



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ II: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ.

ΡΕΥΣΤΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΡΙΦΑΣΙΚΩΝ
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΕΙΡΙΑΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ : ΦΩΤΟΠΟΥΛΟΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΑΚΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2014

Πίνακας 1 : Κατάταξη των εργαστηριακών αντιδραστήρων με βάση τον όγκο της καταλυτικής κλίνης ...	28
Πίνακας 2 : Αναλυτικός Πίνακας των έξι αντιδραστήρων που μελετήθηκαν.....	59
Πίνακας 3 : Τυπικό δείγμα πειραματικής αναφοράς.....	64
Πίνακας 4 : Τυπικές μετρήσεις μάζας αραιού δοχείου σε συνάρτηση με το χρόνο για την εύρεση της πραγματικής παροχής	65
Πίνακας 5 : Κατανομή του υγρού παρακρατήματος στον αντιδραστήρα VRS.....	71
Πίνακας 6 : Κατανομή του υγρού παρακρατήματος στον αντιδραστήρα SRS	72
Πίνακας 7 : Κατανομή υγρού παρακρατήματος στον αντιδραστήρα VRC.....	73
Πίνακας 8 : Κατανομή υγρού παρακρατήματος στον αντιδραστήρα SRC	74
Πίνακας 9 : Κατανομή υγρού παρακρατήματος στον αντιδραστήρα SRCv.....	75
Πίνακας 10 : Πραγματικές ταχύτητες στον αντιδραστήρα VRC (cm/sec)	78
Πίνακας 11 : Πραγματικές ταχύτητες στον αντιδραστήρα SRS σε cm/sec.....	79
Πίνακας 12 : Κατανομή πραγματικών ταχυτήτων στον αντιδραστήρα VRC	80
Πίνακας 13 : Αριθμός Re ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα VRS	85
Πίνακας 14 : Αριθμός Re ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα SRS.....	86
Πίνακας 15 : Αριθμός Re ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα VRC.....	87
Πίνακας 16 : Συντελεστής αξονικής διασποράς ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα VRS.....	89
Πίνακας 17 : Συντελεστής αξονικής διασποράς ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα SRS	90
Πίνακας 18 : Συντελεστής αξονικής διασποράς ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα VRC.....	91
Πίνακας 19 : Πτώση πίεσης ανά μονάδα μήκους ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα VRS.....	94
Πίνακας 20 : Πτώση πίεσης ανά μονάδα μήκους ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα SRS.....	95
Πίνακας 21 : Πτώση πίεσης ανά μονάδα μήκους ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα VRC	96

Contents



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΜΕΑΣ II: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ.

.....	1
ΡΕΥΣΤΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΡΙΦΑΣΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΕΙΡΙΑΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	1
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΑΚΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ.....	1
ABSTRACT	10
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	13
1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΔΙΑΒΡΕΧΟΜΕΝΗΣ ΚΛΙΝΗΣ.....	13
1.1 Βασικά στοιχεία αντιδραστήρων διαβρεχόμενης κλίνης	13
1.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αντιδραστήρων διαβρεχόμενης κλίνης.....	14
1.3 Σπειροειδής αντιδραστήρας.....	15
1.4 Αναλυτική περιγραφή βασικών μεγεθών καταλυτικών αντιδραστήρων	16
1.4.1 Πορώδες (ϵ)	16
1.4.2 Υγρό παρακράτημα (h_L) – αέριο παρακράτημα (h_G)	17
1.4.3 Επιφανειακές ταχύτητες υγρού (u_L) – αερίου (u_G)	18
1.4.4 Πραγματικές ταχύτητες υγρού (u_L) – αερίου (u_G).....	18
1.4.5 Πτώση πίεσης (ΔP)	19
2 ΣΧΕΔΙΑΣΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΡΙΦΑΣΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ.....	19

2.1 Αξονική διασπορά.....	20
2.2 Διαβροχή καταλύτη.....	25
2.3 Διαμόρφωση της ροής	26
2.4 Κατανομή χρόνου παραμονής (Residence Time Distribution)	27
3 ΥΠΟΚΛΙΜΑΚΩΣΗ	28
3.1 Εισαγωγικά στοιχεία για την υποκλιμάκωση	28
3.2 Υποκλιμάκωση χρησιμοποιώντας γεωμετρική ομοιότητα	29
3.3 Υποκλιμάκωση σε αντιδραστήρες διαφορικής ολοκληρωτικής μορφής.....	29
3.3.1 Αντιδραστήρες διαφορικής μορφής	30
3.3.2 Αντιδραστήρες ολοκληρωτικής μορφής.....	30
3.4 Επίδραση του μήκους της κλίνης.....	31
3.5 Επίδραση της διαμέτρου στο φαινόμενο του τοιχώματος (wall effect).....	31
4 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ	32
4.1 Εισαγωγή στο μαθηματικό μοντέλο	32
4.2 Εισαγωγή στη μέθοδο πεπερασμένων όγκων.....	32
4.2.1 Μοντέλο δημιουργίας πλέγματος.....	33
4.3 Διακριτοποίηση	34
4.3.1 Σημειακή διακριτοποίηση για τον πρώτο και τελευταίο όγκο ελέγχου	36
4.4 Επίλυση του μοντέλου με τον αλγόριθμο τρι-διαγώνιου πίνακα (Αλγόριθμός Thomas)	40
4.5 Μέθοδος βελτιστοποίησης Nelder – Mead (Simplex Method).....	44
4.6 Σύνομη περιγραφή του κώδικα του ηλεκτρονικού υπολογιστή.....	47
4.7 Μορφή καμπύλης απόκρισης αγωγιμότητας-χρόνου του δοχείου ανάμιξης	48
4.8 Επεξεργασία καμπυλών απόκρισης.....	52
4.8.1 Επεξεργασία ομαλής καμπύλης μεταβολής ιχνηθέτη, σταθερή ροή	52
4.8.2 Επεξεργασία μη βαθμωτή καμπύλης μεταβολής συγκέντρωσης ιχνηθέτη	55
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	59
5.1 Αναλυτική περιγραφή της μονάδας.....	59
5.2 Πειραματική διαδικασία	64
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	67
6.1 Γενικά	67
6.2 Αβεβαιότητα των πειραμάτων και της επεξεργασίας των πειραματικών αποτελεσμάτων.....	68
6.3 Υγρό παρακράτημα	71

6.3.1 Αντιδραστήρας VRS (κατακόρυφος – σφαιρικά)	71
6.3.2 Αντιδραστήρας SRS (σπειροειδής – σφαιρικά).....	72
6.3.3 Αντιδραστήρας VRC (κατακόρυφος – κυλινδρικά)	73
6.3.4 Αντιδραστήρας SRC (σπειροειδής-κυλινδρικά μήκους 32cm)	74
6.3.5 Αντιδραστήρας SRCv (σπειροειδής-κυλινδρικά μήκους 32cm + 50cm κενό)	75
6.3.6 Σύγκριση αντιδραστήρων SRC και SRCv όσον αφορά το υγρό παρακράτημα	76
6.3.7 Σύγκριση αντιδραστήρων VRS, SRS και VRC όσον αφορά το υγρό παρακράτημα.....	77
6.4 Πραγματική ταχύτητα (uL)	78
6.4.1 Αντιδραστήρας VRS (κατακόρυφος – σφαιρικά)	78
6.4.2 Αντιδραστήρας SRS (σπειροειδής – σφαιρικά).....	79
6.4.3 Αντιδραστήρας VRC (κατακόρυφος – κυλινδρικά)	80
6.4.4 Αντιδραστήρας SRC (σπειροειδής – κυλινδρικά μήκους 32cm).....	81
6.4.5 Αντιδραστήρας SRCv (σπειροειδής – κυλινδρικά μήκους 32cm + 50cm κενό).....	82
6.4.6 Σύγκριση αντιδραστήρων SRC και SRCv όσον αφορά την πραγματική ταχύτητα	83
6.4.7 Σύγκριση αντιδραστήρων SRC και SRCv όσον αφορά την πραγματική ταχύτητα	84
6.5 Αριθμός Peclet (Pe)	85
6.5.1 Αντιδραστήρας VRS (κατακόρυφος – σφαιρικά)	85
6.5.2 Αντιδραστήρας SRS (σπειροειδής – σφαιρικά).....	86
6.5.3 Αντιδραστήρας VRC (κατακόρυφος – κυλινδρικά)	87
6.5.4 Αντιδραστήρες SRC, SRCv κ VI.....	88
6.5.5 Ποιοτική σύγκριση αντιδραστήρων VRS κ VRC όσον αφορά την αξονική διασπορά.....	88
6.6 Συντελεστής αξονικής διασποράς D_z	89
6.6.1 Αντιδραστήρας VRS	89
6.6.2 Αντιδραστήρας SRS	90
6.6.3 Αντιδραστήρας VRC.....	91
6.6.4 Αντιδραστήρες SRC, SRCv κ VI.....	92
6.6.5 Σύγκριση αντιδραστήρων VRS, SRS και VRC όσον αφορά την αξονική διασπορά	93
6.7 Πτώση πίεσης ανά μονάδα μήκους αντιδραστήρα	94
6.7.1 Αντιδραστήρας VRS (κατακόρυφος – σφαιρικά)	94
6.7.2 Αντιδραστήρας SRS (σπειροειδής – σφαιρικά).....	95
6.7.3 Αντιδραστήρας VRC (κατακόρυφος – κυλινδρικά)	96
6.7.4 Αντιδραστήρας SRC (σπειροειδής – κυλινδρικά 32cm)	97

6.7.5 Αντιδραστήρας SRCv (σπειροειδής – κυλινδρικά 32cm+50cm κενό)	98
6.7.6 Σύγκριση αντιδραστήρων SRC και SRCv όσον αφορά την πτώση πίεσης	99
6.7.7 Σύγκριση αντιδραστήρων VRS, SRS και VRC όσον αφορά την πτώση πίεσης.....	100
7. Συμπεράσματα	101
7.1 Υγρό παρακράτημα	101
7.1.1 Επίπτωση του κενού όγκου στο υγρό παρακράτημα	101
7.2 Πραγματική ταχύτητα	101
7.3 Αξονική διασπορά.....	101
7.4 Πτώση πίεσης	101
8.Προτάσεις.....	102
9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	103

Σκοπός – Περίληψη

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η μελέτη ενός νέου τύπου αντιδραστήρα δομημένης κλίνης σειριακών σωματιδίων, για την υποκλιμάκωση αντιδραστήρων τριφασικών διεργασιών. Οι παράμετροι λειτουργίας οι οποίοι μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι τα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά λειτουργίας αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων, τα οποία κυρίως εξαρτώνται από την ταχύτητα της υγρής φάσης. Τα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά λειτουργίας του αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων μελετήθηκαν με τη διεξαγωγή ψυχρών πειραμάτων κατανομής χρόνου παραμονής της υγρής φάσης με την μέθοδο της ιχνηθεσίας με βηματική επιβολή ιχνηθέτη (KCl). Μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του ιχνηθέτη στην είσοδο του αντιδραστήρα μελετήθηκε η κατανομή των χρόνων παραμονής στην έξοδο του αντιδραστήρα. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων αυτών για την προσομοίωση της υγρής φάσης χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα χλωριούχου καλίου, ενώ για την προσομοίωση της αέριας φάσης χρησιμοποιήθηκε άζωτο. Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διαφανείς κατασκευασμένοι από πολυαιθυλένιο με εσωτερική διάμετρο 2,06 mm και μήκη 0,32 και 1 m. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες ανωροής υγρού και αερίου, με εύρος επιφανειακών ταχυτήτων υγρού $3,3 \times 10^{-4}$ – $1,67 \times 10^{-3}$ m/s (4-20 g/h) και εύρος λόγων αέριας προς υγρής επιφανειακής ταχύτητας 2,5-40

Μελετήθηκε η επίδραση των επιφανειακών ταχυτήτων αέριας και υγρής φάσης, η επίδραση της διαφορετικής διεύθυνσης του αντιδραστήρα σε κατακόρυφη και σπειροειδή μορφή, η επίδραση της διαφορετικής γεωμετρίας εκβόλων χτίζοντας κλίνες με μη πορώδη σφαιρικά εκβόλα, κυλινδρικά εκβόλα με λόγο διαμέτρων σωματιδίου/αντιδραστήρα 0,70 αλλά και με τριμμένα εκβόλα, στην έκταση της αξονικής διασποράς των μορίων υγρού, στο συνολικό υγρό παρακράτημα, καθώς και στην πτώση πίεσης ανά μήκος αντιδραστήρα. Επίσης υπολογίστηκαν οι πραγματικές ταχύτητες υγρής φάσης, και οι συντελεστές αξονικής διασποράς, Για τη μελέτη των παραπάνω χτίστηκαν συνολικά 6 κλίνες. Οι δύο απ' αυτές χρησιμοποιήθηκαν για να εξεταστεί η επίδραση στο υγρό παρακράτημα ενός ενδιάμεσου κενού όγκου (χωρίς καταλυτικά σωματίδια) σε σπειροειδείς καταλυτικές κλίνες, με μήκος κλίνης 32cm (κυλινδρικών εκβόλων). Ήταν απαραίτητη η διεξαγωγή τυφλών πειραμάτων σε όλο το εύρος υγρών και αέριων ταχυτήτων με μόνο το σύστημα εισόδου και της εξόδου με σκοπό την διερεύνηση της επίδρασης τους στην μεταβολή της συγκέντρωσης του ιχνηθέτη κατά την βηματική επιβολή και την από-συνέλιξη τους και την 'απεμπλοκή' από τα φαινόμενα εισόδου και εξόδου.

Από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων προέκυψε ότι :

- τις συνθήκες εμβολικής ροής τις προσεγγίζουν όλοι οι αντιδραστήρες 99cm αλλά ή με χαμηλούς λόγους παροχής αερίου / υγρού (λόγοι μικρότεροι από 5) ή με υψηλούς λόγους σε χαμηλή παροχή υγρού (λόγοι μεγαλύτεροι από 30 αλλά με $UI=4g/h$).
- το υγρό παρακράτημα είχε ομοιόμορφη φθίνουσα τάση από την 1 (μηδενική παροχή αερίου) μέχρι μιας οριακής τιμής καθώς αυξανόταν ο λόγος Ug/UI .
- Σε όλους τους αντιδραστήρες των 99cm που μελετήθηκαν παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του λόγου Ug/UI αυξάνεται η πραγματική ταχύτητα του υγρού.
- Επίσης παρατηρήθηκε πως και οι τρεις αντιδραστήρες 99cm εμφανίζουν σταθερή πτώση πίεσης ως προς το λόγο Ug/UI . Το ίδιο συμπέρασμα φαίνεται πως προκύπτει και για τους αντιδραστήρες 32cm.
- Τέλος, η ύπαρξη ενός κενού όγκου ενδιάμεσα στην καταλυτική κλίνη εκατέρωθεν του οποίου υπάρχουν καταλυτικά σωματίδια αυξάνει το υγρό παρακράτημα σε σχέση με την αντίστοιχη κλίνη χωρίς κενό.

