

ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΧΡΟΝΩΝ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΕ ΑΝΑΔΕΥΟΜΕΝΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΠΑΤΡΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2023

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. Σκοπός
2. Εισαγωγή
3. Θεωρία
 - 3.1 Οι συναρτήσεις E και F
 - 3.2 Ο πειραματικός προσδιορισμός της κατανομής χρόνου παραμονής
 - 3.3 Μη ιδανικοί αντιδραστήρες (Non-ideal reactors)
4. Πειραματική διάταξη
5. Πειραματική διαδικασία
 - 5.1 Βαθμονόμηση των περισταλτικών αντλιών
 - 5.2 Κρουστική επιβολή
 - 5.3 Βηματική επιβολή
6. Επεξεργασία αποτελεσμάτων – Ζητούμενα της άσκησης
7. Βιβλιογραφία

Οι σημειώσεις των εργαστηριακών ασκήσεων έχουν διαμορφωθεί σύμφωνα με το Πρόγραμμα Σπουδών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών.

Η συγγραφή των σημειώσεων έγινε με την συνεργασία των

Δημήτρης Σπαρτινός, Λέκτορας, ΤΧΜ
Αλέξανδρος Κατσαούνης, Καθηγητής, ΤΧΜ
Σουζάννε Μρόσντα, ΕΔΙΠ, ΤΧΜ

1 Σκοπός

Στην εργαστηριακή αυτή άσκηση μαθαίνουμε πρώτον πώς προσδιορίζουμε πειραματικά την συνάρτηση $E(t)$, ή την $F(t)$ και μετά πως να τις χρησιμοποιούμε. Οι συναρτήσεις αυτές προκύπτουν από την απόκριση στην έξοδο του αντιδραστήρα, κατά την προσθήκη ενός ιχνοστοιχείου στην είσοδο με βηματική ή/και κρουστική επιβολή. Η χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης του ιχνοστοιχείου στην έξοδο παρακολουθείται με αγωγιμόμετρο η ένδειξη του οποίου (σε μονάδες αγωγιμότητας) μπορεί να μετατρέπεται σε συγκέντρωση χρησιμοποιώντας κατάλληλη καμπύλη βαθμονόμησης.

2 Εισαγωγή

Πολύ συχνά ο μεγαλύτερος άγνωστος στον σχεδιασμό βιομηχανικών αντιδραστήρων με βάση εργαστηριακούς αντιδραστήρες (*scale-up*) είναι το μέγεθος της απόκλισης από τα εξιδανικευμένα πρότυπα ροής. Θεωρητικά, αν γνωρίζαμε ακριβώς το διάνυσμα της ταχύτητας του ρευστού σε κάθε σημείο του αντιδραστήρα, θα μπορούσαμε να προβλέψουμε τη συμπεριφορά του αντιδραστήρα με απόλυτη ακρίβεια. Επειδή κάτι τέτοιο είναι στην πράξη συνήθως αδύνατο, εξετάζουμε ποιο είναι το ελάχιστο ποσό πληροφορίας που χρειαζόμαστε σχετικά με τη φύση της ροής για να μπορούμε να σχεδιάσουμε με εμπιστοσύνη έναν αντιδραστήρα.

Οι απαραίτητες γνώσεις για την θεωρία περιέχονται στο βιβλίο [1], και στο προπτυχιακό μάθημα [Χημικές Διεργασίες Ι \(CHM 741\)](#) του Τμήματος.

3 Θεωρία

3.1 Οι συναρτήσεις E και F

Το γενικό ισοζύγιο μάζας ενός αντιδραστήρα όγκου ΔV υπάγεται στην εξής μορφή:

$$\left| \begin{array}{c} \text{mole} \\ \text{αντιδρώντος} \\ \text{εισερχόμενου} \\ \text{στο } \Delta V \end{array} \right| - \left| \begin{array}{c} \text{mole} \\ \text{αντιδρώντος} \\ \text{εξερχόμενου} \\ \text{από το } \Delta V \end{array} \right| - \left| \begin{array}{c} \text{mole} \\ \text{αντιδρώντος} \\ \text{μετατρεπόμενου} \\ \text{μέσα στο } \Delta V \end{array} \right| = \left| \begin{array}{c} \text{Συσσώρευση} \\ \text{αντιδρώντος} \\ \text{μέσα στο } \Delta V \end{array} \right|$$

Η συνάρτηση $E(t)$ περιγράφει το χρόνο που παραμένει κάθε μόριο του ρευστού εντός του αντιδραστήρα, πριν δηλαδή αυτό εξέλθει από αυτόν. Μπορεί κανείς να καταλήξει σε αυτήν την συνάρτηση ξεκινώντας από το ισοζύγιο μάζας ή καλύτερα το ισοζύγιο των *moles* του ρευστού. Σύμφωνα με το ισοζύγιο (Εξίσωση 1) αυτό:

$$\Delta n = C(t + \Delta t) \cdot F_{vo} \cdot (t + \Delta t) - C(t) \cdot F_{vo} \cdot t \quad (1)$$

όπου Δn είναι η μεταβολή των moles, C η συγκέντρωση και F_{v_o} η ογκομετρική παροχή. Θεωρώντας ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης είναι αρκετά μικρή από το χρόνο t στο χρόνο $t + \Delta t$ (δηλαδή το χρονικό διάστημα Δt είναι αρκετά μικρό) υποθέτουμε ότι:

$$C(t + \Delta t) \cong C(t) \quad (2)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (1) και (2), καταλήγουμε στο εξής:

$$\Delta n = C(t) \cdot F_{v_o} \cdot \Delta t \quad (3)$$

Παράλληλα, γνωρίζουμε ότι τα συνολικά moles n_t ισούνται με:

$$n_o = F_{v_o} * \int_0^{\infty} C(t) dt \quad (4)$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις εξισώσεις (3) και (4) προκύπτει:

$$\frac{\Delta n}{n_o} = \frac{C(t) \cdot F_{v_o} \cdot \Delta t}{F_{v_o} \cdot \int_0^{\infty} C(t) dt} = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \cdot \Delta = E(t) \cdot \Delta t \quad (5)$$

οπότε και προκύπτει ο ορισμός του $E(t)$.

