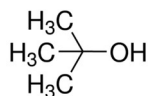


Απλοποίηση Κινητικής Συσχέτισης

(Παράδειγμα κινητικής από την Άσκηση P10.4_A(a) του βιβλίου Elements of Chemical Reaction Engineering, H.Sc.Fogler)

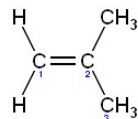
TBA

(Tertiary Butyl Alcohol -
Τριτοταγής Βουτυλική Αλκοόλη)



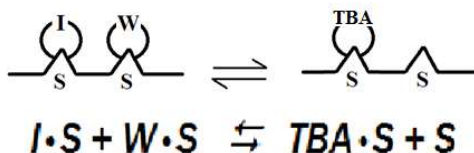
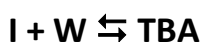
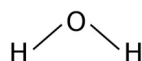
I

(Isobutylene – Ισοβουτυλένιο)



W

(Water – Νερό)



$$(-r'_I) = \frac{k_{sIW} \cdot C_t^2 \left(C_I \cdot C_W - \frac{C_{TBA}}{K_P} \right)}{(1 + K_I \cdot C_I + K_W \cdot C_W + K_{TBA} \cdot C_{TBA})^2}$$

Στην παραπάνω καταλυτική κινητική συσχέτιση τα k_{sIW} , C_t , K_I , K_W , K_{TBA} , K_P είναι σταθερές.

Γενικός κανόνας: Η συγκέντρωση (ή μερική πίεση για αέρια) αντιδρώντος, ή προϊόντος, που είναι σε περίσσεια λαμβάνεται ως σταθερή.

Στο παράδειγμα μας και για πραγματική βιομηχανική εφαρμογή, η TBA παραμένει σε περίσσεια για να λειτουργεί ως κοινός διαλύτης των I (υδρογονάνθρακας) και W (νερό). Άρα, μπορεί να εκληφθεί ότι: $C_{TBA} \approx \text{σταθ.}$

Έτσι η συσχέτιση απλοποιείται σε:

$$(-r'_I) = \frac{k_1 \cdot C_I \cdot C_W - K_1}{(1 + K_I \cdot C_I + K_W \cdot C_W + K_2)^2}$$

όπου k_1 , K_1 , K_2 είναι νέες σταθερές ποσότητες.

Από τη συσχέτιση αυτή λαμβάνονται τιμές ρυθμού για διάφορες τιμές C_I , C_W , φροντίζοντας όμως να συμμετέχει ένα πυκνό πλέγμα υπολογισμών του ρυθμού για πολύ μικρές τιμές της C_I και για πολύ μικρές τιμές της C_W .

Στις τιμές αυτές γίνεται προσαρμογή με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων συσχέτισης: $(-r'_I)_{tec.} = kC_I^n C_W^m$

Συγκεκριμένα για τις τιμές που ελήφθησαν από την καταλυτική σχέση γίνεται προσπάθεια εξεύρεσης τιμών k, n, m που ελαχιστοποιούν το: $\sum_i [er(C_I^i, C_W^i)]^2$, όπου: $er(C_I^i, C_W^i) = (-r'_I)_{tec.}(C_I^i, C_W^i) - (-r'_I)(C_I^i, C_W^i)$ και όπου C_X^i είναι η συγκέντρωση του X στον υπολογισμό των δύο ρυθμών $[(-r'_I)_{tec.} \text{ και } (-r'_I)]$ στο i δοκιμαζόμενο ζεύγος C_I^i, C_W^i .

Αν το I, ή το W, είναι μαζί με την TBA σε περίσσεια, τότε η κινητική σχέση απλοποιείται σε $(-r'_I)_{tec.} = kC_W^m$, ή $(-r'_I)_{tec.} = kC_I^n$, αντίστοιχα.

Αν καμία ένωση δεν είναι σε περίσσεια, τότε η τεχνική κινητική θα πρέπει να πάρει τη μορφή: $(-r'_I)_{tec.} = k_f C_I^n C_W^m - k_r C_{TBA}^p$ (f=forward, r=reverse).

Από τη γενική καταλυτική συσχέτιση λαμβάνονται τιμές ρυθμού για διάφορες τιμές C_I, C_W, C_{TBA} , φροντίζοντας όμως να συμμετέχει ένα πυκνό πλέγμα υπολογισμών του ρυθμού για πολύ μικρές τιμές και των τριών συγκεντρώσεων.

Ο παραπάνω τεχνικός ρυθμός είναι ο ρυθμός μίας μονόδρομης αντίδρασης που παράγει TBA: $(-r'_I)_{tec.} = k_f C_I^n C_W^m$ και ο ρυθμός μίας παράλληλης μονόδρομης αντίδρασης που παράγει I και W από TBA: $(r'_I)_{tec.} = (-r'_{TBA})_{tec.} = k_r C_{TBA}^p$. Στο ASPEN θα μπορούσε να γίνει η προσέγγιση δύο διαδοχικών αντιδραστήρων ιδίου όγκου.

Για αντίδραση με στοιχειομετρία:



Η σχέση μεταξύ των ρυθμών είναι:

$$\frac{(-r'_I)}{\nu_I} = \frac{(-r'_W)}{\nu_W} = \frac{(r'_{TBA})}{\nu_{TBA}} \Leftrightarrow (-r'_I) = \frac{(-r'_W)}{b} = \frac{(r'_{TBA})}{c}$$

Στο συγκεκριμένο παράδειγμα είναι όλα ίσα με τη μονάδα.

