

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14

# ΜΗ - ΙΔΑΝΙΚΗ ΡΟΗ

---

Μέχρι τώρα η ανάλυση των χημικών αντιδραστήρων περιορίστηκε σε δύο ιδανικά πρότυπα ροής και ανάμιξης:

- Εμβολική ροή (απουσία ανάμιξης, PFR)
- Πλήρης ανάμιξη (κατάσταση που συναντάται σ' έναν CSTR)

Αν και πολλοί βιομηχανικοί αντιδραστήρες δεν ακολουθούν πιστά τα ιδανικά πρότυπα ανάμιξης, συχνά ο σχεδιασμός ενός χημικού αντιδραστήρα βασίζεται στις σχεδιαστικές εξισώσεις των ιδανικών αντιδραστήρων του τύπου CSTR ή PFR. Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι αποκλίσεις από τα παραπάνω ιδανικά πρότυπα ροής και ανάμιξης μπορούν να επηρεάσουν ουσιαστικά τη λειτουργία ενός χημικού αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα, το πρόβλημα της μη-ιδανικής ροής συνδέεται άμεσα με το πρόβλημα της κλιμάκωσης μεγέθους ενός χημικού αντιδραστήρα, αφού τα πρότυπα ανάμιξης σ' έναν αντιδραστήρα μπορεί να μεταβάλλονται σημαντικά καθώς το μέγεθος του αντιδραστήρα αυξάνει. Έτσι, αν αγνοήσουμε το πρόβλημα της μη-ιδανικής ροής σ' έναν χημικό αντιδραστήρα, είναι δυνατό να οδηγηθούμε σε μεγάλα σφάλματα κατά την κλιμάκωση του μεγέθους του αντιδραστήρα (μετάβαση από τον εργαστηριακό στον ημι-βιομηχανικό ή βιομηχανικό αντιδραστήρα). Σκοπός του παρόντος κεφαλαίου είναι η συστηματική ανάλυση και περιγραφή των φαινομένων ανάμιξης και προτύπων ροής σε πραγματικούς αντιδραστήρες και ο ποσοτικός προσδιορισμός της επίδρασης της μη-ιδανικής ροής στο βαθμό μετατροπής και την εκλεκτικότητα ενός αντιδρώντος χημικού συστήματος.

Η ανάλυση των προτύπων ροής και ανάμιξης σε πραγματικούς χημικούς αντιδραστήρες βασίζεται στους ακόλουθους παράγοντες:

- την κατανομή των χρόνων παραμονής ενός ρευστού που διέρχεται δια μέσου ενός χημικού αντιδραστήρα (RTD, Residence Time Distribution).

- την κατάσταση συσσωμάτωσης του κινούμενου ρευστού, την τάση που έχει να σχηματίζει συσσωματώματα μορίων.
- την πρόωμη (earliness) ή καθυστερημένη (lateness) ανάμιξη του ρεύματος τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα.

Ας δούμε πρώτα ποιοτικά τι ακριβώς εννοούμε όταν μιλάμε για κατανομή των χρόνων παραμονής, κατάσταση συσσωμάτωσης, κ.τ.λ.

### 14.1.1. Κατανομή της ηλικίας του ρευστού στην έξοδο ενός αντιδραστήρα, E

Είναι φανερό ότι οι διάφορες στοιχειώδεις μάζες ενός ρευστού που εισέρχονται στον αντιδραστήρα ακολουθούν διαφορετικούς δρόμους. Αυτό σημαίνει ότι κάθε στοιχειώδης μάζα θα χαρακτηρίζεται από ένα διαφορετικό χρόνο παραμονής. Η κατανομή των χρόνων παραμονής των διαφόρων στοιχειωδών μαζών στο ρεύμα εξόδου ονομάζεται κατανομή ηλικιών εξόδου (exit age distribution), ή κατανομή χρόνου παραμονής (residence time distribution) και θα συμβολίζεται με το σύμβολο  $E_t$ .

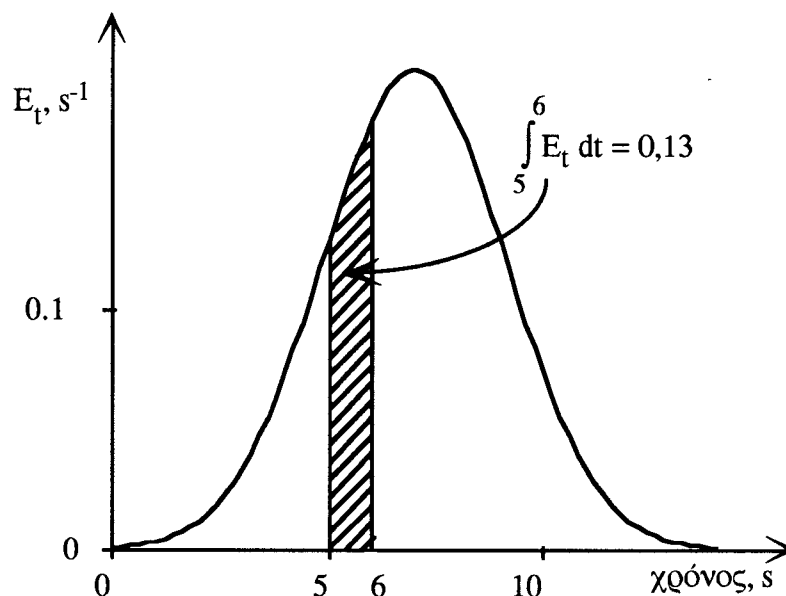
Στό Σχήμα 14.2 έχει σχεδιασθεί μια τυπική κατανομή ηλικιών εξόδου για το δοχείο του Σχήματος 14.1. Η κατανομή  $E_t$  παριστάνεται με τέτοιο τρόπο, ώστε το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη να ισούται με τη μονάδα,

$$\int_0^{\infty} E_t dt = 1 \quad (14.1)$$

δηλαδή η κατανομή E σχεδιάζεται υπό κανονικοποιημένη μορφή. Σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό, το κλάσμα του ρεύματος εξόδου που έχει ηλικία (χρόνο παραμονής στο δοχείο) μεταξύ t και t + dt, είναι :  $E_t dt$ . Έτσι, το κλάσμα του ρεύματος εξόδου που έχει ηλικία μεταξύ 5 και 6 sec θα είναι ίσο με 0,13 (Σχήμα 14.2).



**Σχήμα 14.1** Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών διαδρομών που ακολουθούν οι στοιχειώδεις μάζες του ρευστού στο εσωτερικό αντιδραστήρα μη-ιδανικής ροής



**Σχήμα 14.2** Τυπική κατανομή ηλικιών εξόδου για το δοχείο του Σχήματος 14.1.

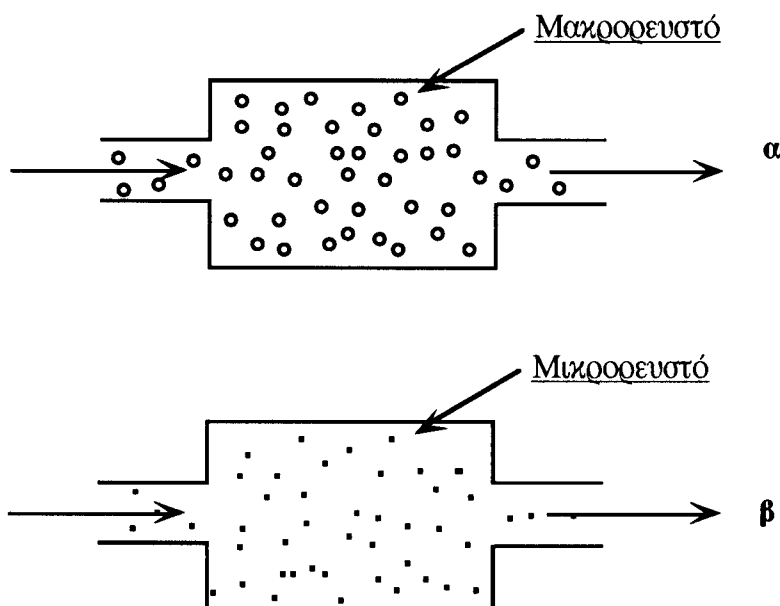
Το κλάσμα που έχει ηλικία μικρότερη από 5 sec θα είναι

$$\int_0^5 E_t dt .$$

Η κατανομή  $E$  χρησιμοποιείται για την ερμηνεία της μη-ιδανικής ροής σ' έναν αντιδραστήρα.

### 14.1.2. Κατάσταση Συσσωμάτωσης του Ρέοντος Ρευστού

Το ρέον ρευστό δια μέσου ενός αντιδραστήρα βρίσκεται σε κάποια ιδιαίτερη κατάσταση συσσωμάτωσης ανάλογα με τη φύση του. Γενικά μπορούμε να ταξινομήσουμε ένα ρευστό με βάση την κατάσταση συσσωμάτωσής του σε μακρορευστό (macrofluid) και σε μικρορευστό (microfluid). Τα μόρια των μακρορευστών κινούνται υπό μορφή συσσωματωμάτων και κάθε συσσωμάτωμα έχει ομοιόμορφη σύσταση. Παραδείγματα: Μη-συσσωματούμενες διασπαρμένες σταγόνες (σύστημα υγρού- υγρού), πολύ ιξώδη υγρά, διασπορά στερεών σωματιδίων σε υγρή φάση. Στα μικρορευστά κάθε μόριο του ρευστού κινείται ανεξάρτητα, δεν εμφανίζονται συσσωματώσεις μορίων. Παραδείγματα: αέρια και όχι πολύ ιξώδη υγρά



**Σχήμα 14.3** Κατάσταση συσσωμάτωσης: (α) Μακρορρευστό (β) μικρορρευστό

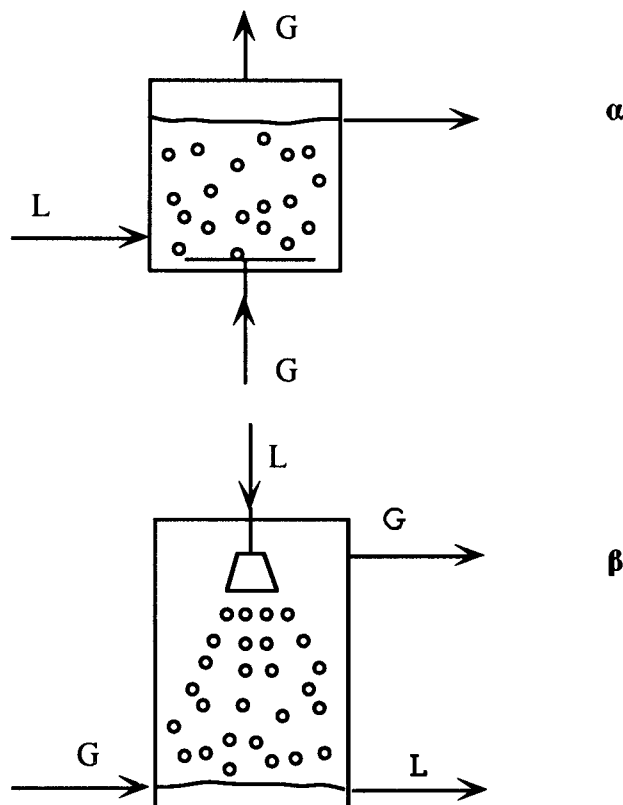
Όσον αφορά τα συστήματα δύο φάσεων, ένα ρεύμα στερεών συμπεριφέρεται πάντοτε σαν μακρορρευστό· όταν όμως μία αέρια φάση έρχεται σε επαφή με μία υγρή φάση τότε η συμπεριφορά κάθε φάσης θα εξαρτάται από το σχήμα επαφής που χρησιμοποιείται. Στον τύπο χημικού αντιδραστήρα που απεικονίζεται στο Σχήμα 14.4α, η υγρή φάση συμπεριφέρεται σαν μικρορρευστό ενώ η αέρια φάση σαν μακρορρευστό. Αντίθετα, στη διάταξη που απεικονίζεται στο Σχήμα 14.4β, η αέρια φάση συμπεριφέρεται σαν μικρορρευστό ενώ η υγρή φάση σαν μακρορρευστό.