ABSTRACT

Axial dispersion of the liquid phase during string bed reactor's operation was estimated with residence time distribution (RTD) experiments using nitrogen as gas phase, low concentration potassium chloride aqueous solution as liquid phase and high concentration potassium chloride aqueous solution as tracer solution for the step response. The reactors used were transparent made of polyethylene, and they have internal diameter equal to 2.06 mm and lengths 0.32 and 1 m. Mock up tests were performed at ambient conditions in co-current upflow mode for the gas and the liquid phase. The liquid superficial velocities ranged from 3.3×10^{-4} to 1.67×10^{-3} m/s (4-20 g/h), and the liquid to gas phase superficial velocity ratio ranged from 2.5 to 40.

The effect of the gas and the liquid superficial velocities, the different arrangement of the reactor in vertical and spiral form, the different geometry of the non porous particles building beds with cylindrical, spherical and sieved particles, on the axial dispersion, liquid hold-up and pressure drop were studied. Totally Six beds were built. The two of them were used to clarify the impact of a void volume between the particles on the liquid hold up. Blank experiments were conducted within the whole range of the superficial liquid and gas velocities, to study the mixing effects of the inlet and outlet.

From the experimental results were concluded that:

- The reactors of 99 cm total length approach the plug flow model but at a low gas / liquid velocity ratio (less than 5) or at high ratios for the low liquid flow rate (a ratio greater than 30) .
- The liquid hold up decreases from the value 1 (no gas flow) up to a limit value as the ratio U_g / U_l increases.
- In all reactors of 99cm studied was observed that liquid velocity increases with the U_g / U_l ratio increase
- It was also noted that for all three reactors of total length 99cm the pressure drop is constant with the U_g/U_l ratio. The same conclusion was concluded for reactors 32cm.
- Finally, building a reactor with a intermediate void volume between the catalytic particles the liquid increases in comparison to the same bed without a indermediate void volume.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι τριφασικοί αντιδραστήρες, στους οποίους η υγρή φάση αντιδρά με την αέρια παρουσία καταλυτικής στερεάς φάσης, έχουν ένα ευρύ πεδίο εφαρμογής στην πετρελαϊκή και πετροχημική βιομηχανία αλλά και στην παραγωγή βιοκαυσίμων. Η μελέτη της λειτουργίας και η πειραματική προσομοίωση των βιομηχανικών αντιδραστήρων με υποκλιμάκωση σε εργαστηριακούς αντιδραστήρες αλλά και η μοντελοποίηση των καταλυτικών διεργασιών είναι πολύ σημαντική, ωστόσο η επιτυχία της χρήσης των εργαστηριακών αντιδραστήρων εξαρτάται από την αποδοτική λειτουργία τους.

Η απόδοση των τριφασικών καταλυτικών συστημάτων επηρεάζονται από

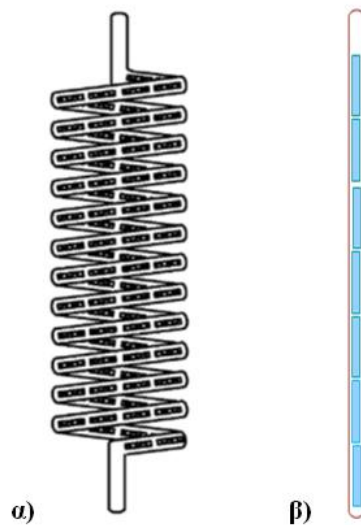
- 1) Τους καταλυτικούς ρυθμούς αντίδρασης
- 2) Τις μη ιδανικότητες της ροής της υγρής φάσης (Αξονική διασπορά-Απόκλιση από την εμβολική ροή)
- 3) Αντιστάσεις στην μεταφορά μάζας υγρού-αερίου
- 4) Μερική διαβροχή καταλύτη
- 5) Δημιουργία καναλιών παράκαμψης ροής υγρού και αερίου (channeling effects).

Είναι σημαντική η μελέτη για αναζήτηση αντιδραστήρων με δομή τέτοια που όλα τα καταλυτικά σωματίδια να είναι εξίσου προσβάσιμα από το υγρό και το αέριο, και να αποφεύγονται προβλήματα όπως παράκαμψης μέρους καταλυτικής μάζας και ανομοιόμορφης κατανομής υγρού και αερίου στην καταλυτική κλίνη, που προκύπτουν λόγω των μικρών ταχυτήτων των ρευστών, έτσι ώστε για χρήση μικρών ποσοτήτων καταλυτικής μάζας να διατηρηθούν οι ταχύτητες χρόνου χώρου ίδιες με αυτές των βιομηχανικών.

Επιπλέον, οι ανάγκες για μείωση του πειραματικού κόστους, ασφαλούς λειτουργίας των εργαστηριακών αντιδραστήρων, αυτοματοποίησης και ελαχιστοποίησης του πειραματικού χρόνου έχουν ωθήσει πολλούς ερευνητές στην χρήση μικρής κλίμακας αντιδραστήρων με συνολική μάζα καταλύτη μικρότερη από 10g ([1]-[4]). Οι αντιδραστήρες αυτοί εμφανίζονται ως ένα πολύ χρήσιμο και πολλά υποσχόμενο εργαλείο για μελλοντικές εφαρμογές.

Για την εξυπηρέτηση των παραπάνω αναγκών και στόχων έχουν μελετηθεί στη Μονάδα Μηχανικής Διεργασιών Υδρογονανθράκων και Βιοκαυσίμων του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου «αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων», δομημένων καταλυτικών κλινών, των οποίων η διάμετρος είναι λίγο μεγαλύτερη από τη διάμετρο των εμπορικών καταλυτικών σωματιδίων τα οποία φορτώνονται σειριακά το ένα δίπλα στο άλλο. Η διευθέτηση των αντιδραστήρων αυτών μπορεί να είναι κατακόρυφη, οριζόντια ή σπειροειδής όπως φαίνονται στην **εικόνα 1**. Η σπειροειδής μορφή έχει το πλεονέκτημα να εξασφαλίζει εξοικονόμηση χώρου με φόρτωση ικανής μάζας καταλύτη, ειδικά αν ο αντιδραστήρας χρησιμοποιηθεί για διεργασίες

υψηλών θερμοκρασιών όπου είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση φούρνου για την αύξηση της θερμοκρασίας.



Εικόνα 1 : Αντιδραστήρας σειριακών σωματιδίων σε α) σπειροειδή και β) κατακόρυφη διευθέτηση

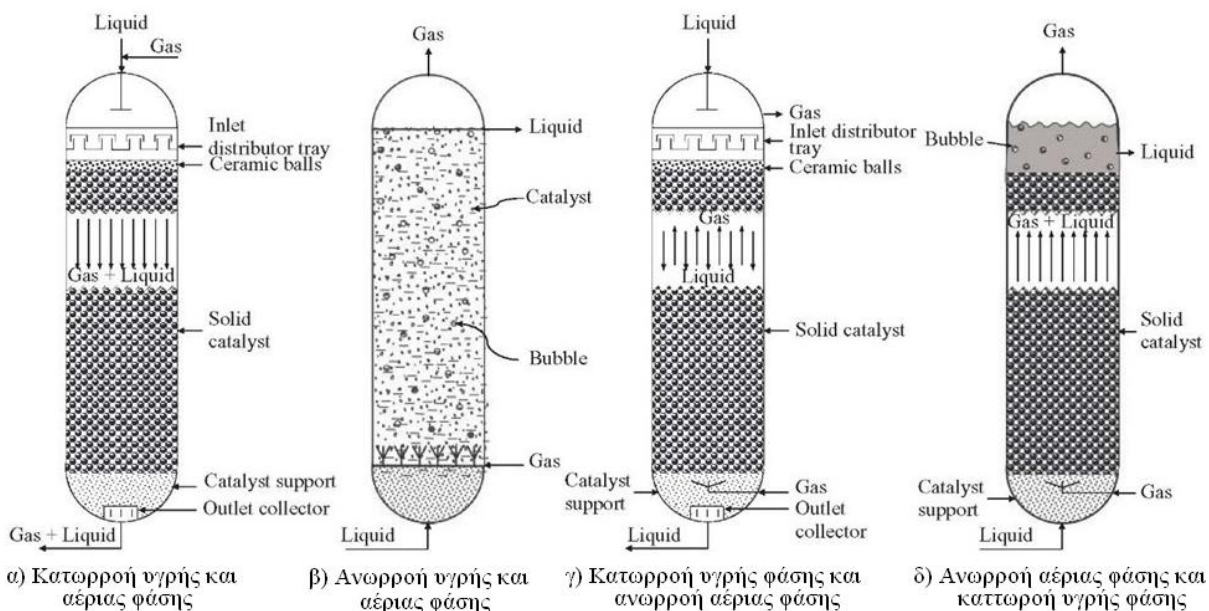
Η σειριακή διευθέτηση των καταλυτικών σωματιδίων σε ένα σωλήνα με εσωτερική διάμετρο μεγαλύτερη από τη διάμετρο των καταλυτικών σωματιδίων d_p και μικρότερη από $2d_p$ επιτρέπει το χτίσιμο μιας δομημένη κλίνης εύκολα αναπαραγωγίσιμης ενώ δεν απαιτείται αραίωση της κλίνης με αδρανή λεπτόκοκκα σωματίδια. Η συνολική καταλυτική μάζα μπορεί να είναι αρκετά μικρή, λιγότερη από 0,5g. Αυτό το κόνσεπτ επιτρέπει τη μελέτη καταλυτικών χημικών διεργασιών και τη δοκιμή καταλυτών, φορτώνοντας καταλυτικά σωματίδια στην εμπορική μορφή τους, με τα αυθεντικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά τους. Με αυτόν τον τρόπο τα εσωτερικά φαινόμενα διάχυσης στον καταλύτη παραμένουν ίδια με εκείνα που εμφανίζονται και σε υψηλότερης κλίμακας λειτουργία της διεργασίας καθώς χαρακτηρίζονται από τον ίδιο παράγοντα αποτελεσματικότητας. Οι αντιδραστήρες σειριακών σωματιδίων έχουν και άλλα σχετικά οφέλη στην μοντελοποίηση καταλυτικών διεργασιών σε σύγκριση με άλλους συμβατικούς μικρής κλίμακας αντιδραστήρες. Οι ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης είναι αρκετά μεγαλύτερες από εκείνες στους κοινούς μίνι-κλίμακας αντιδραστήρες εξαιτίας της μικρής εσωτερικής διαμέτρου αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται [1]. Η δομή του αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων είναι τέτοια που επιβάλλει στο αέριο και το υγρό να διέλθουν από όλα τα καταλυτικά σωματίδια, αποφεύγοντας τα φαινόμενα παράκαμψης της ροής, κανάλωσης και ανομοιόμορφης κατανομής αέριας και υγρής φάσης, σε οποιαδήποτε παροχή. Έχει προκύψει ότι ο αντιδραστήρας αυτός δεν χαρακτηρίζεται από μη ιδανικότητες στη λειτουργία του όπως μερική διαβροχή του καταλύτη, φαινόμενα τοιχώματος κ.α. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι η λειτουργία του σπειροειδούς αντιδραστήρα χαρακτηρίζεται από ικανοποιητική απόδοση και σταθερότητα ακόμη και για πολύ μικρές ταχύτητες αερίου και υγρού. ([2],[4]).

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΔΙΑΒΡΕΧΟΜΕΝΗΣ ΚΛΙΝΗΣ

1.1 Βασικά στοιχεία αντιδραστήρων διαβρεχόμενης κλίνης

Ένας αντιδραστήρας διαβρεχόμενης κλίνης (Trickle Bed Reactor) χρησιμοποιεί την κατακόρυφη κίνηση ενός υγρού και ενός αερίου πάνω από μία σταθερή κλίνη σωματιδίων στερεού καταλύτη. Θεωρείται ο απλούστερος τύπος αντιδραστήρα για την εκτέλεση καταλυτικών αντιδράσεων και κατά συνέπεια χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Μολονότι η φυσική μελέτη του αντιδραστήρα είναι απλή, η ρευστοδυναμική συμπεριφορά του είναι εξαιρετικά πολύπλοκη. Για το λόγο αυτό οι αντιδραστήρες διαβρεχόμενης κλίνης μελετούνται εκτενώς τα τελευταία χρόνια, με το ποσό των προς δημοσίευση μελετών συνεχώς να αυξάνει, υπονοώντας ότι η κατανόηση της ρευστοδυναμικής εξακολουθεί να είναι περιορισμένη. Έτσι λοιπόν έχει αναπτυχθεί μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον για τη βελτιστοποίηση διεργασιών που αφορούν αντιδραστήρες διαβρεχόμενης κλίνης. Οι αντιδραστήρες αυτοί χρησιμοποιούνται όταν μία αντίδραση, που καταλύεται από στερεό καταλύτη, διεξάγεται μεταξύ δύο συστατικών, ένα στην υγρή και ένα στην αέρια φάση. Τυπικοί αντιδραστήρες διαβρεχόμενης κλίνης φαίνονται στην **εικόνα 2**, όπου ο καταλύτης υπάρχει ως σταθερή κλίνη, ενώ το υγρό και το αέριο ρέουν γύρω από αυτόν είτε ως κατωροή (**εικόνα 2α**) με την επίδραση της βαρύτητας, είτε ως ανωροή (**εικόνα 2β**). Η ροή της υγρής και της αέριας φάσης μπορεί να είναι ομοροή (**εικόνες 2α και 2β**), αλλά μπορεί να είναι και αντιροή (**εικόνες 2γ και 2δ**).



Εικόνα 2 : Τυπικοί αντιδραστήρες διαβρεχόμενης κλίνης με όλες τις πιθανές περιπτώσεις ροής υγρής και αέριας φάσης

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά ενός αντιδραστήρα διαβρεχόμενης κλίνης ποικίλουν και μπορεί το ύψος του να είναι από 10 έως 30 μέτρα, ενώ η διάμετρος του είναι από 1 έως 3 μέτρα. Μέσα στον αντιδραστήρα έχει τοποθετηθεί πακτωμένη κλίνη στερεού καταλύτη, μέσα από την οποία διέρχεται μια συνεχής κατακόρυφη ροή υγρού – αερίου.