Έχοντας τα δεδομένα της απορρόφησης συναρτήσει του χρόνου, σχεδιάζουμε τη γραφική παράσταση της κρουστικής επιβολής, $E(t)$, και από αυτή μπορούμε να υπολογίσουμε τη βηματική επιβολή $F(t)$.

3.2 Ο πειραματικός προσδιορισμός της κατανομής χρόνου παραμονής

Ο πειραματικός προσδιορισμός της κατανομής χρόνου παραμονής πραγματοποιείται συχνά με έμμεσες μεθόδους. Συνήθως μια διαταραχή από έναν ιχνηθέτη (παλμός, βήμα ή άλλη λειτουργία) χορηγείται στην είσοδο του αντιδραστήρα. Η συνάρτηση απόκρισης καταγράφεται στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Η συνάρτηση E λέγεται και συνάρτηση Κατανομής Χρόνων Παραμονής ενός αντιδραστήρα.

Η συνάρτηση $E dt$ ορίζεται σαν το ποσοστό των μορίων που εξέρχονται από τον αντιδραστήρα με χρόνο παραμονής μεταξύ t και $t + dt$.

Είναι φανερό ότι:

$$\int_0^{\infty} E dt = 1 \quad (6)$$

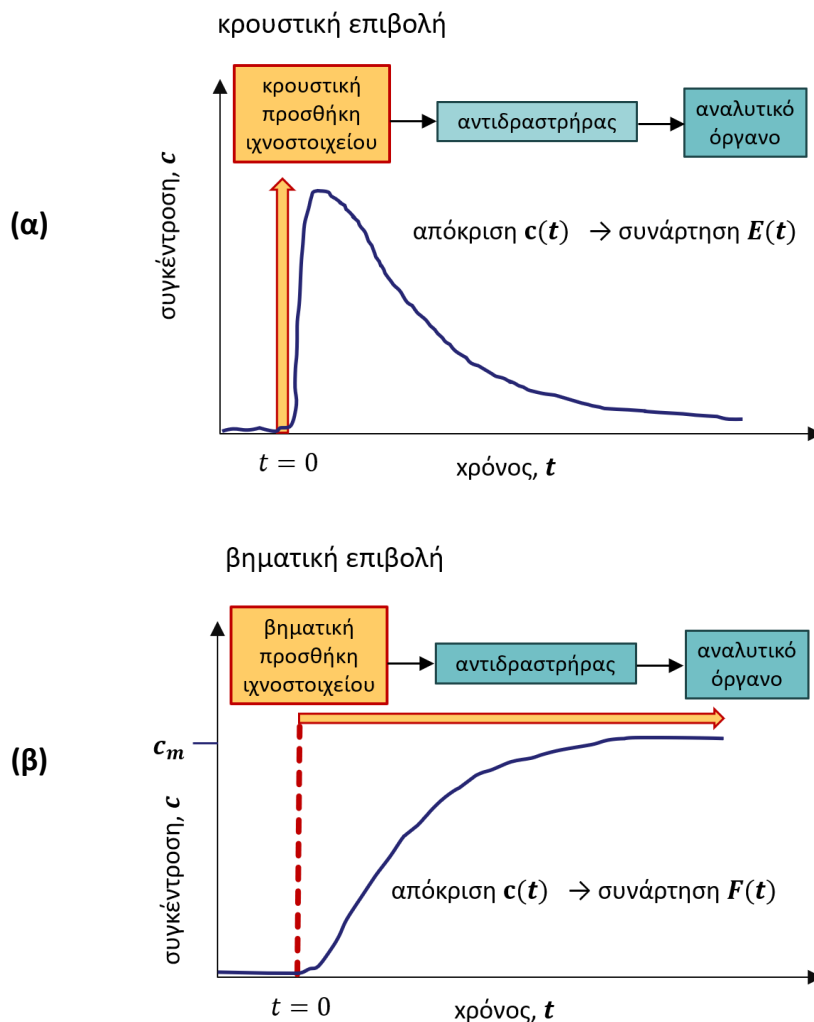
Επίσης το ποσοστό των μορίων με χρόνους παραμονής μικρότερους από t_i είναι:

$$F(t_i) = \int_0^{t_i} E dt \quad (7)$$

ενώ το ποσοστό των μορίων με χρόνους παραμονής μεγαλύτερους από t_i είναι:

$$\int_{t_i}^{\infty} E dt = 1 - \int_0^{t_i} E dt = 1 - F(t_i) \quad (8)$$

Ο πειραματικός προσδιορισμός των συναρτήσεων E και F ενός αντιδραστήρα γίνεται εύκολα, αρκεί να διαθέτουμε ένα ιχνοστοιχείο και το αντίστοιχο αναλυτικό όργανο συνεχούς ανάλυσης (φασματογράφο μάζας, υπέρυθρο αναλυτή, ανιχνευτή Geiger – Muller, φωτόμετρο, αγωγιμότητα, pH, κλπ.). Είναι φανερό ότι από το Σχήμα 1α μπορούμε να εξάγουμε τη συνάρτηση E , ενώ από το σχήμα 1β την F .



Σχήμα 1: Πειραματικός προσδιορισμός των συναρτήσεων E και F .

Κρουστική (Στιγμιαία) Επιβολή

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (9)$$

Βηματική Επιβολή

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_m} \quad (10)$$

Επίσης αν γνωρίζουμε την $E(t)$ ενός αντιδραστήρα, μπορούμε αμέσως να βρούμε την $F(t)$ από την εξίσωση (7). Τέλος αν γνωρίζουμε την $F(t)$, μπορούμε αμέσως να βρούμε την $E(t)$ διαφορίζοντας την εξίσωση (7).