Η συμπεριφορά των συστημάτων μίας φάσης βρίσκεται μεταξύ εκείνης των μικρορρευστών και των μακρορρευστών. Η ακριβής ταξινόμησή τους εξαρτάται από την τιμή των χαρακτηριστικών χρόνων  $\bar{t}_{rx}$  και  $\bar{t}_{mix}$ .

- $\bar{t}_{rx}$  είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος αντίδρασης
- $\bar{t}_{mix}$  είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος ανάμιξης γειτονικών στοιχείων ενός κινούμενου ρευστού.

Εάν  $\bar{t}_{rx} \geq \bar{t}_{mix}$  (Η αντίδραση δεν είναι πολύ γρήγορη) τότε χρησιμοποιούμε την προσέγγιση του μικρορρευστού. Η συνθήκη αυτή χρησιμοποιήθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια των ομογενών χημικών αντιδραστήρων.

Εάν  $\bar{t}_{rx} \ll \bar{t}_{mix}$  (πολύ γρήγορη αντίδραση) το σύστημα μίας φάσης μπορεί να θεωρηθεί ότι βρίσκεται μεταξύ μικρο- και μακρορρευστού. Τέτοια συστήματα περιλαμβάνουν αντιδράσεις καύσεως, αντιδράσεις υψηλών θερμοκρασιών, αντιδράσεις οξέων - βάσεων, αντιδράσεις πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες, κ.τ.λ.



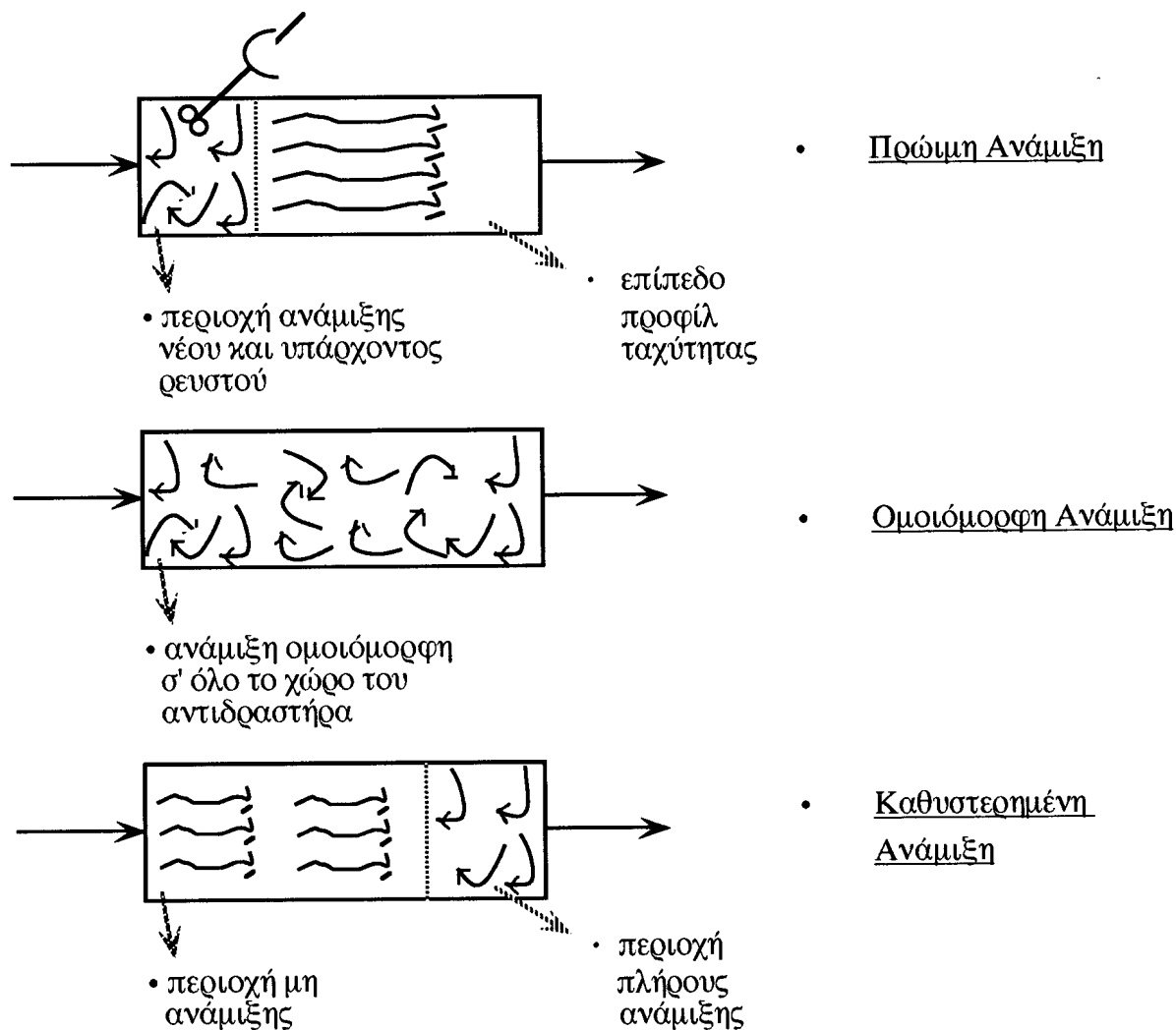
**Σχήμα 14.4** Καταστάσεις συσσωμάτωσης σε συστήματα δύο φάσεων

### 14.1.3. Πρώιμη ή Καθυστερημένη Ανάμιξη

Οι στοιχειώδεις όγκοι ενός ρευστού που εισέρχονται σ' ένα δοχείο μπορούν να αναμιχθούν μεταξύ τους μόλις εισέλθουν στο δοχείο (πρώιμη ανάμιξη) ή αργότερα καθώς κινούνται δια μέσου του δοχείου (καθυστερημένη ανάμιξη).

Συνήθως για ένα μόνο ρευστό το πρόβλημα της πρώιμης ή καθυστερημένης ανάμιξης δεν επηρεάζει σημαντικά τη συμπεριφορά του αντιδρώντος συστήματος. Εάν όμως δύο αντιδρώντα συστατικά εισέρχονται στον αντιδραστήρα σε δύο ξεχωριστά ρεύματα, η ανάμιξη των δύο ρευμάτων μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη λειτουργία του αντιδραστήρα. Η σημασία καθενός από τους τρεις παραπάνω παράγοντες εξαρτάται από τις τιμές των χαρακτηριστικών χρόνων  $\bar{t}_{rx}$ ,  $\bar{t}_{mix}$  και  $\bar{t}_{stay}$  που δηλώνει το χρόνο παραμονής ενός ρευστού στον αντιδραστήρα. Έτσι, για ένα κινούμενο αντιδρόν ρευστό μπορεί να έχουμε τις εξής καταστάσεις:

- $\bar{t}_{rx} \gg \bar{t}_{stay}$  τα πρότυπα ανάμιξης (CSTR, PFR) δεν επηρεάζουν το βαθμό μετατροπής αφού ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα είναι μικρός.



**Σχήμα 14.5** Πρώιμη, ομοιόμορφη ή καθυστερημένη ανάμιξη του ρευστού στον αντιδραστήρα.

- $\bar{t}_{rx} \approx \bar{t}_{stay}$  η κατανομή του χρόνου παραμονής (RTD) θα καθορίζει το βαθμό μετατροπής.
- $\bar{t}_{rx} \ll \bar{t}_{stay}$  ή  $\bar{t}_{mix}$  και οι τρεις παραπάνω παράγοντες επηρεάζουν τη συμπεριφορά του αντιδραστήρα.

Εάν η αντίδραση είναι πρώτης τάξης, τότε χρειάζεται να γνωρίζουμε μόνο την κατανομή των χρόνων παραμονής (RTD) ανεξάρτητα από τις τιμές των χαρακτηριστικών χρόνων. Εάν τα αντιδραστήρια εισέρχονται στον αντιδραστήρα από ξεχωριστά ρεύματα τότε

- για κάποιο  $\bar{t}_{rx}$  και οι τρεις παράγοντες μπορεί να επηρεάζουν τη λειτουργία του αντιδραστήρα ή μπορεί ένας μόνο παράγων να είναι εκείνος που θα καθορίζει τη συμπεριφορά του συστήματος.

- για  $\bar{t}_{rx} \approx \bar{t}_{mix}$  οι τρεις παραπάνω παράγοντες θα ελέγχουν τη συμπεριφορά του αντιδραστήρα και η κινητική της αντίδρασης δεν επηρεάζει το σύστημα (π.χ. 14.7 καύση υγρών καυσίμων).

## 14.2 Υπολογισμός του Βαθμού Μετατροπής σε Ομογενείς Αντιδραστήρες Συνεχούς Λειτουργίας

### 14.2.1 Περίπτωση Μακρορευστού, για οποιαδήποτε κατανομή $E_t$ και οποιαδήποτε κινητική.

Έστω ότι κάποια χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα στον αντιδραστήρα που παριστάνεται σχηματικά στο Σχήμα 14.6. Η συγκέντρωση  $\bar{C}_A$  στην έξοδο του αντιδραστήρα θα δίνεται από την εξίσωση

$$\left(\bar{C}_A / C_{A0}\right) = \int_0^{\infty} \left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) E_t dt \quad (14.2)$$

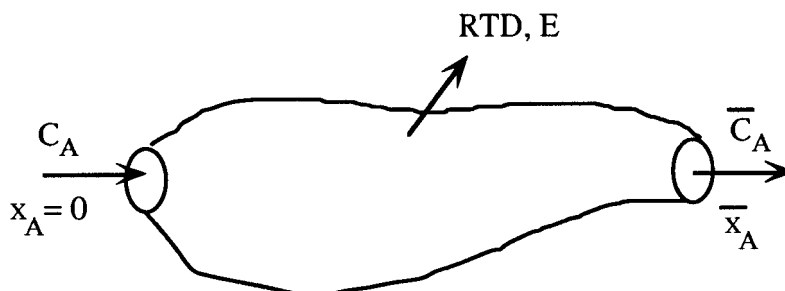
Για κάποιο στοιχειώδη όγκο του ρευστού που έχει ηλικία  $t$

Ο βαθμός μετατροπής στην έξοδο υπολογίζεται σαν

$$\bar{x}_A = \int_0^{\infty} (x_A) E_t dt \quad (14.3)$$

στοιχειώδης όγκος

Για αντιδράσεις 1ης τάξης :  $(C_A / C_{A0}) = e^{-kt}$



**Σχήμα 14.6** Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα μη-ιδανικής ροής

Για αντιδράσεις 2ης τάξης :  $(C_A / C_{A0}) = 1 / (1 + kC_{A0}t)$

14.8

Για οποιεσδήποτε άλλες αντιδράσεις, αντιδράσεις στερεών κ.τ.λ. θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε την κατάλληλη αναλυτική εξίσωση για το λόγο  $(C_A / C_{A0})_{\text{στοιχειώδης όγκος}}$

Απαραίτητη προϋπόθεση για τον υπολογισμό των  $\bar{C}_A, \bar{x}_A$  είναι η γνώση της  $E_t$ .

#### 14.2.2. Περίπτωση Μικρορρευτού, Οποιαδήποτε Κινητική, Εμβολική Ροή (PFR) ή Πλήρης Ανάμιξη (CSTR).

Στην περίπτωση αυτή ισχύουν οι αντίστοιχες σχεδιαστικές εξισώσεις των ιδανικών αντιδραστήρων:

$$V_{\text{PFR}} = F_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A} \quad (14.4)$$

$$V_{\text{CSTR}} = F_{A0} x_A / r_A \quad (14.5)$$

#### 14.2.3. Περίπτωση Μικρορρευτού, Οποιαδήποτε Κατανομή $E_t$ , κινητική πρώτης τάξης.

$$(\bar{C}_A / C_{A0}) = \int_0^{\infty} \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right) E_t dt \quad (14.6)$$

Για όλες τις άλλες περιπτώσεις κινητικών μοντέλων ο ακριβής υπολογισμός του  $\bar{C}_A$  δεν είναι δυνατός. Στις περιπτώσεις αυτές είναι καλλίτερα να υπολογίσουμε ένα ανώτατο ή κατώτατο όριο του  $\bar{C}_A$  (χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις που αναπτύσσονται στις περιπτώσεις 14.2.1 και 14.2.2). Η προσέγγιση αυτή δεν ισχύει για  $\bar{t}_{rx} \ll \bar{t}_{mix}$ .