Κλασικά παραδείγματα χρήσης αντιδραστήρων διαβρεχόμενης κλίνης είναι τα εξής [5] :

- Πετροχημικές υδρογονοκατεργασίες :
 - 1) Υδρογονοαποθείωση gasoil και vacuum gasoil
 - 2) Υδρογονοαπονιτροποίηση gasoil και vacuum gasoil
 - 3) Υδρογονοδιάσπαση gasoil, vacuum gasoil και υπολείμματος
 - 4) Υδρογονοαπομετάλλωση υπολείμματος
 - 5) Υδρογονοεπεξεργασία της τροφοδοσίας του fluid catalytic cracking
 - 6) Υδρογονοκατεργασία λιπαντικών και shale oils

- Συνθέσεις :
 - 1) Σύνθεση διολών
 - 2) Σύνθεση παραφινών με τη μέθοδο Fischer – Tropsch

- Όξινη επεξεργασία λυμάτων :
 - 1) Οξείδωση των βλαβερών χημικών ενώσεων στα ρεύματα υγρών αποβλήτων

1.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αντιδραστήρων διαβρεχόμενης κλίνης

Πλεονεκτήματα :

- Μεγάλο μέγεθος αντιδραστήρα και γενικά απλό στην κατασκευή του καθώς δεν υπάρχουν κινούμενα μέρη
- Υπάρχει δυνατότητα λειτουργίας σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες
- Χαμηλό κόστος επένδυσης και λειτουργίας και χαμηλή η απώλεια του καταλύτη, το οποίο όμως είναι σημαντικό όταν χρησιμοποιούνται δαπανηροί καταλύτες
- Εύκολη αδιαβατική λειτουργία καθώς εάν υπάρχουν εξώθερμες αντιδράσεις έχουμε απαγωγή της θερμότητας που εκλύεται
- Υπάρχει χαμηλή αναλογία όγκου υγρών – στερεών με συνέπεια να ελαχιστοποιούνται οι περιπτώσεις ομογενών παράπλευρων αντιδράσεων
- Δυνατότητα μεταβολής της παροχής του υγρού σύμφωνα με την διαβροχή του καταλύτη
- Είναι δυνατό να προσεγγίσουμε εμβολική ροή υγρού και αερίου με συνέπεια να επιτυγχάνονται μεγαλύτερες μετατροπές
- Η πτώση πίεσης διαμέσου της κλίνης είναι σχετικά χαμηλή, μειώνοντας έτσι το κόστος άντλησης

Μειονεκτήματα :

- Υπάρχει περιορισμός σε σχετικά γρήγορες αντιδράσεις
- Υπάρχουν περιορισμοί με παχύρρευστα υγρά ή με υγρά αφρισμού
- Πολύπλοκη διαδικασία αντικατάστασης καταλύτη
- Σε χαμηλές ταχύτητες υγρού παρουσιάζονται προβλήματα αναποτελεσματικής διαβροχής του καταλύτη εξαιτίας της ανομοιομορφίας της ροής
- Χαμηλή αποτελεσματικότητα καταλύτη εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους των σωματιδίων αυτού
- Η διάμετρος των σωματιδίων δεν μπορεί να είναι μικρότερη από 1mm λόγω προβλημάτων που υπάρχουν με την πτώση πίεσης στον αντιδραστήρα
- Η ακτινική διασπορά θερμότητας και μάζας αποτελεί πρόβλημα όταν οι χημικές αντιδράσεις είναι έντονα είτε εξώθερμες είτε ενδόθερμες

1.3 Σπειροειδής αντιδραστήρας

Ο σπειροειδής αντιδραστήρας όπως αυτός φαίνεται στην **εικόνα 3** περιέχει καταλυτική κλίνη σωματιδίων τα οποία είναι τοποθετημένα σειριακά.



Εικόνα 3 : Σπειροειδής αντιδραστήρας

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για οποιαδήποτε διφασική ή τριφασική αντίδραση η οποία καταλύεται από στερεό καταλύτη. Ο τρόπος ροής των ρευστών φάσεων ευνοεί τη λειτουργία του

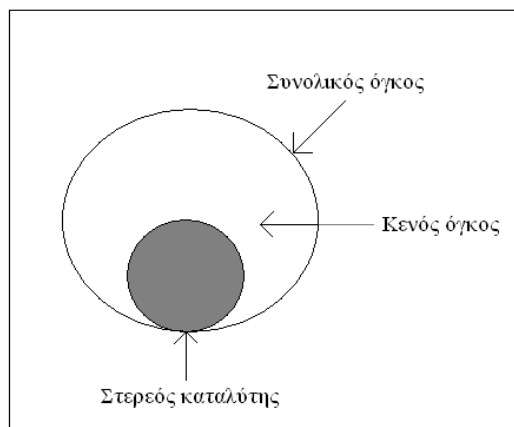
σε συνθήκες πλησίον των ιδανικών. Ένας τυπικός σπειροειδής αντιδραστήρας, αποτελείται από έναν σωλήνα εσωτερικής διαμέτρου λίγο μεγαλύτερης από αυτήν των καταλυτικών σωματιδίων. Ο σωλήνας τυλίγεται σε μορφή σπείρας για τον καλύτερο χειρισμό του. Παρακάτω παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα της χρήσης του σπειροειδούς αντιδραστήρα στην υποκλιμάκωση [4]

- Οι επιφανειακές ταχύτητες υγρού και αερίου είναι πολύ μεγαλύτερες απ' ό,τι στους μικρές κλίμακας αντιδραστήρες [1] εξαιτίας της μικρής εσωτερικής διαμέτρου του αντιδραστήρα
- Τόσο το αέριο όσο και το υγρό είναι αναγκασμένα να ρέουν γύρω απ' όλα τα καταλυτικά σωματίδια, αποφεύγοντας τη δημιουργία καναλιών και την φτωχή κατανομή του αερίου, σε οποιαδήποτε παροχή
- Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιείται είναι λιγότερη από 10g.
- Η κατασκευή της κλίνης είναι εύκολα επαναλήψιμη.
- Η ισοθερμοκρασιακή λειτουργία της κλίνης επιτυγχάνεται εύκολα
- Αποφεύγεται η δημιουργία θερμών σημείων και ακτινικής κατανομής της θερμοκρασίας.
- Η πτώση πίεσης είναι αμελητέα
- Η σταθερότητα στη λειτουργία του σπειροειδούς αντιδραστήρα είναι καλύτερη από αυτή των κοινών μικρο-αντιδραστήρων και ειδικότερα σε πολύ χαμηλές πραγματικές ταχύτητες υγρού και αερίου

1.4 Αναλυτική περιγραφή βασικών μεγεθών καταλυτικών αντιδραστήρων

1.4.1 Πορώδες (ε)

Το πορώδες είναι ένα αδιάστατο μέγεθος και ορίζεται σαν το ποσοστό του κενού όγκου που υπάρχει σε έναν καταλυτικό αντιδραστήρα. Προφανώς παίρνει τιμές μεταξύ μηδέν και ένα, και είναι ο διαθέσιμος όγκος μέσα από τον οποίο μπορούν να διέλθουν το υγρό και το αέριο. Στην **εικόνα 4** φαίνεται η κάθετη διατομή καταλυτικού αντιδραστήρα :



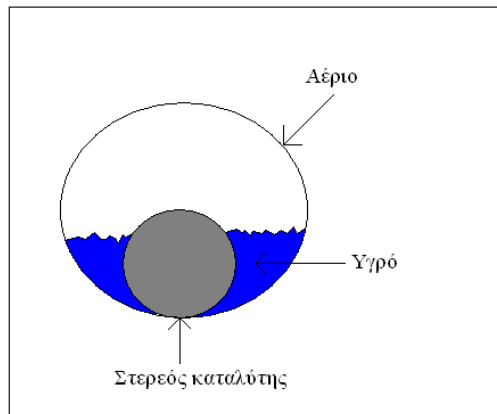
Εικόνα 4 : Κάθετη διατομή καταλυτικού αντιδραστήρα

Το πορώδες (ε) δίνεται από το μαθηματικό τύπο :

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{κενού}}}{V_{\text{συνολικός}}} = \frac{V_{\text{συνολικός}} - V_{\text{καταλύτη}}}{V_{\text{συνολικός}}} = 1 - \frac{V_{\text{καταλύτη}}}{V_{\text{συνολικός}}}$$

1.4.2 Υγρό παρακράτημα (hL) - αέριο παρακράτημα (hG)

Το υγρό παρακράτημα είναι ένα αδιάστατο μέγεθος και ορίζεται σαν το ποσοστό του κενού όγκου από το οποίο διέρχεται το υγρό. Ομοίως το αέριο παρακράτημα είναι ένα αδιάστατο μέγεθος και ορίζεται σαν το ποσοστό του κενού όγκου από το οποίο διέρχεται το αέριο. Προφανώς και τα δύο αυτά μεγέθη όπως και το πορώδες παίρνουν τιμές μεταξύ μηδέν και ένα. Στην **εικόνα 5** φαίνονται αναλυτικά το υγρό και το αέριο παρακράτημα



Εικόνα 5 : Κάθετη διατομή καταλυτικού αντιδραστήρα όπου φαίνεται το υγρό και το αέριο παρακράτημα

Το υγρό παρακράτημα (hL) δίνεται από το μαθηματικό τύπο :

$$h_L = \frac{V_{\text{υγρού}}}{V_{\text{κενού}}} = \frac{V_{\text{υγρού}}}{V_{\text{υγρού}} + V_{\text{αερίου}}}$$

Το αέριο παρακράτημα (hG) δίνεται από το μαθηματικό τύπο :

$$h_G = \frac{V_{\text{αερίου}}}{V_{\text{κενού}}} = \frac{V_{\text{αερίου}}}{V_{\text{υγρού}} + V_{\text{αερίου}}}$$

Με βάση τα παραπάνω έχουμε ότι : $h_G + h_L = 1$

1.4.3 Επιφανειακές ταχύτητες υγρού (u_{LS}) - αερίου (u_{GS})

Με τον όρο επιφανειακή ταχύτητα υγρού ή αερίου εννοούμε την ταχύτητα του υγρού ή του αερίου εάν αυτό καταλάμβανε μόνο του όλη τη διατομή A του αντιδραστήρα. Έτσι εάν έχουμε αντιδραστήρα κάθετης διατομής A , παροχής υγρού Q_L και παροχής αερίου Q_G , οι επιφανειακές ταχύτητες θα είναι :

$$u_{LS} = \frac{Q_L}{A} \quad \text{και} \quad u_{GS} = \frac{Q_G}{A}$$

1.4.4 Πραγματικές ταχύτητες υγρού (u_L) - αερίου (u_G)

Με τον όρο πραγματική ταχύτητα υγρού ή αερίου ορίζουμε την ταχύτητα του υγρού ή του αερίου οι οποίες αντιστοιχούν στο πραγματικό ποσοστό της διατομής A που αυτά καταλαμβάνουν. Για το υγρό παρακράτημα και το πορώδες έχουμε :

$$h_L = \frac{V_{υγρού}}{V_{κενού}} \quad \text{και} \quad \varepsilon = \frac{V_{κενού}}{V_{συνολικός}}, \quad \text{οπότε προκύπτει ότι :}$$

$$A_L = h_L A_{κενού} \quad \text{και} \quad A_{κενού} = \varepsilon A$$

Απαλοίφοντας απ' τις δύο τελευταίες εξισώσεις τον όρο $A_{κενού}$ έχουμε : $A_L = h_L \varepsilon A$

Οπότε προκύπτει ότι η πραγματική ταχύτητα του υγρού θα είναι : $u_L = \frac{Q_L}{A \varepsilon h_L}$

Ομοίως ορίζουμε και την πραγματική ταχύτητα του αερίου η οποία είναι : $u_G = \frac{Q_G}{A \varepsilon h_G}$

Οι δύο παραπάνω εξισώσεις μας δίνουν την πραγματική ταχύτητα του υγρού και του αερίου όταν έχουμε λειτουργία τριφασικού αντιδραστήρα.

1.4.5 Πτώση πίεσης (ΔP)

Με τον όρο πτώση πίεσης εννοούμε τη διαφορά πίεσης ανάμεσα στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα εξαιτίας των αντιστάσεων που συναντούν το υγρό και το αέριο κατά τη διέλευση τους μέσα από τον αντιδραστήρα. Κυρίως είναι οι τριβές που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του ρευστού και των σωματιδίων του καταλύτη. Η πτώση πίεσης σε έναν αντιδραστήρα επηρεάζεται από τη θερμοκρασία (η οποία επιδρά στο ιξώδες του ρευστού) και από την ταχύτητα των ρευστών. Ο υπολογισμός της πτώσης πίεσης σε καταλυτικούς αντιδραστήρες όπου τα σωματίδια είναι τοποθετημένα σειριακά γίνεται μονάχα από εμπειρικές εξισώσεις οι οποίες δίνουν την πτώση πίεσης (ΔP) ανά μήκος του αντιδραστήρα (L).