Υπενθύμιση μεταβολών συγκέντρωσης με τη μετατροπή:

- Διαλείπον έργο σταθερού όγκου (V):

$$N_A = N_{A0}(1 - X_A) \quad , \quad C_A = C_{A0}(1 - X_A)$$

- Συνεχές έργο για υγρό σταθερής ογκομετρικής παροχής (Q): $F_A = F_{A0}(1 - X_A) \quad , \quad C_A = C_{A0}(1 - X_A)$

- Συνεχές έργο για ιδανικό αέριο: $F_A = F_{A0}(1 - X_A) \quad ,$
 $Q = Q_0(1 + \varepsilon_A X_A) \quad , \quad C_A = C_{A0} \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \quad , \quad \varepsilon_A = \delta y_{A0} \quad ,$

δ : στοιχειομ. διαφορά προϊόντων-αντιδρώντων /mol A

Αν στη βιβλιογραφία έχουμε διαλείπον έργο (batch) σταθερού όγκου, ή υγρό σταθερής ογκομετρικής παροχής σε συνεχές έργο, και δεδομένα μεταβολής του **βαθμού μετατροπής** x_I με το χρόνο, τότε με παράδειγμα αυτό του TBA θα ήταν: $C_I = C_{I0}(1 - x_I)$, $C_W = C_{W0}(1 - bx_I)$, $C_{TBA} = C_{TBA0}(1 + cx_I)$.

Αν έχουμε αέριο που προσεγγίζει στις συνθήκες λειτουργίας το ιδανικό αέριο, τότε:

$$C_I = \frac{C_{I0}(1 - x_I)}{1 + \varepsilon_I x_I} \quad , \quad C_W = \frac{C_{I0}(1 - bx_I)}{1 + \varepsilon_I x_I} \quad , \quad C_{TBA} = \frac{C_{TBA0}(1 + cx_I)}{1 + \varepsilon_I x_I} \quad , \quad \text{όπου: } \varepsilon_I = \delta y_{0I} \quad ,$$

$\delta = \frac{\nu_{TBA} - \nu_W - \nu_I}{\nu_I} = c - b - 1$ και $y_{0I} = \frac{C_{0I}}{C_{0I} + C_{0W} + C_{0TBA}}$, το αρχικό γραμμομοριακό κλάσμα του I.

Στην περίπτωση, όμως, των αερίων προτιμάται αντί της συγκέντρωσης η χρήση της μερικής πίεσης, π.χ. $P_I = y_I P_{tot}$, όπου P_{tot} η ολική πίεση του αερίου μίγματος.

Υπενθυμίζεται, επίσης, ότι τα στερεά δε συμμετέχουν στο νόμο δράσεως των μαζών.

Αν δίνονται **γραμμομοριακά κλάσματα** (υγρών ή αερίων, σε διαλείπον ή συνεχές έργο), ή **κλάσματα μάζας**, ή **μερικές πιέσεις** (που σημαίνει γραμμομοριακά κλάσματα για σταθερή συνολική πίεση), τότε για ένα αντιδρών X ισχύει:

$$y_X = \frac{N_X \text{ ή } m_X}{N_{tot} \text{ ή } m_{tot}} \left(= \frac{F_X \text{ ή } \dot{m}_X}{F_{tot} \text{ ή } \dot{m}_{tot}} \right) = \frac{C_X}{C_{tot}} = \frac{C_X}{\sum C_i} \Rightarrow C_X = y_X \sum C_i$$

όπου: N mols, m μάζα, F γραμμομοριακή παροχή, \dot{m} μαζική παροχή, tot =συνολικά.

Για διαλείπον έργο σταθερού όγκου (V), ή συνεχές με υγρό σταθερής ογκομετρικής παροχής (Q):

$$\begin{aligned}\sum C_i &= \frac{N_{tot}}{V} \left(= \frac{F_{tot}}{Q} \right) = \frac{N_{tot}(1+\varepsilon_{XX})}{V} = C_{0tot} \left(1 + \delta y_{0I} \frac{N_{0X}-N_X}{N_{0X}} \right) = \\ &= C_{0tot} \left[1 + \delta \frac{N_{0X}}{N_{0tot}} \left(1 - \frac{N_X}{N_{0X}} \right) \right] = C_{0tot} \left(1 + \delta \frac{N_{0X}}{N_{0tot}} - \delta \frac{N_X}{N_{0tot}} \right) = \\ &= C_{0tot} \left(1 + \delta \frac{C_{0X}-C_X}{C_{0tot}} \right) = C_{0tot} + \delta(C_{0X} - C_X) = \sum C_{0i} + \delta(C_{0X} - C_X)\end{aligned}$$

Για ιδανικό αέριο σε συνεχές έργο:

$$\sum C_i = \frac{F_{tot}}{Q} = \frac{N_{tot}(1+\varepsilon_{XX})}{Q_0(1+\varepsilon_{XX})} = \frac{N_{tot}}{Q_0} = \sum C_{0i}$$

Σε κάθε περίπτωση: $\sum y_i = 1$

Σε περιπτώσεις που το **ελέγχον στάδιο** δεν είναι κάποια επιμέρους στοιχειώδους χημική αντίδραση, αλλά η διάχυση των αντιδρώντων μεταξύ διαφορετικών φάσεων του αντιδρώντος μίγματος:

π.χ. Σε κάποιες περιπτώσεις στερεών καταλυτών και σχετικών αντιδραστήρων: εξωτερική διάχυση διαμέσου του οριακού στρώματος μέχρι την εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου, ή/και εσωτερική διάχυση μέσα στους πόρους του σωματιδίου, ή

σε κάποιες περιπτώσεις αερίων-υγρών αντιδρώντων και σχετικών αντιδραστήρων: διάχυση από τη φυσαλίδα του αερίου μέχρι το υγρό, ή

σε κάποιες περιπτώσεις μη-ομογενών υγρών και σχετικών αντιδραστήρων: διάχυση από τη μία φάση στην άλλη – όπου αυτή είναι η περίπτωση του παραδείγματός μας όταν το TBA δεν είναι σε περίσσεια.