Εάν συγκρίνουμε τους όγκους των αντιδραστήρων που απαιτούνται για να λάβουμε έναν ορισμένο βαθμό μετατροπής μπορούμε να διατυπώσουμε τα εξής γενικά συμπεράσματα:

- Για αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης (CSTR)
  - $(V_{CSTR})_{micro} < (V_{CSTR})_{macro}$                       εάν  $n < 1$
  - $(V_{CSTR})_{micro} > (V_{CSTR})_{macro}$                       εάν  $n > 1$
  - $(V_{CSTR})_{micro} = (V_{CSTR})_{macro}$                       εάν  $n = 1$

$n$  δηλώνει την τάξη της αντίδρασης και οι λέξεις *micro* και *macro* δηλώνουν την κατάσταση συσσωμάτωσης του αντιδρώντος μίγματος.

Έτσι, για  $n > 1$  ο αντιδραστήρας θα είναι αποτελεσματικός εάν το αντιδρόν μίγμα συμπεριφέρεται σαν μακρορρευστό. Για  $n < 1$  παρατηρείται η αντίθετη συμπεριφορά.

- Για PFR μικρορρευστά και μακρορρευστά δίνουν τα ίδια ακριβώς αποτελέσματα.

### 14.3 Πειραματικός Προσδιορισμός της $E_t$ .

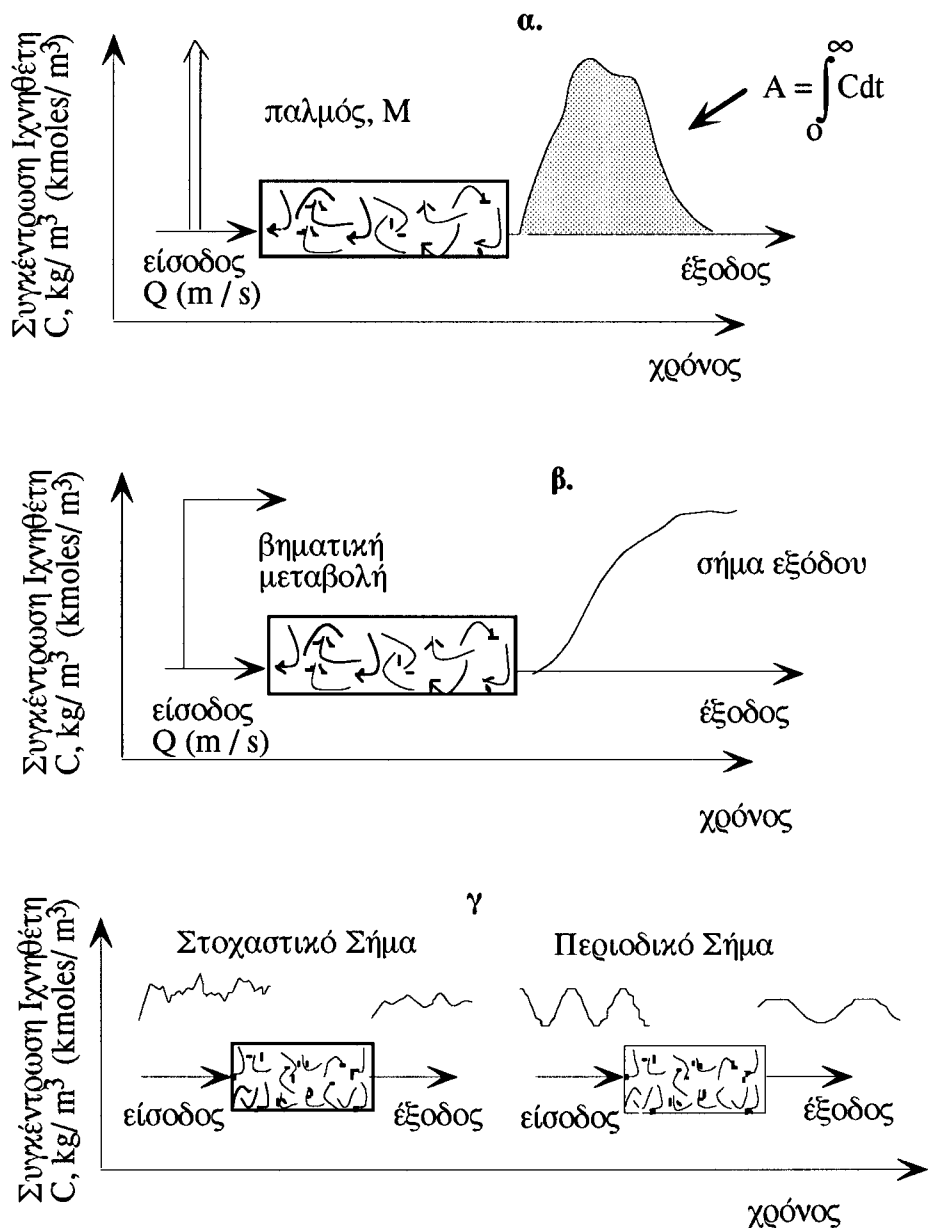
Η απλούστερη μέθοδος προσδιορισμού της κατανομής των χρόνων παραμονής,  $E_t$ , βασίζεται στη χρησιμοποίηση ενός φυσικού (μη-αντιδρώντος) ιχνηθέτη. Μερικές φορές όμως είναι δυνατή και η χρησιμοποίηση ενός αντιδρώντος ιχνηθέτη.

Οι διάφορες τεχνικές διέγερσης-απόκρισης που συνήθως χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της  $E_t$  σε αντιδραστήρες περιγράφονται στο Σχήμα 14.7.

Σ' όλες τις περιπτώσεις εισάγεται μια διαταραχή στο σύστημα και παρατηρούμε την απόκριση του συστήματος μετρώντας τη συγκέντρωση του ιχνηθέτη στην έξοδο.

#### 14.3.1. Παλμική Μεταβολή του Ιχνηθέτη

Στιγμιαία εισάγουμε στο ρεύμα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα ποσότητα  $M$  (Kg, moles) ενός ιχνηθέτη. Καταγράφουμε τη συγκέντρωση του ιχνηθέτη στην έξοδο του αντιδραστήρα.



**Σχήμα 14.7** Τεχνικές διέγερσης-απόκρισης για τον προσδιορισμό της  $E_t$ .

$$\frac{M}{Q} = \left( \text{Επιφάνεια κάτω από την καμπύλη του σήματος εξόδου} \right) = \int_0^{\infty} C dt = \sum C_i \Delta t_i \quad (14.7)$$

$$\left( \text{Μέση Τιμή χρόνου παραμονής} \right) = \frac{V}{Q} = \bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t C dt}{\int_0^{\infty} C dt} = \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} \quad (14.8)$$

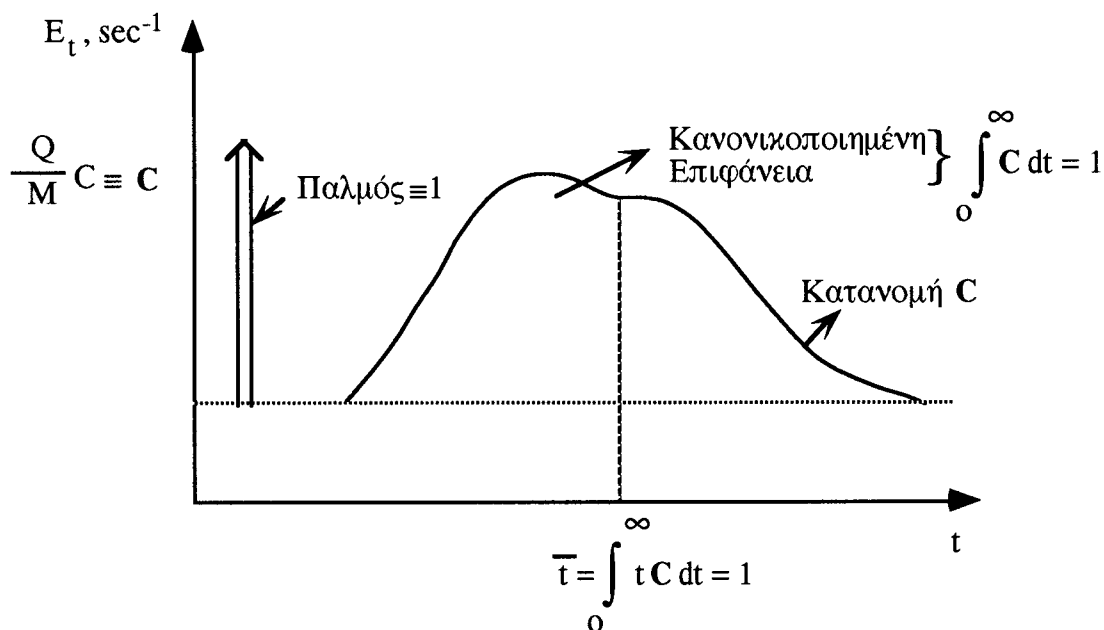
Εάν διαιρέσουμε όλες τις συγκεντρώσεις,  $C$ , στην έξοδο του δοχείου με την επιφάνεια  $M/Q$  (εξίσωση 14.7) τότε λαμβάνουμε την κανονικοποιημένη κατανομή  $C$  (Σχήμα 14.8). Η καμπύλη  $C$  παριστάνει την κατανομή των χρόνων παραμονής,  $E_t$ , για την οποία ισχύει η σχέση (14.1). Είναι δυνατό από την κατανομή  $C(E_t)$  να λάβουμε την κατανομή  $E_\theta$  ως προς τον αδιάστατο χρόνο  $\theta = (t/\bar{t})$ . Στην περίπτωση αυτή θα ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις μεταξύ των  $E_\theta$ ,  $E_t$  και  $C$ :

$$E_\theta = \bar{t} E_t = \frac{V}{Q} E_t = \frac{V Q}{Q M} C \quad (14.9)$$

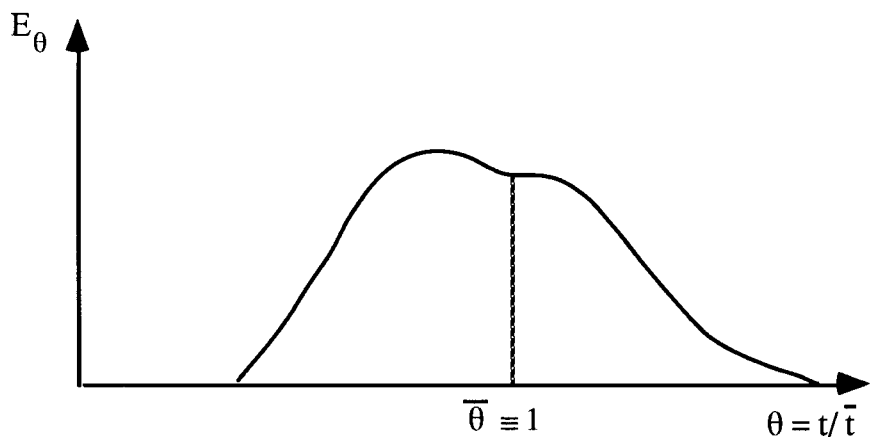
$$\int_0^\infty E_\theta d\theta = 1, \quad \bar{\theta}_E = \int_0^\infty \theta E_\theta d\theta = 1 \quad (14.10)$$

### 14.3.2. Βηματική Μεταβολή του Ιχνηθέτη

Στο ρεύμα εισόδου του αντιδραστήρα εισάγουμε μια βηματική διαταραχή στη συγκέντρωση του ιχνηθέτη από ( $\dot{m} \equiv 0, t = 0$ ) σε ( $\dot{m}_0, t > 0$ ). Ακολούθως καταγράφουμε τη συγκέντρωση του ιχνηθέτη στην έξοδο του αντιδραστήρα.