Επειδή η $E(t)$ είναι η συνάρτηση κατανομής των χρόνων παραμονής, ο μέσος χρόνος παραμονής δίνεται από την εξίσωση:

$$\theta_R = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot E(t)dt}{\int_0^{\infty} E(t)dt} = \int_0^{\infty} t \cdot E(t)dt \quad (11)$$

ή

$$\theta_R = \frac{V_R}{F_o}$$

όπου V_R είναι ο όγκος του αντιδραστήρα και F_o η ροή εισόδου/εξόδου. Αν η $E(t)$ είναι ασυνεχής συνάρτηση, γνωστή μόνο σε χρόνους t_i , τότε:

$$\theta_R = \frac{\sum t_i E_i \Delta t_i}{\sum E_i \Delta t_i} \quad (12)$$

Για ιδανική συμπεριφορά του αντιδραστήρα οι συναρτήσεις $E(t)$ και $F(t)$ δίνονται από τις σχέσεις:

$$E_{ideal} = \frac{1}{\theta_R} * e^{-\frac{t}{\theta_R}} \quad (13)$$

$$F_{ideal} = 1 - e^{-\frac{t}{\theta_R}} \quad (14)$$

3.3 Μη ιδανικοί αντιδραστήρες (Non-ideal reactors)

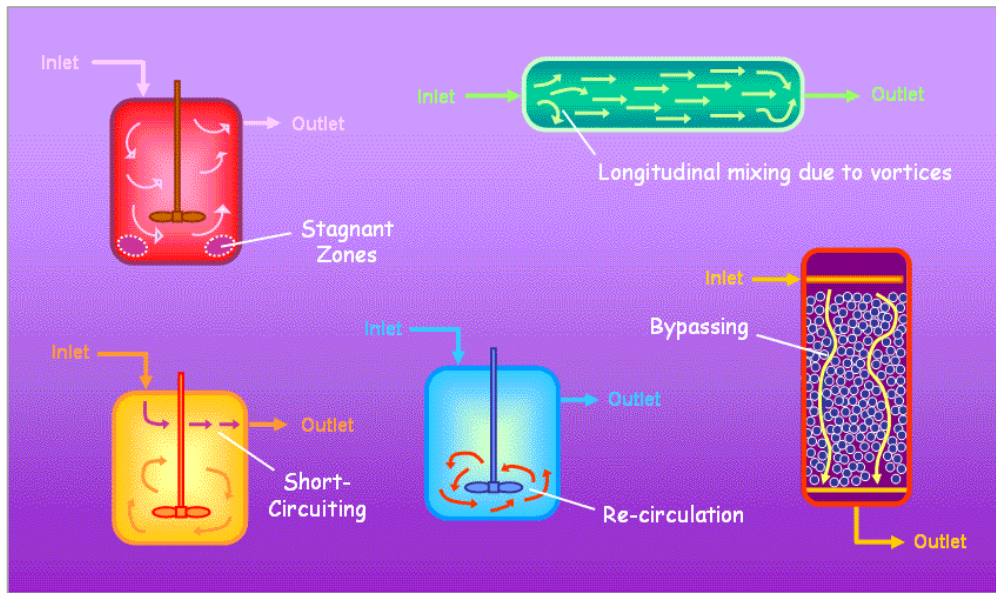
Τα μόρια της αέριας ή υγρής φάσης που διέρχονται και αντιδρούν σε έναν χημικό αντιδραστήρα, δεν έχουν όλα τον ίδιο χρόνο παραμονής (*residence time*) μέσα τον αντιδραστήρα, εκτός και ο αντιδραστήρας είναι εμβολικής ροής (αυλωτός αντιδραστήρας, *Plug Flow Reactor, PFR*). Ο *PFR* εκφράζει τον όρο μηδενικής ανάμιξης μέσα σε έναν αντιδραστήρα. Αντίθετα, στην περίπτωση πλήρους ανάμιξης, έχουμε τον αντιδραστήρα συνεχούς ροής με ανάμιξη (*Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR*).

Όταν καλούμαστε να σχεδιάσουμε συνεχείς αντιδραστήρες, τα μοντέλα *PFR* και *CSTR* μαζί με μια κινητική ανάλυση της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα, επιτρέπουν την πρόβλεψη διαφόρων χαρακτηριστικών μεγεθών, όπως ο μέσος χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα ή/και την μετατροπή εξόδου. Οι πραγματικοί αντιδραστήρες σπάνια μπορούν να σχεδιαστούν έτσι ώστε να ακολουθούν αυτές τις εξιδανικευμένες περιγραφές και επομένως οι προβλέψεις μας αναφορικά με την απόδοση του αντιδραστήρα είναι λανθασμένες εάν βασιστούμε στα ιδανικά μοντέλα.

Αν και οι αντιδραστήρες μικρής κλίμακας δύναται να προσεγγίσουν τα ιδανικά πρότυπα που περιγράφουν την λειτουργία των *PFR* και *CSTR* αντιδραστήρων, καθώς πραγματοποιείται κλιμάκωση της διεργασίας παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση από την ιδανικότητα. Η μη ιδανική συμπεριφορά των πραγματικών αντιδραστήρων μπορεί να οφείλεται:

- (α) στη ροή του ρευστού μέσα από διαύλους (μερική παράκαμψη του ρευστού, *by-passing*),
- (β) την ανακύκλωση ή «βραχυκύκλωση» (*short-circuiting*) της ροής μέσα στον αντιδραστήρα,
- (γ) την επανακυκλοφορία (*re-circulation*) του ρευστού,
- (δ) την διαμήκη ανάμιξη λόγω στροβίλων και
- (ε) τον σχηματισμό στάσιμων «νεκρών» περιοχών/ζωνών (*stagnant zones*) εντός του αντιδραστήρα.

Με τον όρο «στάσιμες ζώνες» εννοούμε περιοχές με μικρή ή καθόλου ανάμιξη, ενώ με τον όρο «βραχυκύκλωση» περιγράφεται η διαδικασία μεταφοράς ενός μέρους των αντιδρώντων απευθείας στην έξοδο του αντιδραστήρα πριν αυτά συμμετάσχουν στην χημική αντίδραση. Το σύνολο των παραπάνω λόγων απόκλισης από την ιδανική συμπεριφορά παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο Σχήμα 2.



Σχήμα 2. Λόγοι απόκλισης από την ιδανική συμπεριφορά (Σχήμα 12.1 “Introduction to Biochemical Engineering”).

Όπως είναι σαφές το πρότυπο ανάμιξης του ρευστού εντός του αντιδραστήρα θα επηρεάσει την μετατροπή του αντιδρώντος που επιτυγχάνεται. Γενικά, κάθε μόριο που εισάγεται εντός του αντιδραστήρα παραμένει εκεί για διαφορετικό χρόνο προτού εξέλθει. Η παράμετρος που περιγράφει αυτόν τον χρόνο ονομάζεται *χρόνος παραμονής του μορίου*. Η κατανομή των χρόνων παραμονής όλων των μορίων που διέρχονται από τον αντιδραστήρα συνθέτει την κατανομή χρόνου παραμονής (*Residence Time Distribution*, RTD) του αντιδραστήρα και συμβολίζεται με $E(t)$. Σε πολλές περιπτώσεις, λοιπόν, αρκεί να γνωρίζουμε πόσο χρόνο παραμένει κάθε μόριο ρευστού μέσα στον αντιδραστήρα προκειμένου να αποφανθούμε εάν ο αντιδραστήρας λειτουργεί ιδανικά ή όχι και ποιος ο λόγος εμφάνισης αποκλίσεων από την ιδανικότητα.