➤ Εμπειρική εξίσωση Saada [8] :

$$\frac{\Delta P}{L} = K_1 g \rho_L (\text{Re}_L)^{K_2} (\text{Re}_G)^{K_3} \left(\frac{d_c}{d_p}\right)^{K_4}$$

όπου K_1, K_2, K_3, K_4 σταθερές, ρ_L η πυκνότητα της υγρής φάσης,

Re_L, Re_G οι αριθμοί Reynolds της υγρής και της αέριας φάσης αντίστοιχα και

d_c, d_p η διάμετρος του αντιδραστήρα και του καταλύτη αντίστοιχα

➤ Εμπειρική εξίσωση Eisenklam και Ford [9] :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{K_1 g \rho_L \mu_L}{\mu_G} (\text{Re}_L)^{K_2} (\text{Re}_G)^{K_3}$$

όπου K_1, K_2, K_3 , σταθερές, ρ_L η πυκνότητα της υγρής φάσης,

Re_L, Re_G οι αριθμοί Reynolds της υγρής και της αέριας φάσης αντίστοιχα και

μ_L, μ_G το ιξώδες της υγρής και της αέριας φάσης αντίστοιχα

2. ΣΧΕΔΙΑΣΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΡΙΦΑΣΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Ο σχεδιασμός των τριφασικών αντιδραστήρων δεν καθορίζεται μονάχα από την κινητική των χημικών αντιδράσεων και τις συνθήκες λειτουργίας (πίεση, θερμοκρασία) αλλά σημαντικό ρόλο έχουν και τα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά τα οποία επηρεάζουν τη μετατροπή, την απόδοση την εκλεκτικότητα και μπορούν να χαρακτηρίσουν τον αντιδραστήρα σαν ιδανικό ή όχι. Οι πλέον σημαντικοί παράμετροι σχεδιασμού τριφασικών αντιδραστήρων είναι οι εξής :

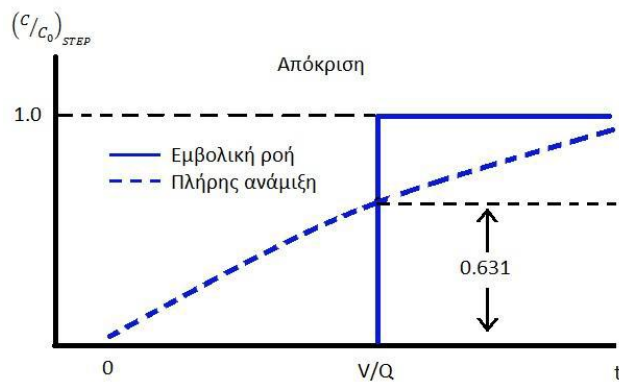
- Αξονική διασπορά
- Διαβροχή καταλύτη
- Διαμόρφωση της ροής
- Υγρό και αέριο παρακράτημα
- Πτώση πίεσης
- Μεταφορά μάζας και θερμότητας

2.1 Αξονική διασπορά

Το μοντέλο της αξονικής διασποράς θεωρεί ότι οι αποκλίσεις από την εμβολική ροή οφείλονται σε διασπορά της μάζας κατά τον άξονα του αυλού. Αρκετά μοντέλα έχουν προταθεί για την ποσοτικοποίηση των αποκλίσεων αυτών. Ένα ρεαλιστικό μοντέλο είναι το μοντέλο διασταυρούμενης ροής, το οποίο βασίζεται στην παραδοχή ότι μέρος του υγρού είναι σε εμβολική ροή και σε επαφή με μια στάσιμη μερίδα του υγρού. Το πιο διαδεδομένο μοντέλο, λόγω της απλότητας του είναι το μονοπαραμετρικό μοντέλο εμβόλου – διασποράς ή αλλιώς μοντέλο αξονικής διασποράς όπου στον όρο της συναγωγής της εμβολικής ροής προστίθεται ο όρος της διάχυσης κατά Fick. Στις παρακάτω εικόνες έχουμε τη βηματική επιβολή στην **εικόνα 6** και την απόκριση στη βηματική επιβολή στην **εικόνα 7**. Φαίνονται ξεκάθαρα οι δύο ακραίες καταστάσεις, η μία της εμβολικής ροής και η άλλη της ροής με πλήρη ανάμειξη.



Εικόνα 6 : Βηματική επιβολή



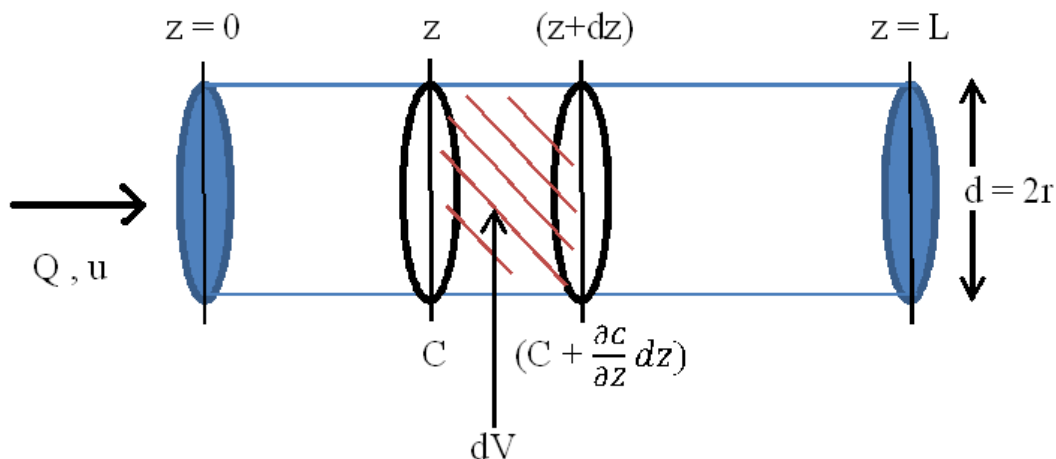
Εικόνα 7 : Απόκριση σε βηματική επιβολή

Έστω ότι ένας ιδανικός παλμός ιχνηθέτη εισάγεται σε ένα ρευστό που τροφοδοτείται σε αυλωτό αντιδραστήρα. Ο παλμός αυτός «απλώνει» καθώς περνάει μέσα από τον αυλωτό αντιδραστήρα και για να χαρακτηρίσουμε αυτή τη διασπορά θεωρούμε μια διεργασία τύπου διάχυσης, η οποία επιδρά στην εμβολική ροή. Η διεργασία αυτή ονομάζεται **αξονική διασπορά** για να τη διαφοροποιήσουμε και να μην συγχέεται με τη μοριακή διάχυση. Ο συντελεστής διασποράς \mathbf{D} (m^2 / s) χαρακτηρίζει τη διεργασία της ανάμειξης κατά τη διάρκεια της ροής και αντιπροσωπεύει αυτό το «άπλωμα» (διασπορά) του ιχνηθέτη. Έτσι :

- Μεγάλες τιμές του \mathbf{D} σημαίνουν ταχεία διασπορά του ιχνηθέτη
- Μικρές τιμές του \mathbf{D} σημαίνουν αργή διασπορά
- Για $\mathbf{D} = 0$ δεν έχουμε καθόλου διασπορά, δηλαδή έχουμε εμβολική ροή

Το φαινόμενο της ανάμειξης οφείλεται στην ανάδευση και ανακατανομή της ύλης, είτε μέσω ολίσθησης, είτε μέσω στροβιλισμών. Αυτό επαναλαμβάνεται καθώς το ρευστό διέρχεται μέσα από τον αντιδραστήρα. Έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε ότι οι διαταραχές αυτές έχουν ένα στατιστικό χαρακτήρα, όπως ακριβώς και η μοριακή διάχυση. Η ροή του ιχνηθέτη λόγω διάχυσης θα δίνεται από το νόμο του Fick για μονοδιάστατη ροή :

Για να μελέτησουμε το φαινόμενο της αξονικής διασποράς θα θεωρήσουμε όπως φαίνεται στην **εικόνα 8** αυλωτό αντιδραστήρα μήκους L και ακτίνας r , και θα θεωρήσουμε επιβολή αδρανούς ιχνηθέτη.



Εικόνα 8 : Στοιχειώδης όγκος ελέγχου τριφασικού αντιδραστήρα

Θεωρούμε διαφορικό όγκο ελέγχου dV του αυλωτού αντιδραστήρα. Το ισοζύγιο μάζας σε αυτόν τον όγκο ελέγχου σε μεταβατική κατάσταση γράφεται ως εξής :

$$[\text{Είσοδος}] - [\text{Εξοδος}] + [\text{Παραγωγή}] - [\text{Κατανάλωση}] = [\text{Συσσώρευση}]$$

όπου με αντικατάσταση των επιμέρους τιμών και εφόσον $[\text{Παραγωγή}] = [\text{Κατανάλωση}] = 0$ μας δίνει ότι :

$$\left[\left(-D_z \frac{\partial C}{\partial z} + \bar{u} C \right) A \right]_z - \left[\left(-D_z \frac{\partial C}{\partial z} + \bar{u} C \right) A \right]_{z+dz} = \frac{\partial C}{\partial t} dV$$

Όμως για το διαφορικό όγκο ελέγχου ισχύει ότι : $dV = Adz$ και

από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διατομής έχουμε ότι : $A = \pi r^2$

Οπότε με ανάπτυξη προκύπτει :

$$D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \bar{u} \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

Τώρα θεωρούμε τις αντικαταστάσεις : $z = Lu$, για τη δημιουργία αδιάστατου μήκους και

$t = \theta$, για τη δημιουργία αδιάστατου χρόνου και προκύπτει :

$$\left(\frac{D_z}{Lu} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial \theta}$$

Ο αδιάστατος όρος $\left(\frac{D_z}{Lu} \right)$ ονομάζεται αριθμός Peclet (Pe) και αποτελεί την παράμετρο η οποία χαρακτηρίζει την έκταση της αξονικής διασποράς σε όλο το δοχείο. Μπορεί να θεωρηθεί ως το πηλίκο της μαζικής ροής δια του ρυθμού της διασποράς και είναι ένα ασφαλές μέτρο για την εκτίμηση της επίπτωσης της αξονικής διασποράς στο βαθμό μετατροπής και στην εκλεκτικότητα που επιτυγχάνονται σε ένα αντιδραστήρα.

- Για αριθμούς $Pe > 100$, έχουμε αμελητέα διασπορά, δηλαδή εμβολική ροή
- Για αριθμούς $Pe \rightarrow 0$, έχουμε μεγάλη διασπορά, άρα ροή με ανάμειξη

Το μοντέλο αυτό είναι κατάλληλο για την περίπτωση ρευστών που δεν απέχουν πολύ από την εμβολική ροή, όπως για παράδειγμα κλίνες με πληρωτικό υλικό και σωλήνες (όπως στην περίπτωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας)

Ο προσδιορισμός του αδιάστατου αριθμού Peclet (Pe) , ή του αριθμού D_z γίνεται με καταγραφή της μορφής της κατανομής του ιχνηθέτη καθώς εξέρχεται από το δοχείο. Πιο συγκεκριμένα καταγράφονται :

- ➔ Ο μέσος χρόνος διέλευσης \bar{t} , ή το πότε διέρχεται η κορυφή της κατανομής από την έξοδο
- ➔ Η απόκλιση (σ^2), που αποτελεί ένα μέτρο της διασποράς της κατανομής

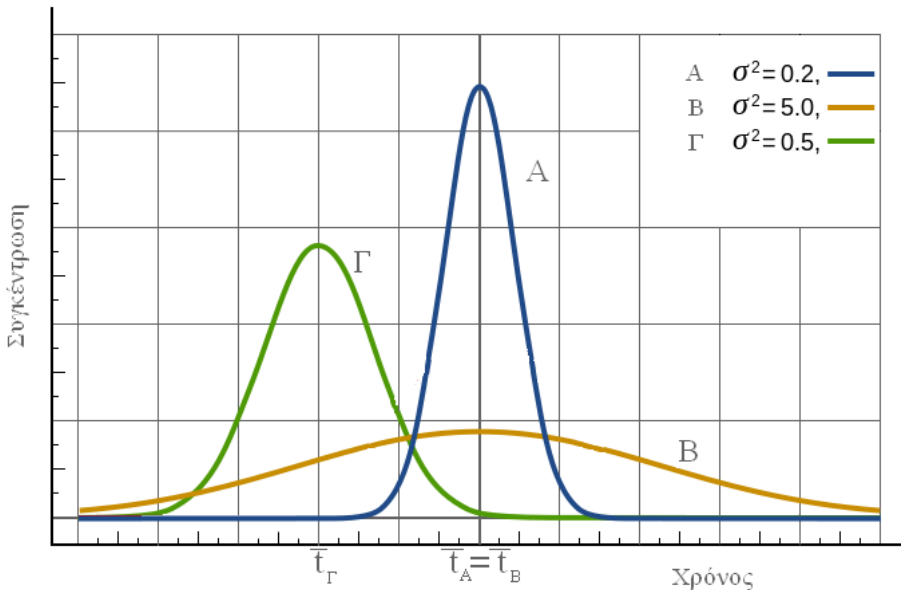
Αυτές οι τιμές του t και του σ^2 , συνδέονται σύμφωνα με τη θεωρία με την τιμή του D_z , άρα και με την τιμή του αριθμού Peclet. Η μέση τιμή \bar{t} , για συνεχή ή διακριτά πειραματικά δεδομένα, ορίζεται ως :

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{C_{MAX}} t dC}{\int_0^{C_{MAX}} dC} = \frac{\sum t_i \Delta C_i}{\sum \Delta C_i} = \frac{\sum t_i \Delta C_i}{C_{max}}$$

Η απόκλιση σ^2 ορίζεται ως :

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{C_{MAX}} (t - \bar{t})^2 dC}{\int_0^{C_{MAX}} dC} = \frac{\sum (t_i - \bar{t})^2 \Delta C_i}{\sum \Delta C_i} = \frac{\sum (t_i - \bar{t})^2 \Delta C_i}{C_{max}}$$

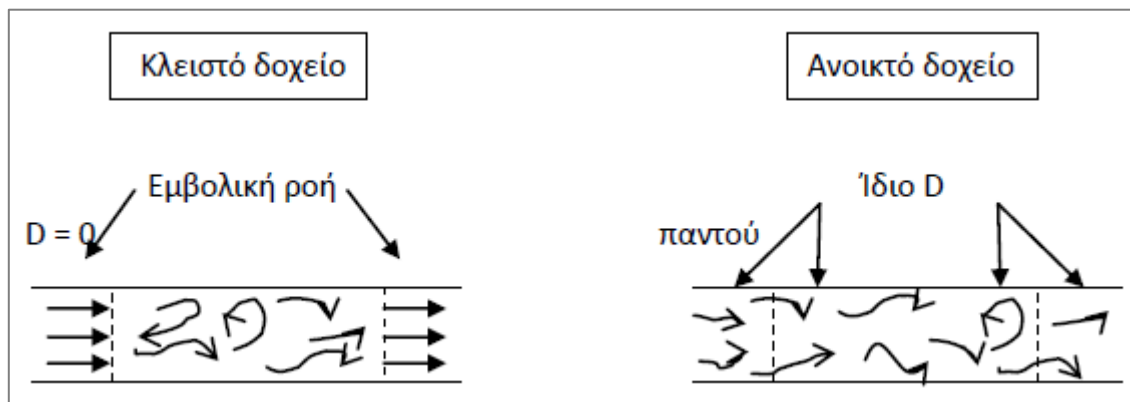
Η απόκλιση αντιπροσωπεύει το τετράγωνο του «απλώματος» της κατανομής, καθώς αυτή εξέρχεται από το δοχείο, και έχει μονάδες συχνότητας εις το τετράγωνο (χρόνος⁻², [T⁻²]). Είναι χρήσιμα για τη σύγκριση μιας πειραματικής με μια σειρά από θεωρητικές κατανομές, όπως φαίνεται και στην **εικόνα 9**.



