολυγωνική γραμμή που ορίζουν τα σημεία τα αντίστοιχα με τις τιμές του ανωτέρω πίνακα. Οι λεπτομέρειες του υπολογισμού φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

	x	Δx	$F=I/k_i(1-x)$	$\Sigma F=F_i+F_{i+1}$	$\Delta x \Sigma F/2$
1	0	---	980	---	---
2	0.194	0.134	926	1906	128
3	0.355	0.161	963	1889	152
4	0.516	0.158	1099	2062	163
5	0.677	0.161	1364	2463	198
6	0.8	0.123	1984	3348	206
Άθροισμα (δευτερόλεπτα)					847

Βρίσκουμε ότι μετατροπή κατά 80% θα γίνει περίπου σε 14 λεπτά.

3-3. Σχεδιασμός ισόθερμου αυλωτού αντιδραστήρα

Εδώ πρόκειται για αντίδραση αερίου μίγματος οπότε πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν η μεταβολή του όγκου λόγω της αντίδρασης. Έχουμε παραγωγή αιθυλενίου από θερμική διάσπαση αιθανίου σύμφωνα με την αμφίδρομη αντίδραση



που διεξάγεται ισόθερμα σε αυλωτό αντιδραστήρα. Αν απαιτείται μετατροπή κατά 60%, ζητούνται:

- α) ο όγκος του αντιδραστήρα
- β) ο Χρόνος Χώρου Αντιδραστήρα και ο μέσος Χρόνος Παραμονής

Δίνονται:

- α) Θερμοκρασία σταθερή στους 900 οC
 - β) πίεση σταθερή στα 1.4 bar
 - γ) Από πειραματικά δεδομένα, η αντίδραση είναι πρώτης τάξης και η σταθερά ρυθμού δίνεται από
- $$k_1 = 1.535 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{294000}{RT}\right) \text{ sec}^{-1}$$

όπου η ενέργεια ενεργοποίησης δίνεται σε J/mol. Σε συμβατές με αυτές τις μονάδες η σταθερά τελείων αερίων είναι 8.3.

- δ) Τροφοδοσία εισόδου = 20 τόνοι αιθάνιο ωριαίως.

Λύση:

Το θέμα αυτό είναι περισσότερο υπολογιστικό. Ολοκληρώνοντας το ισοζύγιο μάζας σε μια διαφορική “φέτα” του αντιδραστήρα, έχουμε βρει ότι η εξίσωση σχεδιασμού είναι

$$V_R = F_A^0 \int_0^x \frac{dx}{R}$$

Ο ρυθμός θα είναι βέβαια $R = k_1 C_A$, αλλά για την εύρεση της συγκέντρωσης η στοιχειομετρία μας δίνει τα εξής: αν από 1 mol αιθανίου αντιδράσουν τα x θα μείνουν $1 - x$ και θα δημιουργηθούν x mol αιθυλενίου και x mol υδρογόνου. Δηλαδή, συνολικά το μίγμα θα έχει $1+x$ mol. Αφού βρισκόμαστε σε ισόθερμες και ισοβαρείς συνθήκες, και σε τόσο υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή πίεση ώστε τα αέρια να είναι ιδανικά, οι στοιχειώδεις όγκοι δε μεταβάλλονται παρά μόνο εξ αιτίας της αντίδρασης και ανάλογα με τα mol. Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση 1 mol αιθανίου που αρχικά κατελάμβανε όγκο ΔV και υπέστη μετατροπή x θα είναι:

$$C_A = \frac{1-x}{\Delta V(1+x)} = \frac{1}{\Delta V} \frac{1-x}{1+x} = C_A^0 \frac{1-x}{1+x}$$

Επομένως, η εξίσωση σχεδιασμού γίνεται:

$$V_R = \frac{F_A^0}{k_1 C_A^0} \int_0^x \frac{1+x}{1-x} dx$$

Το ολοκλήρωμα υπολογίζεται εύκολα αν προσπαθήσουμε να χρησιμοποιήσουμε την παράσταση του παρονομαστή ως νέα μεταβλητή, οπότε θα πάρουμε κάτι της μορφής $1/x$ που ολοκληρώνεται αμέσως. Θέτουμε $y = 1-x$ και έχουμε:

$$\int \frac{1+x}{1-x} dx = \int \frac{2-y}{y} d(1-y) = - \int \frac{2-y}{y} dy = -2 \int \frac{dy}{y} + \int dy = -2 \ln y + y = -2 \ln(1-x) + 1-x$$

Εύκολα βρίσκεται ότι η τροφοδοσία αντιστοιχεί σε 0.185 kmol αιθανίου ανά s.

Για τον υπολογισμό της σταθεράς ρυθμού αντίδρασης επισημαίνεται ότι η θερμοκρασία πρέπει να μετατραπεί σε Kelvin, δηλαδή 1173 K πριν εφαρμοστεί η σχέση που δίνεται και η οποία τελικά δίνει 12.8/s.