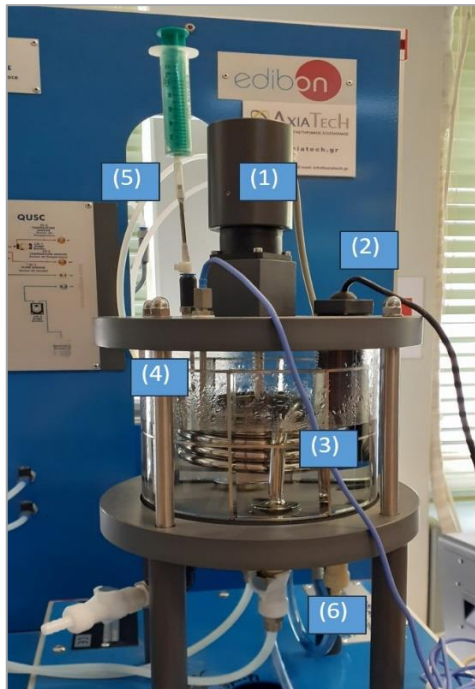
4 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη της Edibon (Σχήμα 3) είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος της αυτοματοποιημένη και επικοινωνεί με ένα λογισμικό από το οποίο ο χρήστης μπορεί:

- Να καταγράψει και να παρακολουθήσει μετρήσεις θερμοκρασίας και αγωγιμότητας.
- Να ελέγξει το σύστημα ανάδευσης.
- Να ελέγξει τις αντλίες τροφοδοσίας και την αντλία θερμοαντικού.
- Να ελέγξει τη θερμοκρασία του λουτρού με PID ρυθμιστή.
- Να εισάγει διόρθωση της αγωγιμότητας για τη θερμοκρασία.



Σχήμα 3. Πειραματική διάταξη της Edibon
Αριστερή εικόνα ο αντιδραστήρας *PFR*, δεξιά εικόνα ο αντιδραστήρας *CSTR*
και η μονάδα λογισμικού ελέγχου και λήψης δεδομένων.



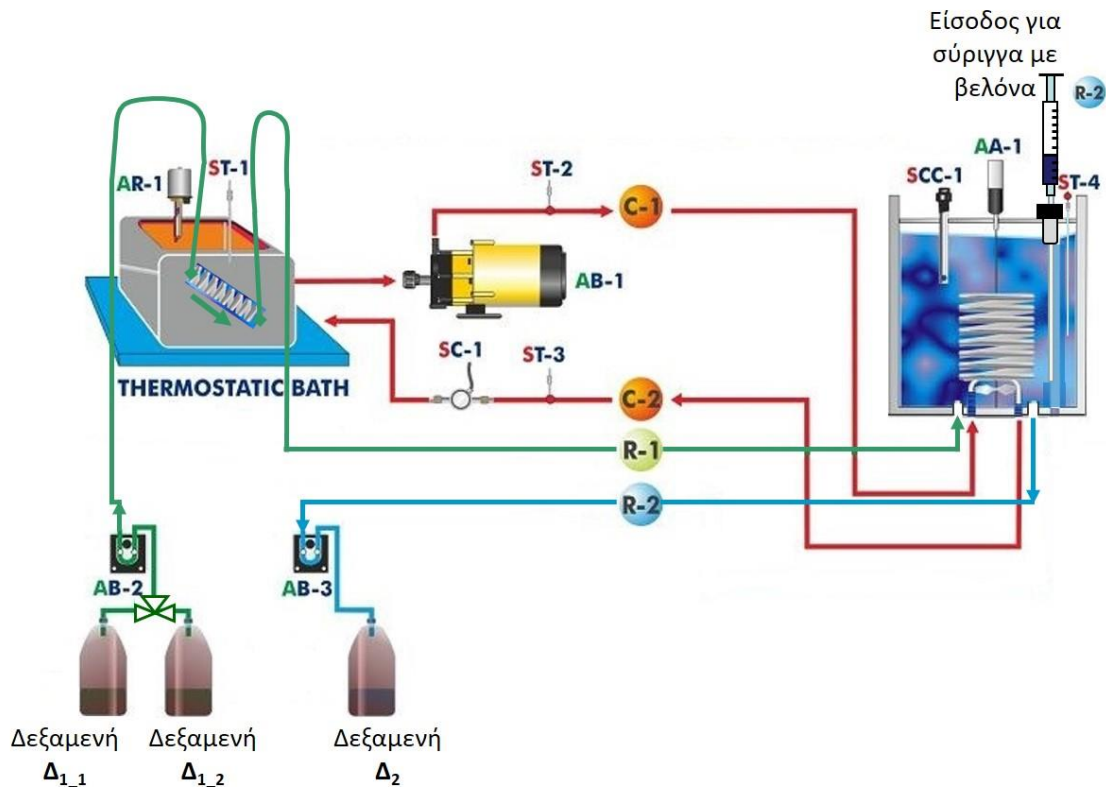
Σχήμα 4. Πειραματική διάταξη του αντιδραστήρα CSTR (QRAC).