Εικόνα 9 : Εξάρτηση της απόκλισης με το "άπλωμα" μιας κατανομής

Θεωρούμε εμβολική ροή, στην οποία επιδρά ένα ποσοστό ανάμειξης, της οποίας το μέγεθος είναι ανεξάρτητο από τη θέση στο δοχείο. Αυτή η προϋπόθεση συνεπάγεται ότι δεν υπάρχουν περιοχές με στάσιμο ρευστό, ούτε περιοχές βραχυκυκλώματος της ροής. Αυτό είναι το μοντέλο της εμβολικής ροής με διασπορά ή απλώς μοντέλο διασποράς. Θα πρέπει να τονιστεί, ότι ανάλογα με την ένταση της τυρβώδους ροής ή της ανάμειξης, η πρόβλεψη αυτού του μοντέλου μπορεί να ποικίλει από την εμβολική ροή στο ένα άκρο έως τη ροή με πλήρη ανάμειξη στο άλλο άκρο, ενώ το μέγεθος του αντιδραστήρα θα βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές του αντίστοιχου όγκου για την πλήρη ανάμειξη και για την εμβολική ροή.

Μεγάλη προσοχή θα πρέπει να δοθεί στις περιπτώσεις όπου ο αριθμός Pe βρίσκεται σε μικρές τιμές κάτω από 100 διότι σε αυτήν την περίπτωση οι οριακές συνθήκες στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα επηρεάζουν τη μορφή της κατανομής και τη σχέση μεταξύ των παραμέτρων και του αριθμού Pe . Έτσι λοιπόν μπορούμε να θεωρήσουμε δύο διαφορετικά είδη οριακών συνθηκών, όπως αυτά παρουσιάζονται στην **εικόνα 10**. Στην πρώτη περίπτωση το ρευστό επηρεάζεται κατά τη διέλευση του από τα όρια της συσκευής (περίπτωση κλειστού δοχείου) θεωρώντας τη ροή εμβολική εκτός του αντιδραστήρα. Στη δεύτερη περίπτωση το ρευστό δεν επηρεάζεται κατά τη διέλευση του από τα όρια συσκευής και ονομάζουμε αυτή την συνθήκη “ανοιχτή” (περίπτωση ανοιχτού δοχείου)



Εικόνα 10 : Οριακές συνθήκες σε δοχεία ροής τα οποία εμφανίζουν διασπορά

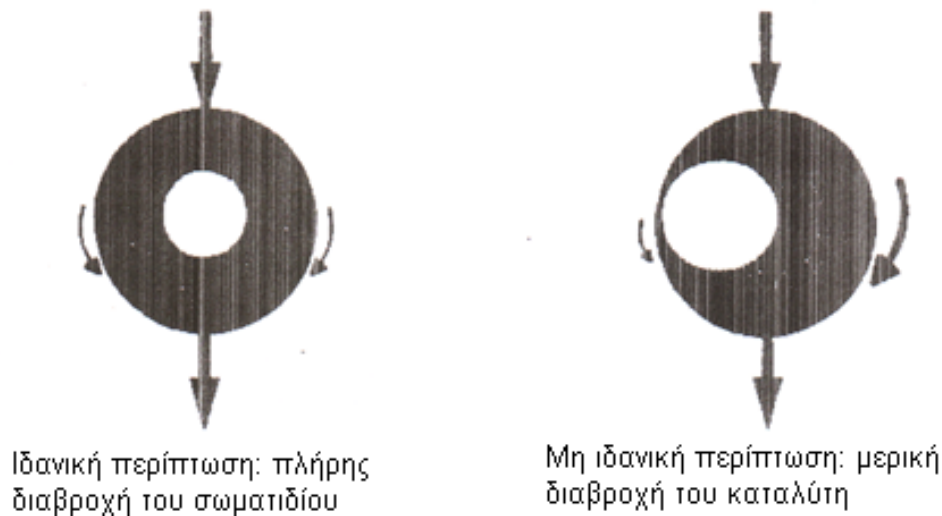
Έτσι συνεπώς προκύπτουν τέσσερις (4) πιθανοί συνδυασμοί οριακών συνθηκών :

- Ανοικτές και στα δύο άκρα (“α – α”)
- Κλειστές και στα δύο άκρα (“κ – κ”)
- Ανάμικτες (“α – κ”) και (“κ – α”)

Από τους παραπάνω συνδυασμούς μονάχα ο συνδυασμός “κ – κ” δίνει κατανομή ιχνηθέτη που να είναι ταυτόσημη με την κατανομή του χρόνου παραμονής του ρευστού δηλαδή δεν έχουμε διάχυση πριν την είσοδο και μετά την έξοδο του αντιδραστήρα.

2.2 Διαβροχή καταλύτη

Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, για να θεωρηθεί ένας αντιδραστήρας ιδανικός, θα πρέπει όλα τα καταλυτικά σωματίδια να συμμετέχουν στην ολική μετατροπή κατά το ίδιο ακριβώς ποσοστό. Έτσι στους τριφασικούς αντιδραστήρες τα καταλυτικά σωματίδια θα πρέπει να περιβάλλονται από ένα κινούμενο φιλμ υγρού ενώ το αέριο θα διέρχεται από τα κενά που θα δημιουργούνται και η γεωμετρία της ροής θα πρέπει να είναι ίδια σε όλο το μήκος του αντιδραστήρα. Όμως ειδικά σε μικρές ταχύτητες υγρού υπάρχει περίπτωση το υγρό να περνά μόνο από συγκεκριμένα σημεία μέσα στη κλίνη με αποτέλεσμα τη μειωμένη διαβροχή του καταλύτη οπότε και περιμένουμε μικρότερες μετατροπές. Αυτή η ανεπιθύμητη κατανομή του υγρού αναφέρεται ως μερική διαβροχή του καταλύτη. Η δύναμη της βαρύτητας παίζει καθοριστικό ρόλο γιατί επιδρά στη πλήρωση της κλίνης με καταλυτικά σωματίδια με τέτοιο τρόπο ώστε ένα μέρος της επιφάνειάς τους να είναι σε επαφή με την επιφάνεια της κλίνης ή σε επαφή με άλλα καταλυτικά σωματίδια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η επιφάνεια στην οποία υπάρχει το φιλμ υγρού να είναι μειωμένη. Στην **εικόνα 11** φαίνεται η περίπτωση μη ιδανικής διαβροχής του εξαιτίας της επαφής του με την κλίνη.



Εικόνα 11 : Ιδανική και μη ιδανική διαβροχή του καταλύτη

Ένα κριτήριο για την ικανοποιητική διαβροχή του καταλύτη είναι ο αριθμός διαβροχής W .

$$W = \frac{\eta_L u_L d_p^{-2}}{\rho_L g}$$

Όπου u_L το δυναμικό ιξώδες του υγρού, u_L η ταχύτητα του υγρού, ρ_L η πυκνότητα του υγρού, g η επιτάχυνση της βαρύτητας και d_p η διάμετρος των καταλυτικών σωματιδίων.

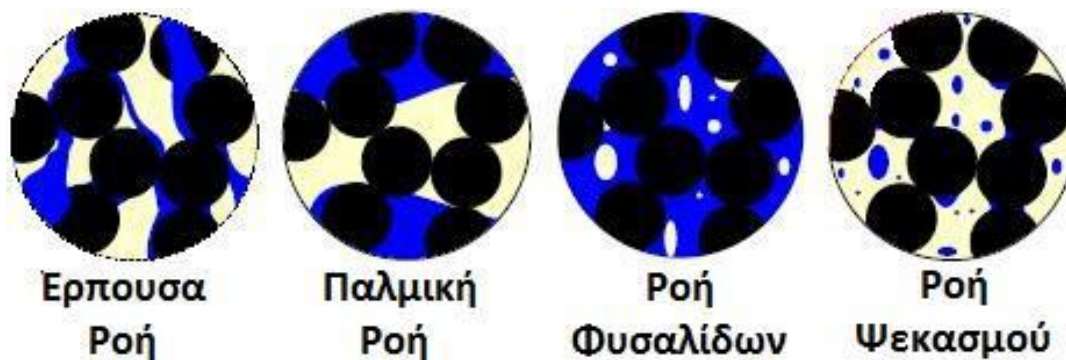
Όταν ισχύει $W > 0.0005$ τότε έχουμε ικανοποιητική διαβροχή του καταλύτη

2.3 Διαμόρφωση της ροής

Η διαμόρφωση της ροής σε αντιδραστήρες διαβρεχόμενης κλίνης εξαρτάται από τις επιφανειακές ταχύτητες του υγρού και του αερίου. Για ομορορή υγρού και αερίου μέσα από μια καταλυτική κλίνη στερεών σωματιδίων διακρίνονται τα παρακάτω είδη ροών :

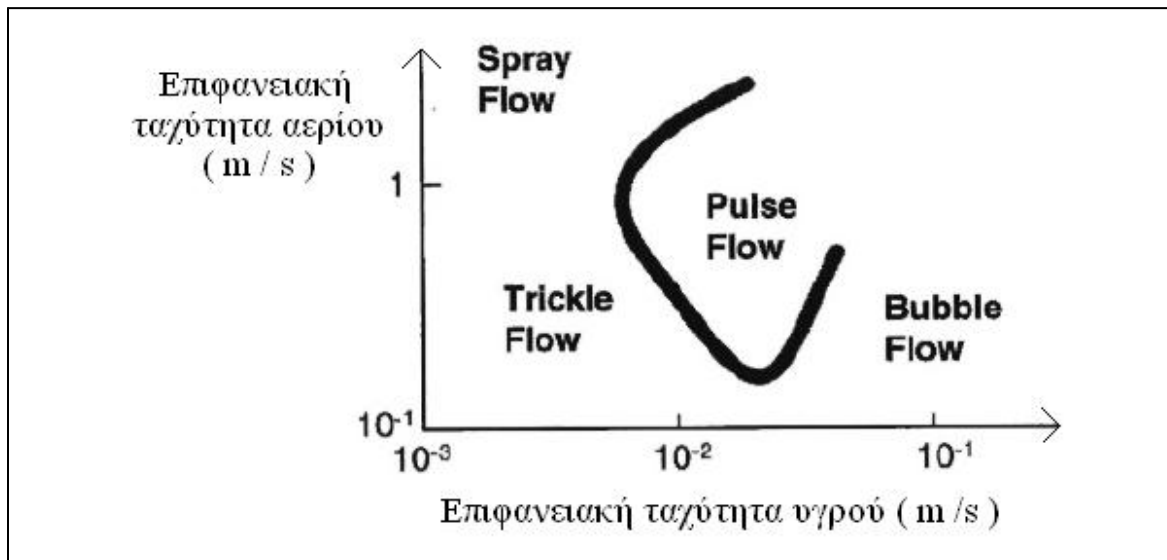
- Έρπουσα ροή (trickle flow) : Εμφανίζεται για μεγάλες ταχύτητες αερίου και μικρές ταχύτητες υγρού.
- Παλμική ροή (pulse flow) : Εμφανίζονται φυσαλίδες, οι οποίες κινούνται μέσα στον αντιδραστήρα χωρίς να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Οι φυσαλίδες διαχωρίζονται μεταξύ τους ξεκάθαρα από κομμάτια υγρού.
- Ροή φυσαλίδων (dispersed bubble flow) : Έχουμε φυσαλίδες με τη διαμετρο τους ίση ή λίγο μικρότερη από εκείνη του αντιδραστήρα. Το σχήμα των φυσαλίδων πλησιάζει το σφαιρικό και εμφανίζεται για μεγάλες ταχύτητες υγρού και μικρές ταχύτητες αερίου.
- Ροή ψεκασμού (spray or mist flow) : Έχουμε συνεχόμενη ροή αέριας φάσης και μεγάλη διασπορά της υγρής φάσης.

Οι τέσσερις διαμορφώσεις της ροής φαίνονται χαρακτηριστικά στην **εικόνα 12** :



Εικόνα 12 : Διαμορφώσεις της ροής σε τριαφασικούς αντιδραστήρες

Τα όρια των μεταξύ των διαφορετικών συστημάτων ροής φαίνονται στο **διάγραμμα 1** :



Διάγραμμα 1 : Μεταβολή του είδους της ροής σε συνάρτηση με τις επιφανειακές ταχύτητες υγρού και αερίου

Οι θέσεις των ορίων στο διάγραμμα είναι ενδεικτικές. Οι ακριβείς θέσεις των ορίων εξαρτώνται από τις ιδιότητες των ρευστών, οι οποίες για συγκεκριμένες τιμές ταχυτήτων υγρού και αερίου εξαρτώνται από τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Έτσι παράμετροι όπως η επιφανειακή τάση, η πυκνότητα και το ιξώδες του υγρού και η πυκνότητα του αερίου είναι σημαντικές για την ακριβή θέση της εκάστοτε καμπύλης.

2.4 Κατανομή χρόνου παραμονής (Residence Time Distribution)

Στις περισσότερες περιπτώσεις υδρογονοεπεξεργασίας αέριο υδρογόνο (H_2) τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα σε περίσσια ώστε να διατηρείται σταθερή η μερική πίεση του υδρογόνου και να αντιμετωπιστεί η θερμότητα που εκλύεται αν υπάρχουν εξώθερμες αντιδράσεις. Για αυτό το λόγο ο βαθμός μετατροπής του υδρογόνου είναι σχετικά μικρός και η κατανομή του χρόνου παραμονής του στον αντιδραστήρα ασήμαντη οπότε και μένει μόνο η κατανομή του χρόνου παραμονής του λαδιού προς εξέταση.

Η κατανομή χρόνου παραμονής του υγρού για ένα συγκεκριμένο αντιδραστήρα με ένα δεδομένο ρυθμό ροής μπορεί να υπολογιστεί με πειράματα επιβολής – απόκρισης. Στα πειράματα αυτά διαταράσσεται η συγκέντρωση ενός συστατικού στην είσοδο και γίνεται κατόπιν η μέτρηση των επιδράσεων στο ρεύμα εξόδου. Το συστατικό αυτό ονομάζεται συστατικό αναφοράς. Υπάρχουν διάφοροι τύποι επιβολών με τις πιο κοινές να είναι η βηματική, η παλμική και η ημιτονοειδής. Στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής χρησιμοποιήθηκε βηματική επιβολή

ιχνηθέτη, δηλαδή απότομη αύξηση του σήματος εισόδου (συγκέντρωση) από μια τιμή σε μια υψηλότερη και διατήρηση της τιμής αυτής σε όλη τη διάρκεια του πειράματος.