Στις περιπτώσεις αυτές ο τεχνικός ρυθμός προσεγγίζεται από μία απλοποιημένη μορφή του πρώτου νόμου του Fick, δηλαδή:

$$\text{γενικά: } (-r'_X)_{tec.} = k \Delta c^n, \text{ ή για αέρια: } (-r'_X)_{tec.} = k \Delta p^n$$

όπου: $\Delta c = C_X - c^*$ και $\Delta p = P_X - p^*$, όπου c^* , p^* οριακές τιμές συγκέντρωσης, ή μερικής πίεσης του X (π.χ. τιμές ισορροπίας σε διεπιφάνειες).

Με χρήση της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων (με τιμές είτε από κάποια βιβλιογραφική συσχέτιση ρυθμού, είτε από πειραματικά σημεία της βιβλιογραφίας) προσδιορίζονται οι παράμετροι: (k, c^*, n) ή (k, p^*, n) .

Η παράμετρος n συνήθως είναι κοντά στη μονάδα, δηλ. όπως προκύπτει από το νόμο του Fick, άρα αρχικά εξετάζεται αν με $n=1$ υπάρχει καλή προσέγγιση στις διαθέσιμες τιμές ρυθμού, ή μετατροπής, ή κατανάλωσης.

Σε περίπτωση διαθέσιμης ποσοστιαίας κατανάλωσης $cons(uption)_X$ είναι: $N_X = N_{0X} \times (1 - cons_X)$, ή παρόμοια σχέση με μάζα (m). Η σχέση αυτή μετατρέπεται σε σχέση συγκέντρωσης (C_X), ή μερικής πίεσης (P_X), με βάση τα δεδομένα του βιβλιογραφικού πειράματος.

π.χ. για βιβλιογραφικά πειράματα διαλείποντος έργου σταθερού όγκου (V)

$$\text{Υγρά: } C_X = C_{0X} \times (1 - cons_X)$$

$$\text{Ιδανικά Αέρια: } N_X = N_{0X} \times (1 - cons_X) \Rightarrow \frac{P_X V}{RT} = \frac{P_{0X} V}{RT_0} \times (1 - cons_X) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow P_X = P_{0X} \frac{T}{T_0} \times (1 - cons_X), \text{ όπου } T \text{ απόλυτη θερμοκρασία σε } K.$$

$$\text{ή για ισοθερμοκρασιακά πειράματα: } P_X = P_{0X} \times (1 - cons_X).$$

Για περίπτωση διαθέσιμης απόδοσης σε προϊόντα ακολουθείται παρόμοια μεθοδολογία με αυτή που περιγράφεται στις σημειώσεις σχετικά με κινητική από αποδόσεις προϊόντων κυτταρίνης ή βιομάζας.

Η ολοκλήρωση των ρυθμών διάχυσης για πειράματα διαλείποντος έργου σταθερού όγκου έχει ως εξής:

$$(-r'_X)_{tec.} = -\frac{dC_X}{dt} = k (C_X - c^*)^n \Rightarrow \int_0^{C_X} \frac{d(C_X - c^*)}{(C_X - c^*)^n} = -k\tau,$$

όπου τ η χρονική διάρκεια ενός πειράματος.

$$\text{Για } n \neq 1: \left[\frac{(C_X - c^*)^{1-n}}{1-n} \right]_{C_{0X}}^{C_X} = -k\tau \Rightarrow (C_X - c^*)^{1-n} = (C_{0X} - c^*)^{1-n} - (1-n)k\tau \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_X = [(C_{0X} - c^*)^{1-n} - (1-n)k\tau]^{\frac{1}{1-n}} + c^*$$

$$\text{Για } n=1 \text{ και } C_{0X} > c^*: [\ln(C_X - c^*)]_{C_{0X}}^{C_X} = -k\tau \Rightarrow \ln\left(\frac{C_X - c^*}{C_{0X} - c^*}\right) = -k\tau \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{C_X - c^*}{C_{0X} - c^*} = e^{-k\tau} \Rightarrow C_X = (C_{0X} - c^*)e^{-k\tau} + c^*$$

Για την περίπτωση ρυθμού μερικής πίεσης σε σταθερή θερμοκρασία κατά τη διάρκεια ενός πειράματος (ή αν δεν είναι σταθερή τότε σε μία μέση θερμοκρασία):

$$(-r'_X)_{tec.} = -\frac{dC_X}{dt} = k (P_X - p^*)^n \Rightarrow \frac{d\left(\frac{P_X}{RT}\right)}{(P_X - p^*)^n} = -k dt \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \int_{P_{0X}}^{P_X} \frac{d(P_X - p^*)}{(P_X - p^*)^n} = -kRT \tau (= -k_g \tau), \text{ που επιλύεται όπως παραπάνω.}$$

Στην περίπτωση που διαθέτουμε ή έχουμε εξάγει την ειδική ταχύτητα k σε δύο ή περισσότερες θερμοκρασίες, είτε το ελέγχον στάδιο είναι η χημική αντίδραση, είτε είναι η διάχυση, ισχύει η παρακάτω σχέση (λόγος Arrhenius):

$$\frac{k_T}{k_{T_0}} = e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

όπου T_0 η απόλυτη θερμοκρασία (K) αναφοράς – συνήθως η χαμηλότερη του σετ.