- (1) Σύστημα ανάδευσης
- (2) Αγωγιμόμετρο
- (3) Σπιδάλ θέρμανσης
- (4) θερμοστοιχείο
- (5) Είσοδος για σύριγγα με βελόνα
- (6) Βαλβίδα εκκένωσης

Τα κυριότερα μέρη της συσκευής (Σχήματα 3-6) είναι:

- Σύστημα αντιδραστήρα. (επιλογή μεταξύ *Batch*, *PFR* και *CSTR*).
- Περισταλτικές αντλίες τροφοδοσίας **AB-2** και **AB-3**.
- Αντλία τροφοδοσίας του θερμαντικού από το θερμοστατούμενο λουτρό **AB-1**.
- Λουτρό θερμαντικού (Thermostatic Bath) με αντίσταση **AR-1**.
- Θερμοστοιχεία μέτρησης της θερμοκρασίας **ST-1**, **ST-2**, **ST-3** και **ST-4**.
- Αγωγιμόμετρο **SCC-1** για μέτρηση αγωγιμότητας μέσα στον αντιδραστήρα.
- Σύστημα ανάδευσης **AA-1**.
- Μονάδα λογισμικού ελέγχου και λήψης δεδομένων

Ο αντιδραστήρας *CSTR* (Σχήμα 4) είναι ένα κυλινδρικό δοχείο από βοριοπυριτικό γυαλί με λειτουργική χωρητικότητα $< 1,5 \text{ l}$. Αναδύεται σε εύρος ανάδευσης $0-220 \text{ rpm}$ χρησιμοποιώντας (δυστυχώς) μικρά πτέρυγα. Η ταχύτητα (ρυθμιζόμενο αριθμό στροφών) ελέγχεται από το λογισμικό (**AA-1**). Η ζητούμενη τιμή του όγκου V_R μετριέται με την βαθμολογημένη κλίμακα. Ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με απεσταγμένο νερό (δεξαμενή Δ_{1_1}) ή υδατικό διάλυμα ιχνοστοιχείου (δεξαμενή Δ_{1_2}) μέσω της περισταλτικής αντλίας **AB-2** (Σχήμα 5). Το νερό ή το υδατικό διάλυμα ιχνοστοιχείου μπορεί να διοχετεύεται από την έξοδο του αντιδραστήρα σε άδειο δοχείο για συλλογή (δεξαμενή Δ_2), χρησιμοποιώντας την δεύτερη περισταλτική αντλία **AB-3**. Το σπιδάλ θέρμανσης λειτουργεί ως μεταφορέας θερμότητας και είναι φτιαγμένο από ανοξείδωτο χάλυβα (5 βρόχοι διαμέτρου 60 mm).



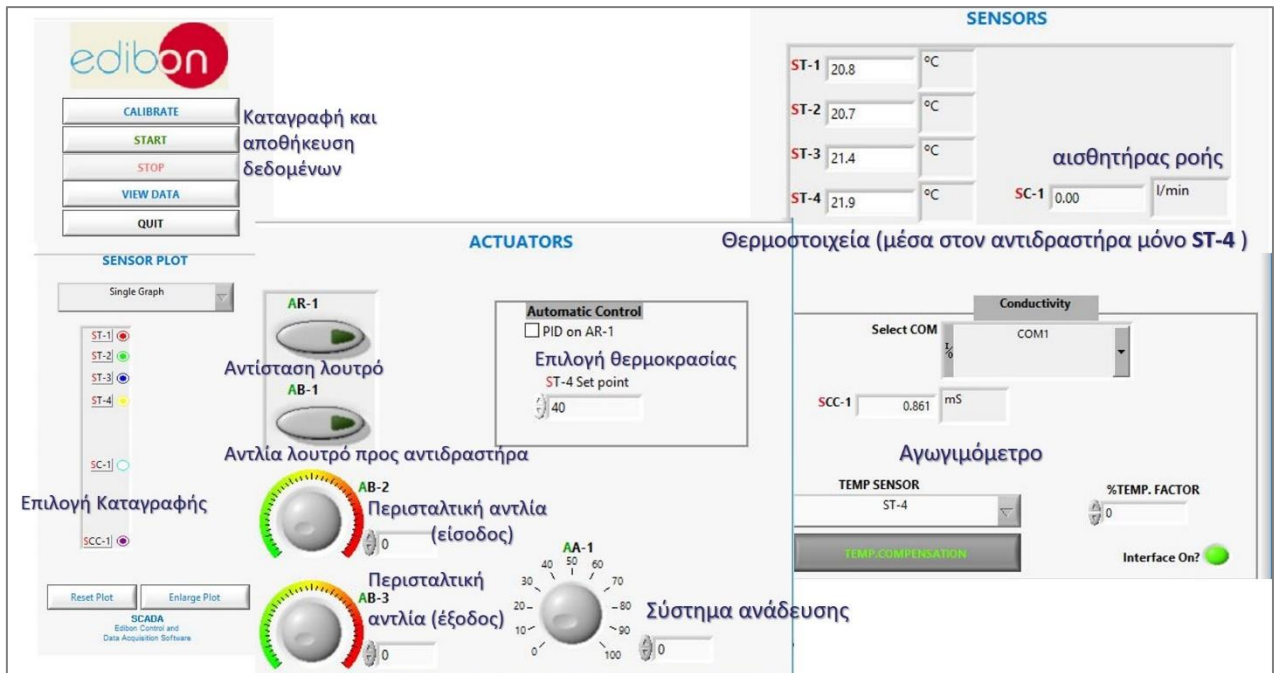
Σχήμα 5. Διάγραμμα ροής με αντιδραστήρα CSTR: Σε πράσινο και μπλε οι σωληνώσεις, αντλίες και βάνες για την τροφοδότηση του απεσταγμένου νερού (ή υδατικού διαλύματος ιχνοστοιχείου). Σε κόκκινο οι σωληνώσεις, αντλία και βάνες για την τροφοδότηση του θερμαντικού νερού.

Οι περισταλτικές αντλίες ρυθμίζονται με το λογισμικό ως ποσοστό ισχύος (0-100%). Σε συνεχή λειτουργία (CSTR) επιλέγουμε ροές στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα έτσι ώστε η επιθυμητή στάθμη υγρού να διατηρείται σταθερή στον αντιδραστήρα. Οι περισταλτικές αντλίες τροφοδοσίας **AB-2** και **AB-3** έχουν μέγιστη παροχή 0,2 l/min.

Το σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας αποτελείται από θερμοστατικό λουτρό (9 l, 5 – 45°C) με αντίσταση και μια αντλία νερού (3 l/min). Η ζητούμενη θερμοκρασία ρυθμίζεται μέσω ελέγχου PID χρησιμοποιώντας 4 θερμοζεύγη τύπου J (**ST-1**, **ST-2**, **ST-3** και **ST-4**).

Η μονάδα λογισμικού ελέγχου και λήψης δεδομένων συνδέεται με τα διαφορετικά στοιχεία του αντιδραστήρα, με τους αισθητήρες ροής, θερμοκρασίας και αγωγιμότητας.

Στο Σχήμα 6 φαίνεται το περιβάλλον του λογισμικού (Interface) για πειράματα με τον αντιδραστήρα CSTR.