Τέλος, για τη συγκέντρωση του αιθανίου στην είσοδο, αρκεί να βρούμε πόσο όγκο καταλαμβάνει στις δεδομένες συνθήκες 1 mol τελείου αερίου:

$V = RT/P = 8.3 \times 1173 / 140000$ (πίεση σε Pa) = 0.0695 m³, άρα η συγκέντρωση θα είναι το αντίστροφο, δηλαδή $14.38 \text{ mol/m}^3 = 0.01438 \text{ kmol/m}^3$.

Με αντικατάσταση των παραπάνω μεγεθών βρίσκεται ότι ο όγκος του αντιδραστήρα για 60% μετατροπή θα είναι 1.24 κυβικά μέτρα.

Ο ΧΧΑ είναι εξ ορισμού

$$t_F = \frac{V_R C_t}{F_A^0} = 0.096 \text{ s}$$

Τέλος, ο μέσος χρόνος παραμονής θα δίνεται από

$$\bar{\tau} = F_A^0 \int_0^x \frac{dx}{R V F_t}$$

όπου ο ειδικός όγκος του αερίου υπολογίστηκε πιο πάνω, ενώ η ολική παροχή F_t αυξάνεται κατά τον παράγοντα $1+x$ σε σχέση με την αρχική, λόγω της στοιχειομετρίας της αντίδρασης. Έτσι,

$$\begin{aligned} \bar{\tau} &= F_A^0 \int_0^x \frac{dx}{R V F_t} = F_A^0 \int_0^x \frac{dx}{R V F_A^0 (1+x)} = \int_0^x \frac{dx}{k_1 C_A^0 \frac{1-x}{1+x} V (1+x)} = \\ &= \frac{1}{k_1} \int_0^x \frac{dx}{1-x} = -\frac{1}{k_1} \int_0^x \frac{d(1-x)}{1-x} = -\frac{\ln(1-x)}{k_1} = 0.07 \text{ s} \end{aligned}$$

3-5 Συστοιχία Αναδεδυμένων Αντιδραστήρων.

Εδώ μελετάται το πρόβλημα του σχεδιασμού για μια συστοιχία χημικών αντιδραστήρων πλήρους ανάδευσης και βρίσκεται ότι καθώς αυξάνεται ο αριθμός των αντιδραστήρων που συνδέονται σειριακά, μειώνεται ο απαιτούμενος όγκος για δεδομένη μετατροπή.

Δίνεται μια μη αντιστρεπτή αντίδραση δεύτερης τάξης



διεξαγόμενη στην υγρή φάση υπό ισόθερμες συνθήκες γνωστής θερμοκρασίας και με ταχύτητα

$$R = k_2 C_A C_B = k_2 C_A^2$$

όπου $k_2 = 9.92 \text{ m}^3/\text{kmol s}$

Αν η τελική μετατροπή είναι 87.5% τότε ποιος ο απαιτούμενος συνολικός όγκος για ένα, δύο ισόχωρα ή τρία ισόχωρα δοχεία;

Δίνεται αρχική συγκέντρωση του Α 0.08 kmol/m^3 και ογκομετρική παροχή $Q_0 = 0.278 \text{ m}^3/\text{ksec}$

Λύση:

Για το ένα δοχείο, η λύση είναι αρκετά απλή. Αρκεί να πάρουμε τη σχέση για τον ΧΧΑ στις δύο μορφές της

$$t_F = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{C_A^0 - C_A}{R} = \frac{C_A^0 - C_A}{k_2 C_A^2}$$

από όπου μπορούμε να λύσουμε ως προς τον όγκο του αντιδραστήρα. Γνωρίζοντας και τη μετατροπή μπορούμε να βρούμε και την τελική συγκέντρωση του αντιδραστήρα, οπότε:

$$\frac{V_R}{Q_0} = \frac{C_A^0 - C_A^0(1-x)}{k_2 C_A^{0,2}(1-x)^2} = \frac{x}{k_2 C_A(1-x)^2}$$

οπότε εύκολα λύνουμε για να βρούμε όγκο 19.6 κυβικά μέτρα.

Για τα δύο δοχεία έχουμε μια τελική μετατροπή $x_2 = 0.875$ αλλά και μια ενδιάμεση x_1 που δε μας δίνεται και πρέπει να τη βρούμε. Επωφελούμαστε από το δεδομένο ότι τα δοχεία έχουν τον ίδιο όγκο και το υγρό είναι ασυμπίεστο, άρα η ογκομετρική παροχή δεν αλλάζει, οπότε μπορούμε κατ' αρχήν να γράψουμε για το κάθε δοχείο, με σκεπτικό ανάλογο με το προηγούμενο:

$$\frac{V_{R,1}}{Q_0} = \frac{x_1}{k_2 C_A(1-x_1)^2} \quad \text{και} \quad \frac{V_{R,2}}{Q_0} = \frac{x_2 - x_1}{k_2 C_A(1-x_2)^2}$$