Η ιδανική ροή με τα δύο μοντέλα της (εμβολική ροή και ροή με πλήρη ανάμειξη) μας διευκολύνει αρκετά στη μελέτη της ροής και έτσι στις περισσότερες περιπτώσεις επιχειρούμε να σχεδιάσουμε τις συσκευές μας ώστε να προσεγγίσουμε τον ένα ή τον άλλο τύπο ροής. Όμως στις πραγματικές συσκευές πάντα υπάρχουν διαφορές από τους ιδανικούς τύπους ροής. Η απομάκρυνση από τους δύο ιδανικούς τύπους ροής μπορεί να προκληθεί από τη ροή του ρευστού μέσα διαύλους, από την ανακύκλωση του, ή από το σχηματισμό στάσιμων περιοχών μέσα στο δοχείο. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται χαρακτηριστικά αυτή η συμπεριφορά. Σε όλους τους τύπους χημικού εξοπλισμού, όπως οι εναλλάκτες θερμότητας, οι στήλες με πληρωτικό υλικό και ασφαλώς οι αντιδραστήρες, αυτή η κατάσταση ροής πρέπει σε κάθε περίπτωση να αποφεύγεται διότι μειώνει πάντα την απόδοση της συσκευής. Είναι πλέον προφανές ότι, καθώς τα στοιχεία του ρευστού ακολουθούν διαφορετικούς δρόμους μέσα από τον αντιδραστήρα, θα χρειαστούν διαφορετικούς χρόνους για να διέλθουν μέσα από το δοχείο. Η κατανομή αυτών των χρόνων, για το ρευστό που εξέρχεται από το δοχείο, ονομάζεται κατανομή χρόνου εξόδου E , ή κατανομή του χρόνου παραμονής (ΚΧΠ) του ρευστού. Η E έχει μονάδες χρόνου⁻¹ [T^{-1}]. Εξ ορισμού για την ΚΧΠ έχουμε

3. ΥΠΟΚΛΙΜΑΚΩΣΗ

3.1 Εισαγωγικά στοιχεία για την υποκλιμάκωση

Μια αρκετά συνηθισμένη πρακτική για το σχεδιασμό των βιομηχανικών αντιδραστήρων είναι η υποκλιμάκωση. Συνήθως το εργαστηριακό ισοδύναμο ενός πραγματικού βιομηχανικού αντιδραστήρα ήταν ο πιλοτικός αντιδραστήρας ο οποίος όμως ήταν κατά πολύ μικρότερος του βιομηχανικού αλλά δυστυχώς εξακολουθούσε να είναι αρκετά μεγάλος για τα πρότυπα ενός εργαστηρίου. Έτσι έγιναν πολλές προσπάθειες για την περαιτέρω μείωση του μεγέθους των εργαστηριακών αντιδραστήρων. Στον **πίνακα 1** φαίνονται τα μεγέθη των εργαστηριακών αντιδραστήρων με βάση τον όγκο της καταλυτικής κλίνης [7].

Πίνακας 1 : Κατάταξη των εργαστηριακών αντιδραστήρων με βάση τον όγκο της καταλυτικής κλίνης

Είδος αντιδραστήρα	Όγκος καταλυτικής κλίνης (ml)
Νανοροή	0.5
Μικροροή	5
Εργαστηριακής κλίμακας	50
Πιλοτικός μικρής κλίμακας	500
Πιλοτικός μεγάλης κλίμακας	5000

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, αξιόπιστες πληροφορίες για τη βέλτιστη λειτουργία μιας διεργασίας μπορούν να προκύψουν από εργαστηριακές μονάδες οι οποίες σε πολλές περιπτώσεις αποτελούν μια ικανή βάση για την υπερκλιμάκωση της διεργασίας σε εμπορική κλίμακα. Η υποκλιμάκωση είναι επίσης σημαντική στην ελάττωση του μεγέθους των μονάδων παραγωγής για αύξηση της οικονομικής αποτελεσματικότητας. Στην υποκλιμάκωση το πρόβλημα είναι το πώς θα ελαττώσουμε το μέγεθος των βιομηχανικών μονάδων χωρίς όμως να χάσουμε σε ακρίβεια στα δεδομένα που μπορεί να εξαχθούν από τις μονάδες αυτές. Παρακάτω παρουσιάζονται εναλλακτικοί τρόποι μείωσης του μεγέθους των βιομηχανικών αντιδραστήρων όπως έχει προταθεί [6].

3.2 Υποκλιμάκωση χρησιμοποιώντας γεωμετρική ομοιότητα

Στην προσέγγιση αυτή οι κύριες διαστάσεις της κλίνης όπως είναι το ύψος και η διάμετρος μειώνονται με βάση ένα κοινό συντελεστή. Έτσι καταλήγουμε στη δημιουργία εργαστηριακών αντιδραστήρων με σχετικά μικρό μήκος και μεγάλο πλάτος.

Το μικρό μήκος των εργαστηριακών αντιδραστήρων οδηγεί σε πολύ μικρότερες ταχύτητες υγρού από εκείνες των εμπορικών αντιδραστήρων όταν λειτουργούν στην ίδια ωριαία ταχύτητα χώρου υγρού (Liquid Hourly Space Velocity - LHSV = ρυθμός ροής υγρού αντιδραστήριου προς τον όγκο του αντιδραστήρα) επειδή σε ίδια LHSV η επιφανειακή ταχύτητα του υγρού είναι ευθέως ανάλογη του ύψους της κλίνης. Αυτές οι διαφορές στις ταχύτητες καθώς και στους σωματιδιακούς αριθμούς Re (αριθμοί Reynolds με τη διάμετρο του σωματιδίου ως χαρακτηριστική διάσταση) οδηγούν σε διαφορές στην υδροδυναμική και επηρεάζουν τα αποτελέσματα όπως π.χ. σε χαμηλές τιμές του αριθμού Re η διαβροχή του καταλύτη είναι αρκετά πιθανό να μην είναι ιδανική. Ακόμα οι σχετικά μεγάλοι διαμέτροι των πιλοτικών και εργαστηριακών αντιδραστήρων μπορούν να οδηγήσουν σε ανεπιθύμητη αύξηση του προφίλ των ακτινικών θερμοκρασιών σε περίπτωση που ο αντιδραστήρας δεν λειτουργεί αδιαβατικά. Από τα παραπάνω γίνεται προφανές πως εκτός από την οπτική ομοιότητα η υποκλιμάκωση με βάση τη γεωμετρική ομοιότητα δεν προσφέρει κάποιο πλεονέκτημα.

3.3 Υποκλιμάκωση σε αντιδραστήρες διαφορικής ολοκληρωτικής μορφής

Στην περίπτωση που η διάμετρος της στήλης δε μειώνεται με τον ίδιο συντελεστή σε σχέση με το ύψος έχουμε δυο διαφορετικές περιπτώσεις κατά το σχεδιασμό. Έτσι έχοντας ως βάση έναν εμπορικό αντιδραστήρα μπορούμε να φτάσουμε στο σχεδιασμό του εργαστηριακού αντιδραστήρα ακολουθώντας δυο διαφορετικές πορείες :

- (1) Διαφορικής μορφής αντιδραστήρες. Κρατώντας τις ίδιες ταχύτητες υγρού και αερίου αλλά με συνέπεια τη μείωση του μέσου χρόνου παραμονής των αντιδρώντων αυξάνοντας την ταχύτητα χώρου και μειώνοντας το ύψος της κλίνης.

(2) Ολοκληρωτικής μορφής αντιδραστήρες. Κρατώντας τους μέσους χρόνους παραμονής των αντιδρώντων τους ίδιους (ίδια ταχύτητα χώρου) χωρίς να είναι απαραίτητο να κρατήσουμε τις ίδιες ταχύτητες υγρού και αερίου.

3.3.1 Αντιδραστήρες διαφορετικής μορφής

Αυτή η περίπτωση έχει το πλεονέκτημα ότι η υδροδυναμική του εργαστηριακού αντιδραστήρα μπορεί να είναι ίδια με εκείνη του εμπορικού αλλά οι μετατροπές θα είναι χαμηλότερες. Στην ακραία περίπτωση ενός αντιδραστήρα πολύ μικρού μήκους καταλήγουμε σε διαφορεικό παρά σε ολοκληρωτικό αντιδραστήρα. Αν ο εργαστηριακός διαφορετικός αντιδραστήρας έχει την ίδια τροφοδοσία με τον εμπορικό τότε για πολύ μικρό μήκος η μετατροπή θα είναι ίδια με εκείνη που προκύπτει στο ανώτερο στρώμα της βιομηχανικής κλίνης. Ένα μειονέκτημα αυτής της προσέγγισης είναι ότι καθίσταται απαραίτητη η σχολαστική μελέτη της μελετώμενης αντίδρασης σε διαφορετικά επίπεδα μετατροπών.

Για να προβλεφθεί η ολική μετατροπή σε ένα εμπορικό αντιδραστήρα από μια σειρά μερικών (διαφορικών) μετατροπών απαιτείται η εκτέλεση πειραμάτων σε αντιπροσωπευτικές τροφοδοσίες και ένα αξιόπιστο κινητικό μοντέλο. Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο εξαρτώνται και από τον καταλύτη αλλά και από την τροφοδοσία. Έτσι για το λόγο αυτό πρέπει να καθορίζονται ανεξάρτητα για κάθε περίπτωση. Μολονότι η προσέγγιση η συγκεκριμένη φαίνεται καλή, δεν είναι πρακτική στις περισσότερες περιπτώσεις.

3.3.2 Αντιδραστήρες ολοκληρωτικής μορφής

Η άλλη περίπτωση υποκλιμάκωσης των εμπορικών αντιδραστήρων, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι κρατώντας την ίδια ταχύτητα χώρου έτσι ώστε ο εργαστηριακός αντιδραστήρας να μπορεί να προσομοιώσει το βιομηχανικό ολοκληρωτικό αντιδραστήρα με στόχο τη διατήρηση της μετατροπής και της εκλεκτικότητας. Εάν τα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά και η κινητική των αντιδράσεων είναι στενά συνδεδεμένα ώστε οι επιδράσεις τους στις χημικές αντιδράσεις να μη μπορούν να διαχωριστούν, ο μόνος τρόπος για την υποκλιμάκωση ενός εμπορικού αντιδραστήρα σε αντιπροσωπευτικό ολοκληρωτικό αντιδραστήρα είναι η μείωση της διαμέτρου ενώ παράλληλα το μήκος να παραμένει το ίδιο. Όσο η διάμετρος παραμένει μεγαλύτερη του ορίου το οποίο καθορίζεται από το φαινόμενο τοιχώματος (wall effect), ο σωματιδιακός αριθμός Re και η ρευστοδυναμική συμπεριφορά είναι ίδια με εκείνα του εμπορικού αντιδραστήρα.

3.3.2.1 Απαιτήσεις στο σχεδιασμό ολοκληρωτικών αντιδραστήρων

Η διαδικασία της υποκλιμάκωσης ενός εμπορικού αντιδραστήρα είναι εφικτή εάν τα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά δεν είναι συνδεδεμένα με τη κινητική των αντιδράσεων. Ευτυχώς αυτός ο διαχωρισμός στις περισσότερες περιπτώσεις τριφασικής ροής είναι εφικτός. Έτσι περαιτέρω υποκλιμάκωση των εργαστηριακών αντιδραστήρων για τη μελέτη της τριφασικής ροής είναι δυνατή αρκεί η κινητική των αντιδράσεων να είναι ίδια με εκείνη του εμπορικού. Ένας εργαστηριακός αντιδραστήρας πρέπει να προσομοιώνει αρκετά καλά έναν ιδανικό αντιδραστήρα, ακόμα και αν η υδροδυναμική του συμπεριφορά διαφέρει από την αντίστοιχη ενός εμπορικού. Η υδροδυναμική στους εργαστηριακούς αντιδραστήρες παίζει σημαντικό ρόλο όταν αυτή

προσομοιάζει (συμμορφώνεται) με τις ακόλουθες απαιτήσεις ενός ιδανικού ολοκληρωτικού αντιδραστήρα:

- Όλα τα στοιχεία της τροφοδοσίας πρέπει να παραμένουν το ίδιο χρονικό διάστημα στη κλίνη. Δηλαδή θα πρέπει τα αντιδρώντα να περνάνε μέσα από τη κλίνη με εμβολική ροή έτσι ώστε η κατανομή του χρόνου παραμονής τους να είναι τελικά ίδια με εκείνη πολλών δοχείων πλήρους ανάδευσης σε σειρά.
- Όλα τα κομμάτια της κλίνης πρέπει να συμμετέχουν στην ολική μετατροπή κατά τρόπο βέλτιστο. Δηλαδή όλα τα σωματίδια του καταλύτη πρέπει να εφάπτονται επαρκώς με τα αντιδρώντα.

3.4 Επίδραση του μήκους της κλίνης

Η μείωση του μήκους της κλίνης είναι πιθανό να οδηγήσει σε μεγαλύτερη παρέκλιση από την εμβολική ροή σε σχέση με μια μείωση της διαμέτρου. Έτσι εάν το ισοδύναμο ύψος της ανάμειξης παραμείνει σταθερό, με μια μείωση του μήκους της κλίνης θα έχουμε λιγότερα δοχεία πλήρους ανάμειξης σε σειρά άρα και μεγαλύτερο κατανομή χρόνου παραμονής. Ακόμα για σταθερή ταχύτητα υγρού μια πιο κοντή κλίνη συνεπάγεται μικρότερες ταχύτητες υγρού και αερίου το οποίο μπορεί να είναι και αυτό παράγοντας παρέκλισης από την εμβολική ροή.

3.5 Επίδραση της διαμέτρου στο φαινόμενο του τοιχώματος (wall effect)

Σε μικρή απόσταση από τα τοιχώματα του αντιδραστήρα η τοποθέτηση των καταλυτικών σωματιδίων είναι διαφορετική σε σύγκριση με το εσωτερικό τμήμα. Με τη μείωση της διαμέτρου του αντιδραστήρα η επίδραση του φαινομένου του τοιχώματος αυξάνεται εξαιτίας της διαφορετικής τοποθέτησης των καταλυτικών σωματιδίων. Η αλλαγή του ποσοστού των κενών κοντά στα τοιχώματα μελετήθηκε στο παρελθόν από ερευνητές οι οποίοι διεξήγαγαν πειράματα για τη μελέτη της ακτινικής κατανομής των κενών. Στην **εικόνα 13** φαίνεται η καθαρά μεταβολή του πορώδους καθώς μεταβαίνουμε από τα τοιχώματα στο κέντρο του αντιδραστήρα [8].



Εικόνα 13 : Μεταβολή του πορώδους σε συνάρτηση με την απόσταση από τα τοιχώματα του αντιδραστήρα.