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει:

$$\ln \left(\frac{k_T}{k_{T_0}} \right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

που είναι της μορφής: $\ln y = \lambda(x - x_0)$ και η οποία προσφέρει με γραμμική προσαρμογή ελαχίστων τετραγώνων το λόγο $\lambda = -E_a/R$.

$$\text{Άρα θα είναι: } k_T = k_{T_0} e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} = \frac{k_{T_0}}{e^{-\frac{E_a}{RT_0}}} e^{-\frac{E_a}{R} \frac{1}{T}} = A e^{\lambda/T}$$

Παραγωγή απλοποιημένων κινητικών συσχετίσεων από πειραματικά δεδομένα απόδοσης

Εφόσον δεν καταστεί δυνατό να εντοπιστούν κινητικές συσχετίσεις στη σχετική βιβλιογραφία, αλλά έχουν εντοπιστεί γραφήματα απόδοσης με το χρόνο σε κάποιες συνθήκες, προς διευκόλυνση παρατίθεται ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα εξαγωγής κινητικής. Αν επίσης υπάρχουν αποδόσεις σε διαφορετικές θερμοκρασίες, τότε μπορούμε να προσαρμόσουμε τις ειδικές ταχύτητες σε σχέσεις Arrhenius.

Στο άρθρο του συνδέσμου: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1475401> (*Production of levoglucosenone and 5-hydroxymethylfurfural from cellulose in polar aprotic solvent–water mixtures*, DOI: 10.1039/C7GC01688C) υπάρχουν σχήματα (Figures) που δείχνουν μεταβολή της απόδοσης (yield) με το χρόνο, άρα μετατρέπονται σε κινητική, για συγκεκριμένες συνθήκες.

Το άρθρο ορίζει στη σελ.5 την απόδοση ως προς το στοιχειακό άνθρακα: "All carbon yields were calculated as follows, where detectable products are glucose, LGA, LGO, HMF, levulinic acid, formic acid, and furfural".

Ο δείκτης i αριθμεί τις χημικές ενώσεις (γενικά, προϊόντα) και η απόδοση δείχνει το ποσοστό των ατόμων C της κυτταρίνης (γενικά, βιομάζας) που έχει μεταφερθεί χημικά (μετατραπεί) σε άτομα C των χημικών ενώσεων (ή γενικά προϊόντων), ξεχωριστά για την καθεμία ένωση (ή το καθένα προϊόν).

$$yield_i (= y_i) = \frac{NC_i}{NC_{cel}} = \frac{\frac{m_i}{M_i} \nu C_i}{\frac{m_{cel}}{M_{cel}} \nu C_{cel}} = \frac{\nu C_i M_{cel}}{\nu C_{cel} M_i} \cdot \frac{m_i}{m_{cel}} = a_i \cdot \frac{m_i}{m_{cel}}$$

όπου NC moles στοιχειακού C, m μάζα (σε g), νC πλήθος ατόμων C ανά μόριο, M μοριακή μάζα του μορίου, cel=cellulose (κυτταρίνη) και $a_i = \frac{\nu C_i M_{cel}}{\nu C_{cel} M_i}$.

Σε άλλες περιπτώσεις (πέραν από αυτή του συγκεκριμένου άρθρου) η απόδοση εκφράζεται απευθείας ως: $yield_i (= y_i) = \frac{m_i}{m_{biomass}}$, όπου δεν υπάρχει ο όρος a_i ,

ενώ σε περιπτώσεις που εκτός από τη βιομάζα προστίθενται και άλλα αντιδρώντα ενδείκνυται να χρησιμοποιηθεί η απόδοση: $yield'_i (= y'_i) = \frac{m_i}{m_{biomass} + m_{reactants}}$

Για σταθερό όγκο V στα πειράματα διαλείποντος έργου (που συνήθως βρίσκουμε στη βιβλιογραφία), ισχύει: $y_i = a_i \cdot \frac{m_i}{m_{cel}} = a_i \cdot \frac{m_i/V}{m_{cel}/V} = a_i \cdot \frac{c_i}{c_{0,cel}}$, όπου c συγκέντρωση σε g/L.

$$\text{Άρα: } c_i = \frac{y_i}{a_i} c_{0,cel} \quad (1)$$

Σε πείραμα διαλείποντος έργου με σταθερό όγκο η μεταβολή με το χρόνο t είναι:

$$-\frac{dc_{cel}}{dt} = k_{cel} c_{cel}^{n_{cel}} \Rightarrow \frac{dc_{cel}}{c_{cel}^{n_{cel}}} = -k_{cel} dt \Rightarrow \int_{c_{0,cel}}^{c_{cel}} \frac{dc_{cel}}{c_{cel}^{n_{cel}}} = -k_{cel} t$$

$$\text{Για } n_{cel} \neq 1: \left[\frac{c_{cel}^{1-n_{cel}}}{1-n_{cel}} \right]_{c_{0,cel}}^{c_{cel}} = -k_{cel} t \Rightarrow c_{cel}^{1-n_{cel}} = c_{0,cel}^{1-n_{cel}} - (1-n_{cel})k_{cel} t \Rightarrow$$

$$\Rightarrow c_{cel} = [c_{0,cel}^{1-n_{cel}} - (1-n_{cel})k_{cel} t]^{\frac{1}{1-n_{cel}}} \quad (2a)$$

$$\text{Για } n_{cel} = 1: [ln c_{cel}]_{c_{0,cel}}^{c_{cel}} = -k_{cel} t \Rightarrow \ln \left(\frac{c_{cel}}{c_{0,cel}} \right) = -k_{cel} t \Rightarrow c_{cel} = c_{0,cel} e^{-k_{cel} t} \quad (2b)$$