**Σχήμα 14.8** Καμπύλη κανονικοποιημένης κατανομής συγκεντρώσεων ιχνηθέτη στην έξοδο αντιδραστήρα (παλμική εισαγωγή).



**Σχήμα 14.9** Κατανομή χρόνων παραμονής  $E_\theta$ , που προκύπτει από την κατανομή συγκεντρώσεων του Σχήματος 14.8

Από την καμπύλη  $C$  μπορούμε να λάβουμε την κανονικοποιημένη συνάρτηση  $F_t = C/C_0$  η οποία μεταβάλλεται από 0 σε 1. Επίσης μπορούμε να λάβουμε την κανονικοποιημένη  $F_\theta$  ως προς τον αδιάστατο χρόνο  $\theta = t/\bar{t}$ . Από τη βηματική απόκριση  $F_t$ , ο μέσος χρόνος παραμονής μπορεί να υπολογισθεί ως εξής:

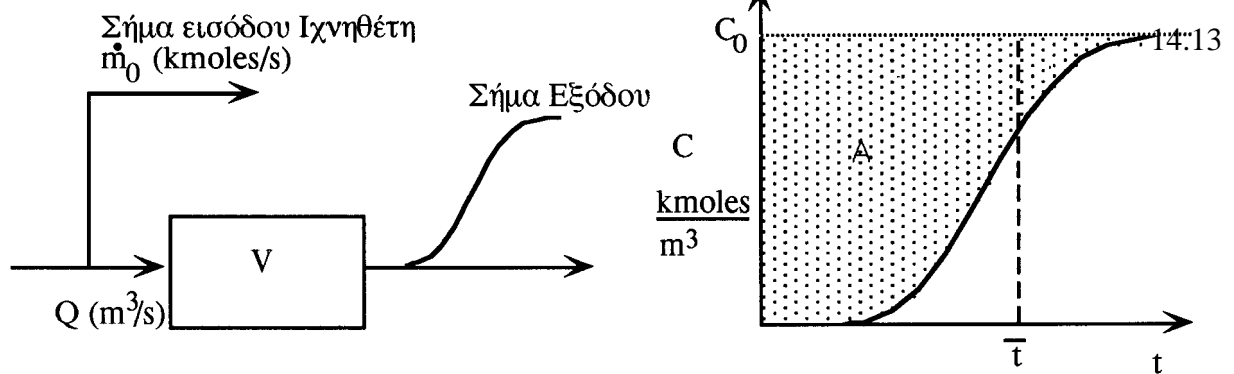
$$\bar{t} = \frac{\int_0^{C_0} t \, dC}{\int_0^{C_0} dC} = \frac{1}{C_0} \int_0^{C_0} t \, dC = \int_0^1 t \, dF_t \quad (14.13)$$

Βηματική Διαταραχή:  $t < 0 \quad \dot{m}_{\text{ιχνηθέτη}} \equiv 0$   
 $t > 0 \quad \dot{m}_{\text{ιχνηθέτη}} \equiv \dot{m}_0$

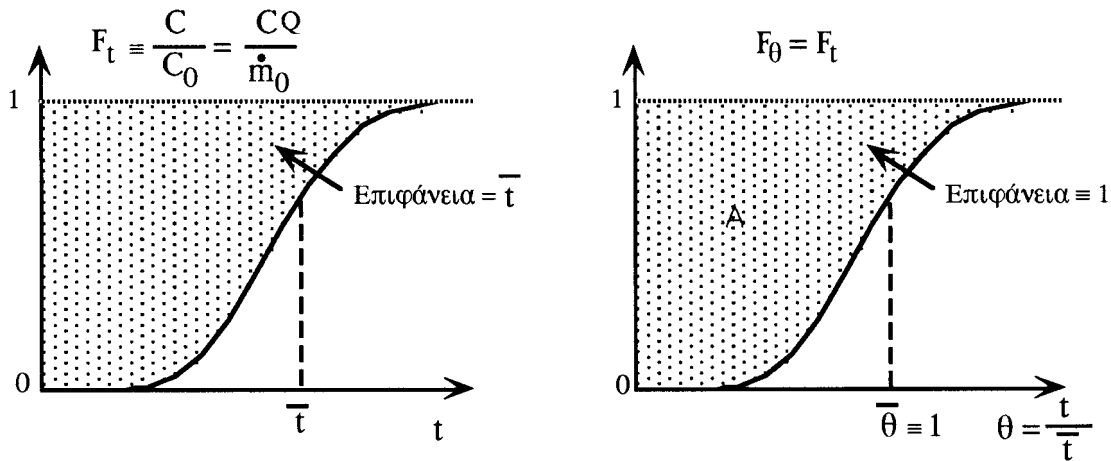
Από το ισοζύγιο μάζας του ιχνηθέτη λαμβάνουμε

$$C_0 = \dot{m}_0/Q \quad (14.11)$$

$$(\text{Επιφάνεια A}) = C_0 \bar{t} = \dot{m}_0 V/Q_0^2 \quad (14.12)$$



**Σχήμα 14.10** Βηματική εισαγωγή ιχνηθέτη και η αντίστοιχη καμπύλη κατανομής συγκεντρώσεων στην έξοδο του αντιδραστήρα.

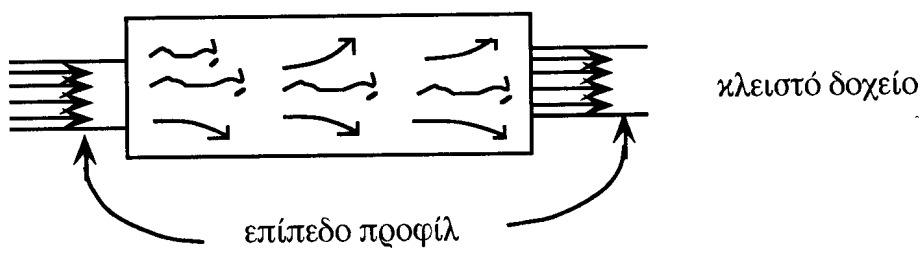


**Σχήμα 14.11** Κανονικοποιημένες καμπύλες  $F_t$  και  $F_\theta$  που προκύπτουν από την καμπύλη  $C$  του Σχήματος 14.10

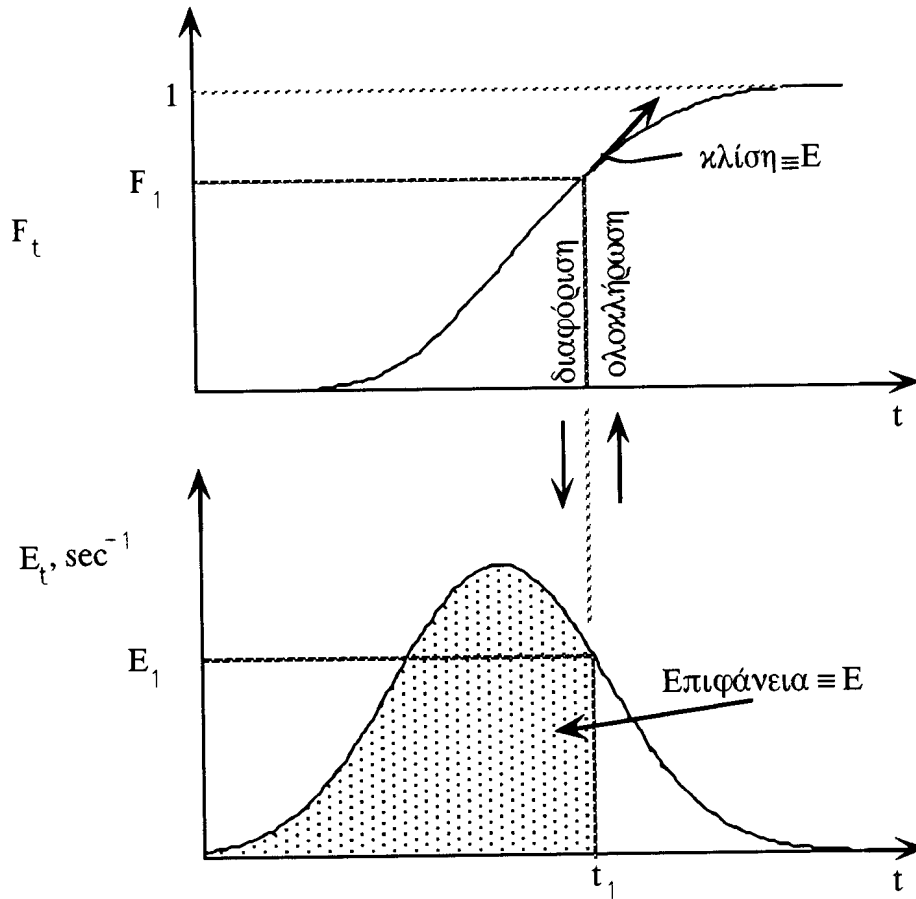
### 14.3.3 Σχέση Μεταξύ $E$ και $F$ κατανομών

Θεωρούμε ένα κλειστό δοχείο. Με τον όρο κλειστό δοχείο νοούμε το δοχείο εκείνο στο οποίο το ρευστό εισέρχεται και εξέρχεται αποκλειστικά με εμβολική ροή (επίπεδο προφίλ ταχύτητας). Μπορούμε να δείξουμε, βλέπε Σχήμα 14.13, ότι η καμπύλη  $F_t$  μπορεί να υπολογισθεί από την ολοκλήρωση της  $E_t$  και η καμπύλη  $E_t$  από τη διαφορίση της  $F_t$  καμπύλης.

$$E_t = \frac{dF_t}{dt}, \quad F_t = \int_0^t E_t dt \quad (14.14)$$



Σχήμα 14.12 Σχηματική αναπαράσταση κλειστού δοχείου



Σχήμα 14.13 Σχέση μεταξύ καμπυλών  $F_t$  και  $E_t$

$$E_t = \frac{Q}{M} C \quad F_t = \frac{Q}{\dot{m}_O} C \quad E_t = \frac{dF_t}{dt} \quad E_\theta = \frac{dF_\theta}{d\theta}$$

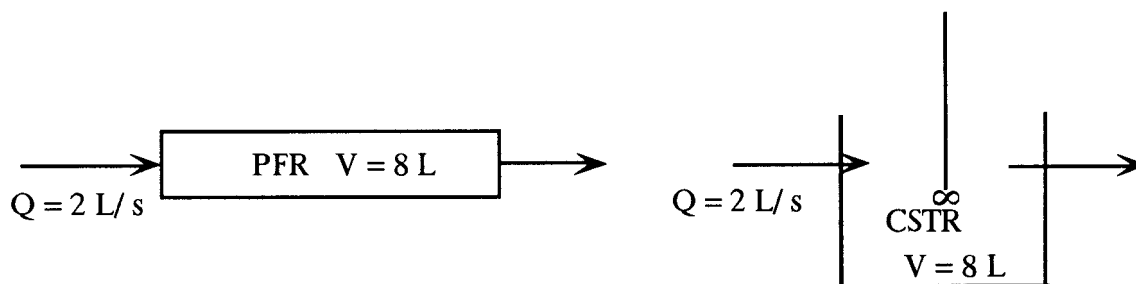
$$\bar{t} = \frac{V}{Q} \quad \theta = \frac{t}{\bar{t}} \quad \bar{\theta}_E = 1$$

$$E_\theta = \bar{t} E_t \quad F_t = F_\theta$$

$$\theta, E_\theta, F_\theta, F_t \text{ αδιάστατες ποσότητες, } E_t = [\text{time}^{-1}]$$