Με βάση λοιπόν αυτά τα πειράματα, υπολογίστηκε το πορώδες και η ειδική επιφάνεια, η οποία ορίζεται σαν το πηλίκο της εξωτερικής επιφάνειας των σωματιδίων προς τον συνολικό

όγκο της κλίνης. Και τα δυο αυτά μεγέθη, πορώδες και ειδική επιφάνεια, επηρεάζουν της τοπικές ταχύτητες των ρευστών με αποτέλεσμα να εμφανίζονται αποκλίσεις από την ιδανική εμβολική ροή. Στις περιοχές που βρίσκονται κοντά στα τοιχώματα, το μεγαλύτερο πορώδες οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας ενώ η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια τείνει να καθυστερήσει τη ροή (δηλαδή να ελαττώσει τις ταχύτητες). Έτσι οι τοπικές ταχύτητες των ρευστών εμφανίζουν ένα μέγιστο λίγα σωματίδια μακριά από τα τοιχώματα του αντιδραστήρα.

Το χαρακτηριστικό μέγεθος το οποίο χρησιμοποιούμε σαν κριτήριο για την επίδραση της μεταβολής του πορώδους στις ταχύτητες των ρευστών είναι ο λόγος διάμετρου αντιδραστήρα προς διάμετρο σωματιδίου.

$$\lambda = \frac{d_{\text{ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ}}}{d_{\text{ΣΩΜΑΤΙΔΙΟΥ}}}$$

Ο λόγος αυτός, προφανώς, είναι ένας αδιάστατος αριθμός και αποτελεί το κριτήριο της επίδρασης του πορώδους στην ροή των ρευστών στους αντιδραστήρες διαβρεχόμενης κλίνης. Μελέτες [6] αναφέρουν ότι : εάν $\lambda > 20$ τότε το φαινόμενο του τοιχώματος είναι αμελητέο.

4. ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

4.1 Εισαγωγή στο μαθηματικό μοντέλο

Το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία χωρίζεται σε δύο ξεχωριστά κομμάτια. Στο πρώτο κομμάτι γίνεται προσομοίωση της εξέλιξης της αξονικής διασποράς κατά μήκος του αντιδραστήρα καθώς και η μεταβολή της συγκέντρωσης στο δοχείο συλλογής. Στο δεύτερο κομμάτι αναπτύσσεται το μαθηματικό μοντέλο το οποίο είναι μία μέθοδο αριστοποίησης ώστε τα θεωρητικά αποτελέσματα να συμπίπτουν με τα πειραματικά δεδομένα βελτιστοποιώντας τις τιμές συγκεκριμένων μεταβλητών. Βασικός στόχος της προσομοίωσης είναι η επίλυση της εξίσωσης τυρβώδους διάχυσης του ιχνηθέτη και χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των πεπερασμένων όγκων ελέγχου η οποία ανήκει στις ολοκληρωτικές μεθόδους αριθμητικής επίλυσης των μερικών διαφορικών εξισώσεων

4.2 Εισαγωγή στη μέθοδο πεπερασμένων όγκων

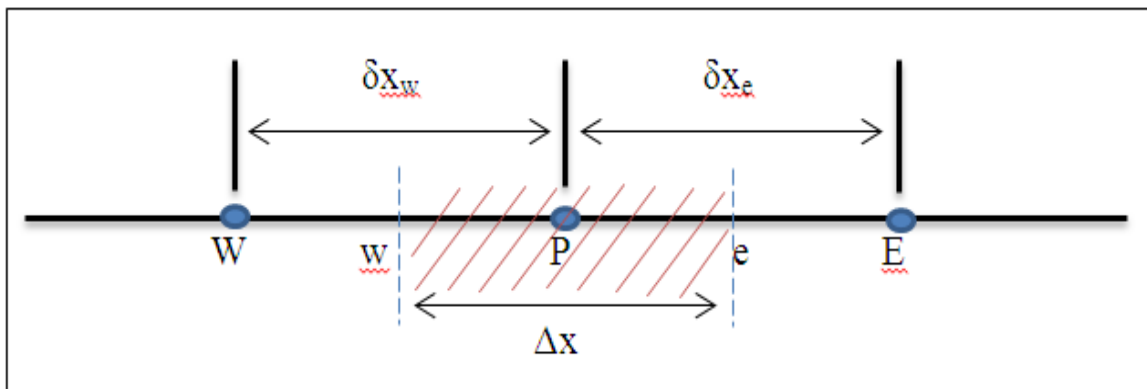
Η μέθοδος των πεπερασμένων όγκων είναι μια ευρέως διαδεδομένη υπολογιστική μέθοδος επίλυσης μερικών διαφορικών εξισώσεων. Η μέθοδος εφαρμόζεται εύκολα χωρίζοντας αρχικά το πεδίο ορισμού σε πεπερασμένους όγκους αναφοράς, έτσι ώστε κάθε κόμβος του πλέγματος να περιβάλλεται από έναν όγκο αναφοράς. Στη συνέχεια η μερική διαφορική εξίσωση ολοκληρώνεται στον όγκο αναφοράς. Τα ολοκληρώματα υπολογίζονται αναλυτικά υποθέτοντας ότι οι τιμές της άγνωστης εξαρτημένης μεταβλητής είναι σταθερές ή ότι μεταβάλλονται γραμμικά σε κάθε όγκο αναφοράς. Οι αλγεβρικές εξισώσεις οι οποίες προκύπτουν ονομάζονται εξισώσεις

πεπερασμένων όγκων και το σύστημα επιλύεται χρησιμοποιώντας τις άμεσες ή τις επαναληπτικές τεχνικές επίλυσης συστημάτων.

Η μέθοδος των πεπερασμένων όγκων γίνεται εύκολα κατανοητή αφού η μεθοδολογία και γενικότερα ο τρόπος διατύπωσης της μεθόδου συνδέεται άμεσα με τη φυσική του προβλήματος. Είναι λογικό να θεωρούμε ότι οι εξισώσεις πεπερασμένων όγκων ικανοποιούν τις ίδιες φυσικές αρχές και νόμους (αξιώματα διατήρησης ενέργειας, μάζας και ορμής), με αυτές που ικανοποιούν οι μερικές διαφορικές εξισώσεις από τις οποίες έχουν προκύψει. Μια βασική διαφορά ανάμεσα στις μεθόδους των πεπερασμένων διαφορών και όγκων είναι ότι στις πεπερασμένες διαφορές η λύση βασίζεται μόνο στις τιμές της εξαρτημένης μεταβλητής στους κόμβους του πλέγματος ενώ στους πεπερασμένους όγκους η λύση βασίζεται όχι μόνο στις τιμές της εξαρτημένης μεταβλητής στους κόμβους αλλά και σε υποθετικές κατανομές ανάμεσα στους κόμβους. Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι δύο διαφορετικές υπολογιστικές μέθοδοι οδηγούν σε αντίστοιχες εξισώσεις διαφορών εφόσον η μέθοδος των πεπερασμένων διαφορών διατυπωθεί με συστηματικό τρόπο, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η ευστάθεια και η συνοχή του αριθμητικού σχήματος.

4.2.1 Μοντέλο δημιουργίας πλέγματος

Η διατύπωση της μεθόδου ξεκινά ορίζοντας το υπολογιστικό χωρίο επίλυσης του προβλήματος. Το συνεχές πεδίο ορισμού διακριτοποιείται και εστιάζουμε την προσοχή μας σε έναν τυχαίο κόμβο του πλέγματος, έστω στον κόμβο P και στους γειτονικούς κόμβους W και E. Στη συνέχεια ορίζουμε τον όγκο ελέγχου γύρω από τον κόμβο P με τις διακεκομμένες γραμμές και τα σημεία w και e βρίσκονται στο αριστερό και δεξί άκρο του όγκου ελέγχου αντίστοιχα. Στην **εικόνα 14** φαίνεται ότι τα σημεία w και e ορίζονται στο μέσο των διαστημάτων WP και PE, χωρίς όμως αυτή η επιλογή να είναι υποχρεωτική. Σε σχέση με τη μέθοδο των πεπερασμένων διαφορών οι κόμβοι W, P και E είναι αντίστοιχοι των κόμβων (i-1), (i) και (i+1), ενώ οι κόμβοι w και e αντιστοιχούν στους κόμβους $i \pm \frac{1}{2}$



Εικόνα 14 : Διακριτοποίηση σε μία διάσταση

Θεωρώντας μοναδιαία τα πάχη στις κατευθύνσεις y και z, αφού το πρόβλημα μας είναι μονοδιάστατο ο όγκος ελέγχου είναι :

Για τον αντιδραστήρα μας χρησιμοποιήθηκαν οι κεντρικές διαφορές οι οποίες για τον υπολογισμό της τιμής της συγκέντρωσης σε έναν όγκο ελέγχου χρησιμοποιούν τις τιμές των συγκεντρώσεων που υπάρχουν στα δύο άκρα του. Οπότε σύμφωνα με τις κεντρικές διαφορές η συγκέντρωση στα όρια w και e θα υπολογίζεται ως εξής :

$$C_w = \frac{C_W + C_P}{2} \quad C_e = \frac{C_E + C_P}{2}$$

4.3 Διακριτοποίηση

Με βάση τα παραπάνω γίνεται η διακριτοποίηση της εξίσωσης που μας ενδιαφέρει πάνω σε έναν όγκο ελέγχου, με σκοπό να εξάγουμε τη διακριτοποιημένη μορφή της στον κόμβο P. Απώτερος στόχος μας είναι η δημιουργία μιας οικογένειας εξισώσεων της μορφής

$$a_p * C_p = a_e * C_e + a_w * C_w + b$$

Οι τιμές των συντελεστών a_p , a_e και a_w είναι γνωστές οπότε θα χρειαστεί μια αριθμητική μέθοδος για την επίλυση του συστήματος.

Η εξίσωση που θα διακριτοποιήσουμε είναι η εξίσωση τυρβώδους διάχυσης του ιχνηθέτη :

Αρχικά πολλαπλασιάζουμε και τα δύο μέλη της ανωτέρω εξίσωσης με το μη μηδενικό διαφορικό όγκο ελέγχου dV και προκύπτει ότι :

Όμως για το διαφορικό όγκο ελέγχου dV ισχύει ότι :

Όπου A το εμβαδό διατομής και dz το διαφορικό μήκος , όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω. Συνεπώς προκύπτει ότι :

Από όπου καταλήγουμε ύστερα από απλοποιήσεις στην :

Κατόπιν γίνεται αντικατάσταση των διαφορικών με τις κεντρικές διαφορές τους. Πιο αναλυτικά έχουμε :

- Για το μεταβατικό όρο — έχουμε :

Όπου με C_P^0 συμβολίζουμε τη συγκέντρωση στον κόμβο P το προηγούμενο δευτερόλεπτο

- Για τον όρο — έχουμε :

- Τέλος για τον όρο dC έχουμε :

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (3.8) τα διαφορικά με τις κεντρικές διαφορές προκύπτει ότι :

Εν συνεχεία κάνοντας τις κατάλληλες πράξεις οδηγούμαστε στην κάτωθι εξίσωση :

$$\left(\frac{\Delta z}{\Delta t} + \frac{2Dz}{\Delta z}\right)C_P = \left(\frac{Dz}{\Delta z} - \frac{\bar{u}}{2}\right)C_E + \left(\frac{\bar{u}}{2} + \frac{Dz}{\Delta z}\right)C_W + \frac{\Delta z}{\Delta t}C_P^0$$

Κάνοντας τους κάτωθι μετασχηματισμούς :

$$a_P = \left(\frac{\Delta z}{\Delta t} + \frac{2Dz}{\Delta z}\right)$$

$$a_E = \left(\frac{Dz}{\Delta z} - \frac{\bar{u}}{2}\right)$$

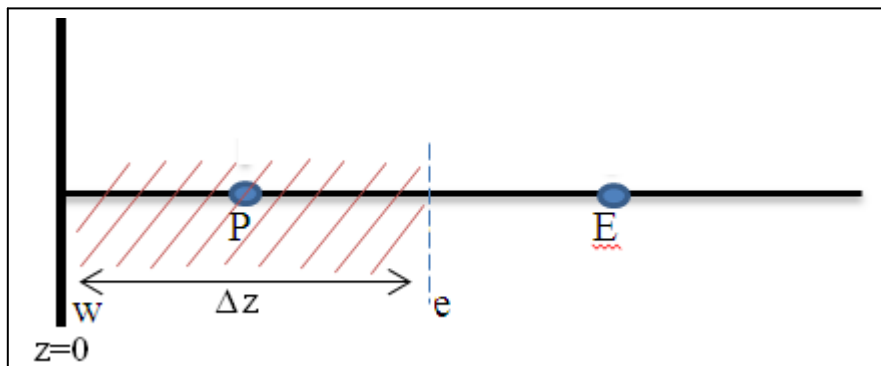
$$a_W = \left(\frac{\bar{u}}{2} + \frac{Dz}{\Delta z}\right)$$

$$b = \frac{\Delta z}{\Delta t} C_p^0$$

Όπως είναι εύκολα κατανοητό οι συντελεστές : α_p , α_E και α_w παραμένουν σταθεροί σε όλο το μήκος του αντιδραστήρα ενώ ο συντελεστής b εξαρτάται από την τιμή της συγκέντρωσης του κόμβου του όγκου ελέγχου την προηγούμενη χρονική στιγμή. Η παραπάνω μεθοδολογία ισχύει για ολόκληρο το μήκος του αντιδραστήρα εκτός από τους όγκους ελέγχου στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα. Ο λόγος είναι ότι οι κεντρικές διαφορές που χρησιμοποιήσαμε δε μπορούν να εφαρμοστούν στα άκρα του αντιδραστήρα. Έτσι λοιπόν στην είσοδο πριν τον πρώτο όγκο ελέγχου δεν υπάρχει άλλος άρα δεν υπάρχει ο όρος C_E . Ομοίως στην έξοδο αντίστοιχα δεν υπάρχει όγκος ελέγχου μετά τον τελευταίο όγκο ελέγχου, άρα δεν υπάρχει ο όρος C_W . Το πρόβλημα αυτό επιλύεται κάνοντας χρήση κατάλληλων τοπικών σχημάτων διαφορών όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια.