Σχήμα 6. Περιβάλλον του λογισμικού (Interface) για αντιδραστήρα CSTR.

5 Πειραματική διαδικασία

5.1 Βαθμονόμηση των περισταλτικών αντλιών

Γιατί είναι απαραίτητη η βαθμονόμηση των αντλιών?

1. Το λογισμικό εκφράζει τη ροή ως ποσοστό ισχύος, και δεν επιτρέπει την απ' ευθείας μετατροπή σε ογκομετρική παροχή (l/h ή l/min).
2. Η προετοιμασία του πειράματος έδειχνε ότι οι ροές εισόδου και εξόδου στα 100% ισχύος δεν συμπίπτουν. Με άλλα λόγια η επιθυμητή στάθμη του υγρού στον αντιδραστήρα δεν μπορεί να διατηρείται σταθερή με ακριβές, ίδιες τιμές ισχύος για την είσοδο και έξοδο.

Σκοπός της βαθμονόμησης είναι να πάρουμε μια καμπύλη παροχής αντλίας συναρτήσει της ισχύος για κάθε αντλία ξεχωριστά.

Η διαδικασία της βαθμονόμησης πραγματοποιείται με τα παρακάτω βήματα:

1. Εκκίνηση προγράμματος QRC.
2. Εξοικειωθείτε με τα διάφορα βασικά κουμπιά ρύθμισης. Εξοικειωθείτε επίσης με το χρονόμετρο του πειράματος και μηδενίστε το.
3. Πατάμε START. (Στην βαθμονόμηση των περισταλτικών αντλιών δεν αποθηκεύουμε δεδομένα μέσω του λογισμικού).
4. Εισάγουμε στον αντιδραστήρα μέσω περισταλτικής αντλίας AB-2 μια ποσότητα απεσταγμένου νερού (δεξαμενή Δ_{1_1} και 500 ml) για να γεμίσουν οι γραμμές και εν μέρει ο αντιδραστήρας.

5. Όταν το νερό έχει φτάσει στον αντιδραστήρα περίπου στα 350 ml, σβήνουμε την περισταλτική αντλία **AB-2**. Ανοίγουμε τη βαλβίδα αποστράγγισης στην βάση του αντιδραστήρα και την κλείνουμε όταν η στάθμη υγρού δείχνει ακριβώς 200 ml.
6. Επιλέγουμε όγκο και παροχή για την καμπύλη βαθμονόμησης, π.χ. όγκος τροφοδοσίας ($V = 50$ ml) και παροχές στα 30%-100% (τουλάχιστον για πέντε σημεία της καμπύλης, ΠΡΟΣΟΧΗ σε λιγότερο από 20% ισχύος οι αντλίες δεν λειτουργούν σταθερά).
7. Επιλέγουμε αρχικά για τη περισταλτική αντλία **AB-2** (είσοδος) την μικρότερη παροχή (ποσοστό ισχύος). Τη χρονική στιγμή $t = 0$ εισάγουμε στο αντιδραστήρα συνεχώς απεσταγμένο νερό.
8. Μετράμε κατά το γέμισμα του αντιδραστήρα 3 φορές τον χρόνο που χρειάζεται να προσθέσουμε ακριβώς 50 ml νερό στον αντιδραστήρα και καταγράφουμε της μετρήσεις στον παρακάτω πίνακα.

Περισταλτική αντλία **AB-2**

Ισχύος (%)	V (ml)	t_1 (sec)	t_2 (sec)	t_3 (sec)	MO t (sec)	Παροχή $F_{εισ}$ (ml/min)

9. Σβήνουμε την αντλία **AB-2**.
10. Επιλέγουμε για τη περισταλτική αντλία **AB-3** (έξοδος) την μικρότερη παροχή (ποσοστό ισχύος). Τη χρονική στιγμή $t = 0$ ανοίγουμε την αντλία και αδειάζουμε τον αντιδραστήρα συνεχώς προς την δεξαμενή Δ_2 .
11. Μετράμε κατά την εκκένωση 3
12. φορές τον χρόνο που χρειάζεται να αφαιρέσουμε ακριβώς 50 ml νερό από τον αντιδραστήρα και καταγράφουμε της μετρήσεις στον παρακάτω πίνακα.

Περισταλτική αντλία **AB-3**

Ισχύος (%)	V (ml)	t_1 (sec)	t_2 (sec)	t_3 (sec)	MO t (sec)	Παροχή $F_{εξ}$ (ml/min)

13. Σβήνουμε την αντλία **AB-3**.
14. Επαναλαμβάνουμε τα παραπάνω βήματα 5.-14. αλλά αυξάνοντας σταδιακά την παροχή των αντλιών.

Πρέπει να γίνει απευθείας ο υπολογισμός της παροχής και η απεικόνιση στα αντίστοιχα γραφήματα παροχή αντλίας συναρτήσει της ισχύος για την επιλογή παραμέτρων στα επόμενα πειράματα.

Διαδικασία Προπαρασκευής για την κρουστική και βηματική επιβολή

1. Παρασκευή διαλύματος 0.XY M NaOH στις ογκομετρικές φιάλες των 2 l (XY \equiv η συγκέντρωση δίνεται για κάθε ομάδα ξεχωριστά).

2. Παρασκευή διαλύματος 20 ml 2 M NaOH.