Η συγκέντρωση της κυτταρίνης (ή βιομάζας) προσδιορίζεται, από το ισοζύγιο **μάζας**, ως εξής:

$$c_{cel} = c_{0,cel} - \sum_i c_i = c_{0,cel} - \sum_i \frac{y_i}{a_i} c_{0,cel} = c_{0,cel} \left(1 - \sum_i \frac{y_i}{a_i} \right) \quad (3)$$

Ο συνδυασμός των σχέσεων (2) και (3) δίνει:

$$\text{Για } n_{cel} \neq 1: er(t) = 1 - \sum_i \frac{y_i(t)}{a_i} - \frac{1}{c_{0,cel}} [c_{0,cel}^{1-n_{cel}} - (1-n_{cel})k_{cel} t]^{\frac{1}{1-n_{cel}}} = 0 \quad (4a)$$

$$\text{Για } n_{cel} = 1: er(t) = 1 - \sum_i \frac{y_i(t)}{a_i} - e^{-k_{cel} t} = 0 \quad (4b)$$

Έχοντας τιμές σε διάφορους πειραματικούς χρόνους ($t=\tau_j$) των $y_i(\tau_j)$ και διαθέτοντας μία εκτίμηση της $c_{0,cel}$ (δεν χρειάζεται όμως στην 1η τάξη) μπορούν να βρεθούν τα k_{cel} και n_{cel} για τη συνολική απομείωση της κυτταρίνης (ή βιομάζας), με προσαρμογή ελαχίστων τετραγώνων ανώτερου επιπέδου, δηλ. $\sum_j [er(\tau_j)]^2 \rightarrow 0$.

Αν η μορφή μεταβολής των y_i όλων των προϊόντων έχει τη χαρακτηριστική μορφή του $1 - \exp(-kt)$ τότε περνάμε απευθείας στην 1η τάξη όπου χρειάζεται να βρούμε μόνον την ειδική ταχύτητα k_{cel} , ενώ επιπλέον με λογαρίθμηση έχουμε γραμμική μεταβολή, δηλ.: $-\log \left(1 - \sum_i \frac{y_i(t)}{a_i} \right) = k_{cel} t$, άρα αναζητείται η κλίση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων στο διάγραμμα σημείων χρόνου (τ_j) και $-\log \left(1 - \sum_i \frac{y_i(\tau_j)}{a_i} \right)$.

Σε πείραμα διαλείποντος έργου με σταθερό όγκο, για το προϊόν i η μεταβολή με το χρόνο t προσεγγίζεται ως εξής:

$$r_i = \frac{dc_i}{dt} \cong -\frac{dc_{cel_i}}{dt} = k_i c_{cel_i}^{n_i} \Rightarrow \frac{dc_{cel_i}}{c_{cel_i}^{n_i}} = -k_i dt \Rightarrow \int_{c_{0,cel}}^{c_{cel}} \frac{dc_{cel_i}}{c_{cel_i}^{n_i}} = -k_i t$$

όπου c_{cel_i} η απομειωμένη συγκέντρωση κυτταρίνης (βιομάζας) που θα προέκυπτε αν γινόταν μόνον η παραγωγή του προϊόντος i , δηλ.: $c_{cel_i} = c_{0,cel} - c_i$.

Παρόμοια με τις σχέσεις (2a) και (2b) προκύπτει:

Για $n_i \neq 1$:

$$c_{cel_i} = [c_{0,cel}^{1-n_i} - (1-n_i)k_i t]^{\frac{1}{1-n_i}} \Rightarrow c_i = c_{0,cel} - [c_{0,cel}^{1-n_i} - (1-n_i)k_i t]^{\frac{1}{1-n_i}} \quad (5a)$$

$$\text{Για } n_i = 1: c_{cel_i} = c_{0.cel} e^{-k_i t} \Rightarrow c_i = c_{0.cel}(1 - e^{-k_i t}) \quad (5b)$$

Αντικαθιστώντας στις σχέσεις (5) τη σχέση (1), προκύπτει:

$$\begin{aligned} \text{Για } n_i \neq 1: \frac{y_i}{a_i} &= 1 - \frac{1}{c_{0.cel}} [c_{0.cel}^{1-n_i} - (1 - n_i)k_i t]^{\frac{1}{1-n_i}} \Rightarrow \\ \Rightarrow er_i(t) &= 1 - \frac{y_i(t)}{a_i} - \frac{1}{c_{0.cel}} [c_{0.cel}^{1-n_i} - (1 - n_i)k_i t]^{\frac{1}{1-n_i}} = 0 \quad (6a) \end{aligned}$$

$$\text{Για } n_i = 1: er_i(t) = 1 - \frac{y_i(t)}{a_i} - e^{-k_i t} = 0 \quad (6b)$$

Για κάθε προϊόν i μπορεί να παραχθεί ζεύγος k_i και n_i με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, δηλ.: $\sum_j [er_i(\tau_j)]^2 \rightarrow 0$.