### Παράδειγματα

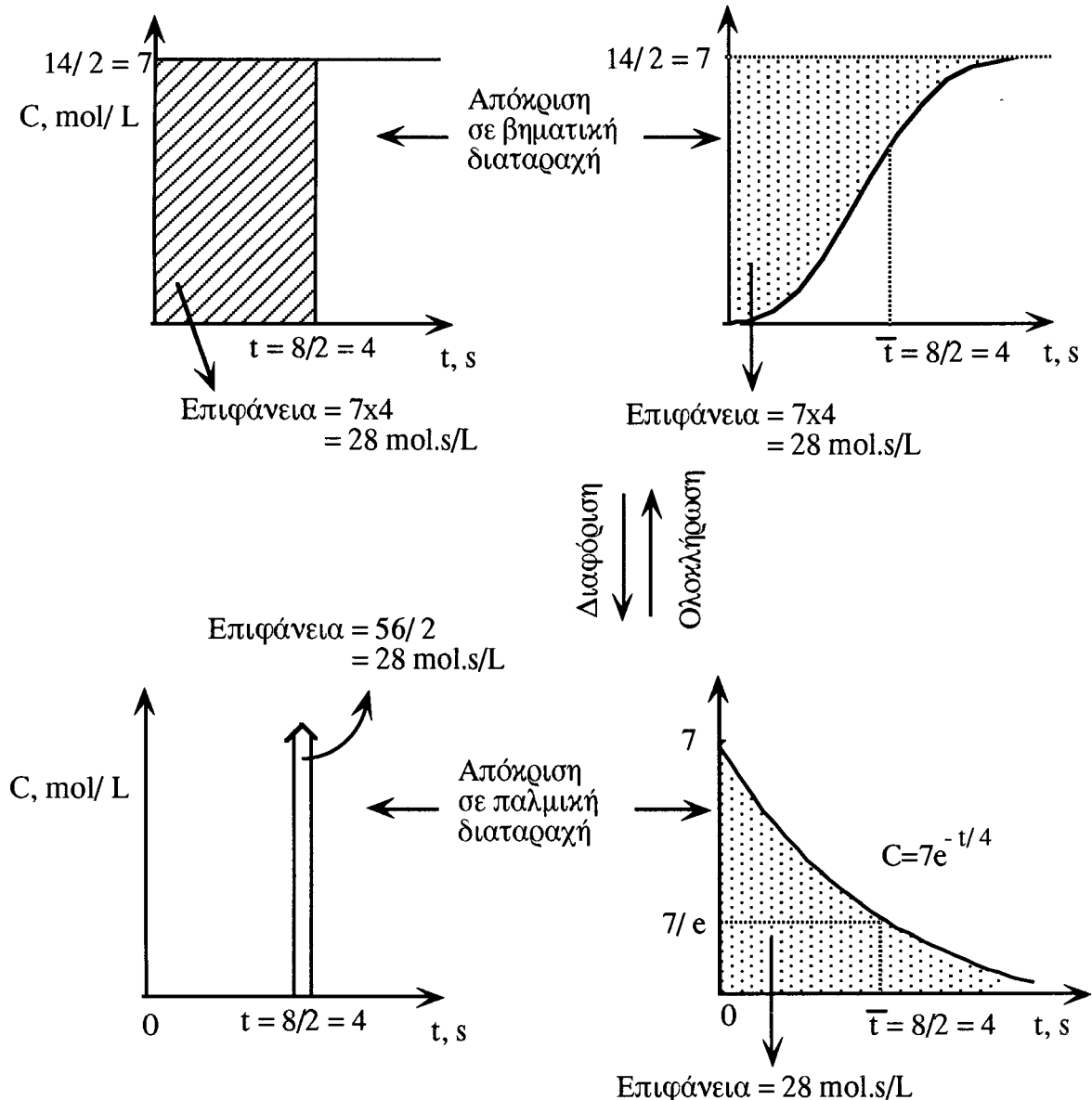
Να σχεδιασθεί η απόκριση σε βηματική και σε παλμική μεταβολή της εισόδου, για τους δύο ιδανικούς αντιδραστήρες του παρακάτω σχήματος.



Και για τα δύο δοχεία έχουμε

$$M = 56 \text{ mol} \quad : \text{ παλμική μεταβολή}$$

$$\dot{m}_O = 14 \text{ mol/s} \quad : \text{ βηματική μεταβολή}$$



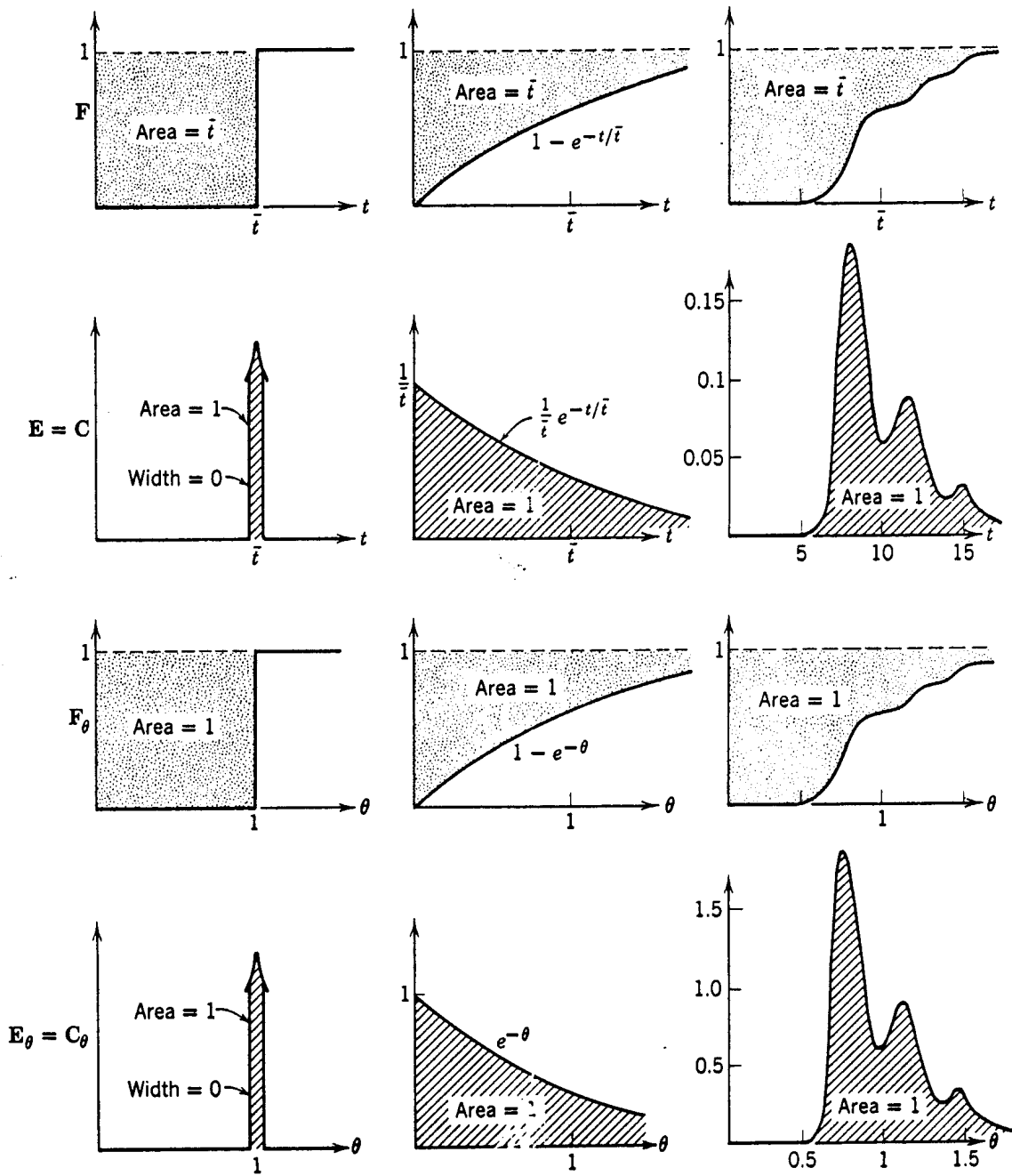
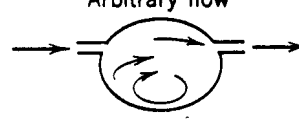
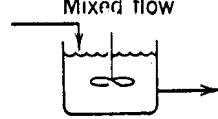
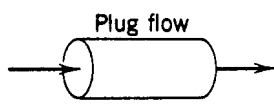
Στο Σχήμα 14.14 σχεδιάζονται οι κατανομές  $F$  και  $E$  για διάφορους τύπους ροών.

#### 14.4 Υπολογισμός της Μέσης Τιμής και της Μεταβλητότητας μιας Απόκρισης Ιχνηθέτη

Συχνά είναι απαραίτητο να χαρακτηρίσουμε μιά κατανομή με τη βοήθεια κάποιων αριθμητικών τιμών. Για το σκοπό αυτό η πιο σημαντική μέτρηση είναι η θέση της κατανομής που προσδιορίζεται από τη μέση τιμή της κατανομής.

Εάν μας δίνεται μιά συνεχής καμπύλη  $C$ , δηλαδή η απόκριση του συστήματος σε παλμική μεταβολή, τότε η μέση τιμή δίνεται από τον τύπο





Σχήμα 14.14 Ιδιότητες των καμπυλών E, C και F για διάφορες μορφές ροής.

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t C dt}{\int_0^{\infty} C dt} \quad (14.15)$$

Εάν η κατανομή δίνεται για έναν αριθμό διακεκομμένων χρονικών στιγμών  $t_i$ , τότε η μέση τιμή της κατανομής υπολογίζεται από τον τύπο

$$\bar{t} = \frac{\sum_i t_i C_i \Delta t_i}{\sum_i C_i \Delta t_i} \quad (14.16)$$

Η διασπορά της κατανομής μετράται με τη βοήθεια της μεταβλητότητας  $\sigma^2$  που ορίζεται για συνεχείς κατανομές σαν

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 C dt}{\int_0^{\infty} C dt} = \frac{\int_0^{\infty} t^2 C dt}{\int_0^{\infty} C dt} - \bar{t}^2 \quad (14.17)$$

και για διακεκομμένες κατανομές σαν

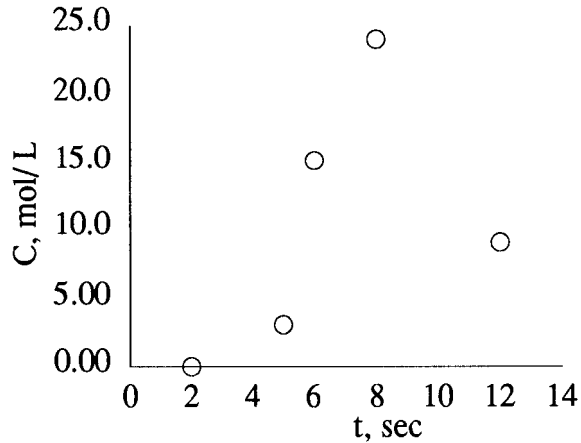
$$\sigma^2 = \frac{\sum_i (t_i - \bar{t})^2 C_i \Delta t_i}{\sum_i C_i \Delta t_i} = \frac{\sum_i t_i^2 C_i \Delta t_i}{\sum_i C_i \Delta t_i} - \bar{t}^2 \quad (14.18)$$

Εάν μας δίνονται οι τιμές των κανονικοποιημένων κατανομών  $C = E_t$  τότε η μέση τιμή και η μεταβλητότητα υπολογίζονται από τους τύπους

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t E_t dt = \sum_i t_i E_i \Delta t_i \quad (14.19)$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E_t dt = \int_0^{\infty} t^2 E_t dt - \bar{t}^2 = \sum_i t_i^2 E_i \Delta t_i - \bar{t}^2 \quad (14.20)$$

t, sec	C, mol/ L
2	0
5	3
6	15
8	24
12	9
.....	.....