5.2 Διαδικασία κρουστικής (παλμικής) επιβολής

1. Εκκίνηση προγράμματος QRC.
2. Πατάμε START και δημιουργούμε ένα καινούριο αρχείο αποθήκευσης δεδομένων.
3. Βεβαιώνουμε ότι ο σωλήνας τροφοδοσίας της αντλίας AB-2 βρίσκεται στην δεξαμενή $\Delta_{1.1}$. Εισάγουμε στον αντιδραστήρα μέσω αντλίας AB-2 μια ποσότητα απεσταγμένου νερού (200 – 500 ml) για να γεμίσουν οι γραμμές με το επιθυμητό υγρό.
4. Ανοίγουμε τη βαλβίδα αποστράγγισης και την κλείνουμε όταν έχει αδειάσει ο αντιδραστήρας εντελώς, αλλά όχι οι γραμμές.
5. Επιλέγουμε από το γράφημα της βαθμονόμησης για κάθε αντλία ένα κατάλληλο ποσοστό ισχύος.
6. Εισάγουμε στον αντιδραστήρα Z ml νερού μέσω της αντλίας AB-2. (Z \equiv η τιμή δίνεται για κάθε ομάδα ξεχωριστά).
7. Βεβαιώνουμε ότι ο σωλήνας εξόδου της αντλίας AB-3 βρίσκεται στην δεξαμενή Δ_2 . Ανοίγουμε την ίδια αντλία και βεβαιώνουμε ότι η στάθμη του νερού στον αντιδραστήρα διατηρείται σταθερή στην επιθυμητή τιμή Z (με βάση της επιλογής στο (5)).
8. Ανοίγουμε το σύστημα ανάδευσης.
9. Πατάμε SAFE DATA για την καταγραφή των δεδομένων και επιλέγουμε τα τακτά διαστήματα (2 – 10 sec) καταγραφής.
10. Τη χρονική στιγμή $t = 0$ προσθέτουμε στον αντιδραστήρα απότομα μια ποσότητα υδατικού διαλύματος NaOH μέσω σύριγγας.
11. Λαμβάνουμε μετρήσεις μέχρι η αγωγιμότητα να πλησιάσει την αρχική της τιμή. Πατάμε STOP SAFE DATA και βεβαιώνουμε την σωστή καταγραφή των δεδομένων.
12. Σβήνουμε τις αντλίες.

5.3 Διαδικασία βηματικής επιβολής

1. Πατάμε START και δημιουργούμε ένα καινούριο αρχείο αποθήκευσης δεδομένων.
3. Βεβαιώνουμε ότι ο δεύτερος σωλήνας τροφοδοσίας της αντλίας AB-2 βρίσκεται στην δεξαμενή $\Delta_{1.2}$ (διαλύματος NaOH).
4. Βεβαιώνουμε ότι ο σωλήνας εξόδου της αντλίας AB-3 βρίσκεται στην δεξαμενή Δ_2 .
5. Βεβαιώνουμε ότι η στάθμη του νερού στον αντιδραστήρα είναι ίδια με την τιμή της κρουστικής επιβολής χρησιμοποιώντας για κάθε αντλία το αντίστοιχο ποσοστό ισχύος.
6. Πατάμε SAFE DATA για την καταγραφή των δεδομένων και επιλέγουμε τα τακτά διαστήματα (2 – 10 sec) καταγραφής.

7. Τη χρονική στιγμή $t = 0$, η τροφοδοσία του αντιδραστήρα δια μέσου της αντλίας **AB-2** μεταφέρεται χρησιμοποιώντας μια διακλάδωση από το δοχείο Δ_{1_1} στο δοχείο Δ_{1_2} , το οποίο περιέχει υδατικό διάλυμα $NaOH$ ορισμένης συγκέντρωσης.
8. Λαμβάνουμε μετρήσεις μέχρι η αγωγιμότητα να πλησιάσει μια σταθερή τιμή (η οποία αντιστοιχεί σε αγωγιμότητα σ_0). Πατάμε STOP SAFE DATA και βεβαιώνουμε την σωστή καταγραφή των δεδομένων.
9. Σβήνουμε τις αντλίες και διακόπτεται η λειτουργία του αναδευτήρα.
10. Αδειάζουμε τον αντιδραστήρα από την βαλβίδα εκκένωσης.

6 Επεξεργασία αποτελεσμάτων - Ζητούμενα της άσκησης

Κάθε φοιτητής/φοιτήτρια παραδίδει μια έκθεση, η οποία περιλαμβάνει

- a. το αρχείο EXCEL και
- b. το υπόλοιπο γραπτό (με τις γραφικές παραστάσεις!) σε μορφή pdf.

ακολουθώντας τις γενικές οδηγίες που έχουν δοθεί στις [Οδηγίες για το Εργαστήριο Διεργασιών Ι](#). Η τελική μορφή των κειμένων που θα δημοσιευθούν θα πρέπει να ακολουθεί πιστά τις οδηγίες συγγραφής που δίνονται στο παράδειγμα ([πρότυπο για την έκθεση](#)). Παρακαλώ, **ΜΗ συμπιέσετε** τα δύο αρχεία σε ένα (ούτε rar ούτε zip). Έχετε την δυνατότητα να ανεβάσετε δυο αρχεία καθώς για τις ατομικές και ομαδικές εργασίες (Μέγιστο μέγεθος αρχείου: 100M).

Κάθε έκθεση ελέγχεται για λογοκλοπή με το πρόγραμμα [Turnitin](#). Σε περίπτωση [λογοκλοπής](#) άνω του 30%, η έκθεση θα αξιολογηθεί με 0/10.

Ζητούνται τα ακόλουθα στην ενότητα της Θεωρίας (μια -δυο σελίδες):

- (1) Τι εννοούμε με τον όρο «Κατανομή των Χρόνων Παραμονής του ρευστού στον αντιδραστήρα» (*Residence Time Distribution* ή *RTD*);
- (2) Σχεδιάστε ποιοτικά τις συναρτήσεις $E(t)$ και $F(t)$ ενός αντιδραστήρα CSTR για α) ιδανική συμπεριφορά, β) μη ιδανική συμπεριφορά λόγω «βραχυκύκλωση» της ροής και γ) μη ιδανική συμπεριφορά λόγω δημιουργίας νεκρού όγκου (ένα κοινό γράφημα, σκίτσο, για την συνάρτηση $E(t)$ και ένα για την $F(t)$).
- (3) Ποια **πρακτικά** δεδομένα προσδιορίζουν την μορφή της κατανομής των χρόνων παραμονής για τον CSTR;
- (4) Η μέτρηση των χρόνων παραμονής στο εργαστήριο γίνεται με την εισαγωγή ιχνοστοιχείου στην είσοδο του αντιδραστήρα. Παρακολουθούμε την αγωγιμότητα. Ποιες ιδιότητες πρέπει να έχει το ιχνοστοιχείο;

Ζητούνται τα ακόλουθα στην ενότητα της πειραματικής διάταξης και διαδικασίας

- (1) Βαθμονόμηση των αντλιών: Να γίνει ένα γράφημα του $\ln F_0$ (\ln της παροχής εισόδου και εξόδου) συναρτήσει του χρόνου, t (κοινό διάγραμμα για τις δυο αντλίες). Να υπολογιστεί για κάθε αντλία η σταθερά του χρόνου. (Εάν κάνουμε γραφική παράσταση του $\ln F_0$ συναρτήσει του χρόνου, t , θα πρέπει να προκύψει μια φθίνουσα ευθεία, η κλίση της οποίας, κατ' απόλυτη τιμή, είναι ίση με το αντίστροφο της σταθεράς χρόνου).