Αν η μορφή μεταβολής της απόδοσης y_i για το προϊόν i έχει τη χαρακτηριστική μορφή του $1 - \exp(-kt)$ τότε περνάμε απευθείας στην 1η τάξη όπου χρειάζεται να βρούμε μόνον την ειδική ταχύτητα k_i , ενώ επιπλέον με λογαρίθμηση έχουμε γραμμική μεταβολή, δηλ.: $-\log\left(1 - \frac{y_i(t)}{a_i}\right) = k_i t$, άρα αναζητείται η κλίση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων στο διάγραμμα σημείων χρόνου (τ_j) και $-\log\left(1 - \frac{y_i(\tau_j)}{a_i}\right)$.

Για ένα από τα v προϊόντα, το υποδεέστερης σημασίας (x), η κινητική θα πρέπει να προσδιορίζεται από το ισοζύγιο μάζας, ώστε να μην υπάρχουν ανακολουθίες στα συνολικά ισοζύγια της μονάδας.

Δηλαδή:

$$r_x = (-r_{cel}) - \sum_{i=1}^{i=v-1} r_i = k_{cel} c_{cel}^{n_{cel}} - \sum_{i=1}^{i=v-1} k_i (c_{0.cel} - c_i)^{n_i}$$

Η παραπάνω σχέση προσφέρει τιμές ρυθμού r_x για τους πειραματικούς χρόνους τ_j , αφού η σχέση (2) (α ή β, αναλόγως με το ποια χρησιμοποιήθηκε) παρέχει τη $c_{cel}(\tau_j)$, ενώ η σχέση (5) (α ή β, αναλόγως με το ποια χρησιμοποιήθηκε) παρέχει τις $c_i(\tau_j)$.

Στη συνέχεια γίνεται η αντιστοίχιση: $r_x = k_x c_{cel_x}^{n_x} = k_x (c_{0.cel} - c_x)^{n_x} =$

$$= k_x \left[c_{0.cel} - \left(c_{0.cel} - \sum_{i=1}^{i=v-1} c_i \right) \right]^{n_x} = k_x \left(\sum_{i=1}^{i=v-1} c_i \right)^{n_x}$$

Άρα με λογαρίθμηση: $\log r_x = \log k_x + n_x \log\left(\sum_{i=1}^{i=v-1} c_i\right)$, προσδιορίζουμε τα k_x, n_x .

- Σε περίπτωση που παράγεται κάποιο αέριο προϊόν, τότε η συγκέντρωσή του είναι σταθερά η διαλυτότητά του στο υγρό διάλυμα και δε μεταβάλλεται χρονικά, δηλ. $c_{i=gas} = S_{i=gas}$.

Επίσης, σε περίπτωση αερίου προϊόντος i μπορεί να δοκιμαστεί ο ρυθμός μηδενικής τάξης, αφού $k_i(c_{0\text{cel}} - S_{i=\text{gas}})^{n_i} = \text{σταθ.}$ και αν δε μπορέσει να προβλέψει ικανοποιητικά τα αποτελέσματα απόδοσης στο γράφημα, τότε να χρησιμοποιηθεί εικονικός ρυθμός υγρού $k_i(c_{0\text{cel}} - c_i)^{n_i}$, όπου φυσική σημασία θα έχει η ποσότητα $c_i V$ που δίνει τη συνολική μάζα του αερίου προϊόντος που έχει εκλυθεί στο διαλείπον έργο, ή η ποσότητα $c_i Q$ που δίνει τη μαζική παροχή του εκλυόμενου αερίου σε συνεχές έργο.

- Σε περίπτωση που υπάρχει αέριο αντιδρών, τότε η συνολική κατανάλωσή του υπεισέρχεται στον ορισμό της απόδοσης y' (στο m_{reactant}), που αντικαθιστά στις παραπάνω εξισώσεις την απόδοση y , ενώ οι υπόλοιπες κινητικές μεταβολές του δε συμμετέχουν στις παραπάνω εξισώσεις, αλλά υπεισέρχονται ως ένας ζυγισμένος χρονικός μέσος στις τιμές των k, n που προσδιορίζονται σύμφωνα με την παραπάνω μέθοδο.

- Σε περίπτωση στερεού προϊόντος, η c_i είναι εικονική, ενώ φυσική σημασία έχει η μάζα $c_i V$ που καταβυθίζεται στο διαλείπον έργο, ή η μαζική παροχή $c_i Q$ του καταβυθιζόμενου στερεού, σε συνεχές έργο (μέσα στον ή μετά τον αντιδραστήρα).

Η παραπάνω ανάλυση εξετάζει βιβλιογραφικά πειράματα διαλείποντος έργου, που είναι και η πιο συνηθισμένη περίπτωση. Αν όμως βρεθούν στη βιβλιογραφία πειράματα συνεχούς έργου, τότε η αντίστοιχη επεξεργασία θα προκύψει από επίλυση του ισοζυγίου για το χρησιμοποιούμενο τύπο αντιδραστήρα (πλήρους ανάμειξης ή εμβολικό).

Οι ρυθμοί παραγωγής των προϊόντων στην παραπάνω ανάλυση είναι **εικονικοί**, αφού προκύπτουν με χρήση της υποθετικής απλουστευτικής συγκέντρωσης $c_{\text{cel } i}$.