τότε η μέση τιμή,  $\bar{t}$ , της C είναι καλλίτερα να υπολογίζεται από τον τύπο

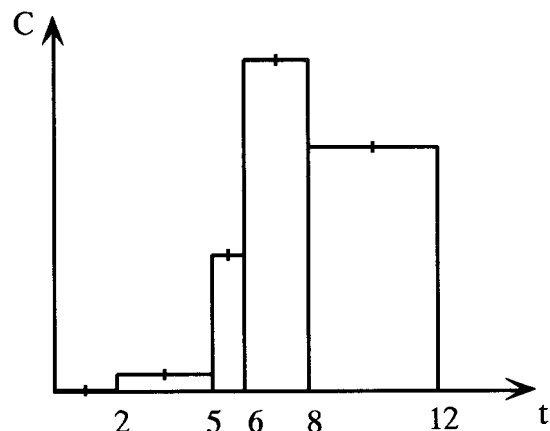
$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} (t_{i+1} + t_i)(C_{i+1} + C_i)(t_{i+1} - t_i)}{2 \sum_{i=1}^{n-1} (C_{i+1} + C_i)(t_{i+1} - t_i)} = \frac{1}{2} \left[ \frac{(2+5)(0+3)3 + (5+6)(3+15)1 + \dots}{(0+3)3 + (3+15)1 + \dots} \right]$$

και η μεταβλητότητα από τη σχέση

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} (t_{i+1} + t_i)^2 (C_{i+1} + C_i)(t_{i+1} - t_i)}{4 \sum_{i=1}^{n-1} (C_{i+1} + C_i)(t_{i+1} - t_i)} - \bar{t}^2 = \frac{1}{4} \left[ \frac{(2+5)^2(0+3)3 + (5+6)^2(3+15)1 + \dots}{(0+3)3 + (3+15)1 + \dots} \right] - \bar{t}^2$$

Εάν οι τιμές της C μας δίνονται υπό μορφή ιστογράμματος, για παράδειγμα,

Χρονικό Διάστημα	Μέσος Χρόνος	C
$\Delta t_i$	$t_i$	
0 - 2	1	0
2 - 5	3,5	1
5 - 6	5,5	9
6 - 8	7,0	22
8 - 12	10	16
.....	.....	.....



τότε η μέση τιμή  $\bar{t}$  και η μεταβλητότητα  $\sigma^2$  υπολογίζονται από τις σχέσεις

14.20

$$\bar{t} = \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} = \frac{1(0)(2-0) + 3,5(1)(5-2) + 5,5(9)(6-5) + \dots}{0(2-0) + 1(5-2) + 9(6-5) + \dots}$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} - \bar{t}^2 = \frac{1^2(0)(2-0) + (3,5)^2(1)(5-2) + \dots}{0(2-0) + 1(5-2) + \dots} - \bar{t}^2$$

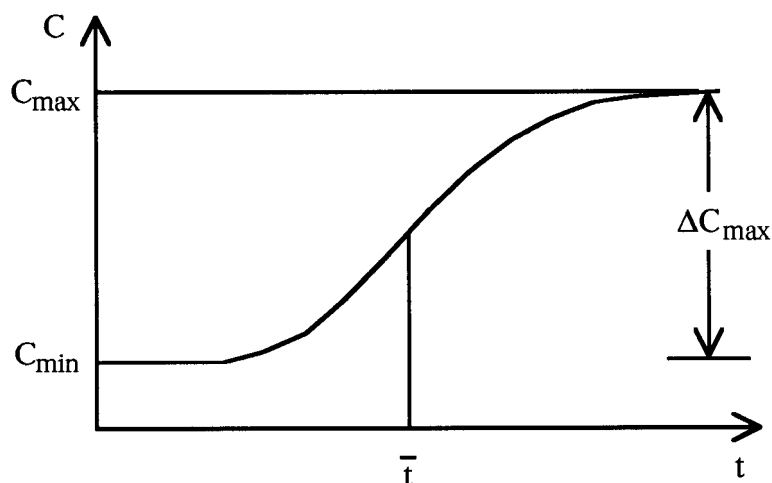
### Υπολογισμός της $\bar{t}$ και $\sigma^2$ από τα Δεδομένα Βηματικής Απόκρισης

Η τιμή της  $\bar{t}$  και η τιμή της  $\sigma^2$  μπορούν να υπολογισθούν από την απόκριση του συστήματος σε μία βηματική διαταραχή του ιχνηθέτη.

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} (C_{\max} - C) dt}{\Delta C_{\max}} = \frac{\int_0^{\infty} t dC}{\Delta C_{\max}} \quad (14.21)$$

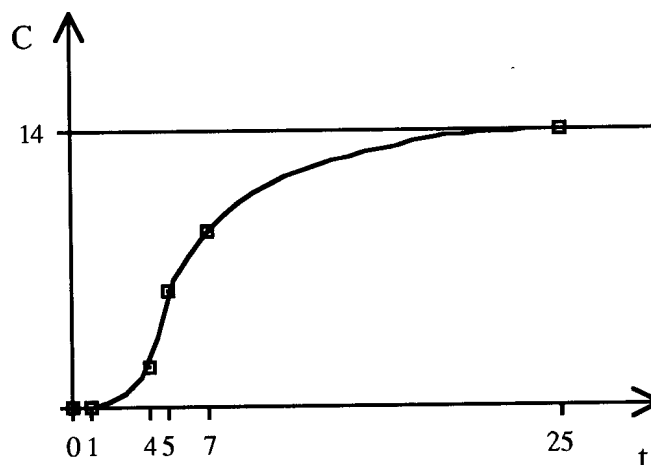
$$\sigma^2 = 2 \frac{\int_0^{\infty} t (C_{\max} - C) dt - \bar{t}^2}{\Delta C_{\max}} = \frac{\int_0^{\infty} t^2 dC}{\Delta C_{\max}} - \bar{t}^2 \quad (14.22)$$

Εάν οι τιμές της  $C$  δίνονται σε ακανόνιστες χρονικές στιγμές, για παράδειγμα,



Σχήμα 14.15

t, sec	C, mol/ L
$t_0 : 0$	$0 : C_0$
$t_1 : 1$	$0 : C_1$
$t_2 : 4$	$2 : C_2$
5	6
7	9
.....	.....
$t_n : 25$	$14 : C_n$



τότε

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^n (2\Delta C_{\max} - C_{i-1} - C_i) (t_i - t_{i-1})}{2\Delta C_{\max}} = \frac{(28-0-0)(1-0) + (28-0-2)(4-1) + \dots}{28}$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (t_i + t_{i-1}) (2\Delta C_{\max} - C_{i-1} - C_i) (t_i - t_{i-1})}{2\Delta C_{\max}} - \bar{t}^2$$

$$= \frac{(0+1)(28-0-0)(1-0) + (1+4)(28-0-2)(4-1) + \dots}{28} - \bar{t}^2$$

Εάν οι τιμές της C δίνονται υπό μορφή ιστογράμματος, τότε οι τιμές των  $\bar{t}$  και  $\sigma^2$  υπολογίζονται από τις σχέσεις

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{\max} - C_i) \Delta t_i}{\Delta C_{\max}} \quad (14.23)$$

και

$$\sigma^2 = 2 \frac{\sum_{i=1}^n t_i (C_{\max} - C_i) \Delta t_i}{\Delta C_{\max}} - \bar{t}^2 \quad (14.24)$$

ή

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^n t_i \Delta C_i}{\Delta C_{\max}} \quad (14.25)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n t_i^2 \Delta C_i}{\Delta C_{\max}} - \bar{t}^2 \quad (14.26)$$

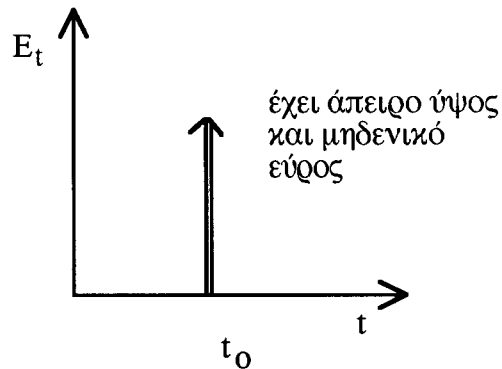
### 14.4.1. Η Συνάρτηση Δέλτα

Πολλές φορές κάνουμε χρήση της μαθηματικής συνάρτησης Δέλτα του Ντιράκ που ορίζεται ως

$$\delta(t - t_0) = \infty \quad \text{για} \quad t = t_0$$

$$\delta(t - t_0) = 0 \quad \text{για} \quad t \neq t_0$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t - t_0) dt \equiv 1$$



Μιά ιδιότητα της συνάρτησης δέλτα είναι ότι το γινόμενο της με οποιαδήποτε άλλη συνάρτηση  $f(t)$  ολοκληρούμενο δίνει

$$\int_a^b \delta(t - t_0) f(t) dt = f(t_0) \quad \text{εάν } a < t_0 < b$$

$$= 0 \quad \text{εάν } t_0 \text{ δεν ανήκει στο } [a, b]$$

Παρακάτω δίνουμε μερικά παραδείγματα της χρήσης της συνάρτησης  $\delta$ .

$$\int_2^4 \delta(t-3) t^2 dt = t^2 \Big|_3 = 9$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t-3) t^2 dt = t^2 \Big|_3 = 9$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t-0) e^{-kt} dt = e^{-kt} \Big|_{t=0} = 1$$

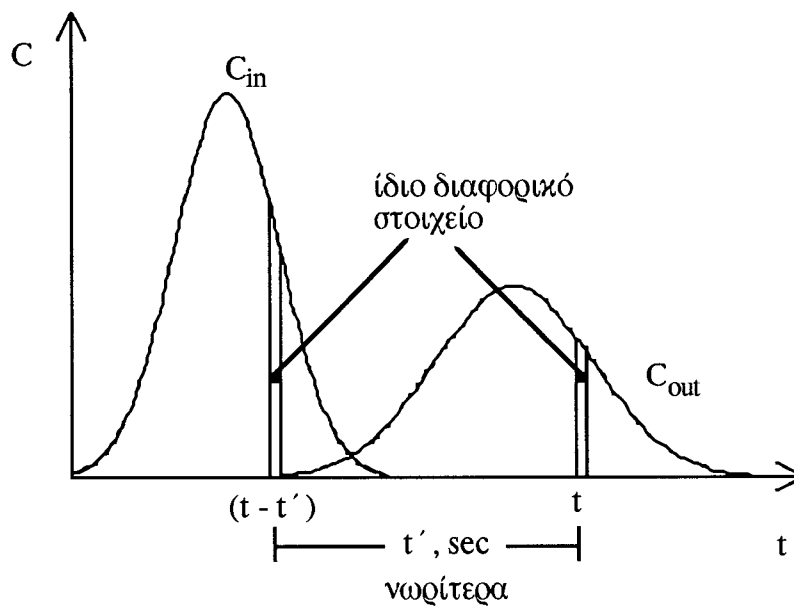
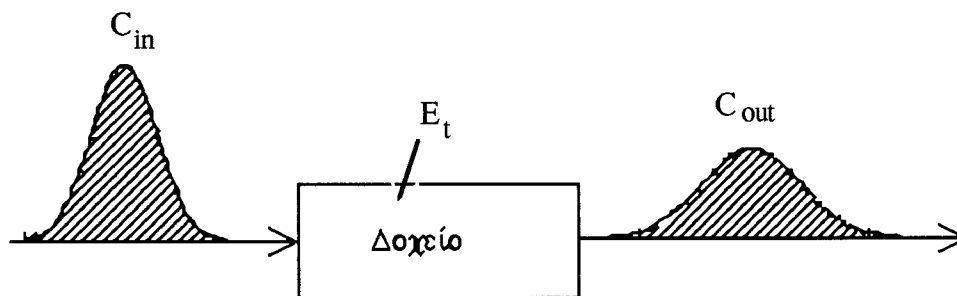
Υποθέτουμε ότι εισάγουμε σε έναν αντιδραστήρα ένα συνεχές σήμα κάποιου ιχνηθέτη όπως φαίνεται στο Σχήμα 14.16. Το σήμα εισόδου περνώντας μέσα από το δοχείο τροποποιείται και δίνει το σήμα εξόδου  $C_{out}$ . Ζητάμε να συσχετίσουμε τις  $C_{in}$ ,  $E_t$  και  $C_{out}$ .