Έστω

- C_{NaOH} , συγκέντρωση διαλύματος
- T , θερμοκρασία του πειράματος

ΒΗΜΑΤΙΚΗ ΕΠΙΒΟΛΗ

- V_β , όγκος αντιδραστήρα
- P_β , ισχύος της αντλίας **AB-2**
- F_β , παροχή της αντλίας **AB-2**
- θ_β , μέσος χρόνος παραμονής
- $\sigma_{\beta 0}$, αρχική αγωγιμότητα πριν την έναρξη του πειράματος
- $\sigma_{\beta max}$, μέγιστη αγωγιμότητα

ΚΡΟΥΣΤΙΚΗ ΕΠΙΒΟΛΗ

- V_κ , όγκος αντιδραστήρα
- P_β , ισχύος της αντλίας **AB-2**
- F_κ , παροχή της αντλίας **AB-2**
- θ_κ , μέσος χρόνος παραμονής
- $\sigma_{\kappa 0}$, αρχική αγωγιμότητα πριν την έναρξη του πειράματος της κρουστικής

- (2) Συμπληρώστε τον παρακάτω πίνακα (και με τις μονάδες):

Πίνακας 3: Πειραματικά δεδομένα για βηματική και κρουστική επιβολή.

Βηματική επιβολή	C_{NaOH}	T	V_β	AB-2	F_β	θ_β	$\sigma_{\beta 0}$	σ_{max}
Κρουστική επιβολή	C_{NaOH}	T	V_κ	AB-2	F_κ	θ_κ	$\sigma_{\kappa 0}$	

Ζητούνται τα ακόλουθα στην ενότητα των αποτελεσμάτων

- (3) **Βηματική επιβολή:** Να γίνει μια γραφική παράσταση της αγωγιμότητας, σ , συναρτήσει του χρόνου, t .
- (4) Να ελεγχθεί από το γράφημα (3) ότι οι τιμές της αγωγιμότητας έχουν φτάσει σε (α) μόνιμη κατάσταση ή (β) αν παρίστανε ακόμα αυξητική τάση. Γενικά, απαιτείται χρόνος ίσος $3 \times \theta_R$ ώστε το σύστημα να φθάσει στο 95% της τελικής αγωγιμότητας. Στην περίπτωση (β), κάνοντας fitting στα πειραματικά δεδομένα (εκθετική η συνάρτηση $\sigma - t$) θα βρεθεί η τιμή σ_{max} .
- (5) Να γίνει μια γραφική παράσταση του λόγου σ/σ_{max} συναρτήσει του t . Με την υπόθεση γραμμικής σχέσης αγωγιμότητα–συγκέντρωσης, η καμπύλη παριστάνει τη συνάρτηση $F(t)$.
- (6) **Κρουστική επιβολή:** Να γίνει μια γραφική παράσταση της αγωγιμότητας, σ , συναρτήσει του χρόνου, t .
- (7) Χρησιμοποιώντας αυτή την καμπύλη του ερωτήματος (6) και γραφική ολοκλήρωση, να βρεθεί και να παρασταθεί γραφικά η συνάρτηση $E(t)$.
- (8) Να υπολογιστούν για $3 \cdot \theta_R$ οι αναμενόμενες συναρτήσεις $F(t)$ και $E(t)$ για ιδανικό CSTR, οι οποίες έχουν τον ίδιο όγκο V_R και την ίδια ογκομετρική παροχή F_0 με τον αντιδραστήρα της άσκησης.
- (9) Να συγκριθούν **σε δυο γραφικές παραστάσεις** τα αποτελέσματα των (5) και (6) με τις αναμενόμενες συναρτήσεις του ερωτήματος (7). Να εξηγηθούν ομοιότητες και διαφορές.

ΠΡΟΣΟΧΗ με τον χρόνο εκκίνησης κάθε πειράματος, $t = 0$

Η καταγραφή των δεδομένων αρχίζει πάντα νωρίτερα από την εκκίνηση του πειράματος.

Επίσης, έπρεπε να αφαιρέσουμε τον χρόνο Δt , το οποίο χρειάζεται να τροφοδοτείται το διάλυμα με τον ιχνοστοιχείο στον αντιδραστήρα. (Λόγο των τροφοδοτικών σωλήνων εμφανίζεται ένας «νεκρός όγκος», ο οποίος δεν συμμετέχει στην συμπεριφορά του αντιδραστήρα, απλά προκαλεί μια καθυστέρηση στην αύξηση ή πτώση της αγωγιμότητας μέσα στον αντιδραστήρα.

ΠΡΟΣΟΧΗ με την βασική αγωγιμότητα ($\sigma_{\beta 0}$ και $\sigma_{\kappa 0}$) πριν την έναρξη του πειράματος

Απαιτούμενη η πράξη να αφαιρέσουμε την αρχική τιμή της αγωγιμότητας που είχε το απιονισμένο νερό, πριν την εκκίνηση του κάθε πειράματος.

7 Βιβλιογραφία

- [1] Κ. Βαγενάς, «Ανάλυση και Σχεδιασμός Χημικών Αντιδραστήρων», εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών (1991).

- [2] Pecsok/Shields/ Cairns/Mc William, «Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση», Μετάφραση: Βολιώτης, Β' ΕΚΔΟΣΗ, εκδόσεις Γ. Πνευματικός (1980).
- [3] [Laboratory experiment: Residence Time Distribution \(Cascade\)](#)
- [4] [Distribution of Residence Times for Chemical Reactors](#)
- [5] P. Toson, P. Doshi and D. Jajcevic, "Explicit Residence Time Distribution of a Generalised Cascade of Continuous Stirred Tank Reactors for a Description of Short Recirculation Time (Bypassing)", Processes, 7 (2019), pp 615.
- [6] J. M. Lopes, F. Lemos, C. Pinheiro, F. Ramoa, A Ribeiro, F. D. Magalhaes, A. Mendes, C. Costa, "Teaching Residence Time Distributions in the Laboratory", Int. J. Engng Ed. 18/6, pp. 674 - 681 (2002)