Οι πραγματικοί ρυθμοί θα ήταν πολύ πιο περίπλοκοι εμπλέκοντας την πραγματική συγκέντρωση $c_{\text{cel}} = c_{0\text{cel}} - \sum c_i$, που όμως θα καθιστούσε δύσκολη (ή και αδύνατη) την ένταξή τους στο υπολογιστικό μοντέλο του ASPEN. Όμως, οι προσεγγιστικοί αυτοί ρυθμοί μπορούν να προσεγγίσουν τα πραγματικά αποτελέσματα με κατάλληλα ζεύγη k_i, n_i , όντας κατάλληλοι για το ASPEN.

Αντιθέτως, ο συνολικός ρυθμός απομείωσης της κυτταρίνης (βιομάζας) προσεγγίζει ικανοποιητικά τον πραγματικό, αλλά ο υπολογισμός του γίνεται όχι τόσο για να χρησιμοποιηθεί στο ASPEN, αλλά κυρίως για να κλείσει το ισοζύγιο μάζας στο ρυθμό του τελευταίου και υποδεέστερου προϊόντος (x).

Σχεδιαστικοί Κανόνες Block Flow Diagram (BFD)

1. Το BFD περιλαμβάνει μόνον ορθογώνια και στοχεύει στο να κάνει εύκολα κατανοητή τη σχεδιαστική ιδέα (conceptual design).

Αποτελεί τη βάση για να αναπτυχθεί στη συνέχεια το συμβολικό ροοδιάγραμμα του εξοπλισμού (flowsheet). Μία χρήσιμη πρακτική για την ανάπτυξη του flowsheet είναι κάθε block να μετασχηματιστεί σε ένα set εξοπλισμού, το οποίο να διαθέτει πιθανές «αναμονές» για να διασυνδεθεί με τα άλλα blocks (π.χ. σε εναλλαγές θερμότητας).

Το μέγεθος των blocks είναι ανάλογο του μεγέθους των παροχών και της σημασίας στην υλοποίηση της ιδέας. Για παράδειγμα, η προκατεργασία της τροφοδοσίας πρώτων υλών συνήθως είναι μικρής σημασίας, αλλά μεγάλης παροχής, άρα χρειάζεται κάπως μικρότερο block.

2. Στο κάθε ορθογώνιο γράφεται εσωτερικά με ελάχιστες λέξεις (ή με αρχικά που εξηγούνται σε υπόμνημα) η ονομασία της διεργασίας.

Αποφεύγονται μοριακοί τύποι οργανικών ενώσεων μέσα στα blocks - γράφεται με μία ή δύο λέξεις για τί πρόκειται. Για τις διεργασίες επιτρέπεται (ή και ενδείκνυται) να γράφονται αρκτικόλεξα μέσα στα blocks, αλλά θα πρέπει σε ένα μικρό υπόμνημα (π.χ. κάτω δεξιά αν είναι λίγα, ή σε ξεχωριστή σελίδα αν είναι πολλά) να αναφέρεται τί σημαίνουν τα αρχικά τους.

3. Κάτω από κάθε ορθογώνιο μπορούμε να αναφέρουμε κάποιες λίγες λεπτομέρειες της διεργασίας, π.χ. κύρια χημική αντίδραση, ενδεικτικές συνθήκες P,T, καταλύτη, τύπο αντιδραστήρα, κλπ., με αρκετά μικρό μέγεθος γραμμάτων.

Το λεκτικό μέρος γράφεται με πολύ μικρά γράμματα μόνο σε κενούς χώρους και όχι πάνω στα ρεύματα, ή πάνω στα περιγράμματα των blocks. Αν συνολικά το λεκτικό αυτό δημιουργεί κορεσμό στο σχέδιο, τότε τα blocks αριθμούνται και το λεκτικό μέρος μεταφέρεται αντίστοιχα αριθμημένο σε υπόμνημα ξεχωριστής σελίδας. Η αρίθμηση μπορεί να είναι μόνο στα blocks για τα οποία είναι επιθυμητό να γραφτεί κάτι και στο υπόμνημα ξεχωριστής σελίδας είναι δυνατό πλέον να συμπεριληφθούν όσες άλλες πληροφορίες είναι επιθυμητό να δοθούν.

4. Τα blocks συμπεριλαμβάνουν μόνο χημικές και φυσικές κατεργασίες (π.χ. χημικοί αντιδραστήρες και φυσικοί διαχωρισμοί).

Εναλλαγές θερμότητας και συμπίεσεις - εκτονώσεις δεν παριστάνονται σε αυτό το αρχικό διάγραμμα. Αρκεί να γράψουμε στο συνοδευτικό λεκτικό του επόμενου block τη νέα θερμοκρασία και τη νέα πίεση.

5. Οι γραμμές των ρευμάτων πρέπει να είναι οι ελάχιστες δυνατές, να είναι επαρκώς παχιές, να φέρουν ένα μόνο μικρό βέλος ανά γραμμή και να είναι οριζόντια, ή κάθετα ευθύγραμμα τμήματα.

Αν δε γίνεται αλλιώς, επιτρέπεται να είναι σε σχήμα "Γ" και αν πάλι δεν γίνεται αλλιώς επιτρέπεται να είναι σε σχήμα "Π", μόνον. Γίνεται ιδιαίτερη προσπάθεια ώστε να αποφευχθούν τα τεμνόμενα ρεύματα. Συνήθως μπορεί να βρεθεί μία γεωμετρική τοποθέτηση που να αποφεύγονται. Αν δεν είναι εφικτό, τότε αυτά ελαχιστοποιούνται και σε κάθε ζεύγος αφήνεται στο ένα από τα δύο ρεύματα (συνήθως στο ελάσσονος σημασίας) από ένα μικρό κενό πριν και μετά το σημείο τομής.