Μπορούμε να δείξουμε ότι το σήμα  $C_{out}$  θα δίνεται από το ολοκλήρωμα συνέλιξης του  $C_{in}$  με την κατανομή  $E_t$ .

$$C_{out}(t) = \int_0^t C_{in}(t-t')E(t')dt' \quad (14.27)$$

ή

$$C_{out}(t) = \int_0^t C_{in}(t')E(t-t')dt' \quad (14.28)$$



Σχήμα 14.16

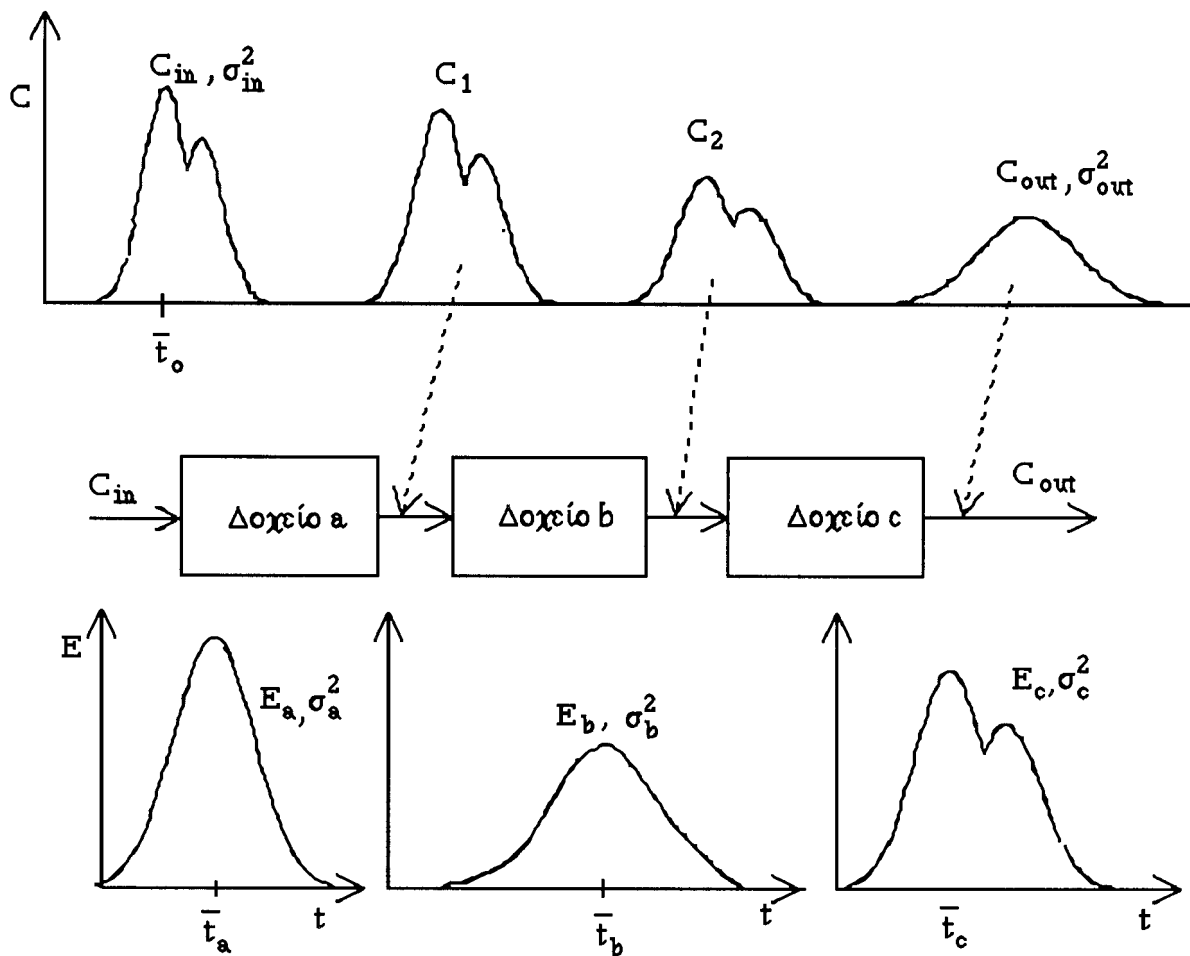
$$C_{out} = E * C_{in} \quad \text{ή} \quad C_{out} = C_{in} * E$$

Θεωρούμε τα “κλειστά” δοχεία του Σχήματος 14.17. Εάν το σήμα εισόδου  $C_{in}$  είναι γνωστό και οι κατανομές  $E_a$ ,  $E_b$  και  $E_c$  είναι γνωστές, τότε η  $C_1$  μπορεί να υπολογισθεί από τη συνέλιξη της  $E_a$  με το σήμα  $C_{in}$  κ.τ.λ.

$$C_1 = C_{in} * E_a, \quad C_2 = C_1 * E_b, \quad C_{out} = C_2 * E_c$$

$$\text{και} \quad C_{out} = C_{in} * E_a * E_b * E_c \quad (14.29)$$

Έτσι μπορούμε να προσδιορίσουμε το σήμα εξόδου  $C_{out}$  συναρτήσει του  $C_{in}$  και των κατανομών (RTD)  $E_a$ ,  $E_b$  και  $E_c$  των αντίστοιχων δοχείων  $a$ ,  $b$  και  $c$ .



Σχήμα 14.17



Εάν μετράμε τα σήματα  $C_{in}$  και  $C_{out}$  και γνωρίζουμε τις κατανομές  $E_a$  και  $E_c$  μπορούμε να υπολογίσουμε την άγνωστη κατανομή  $E_b$ . Το πρόβλημα αυτό, γενικά<sup>14.25</sup> επιλύεται με τη βοήθεια μετασχηματισμών Fourier.

Για τις μεταβλητότητας των σημάτων  $C_{in}$ ,  $C_{out}$ ,  $E_a$ ,  $E_b$  και  $E_c$  ισχύει η αθροιστική ιδιότητα σύμφωνα με την οποία

$$\sigma_{out}^2 = \sigma_{in}^2 + \sigma_a^2 + \sigma_b^2 + \sigma_c^2 \quad (14.30)$$

Η αθροιστική ιδιότητα ισχύει και για τους μέσους χρόνους παραμονής

$$\bar{t}_{out} = \bar{t}_{in} + \bar{t}_a + \bar{t}_b + \bar{t}_c \quad (14.31)$$

### 14.4.3 Γραμμικές και Μη- γραμμικές Διεργασίες

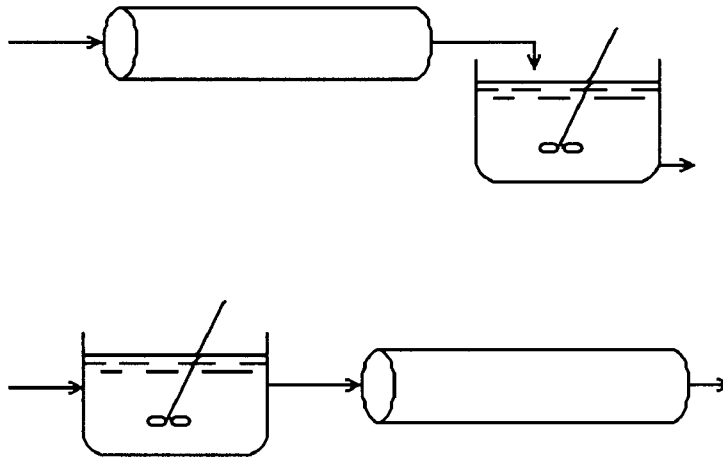
Μιά διεργασία είναι γραμμική εάν κάθε μεταβολή στο μέγεθος της διέγερσης (ιχνηθέτη) έχει σαν αποτέλεσμα μία σταθερή ανάλογη μεταβολή στο μέγεθος της απόκρισης.

$$\frac{\Delta(\text{απόκρισης})}{\Delta(\text{διέγερσης})} = k_1 \text{ (σταθερό)} \quad (14.32)$$

$$\text{ή} \quad (\text{Απόκριση}) = k_1(\text{Διέγερση}) + k_2 \quad (14.33)$$

Διεργασίες που ικανοποιούν τις παραπάνω σχέσεις θα ονομάζονται γραμμικές. Διαφορετικά οι διεργασίες θα είναι μη- γραμμικές.

Οι γραμμικές διεργασίες έχουν την ιδιότητα της προσθετικότητας. Δηλαδή εάν ένας αριθμός ανεξάρτητων γραμμικών μεταβολών εισέρχεται στο σύστημα, το ολικό τους αποτέλεσμα θα δίνεται από το άθροισμα των επί μέρους αποκρίσεων του συστήματος. Εάν η ταχύτητα της χημικής αντίδρασης είναι γραμμική ως προς τη συγκέντρωση, η συμπεριφορά ενός μη- ιδανικού αντιδραστήρα μπορεί να περιγραφεί πλήρως με τη βοήθεια της κατανομής  $E_t$ , που προσδιορίζεται πειραματικά, και την κινητική της αντίδρασης. (Συνήθως αντιδράσεις πρώτης-τάξης, αναντίστρεπτες, αντιστρεπτές, σε-σειρά, παράλληλες και μικτές ικανοποιούν την παραπάνω συνθήκη). Εάν η ταχύτητα της χημικής αντίδρασης δεν είναι γραμμική και το ρευστό συμπεριφέρεται ως μικρορευστό, η συμπεριφορά του χημικού αντιδραστήρα δε μπορεί να περιγραφεί μονοσήμαντα από πληροφορίες διέγερσης-απόκρισης (κατανομή  $E_t$ ) και τη μη-γραμμική κινητική της αντίδρασης.



Οι δύο παραπάνω διατάξεις δίνουν ταυτόσημες πληροφορίες για την κατανομή των χρόνων παραμονής,  $E_t$ . Έτσι για αντιδράσεις πρώτης τάξης οι δύο διατάξεις μας δίνουν τον αυτό βαθμό μετατροπής στην έξοδο των δύο συστοιχειών. Για μη γραμμικά κινητικά μοντέλα οι δύο διατάξεις δίνουν διαφορετικούς βαθμούς μετατροπής αν και η κατανομή  $E_t$  είναι η ίδια και στις δύο περιπτώσεις. Φυσικά, το πόσο κοντά είναι οι τιμές του βαθμού μετατροπής που προβλέψαμε στην τιμή του πραγματικού βαθμού μετατροπής, εξαρτάται από το πόσο καλά τα παραπάνω μοντέλα ροής αντανakλούν την πραγματικότητα, τη μη-ιδανική ροή του χημικού αντιδραστήρα.

#### 14.4.4. Παράδειγμα Υπολογισμού του $\bar{x}_A$

Να υπολογισθεί ο βαθμός μετατροπής  $\bar{x}_A$  στην έξοδο ενός αντιδραστήρα του οποίου η κατανομή  $E_t$  είναι ίδια με εκείνη ενός CSTR.

$$E_t = \frac{1}{\bar{t}} \exp(-t/\bar{t}) \quad (14.34)$$

Ποιά είναι η επίδραση του βαθμού συσσωμάτωσης του ρευστού επί του  $\bar{x}_A$ ;

Να μελετηθούν οι ακόλουθες περιπτώσεις χημικών αντιδράσεων:

1. Αντίδραση πρώτης τάξης (μη-αντιστρεπτή)
2. Αντίδραση τάξης 1/2 (μη-αντιστρεπτή)
3. Αντίδραση δεύτερης τάξης (μη-αντιστρεπτή)

Από την εξίσωση (14.3) λαμβάνουμε

$$\bar{x}_A = \int_0^{\infty} (x_A)_{\text{στοιχειώδης όγκος}} E_t dt \quad (14.3)$$

Για αντιδράσεις πρώτης-τάξης ισχύει

$$\frac{dx_A}{dt} = k(1-x_A)$$

και  $x_A = 1 - e^{-kt}$  (14.35)

Αντικαθιστώντας τις (14.34) και (14.35) στην (14.3) λαμβάνουμε:

$$\begin{aligned} \therefore \bar{x}_A &= \int_0^{\infty} (1 - e^{-kt}) \left[ \frac{1}{\bar{t}} \exp(-t/\bar{t}) \right] dt \\ &= \frac{1}{\bar{t}} \int_0^{\infty} \left\{ \exp(-t/\bar{t}) - \exp[-(k + 1/\bar{t})t] \right\} dt = \frac{k\bar{t}}{1 + k\bar{t}} \end{aligned}$$

**1β. Περίπτωση Μικρορρευτού - Ιδανικός CSTR**

$$r_A = \frac{C_{A0}x_A}{V/Q} = C_{A0}(1 - x_A)$$

και  $kC_{A0}(1 - x_A) = \frac{C_{A0}x_A}{\bar{t}}$  όπου  $\bar{t} = V/Q$

$\therefore x_A = \frac{k\bar{t}}{1 + k\bar{t}}$  (ίδιο αποτέλεσμα με 1α)

**2α. Περίπτωση Μακρορρευτού,  $r_A = kC_A^{1/2}$**

$$C_{A0} \frac{dx_A}{dt} = k C_{A0}^{1/2} (1-x_A)^{1/2}$$

και 
$$\frac{k}{C_{A0}^{1/2}} t = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^{1/2}}$$

$$\therefore x_A(t) = 1 - \left(1 - \frac{kt}{2C_{A0}^{1/2}}\right)^2 \quad (14.36)$$

Παρατηρούμε ότι η σχέση (14.36) δεν ισχύει για κάθε τιμή του χρόνου  $t$ .