και μετά να εξισώσουμε τους παραπάνω λόγους για να πάρουμε

$$\frac{x_1}{(1-x_1)^2} = \frac{x_2 - x_1}{(1-x_2)^2} \quad \text{ή} \quad \frac{x_1}{(1-x_1)^2} = 56 - 64 x_1$$

Αυτή είναι εξίσωση τρίτου βαθμού ως προς x_1 . έχει και αναλυτική λύση, αλλά είναι σχετικά πολύπλοκη. Για να τη λύσουμε θα δοκιμάσουμε διάφορες τιμές του x_1 . Κατ' αρχήν παρατηρούμε ότι το αριστερό σκέλος είναι πάντα θετικό ενώ το δεξί αλλάζει πρόσημο αν $x_1 > x_2$, πράγμα απόλυτα φυσικό γιατί η μετατροπή στο πρώτο δοχείο δε μπορεί να είναι μεγαλύτερη από αυτή στο δεύτερο. Άρα, θα δοκιμάσουμε τιμές μικρότερες από 0.875. Από την άλλη, περιμένουμε ότι η αντίδραση θα τείνει ασυμπτωτικά στην πλήρη μετατροπή δηλαδή ο ρυθμός θα πέφτει. Έτσι, περιμένουμε το μεγαλύτερο μέρος της μετατροπής να έχει γίνει στο πρώτο δοχείο και στο δεύτερο η αντίδραση να προχωρά πιο αργά. Άρα, θα δοκιμάσουμε τιμές μεγαλύτερες από $0.875/2 = 0.4375$.

Εξ άλλου, το δεύτερο σκέλος παριστάνει μια ευθεία με πολύ απότομη αρνητική κλίση και μηδενική τιμή για την τελική μετατροπή, ενώ το πρώτο σκέλος είναι μια καμπύλη που ξεκινά από το μηδέν και ανεβαίνει απότομα τείνοντας ασυμπτωτικά στο άπειρο για $x_1 = 1$. Από αυτή τη συμπεριφορά περιμένουμε ενδιάμεση μετατροπή αρκετά κοντά στην τελική.

Ο παρακάτω πίνακας συνοψίζει τους υπολογισμούς:

x1	1-x1	(1-x1)^2	x1/(1-x1)^2	56-64x1	Διαφορά
0,500	0,500	0,250	2,000	24,000	-22,000
0,600	0,400	0,160	3,750	17,600	-13,850
0,700	0,300	0,090	7,778	11,200	-3,422
0,800	0,200	0,040	20,000	4,800	15,200
0,720	0,280	0,078	9,184	9,920	-0,736
0,740	0,260	0,068	10,947	8,640	2,307
0,760	0,240	0,058	13,194	7,360	5,834
0,780	0,220	0,048	16,116	6,080	10,036
0,725	0,275	0,076	9,587	9,600	-0,013

Για $x_1 = 0.725$ είμαστε πολύ κοντά στη λύση της εξίσωσης και μπορούμε να θεωρήσουμε αυτή την τιμή ως ικανοποιητική προσέγγιση. Αυτό θα δώσει ενδιάμεση συγκέντρωση 0.022 kmol/m^3 . Αντικαθιστώντας σε οποιαδήποτε από τις αρχικές εξισώσεις βρίσκουμε τελικά όγκο δοχείου 3.36 και συστοιχίας 6.72 κυβικά μέτρα, δηλαδή πολύ μικρότερο από αυτόν του ενός δοχείου για όλη τη μετατροπή.

Για τα τρία δοχεία θα έχουμε τις ισότητες

$$\frac{x_1}{(1-x_1)^2} = \frac{x_2-x_1}{(1-x_2)^2} = \frac{x_3-x_2}{(1-x_3)^2}$$

Οι δοκιμές θα πρέπει να περιλάβουν τις μεταβλητές x_1 και x_2 και αν γίνουν θα δώσουν τελικό αποτέλεσμα 4.8 κυβικά μέτρα δηλαδή ακόμη μικρότερο.

Σύμφωνα με όσα έχουμε πει, ο όγκος του i -στού δοχείου σε μια συστοιχία N ίσου όγκου αντιδραστήρων CSTR, μπορεί να γραφεί και ως

$$V_{R,i} = F_A^0 \frac{x_i - x_{i-1}}{R_i} = F_A^0 \frac{\Delta x_i}{R_i},$$

άρα ο όγκος της συστοιχίας θα είναι

$$V_{\text{series}} = F_A^0 \sum_{i=1}^N \frac{\Delta x_i}{R_i}$$

το οποίο στο όριο $\Delta \rightarrow d$ θα δώσει τη σχέση για αντιδραστήρες PFR

$$V_{\text{PFR}} = F_A^0 \int_0^x \frac{dx}{R_i}.$$

Άρα, οι PFR είναι το ασυμπτωτικό όριο μιας συστοιχίας αντιδραστήρων CSTR και έχουν τον ελάχιστο όγκο για δεδομένη μετατροπή.