6. Ενδείκνυται να χρησιμοποιηθεί ένα ενιαίο χρώμα (ή κατάλληλη σκίαση, ή μικρό πλαίσιο, κλπ.) σε όλες τις πρώτες ύλες της μονάδας (έξοδα), ένα άλλο για τα προϊόντα (κύριες εκροές και έσοδα) και ένα τρίτο για τα παραπροϊόντα (δευτερεύοντα έσοδα, ή απόβλητα).

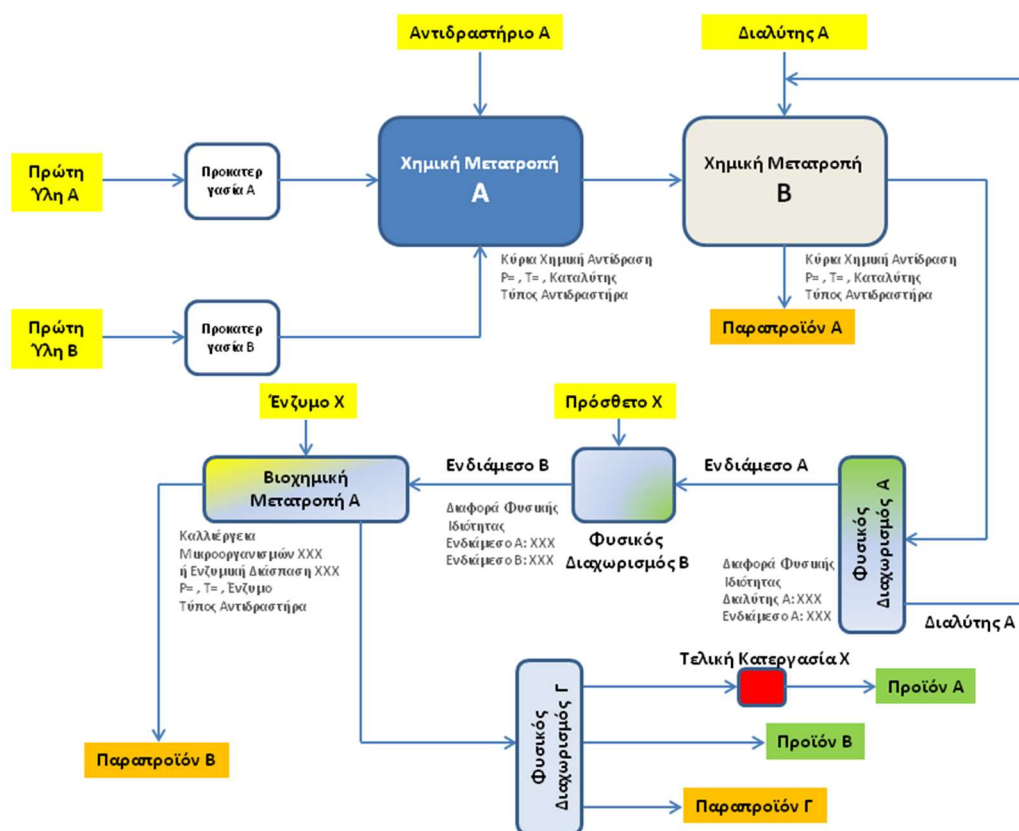
Οι πρώτες ύλες πρέπει να ορίζονται συνοπτικά αλλά σαφώς (π.χ. Υπολείμματα Επεξεργασίας από το τάδε, ή Απόβλητα από το δείνα, κλπ.).

7. Τα blocks πρέπει να είναι στοιχισμένα και οι γραμμές ρευμάτων να ξεκινούν από το μέσο (ή να καταλήγουν στο) μέσο των πλευρών τους, για μία γραμμή, ή να είναι ισομοιρασμένες στην πλευρά για περισσότερες γραμμές (π.χ. για 2 γραμμές, χωρίζουμε την πλευρά σε 3 ίσα τμήματα και από τα δύο εσωτερικά σημεία της διαμέρισης ξεκινούν οι 2 γραμμές ρευμάτων) .

Θα πρέπει να καταβάλλεται προσπάθεια ώστε να ακολουθείται η σειρά καθ' ύψος της πραγματικής εξαγωγής (π.χ., κορυφή, μέση, πυθμένας). Επίσης, αν παράγεται παραπροϊόν βαρύτερο από το προϊόν, τότε θα πρέπει να καταβάλλεται προσπάθεια ώστε να σημειωθεί προς τα κάτω, ενώ αν είναι ελαφρύτερο προς τα πάνω.

Οι αποκλίσεις από αυτούς τους κανόνες επιτρέπονται μόνον αν είναι αδύνατο να βρεθεί κάποια γεωμετρική λύση που να τους ικανοποιεί.

Παράδειγμα BFD



Σημειώνεται ότι τα χρώματα δεν είναι υποχρεωτικά. Η πιο συνηθισμένη περίπτωση είναι το εσωτερικό των blocks να έχει λευκό χρώμα.

Τα blocks θα μπορούσαν να είχαν σχεδιαστεί μέσα σε μία νοητή οριζόντια λωρίδα αν στο τελικό αποτέλεσμα όλες οι πληροφορίες ήταν επαρκώς μεγάλου μεγέθους ώστε να είναι ορατές από τον αναγνώστη. Στο παράδειγμα, η σχεδίαση έγινε σε τρεις παράλληλες ζώνες, ώστε όλες οι πληροφορίες να είναι ορατές.