Για  $t^* = 2C_{A0}^{1/2}/k \Rightarrow x_A = 1$

Και για  $t > 2C_{A0}^{1/2}/k \Rightarrow x_A > 1$  (αδύνατο)

$$\therefore x_A(t) = 1 - \left(1 - \frac{kt}{2C_{A0}^{1/2}}\right)^2 \quad : \quad 0 \leq t \leq t^*$$

$$x_A(t) = 1 \quad : \quad t > t^*$$

(14.37)

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (14.34) και (14.37) στην (14.3) λαμβάνουμε

$$\bar{x}_A = \int_0^{t^*} \left[1 - \left(1 - \frac{kt}{2C_{A0}^{1/2}}\right)^2\right] \left[\frac{1}{\bar{t}} \exp(-t/\bar{t})\right] dt + \int_{t^*}^{\infty} 1 \frac{1}{\bar{t}} \exp(-t/\bar{t}) dt$$

και μετά την ολοκλήρωση

$$\bar{x}_A = \frac{k\bar{t}}{C_{A0}^{1/2}} \left[1 - \frac{k\bar{t}}{C_{A0}^{1/2}} \left(1 - \exp(-2C_{A0}^{1/2}/k\bar{t})\right)\right] \quad (14.38)$$

## 2β. Περίπτωση Μικρορευστού, $r_A = kC_A^{1/2}$

$$\frac{C_{A0}x_A}{\bar{t}} = kC_{A0}^{1/2} (1-x_A)^{1/2}$$

$$x_A = \frac{1}{2} \left(\frac{k\bar{t}}{C_{A0}^{1/2}}\right)^2 \left\{ \left[1 + 4\left(\frac{C_{A0}^{1/2}}{k\bar{t}}\right)^2\right]^{1/2} - 1 \right\} \quad (14.39)$$

Παρατηρούμε ότι οι εξισώσεις (14.38) και (14.39) δεν είναι ίδιες.

### 3α. Περίπτωση Μακρορρευστού, $r_A = kC_A^2$

14.29

$$C_{A0} \frac{dx_A}{dt} = k C_{A0}^2 (1-x_A)^2$$

και 
$$x_A(t) = \frac{C_{A0}kt}{1 + C_{A0}kt} \quad (14.40)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (14.34) και (14.40) στην (14.3) λαμβάνουμε:

$$\bar{x}_A = \int_0^{\infty} \left[ \frac{C_{A0}kt}{1 + C_{A0}kt} \right] \left[ \frac{1}{\bar{t}} \exp(-t/\bar{t}) \right] dt = \frac{C_{A0}k}{\bar{t}} \int_0^{\infty} \frac{t \exp(-t/\bar{t})}{1 + C_{A0}kt} dt$$

$$\bar{x}_A = 1 - \frac{\exp(1/kC_{A0}\bar{t})}{kC_{A0}\bar{t}} E_i(1/kC_{A0}\bar{t}) \quad (14.41)$$

όπου με  $E_i$  συμβολίζουμε το εκθετικό ολοκλήρωμα.

### 3β. Περίπτωση Μικρορρευστού, $r_A = kC_A$

$$\frac{C_{A0}x_A}{\bar{t}} = kC_{A0}^2 (1-x_A)^2$$

$\therefore x_A = 1 + \frac{1}{2kC_{A0}\bar{t}} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{4kC_{A0}}{\bar{t}} \right)^{1/2} \right] \quad (14.42)$

Παρατηρούμε ότι οι εξισώσεις (14.41) και (14.42) δεν δίνουν τον ίδιο βαθμό μετατροπής.

#### 14.4.5. Βαθμός Μετατροπής σε Αντιδραστήρα PFR (Μη-ιδανική Ροή).

Η κατανομή των χρόνων παραμονής,  $E_t$ , σε χημικό αντιδραστήρα τύπου PFR δίνεται στον ακόλουθο πίνακα.

$t, \text{min}$	0	5	10	15	20	25	30
$E_t, \text{min}^{-1}$	0	0,03	0,05	0,05	0,04	0,02	0,01

Στον αντιδραστήρα επιτελείται μιά χημική αντίδραση πρώτης-τάξης με ταχύτητα

$$r_A = kC_A \quad k = 0,307 \text{ min}^{-1}$$

Να υπολογισθεί ο βαθμός μετατροπής στην έξοδο του πραγματικού αντιδραστήρα και να συγκριθεί με το βαθμό μετατροπής ενός ιδανικού PFR.

Η μέση συγκέντρωση  $\bar{C}_A$  στην έξοδο ενός πραγματικού αντιδραστήρα υπολογίζεται με τη βοήθεια της εξίσωσης (14.2)

$$\left(\bar{C}_A / C_{A0}\right) = \int_0^{\infty} \left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)_{\text{στοιχειώδης όγκος}} E_t dt \quad (14.2)$$

Για αντίδραση πρώτης τάξης έχουμε

$$(C_A / C_{A0}) = e^{-kt}$$

$$\therefore \left(\bar{C}_A / C_{A0}\right) = \sum_i e^{-kt_i} E_{t_i} \Delta t_i = 0,2154 \cdot 0,03 \cdot 5 + 0,0464 \cdot 0,05 \cdot 5 + \dots = 0,047$$

Έτσι ο βαθμός μετατροπής στην έξοδο του μη-ιδανικού αντιδραστήρα θα είναι 95,3%.

Για να υπολογίσουμε το βαθμό μετατροπής στην έξοδο ενός ιδανικού PFR υπολογίζουμε πρώτα το μέσο χρόνο παραμονής  $\bar{t}$ .

$$\bar{t} = \sum_i t_i E_{t_i} \Delta t_i = 5 \cdot 0,03 \cdot 5 + 10 \cdot 0,05 \cdot 5 + \dots = 15 \text{ min}$$

Για έναν PFR είναι γνωστό ότι ισχύει

$$\tau = -\frac{1}{k} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \frac{1}{k} \ln(C_{A0}/C_A)$$

$$\therefore \frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-kt} = e^{-0,307 \cdot 15} = 0,01$$

Που σημαίνει ότι ο βαθμός μετατροπής θα είναι ίσος με 99%.

Το γεγονός ότι ο μη-ιδανικός αντιδραστήρας δίνει μικρότερο βαθμό μετατροπής υποδηλώνει ότι φαινόμενα διαύλωσης ή βραχυκύκλωσης μπορεί να εμφανίζονται στον πραγματικό αντιδραστήρα με αποτέλεσμα την ελάττωση του συνολικού βαθμού μετατροπής.

## Μετασχηματισμός μικρο- και μακρο-γευστών σε ιδανικούς αντιδραστήρες

	Εμβολική μικρο- και μακρο- γευστά	Παήτης ανάμειξη μικρογευστά	Παήτης ανάμειξη μακρογευστά
Γενική κινητική	$\tau = \int \frac{dC}{r}$	$\tau = \frac{C_0 - C}{r}$	$\bar{C} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} \left( \frac{C}{C_0} \right)_{\text{batch}} e^{-t/\tau} dt$
Αντίδραση n-τάξης ( $R = C_0^{n-1} k\tau$ )	$\frac{C}{C_0} = [1 + (n-1)R]^{1/1-n}$ $R = \frac{1}{n-1} \left[ \left( \frac{C}{C_0} \right)^{1-n} - 1 \right]$	$\left( \frac{C}{C_0} \right)^n R + \frac{C}{C_0} - 1 = 0$ $R = \left( 1 - \frac{C}{C_0} \right) \left( \frac{C}{C_0} \right)^n$	$\bar{C} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} [1 + (n-1)C_0^{n-1} k\tau]^{1/1-n} e^{-t/\tau} dt$
Αντίδραση μηδενικής τάξης ( $R = k\tau/C_0$ )	$\frac{C}{C_0} = 1 - R, \quad R \leq 1$ $C = 0, \quad R \geq 1$	$\frac{C}{C_0} = 1 - R, \quad R \leq 1$ $C = 0, \quad R \geq 1$	$\bar{C} = 1 - R + R e^{-1/R}$
Αντίδραση πρώτης τάξης ( $R = k\tau$ )	$\frac{C}{C_0} = e^{-R}$ $R = \ln \frac{C_0}{C}$	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+R}$ $R = \frac{C_0}{C} - 1$	$\bar{C} = \frac{1}{C_0} = \frac{1}{1+R}$ $R = \frac{C_0}{C} - 1$
Αντίδραση δευτέρας τάξης ( $R = C_0 k\tau$ )	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+R}$ $R = \frac{C_0}{C} - 1$	$\frac{C_0}{C} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4R}}{2R}$ $R = \left( \frac{C_0}{C} - 1 \right) \frac{C_0}{C}$	$\bar{C} = \frac{1}{R} = \frac{e^{1/R}}{R} = \frac{1}{R} \left( \frac{1}{R} \right)$

- 14.1 Ποια είναι η συνάρτηση που δίνει τη συγκέντρωση του ιχνηθέτη στην έξοδο ενός ιδανικού CSTR όταν η εισαγωγή του γίνεται
- βηματικά ( $C_{in} = 0$  για  $t < 0$  και  $C_{in} = C_0$  για  $t \geq 0$ ) και
  - σαν παλμός ύψους  $C_0 = 0$  σε χρόνο  $t = 0$ .
- 14.2 Επαναλάβετε την άσκηση 1 για την περίπτωση που ο ιχνηθέτης εισάγεται σε ιδανικό PFR.
- 14.3 Να δοθεί η λογική εξήγηση του γεγονότος ότι όταν η είσοδος του ιχνηθέτη σε μη ιδανικό αντιδραστήρα είναι βηματική συνάρτηση, η έξοδος δίνει την αθροιστική κατανομή των χρόνων παραμονής ενώ όταν η είσοδος είναι παλμική συνάρτηση, η έξοδος δίνει την ίδια την κατανομή των χρόνων παραμονής. Πώς συσχετίζονται τα παραπάνω με τα αποτελέσματα της άσκησης 1;
- 14.4 Το παρακάτω διάγραμμα δείχνει την έξοδο του ιχνηθέτη από ένα δοχείο για μια δεδομένη είσοδο.
- Ελέγξτε αν ικανοποιείται το ισοζύγιο μάζας.
  - Υπολογίστε τις ζητούμενες ποσότητες
  - Σχεδιάστε τις κατανομές ηλικιών εξόδου  $E_t$  και  $E_\theta$ .

Δίνονται:

Βηματική είσοδος

$t < 0$ : δεν υπάρχει ιχνηθέτης

$t > 0$ :  $\dot{m} = 0,5 \text{ mol/min}$

$Q = 4 \text{ L/min}$

Ζητούνται:

$V, E_t, E_\theta$ .