4.3.1 Σημειακή διακριτοποίηση για τον πρώτο και τελευταίο όγκο ελέγχου

Αρχικά για τον πρώτο κόμβο θα χρησιμοποιηθούν στη θέση των κεντρικών διαφορών το σχήμα Downstream με το οποίο ο υπολογισμός του ρυθμού μεταβολής της συγκέντρωσης χρησιμοποιεί την τιμή της συγκέντρωσης του επόμενου κόμβου. Αυτό είναι απολύτως λογικό για την είσοδο του αντιδραστήρα αφού το αριστερό άκρο του πρώτου όγκου ελέγχου αντιστοιχεί στο σημείο εισόδου. Η συγκέντρωση στο σημείο εισόδου θα είναι σταθερή και ίση με τη συγκέντρωση του αραιού διαλύματος KCl μέχρι τη βηματική επιβολή και στη συνέχεια ίση με εκείνη του πυκνού διαλύματος KCl (ιγνηθέτης). Στην **εικόνα 15** ακολουθεί η σχηματική παρουσίαση του πρώτου κόμβου του αντιδραστήρα, και κατόπιν η διακριτοποίηση για τον πρώτο όγκο ελέγχου.



Εικόνα 15 : Διακριτοποίηση στον πρώτο όγκο ελέγχου

Όπως είναι προφανές το αριστερό άκρο του πρώτου όγκου ελέγχου θα έχει συγκέντρωση :

$$C_w = C_{\text{ΕΙΣΟΔΟΥ}}$$

Η σχέση που δίνει το downstream σχήμα είναι η ακόλουθη :

$$\frac{dC}{dz} = \frac{C(z + \Delta z) - C(z)}{\Delta z}$$

Εφαρμόζοντας τα παραπάνω στα διαφορικά της εξίσωσης μας καταλήγουμε στις ακόλουθες σχέσεις :

✓ Ο μεταβατικός όρος $\frac{dC}{dt}$ παραμένει ίδιος : $\frac{dC}{dt} = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_P - C_P^0}{\Delta t}$

✓ Για τον όρο $\frac{dC}{dz}$ έχουμε : $\frac{dC}{dz} = \left(\frac{dC}{dz}\right)_e = \left[\frac{\Delta c}{\Delta z}\right]_e = \frac{C_E - C_P}{\Delta z}$

✓ Για τον όρο dC έχουμε : $dC = \Delta C = C_e - C_{\text{ΕΙΣΟΔΟΥ}} = \frac{C_E + C_P}{2} - C_{\text{ΕΣΟΔΟΥ}} = \frac{C_E + C_P}{2} - C_w$

Με την αντικατάσταση των ανωτέρω διαφορικών προκύπτει ότι :

$$\Delta z \frac{C_P - C_P^0}{\Delta t} + \bar{u} \left(\frac{C_E + C_P}{2} - C_w \right) - D_z \left(\frac{C_E - C_P}{\Delta z} \right) = 0$$

ενώ με αναδιάταξη των όρων έχουμε ότι :

$$\left(\frac{\Delta z}{\Delta t} + \frac{D_z}{\Delta z} + \frac{\bar{u}}{2} \right) C_P = \left(\frac{D_z}{\Delta z} - \frac{\bar{u}}{2} \right) C_E + \frac{\Delta z}{\Delta t} C_P^0 - \bar{u} C_w$$

Κάνοντας τις εξής αντικαταστάσεις :

$$a_{p1} = \left(\frac{\Delta z}{\Delta t} + \frac{D_z}{\Delta z} + \frac{\bar{u}}{2} \right)$$

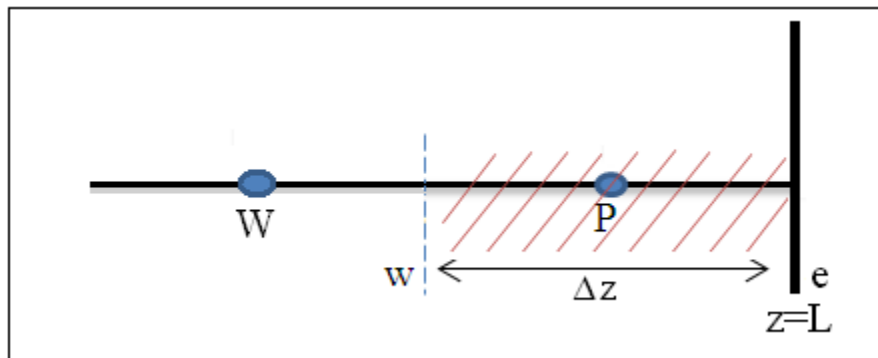
$$a_E = \left(\frac{D_z}{\Delta z} - \frac{\bar{u}}{2} \right)$$

$$a_{w1} = 0$$

$$b = \frac{\Delta z}{\Delta t} C_P^0 - \bar{u} C_{\text{ΕΙΣΟΔΟΥ}}$$

Παρατηρούμε πως ο συντελεστής α_{w1} έχει μηδενιστεί αφού το αριστερό άκρο του συνόρου του όγκου ελέγχου αποτελεί την αρχή του αντιδραστήρα.

Για την έξοδο του αντιδραστήρα θα χρησιμοποιήσουμε το σχήμα διαφορών με το οποίο ο υπολογισμός της συγκέντρωσης στον τελευταίο όγκο ελέγχου υπολογίζεται μόνο σε σχέση με τη συγκέντρωση του προηγούμενου όγκου ελέγχου και αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση του upstream σχήματος. Στη συνέχεια ακολουθεί στην **εικόνα 16** η σχηματική παρουσίαση του τελευταίου κόμβου του αντιδραστήρα και κατόπιν γίνεται η διακριτοποίηση για τον τελευταίο όγκο ελέγχου.



Εικόνα 16 : Διακριτοποίηση στον τελευταίο όγκο ελέγχου

Όπως είναι προφανές το δεξί άκρο του τελευταίου όγκου ελέγχου συμπίπτει με την έξοδο του αντιδραστήρα και θεωρούμε πως πέρα από τον κόμβο P δεν έχουμε περαιτέρω ανάμειξη άρα η C_P θα αποτελεί την τελευταία συγκέντρωση που υπολογίζουμε. Η σχέση που δίνει το Upstream σχήμα είναι η ακόλουθη

$$\frac{dC}{dz} = \frac{C(z) - C(z - \Delta z)}{\Delta z}$$

Εφαρμόζοντας τα παραπάνω στα διαφορικά της εξίσωσης μας καταλήγουμε στις ακόλουθες σχέσεις :

✓ Ο μεταβατικός όρος $\frac{dC}{dt}$ παραμένει ίδιος : $\frac{dC}{dt} = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_P - C_P^0}{\Delta t}$

✓ Για τον όρο $\frac{dC}{dz}$ έχουμε : $\frac{dC}{dz} = -\left(\frac{dC}{dz}\right)_w = -\left[\frac{\Delta c}{\Delta z}\right]_w = \frac{C_w - C_p}{\Delta z}$

✓ Για τον όρο dC έχουμε : $dC = \Delta C = C_p - C_w = C_p - \frac{C_w + C_p}{2}$

Με την αντικατάσταση των ανωτέρω διαφορικών στην προκύπτει ότι :

$$\Delta z \frac{C_p - C_p^0}{\Delta t} + \bar{u} \left(C_p - \frac{C_w + C_p}{2} \right) - D_z \left(\frac{C_w - C_p}{\Delta z} \right) = 0$$

ενώ με αναδιάταξη των όρων έχουμε ότι :

$$\left(\frac{\Delta z}{\Delta t} + \frac{D_z}{\Delta z} + \frac{\bar{u}}{2} \right) C_p = \left(\frac{D_z}{\Delta z} + \frac{\bar{u}}{2} \right) C_w + \frac{\Delta z}{\Delta t} C_p^0$$

Θέτοντας

$$a_{PEND} = \left(\frac{\Delta z}{\Delta t} + \frac{D_z}{\Delta z} + \frac{\bar{u}}{2} \right)$$

$$a_{WEND} = \left(\frac{D_z}{\Delta z} + \frac{\bar{u}}{2} \right)$$

$$a_{EEND} = 0$$

$$b_{END} = \frac{\Delta z}{\Delta t} C_p^0$$

Παρατηρούμε πως ο συντελεστής a_{EEND} έχει μηδενιστεί αφού το δεξί άκρο του συνόρου του όγκου ελέγχου αποτελεί την έξοδο του αντιδραστήρα.

Στη διακριτοποίηση του αντιδραστήρα όπως παρουσιάστηκε παραπάνω υπάρχει ο μεταβατικός όρος $\frac{dc}{dt}$ για τον οποίο δεν έγινε αναφορά σχετικά με το σχήμα διαφορών το οποίο χρησιμοποιήθηκε. Ο όρος αυτός συνδέει την τιμή που θα υπολογιστεί σε έναν κόμβο P σε σχέση με την τιμή της συγκέντρωσης στον ίδιο κόμβο σε κάποια άλλη χρονική στιγμή. Υπάρχουν διάφορα σχήματα διαφορών τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ανάλογα τις απαιτήσεις που έχουμε και μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες κατηγορίες : στις explicit και στις implicit.

- Στα explicit σχήματα στα οποία οι εξισώσεις υπό τη μορφή πεπερασμένων διαφορών έχουν έναν μονάχα άγνωστο, την προγνωστική τιμή της υπολογιζόμενης μεταβλητής και λύνονται εύκολα με διαχωρισμό του αγνώστου από τους γνωστούς όρους.
- Στα implicit σχήματα στα οποία η υπό πρόγνωση μεταβλητή υπολογίζεται στο επόμενο χρονικό βήμα για μια σειρά από γειτονικά σημεία

Στην περίπτωση μας θέλουμε η συγκέντρωση C_P σε έναν κόμβο P να υπολογίζεται σε σχέση με την τιμή της συγκέντρωσης του ίδιου κόμβου την προηγούμενη χρονική στιγμή C_P^0 . Οπότε χρειαζόμαστε ένα explicit σχήμα και το πιο κατάλληλο είναι το forward σχήμα που αναλύσαμε παραπάνω, του οποίου ο αναλυτικός τύπος είναι :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_P - C_P^0}{\Delta t}$$

Συνεπώς με βάση την παραπάνω ανάλυση η τιμή της συγκέντρωσης C_P αναφέρεται στη χρονική στιγμή $[v\Delta t]$, ενώ η τιμή της συγκέντρωσης C_P^0 αναφέρεται στην αμέσως προηγούμενη χρονική στιγμή, δηλαδή στην $[(v-1)\Delta t]$.

4.4 Επίλυση του μοντέλου με τον αλγόριθμο τρι-διαγώνιου πίνακα (Αλγόριθμός Thomas)

Μετά τη διακριτοποίηση του αντιδραστήρα έχουμε δημιουργήσει μια οικογένεια εξισώσεων. Έχουμε λοιπόν φτιάξει για κάθε κόμβο μια εξίσωση της μορφής :

$$a_w C_w + a_e C_e - a_p C_p = -b$$

Δε θα πρέπει να λησμονούμε πως για τους όγκους ελέγχου που βρίσκονται στα άκρα του αντιδραστήρα η ανωτέρω εξίσωση έχει τροποποιηθεί αναλόγως όπως δείξαμε παραπάνω. Με τον τρόπο αυτό λοιπόν έχουμε δημιουργήσει ένα σύστημα πεπερασμένων αλγεβρικών εξισώσεων του οποίου την επίλυση θα επιχειρήσουμε. Οι αλγεβρικές εξισώσεις που δημιουργήσαμε είναι οι εξής :

$$\alpha_{w1} C_w + \alpha_{e1} C_e - \alpha_{p1} C_p = -b_1 \quad (\text{σημεία } w, e \text{ και } p)$$

$$\alpha_{w2} C_e + \alpha_{e2} C_p - \alpha_{p2} C_q = -b_2 \quad (\text{σημεία } e, p \text{ και } q)$$

$$\alpha_{w3} C_p + \alpha_{e3} C_q - \alpha_{p3} C_r = -b_3 \quad (\text{σημεία } p, q \text{ και } r)$$

.....

$$\alpha_{wi} C_{(u-1)} + \alpha_{ei} C_{(u)} - \alpha_{pi} C_{(u+1)} = -b_i \quad (\text{σημείο } u \text{ με το προηγούμενο και το επόμενο του})$$

Το σύστημα μας είναι τετραγωνικό $n \times n$ και έχει την παρακάτω μορφή :

$$C_1 = \frac{c_1}{b_1} C_2 + \frac{d_1}{b_1} \quad (\text{πρώτος κόμβος})$$

$$C_2 = \frac{c_2}{b_2} C_1 + \frac{c_2}{b_2} C_3 + \frac{d_2}{b_2} \quad (\text{δεύτερος κόμβος})$$

$$C_3 = \frac{c_3}{b_3} C_2 + \frac{c_3}{b_3} C_4 + \frac{d_3}{b_3} \quad (\text{τρίτος κόμβος})$$

.....

$$C_i = \frac{c_i}{b_i} C_{i-1} + \frac{c_i}{b_i} C_{i+1} + \frac{d_i}{b_i} \quad (\text{τυχαίος κόμβος } i)$$

.....

$$C_{n-1} = \frac{c_{n-1}}{b_{n-1}} C_{n-2} + \frac{c_{n-1}}{b_{n-1}} C_n + \frac{d_{n-1}}{b_{n-1}} \quad (\text{προτελευταίος κόμβος})$$

$$C_n = \frac{c_n}{b_n} C_{n-1} + \frac{d_n}{b_n} \quad (\text{τελευταίος κόμβος})$$

Στην εξίσωση του πρώτου κόμβου παρατηρούμε ότι όλα είναι γνωστά και μόνος άγνωστος είναι η συγκέντρωση C_2 αφού $C_1 = C_{\text{ΕΙΣΟΔΟΥ}}$ και οι υπόλοιποι συντελεστές είναι υπολογισμένοι για κάθε εξίσωση. Με αντικατάσταση αυτής στην επόμενη ο καινούριος άγνωστος θα είναι μόνα η συγκέντρωση C_3 . Συνεχίζοντας τη διαδικασία με τις αντικαταστάσεις στις εξισώσεις των επόμενων κόμβων βρίσκουμε τελικά τη συγκέντρωση στον τελευταίο κόμβο που είναι και η ζητούμενη. Στη συνέχεια περιγράφεται η εν λόγω διαδικασία :

$$\text{Για τον πρώτο κόμβο ορίζουμε : } P_1 = \frac{c_1}{b_1} \quad \text{και} \quad Q_1 = \frac{d_1}{b_1}$$

$$\text{Για τους ενδιάμεσους κόμβους ορίζουμε : } P_j = \frac{c_j}{b_j - a_j P_{j-1}} \quad \text{και} \quad Q_j = \frac{d_j + a_j Q_{j-1}}{b_j - a_j P_{j-1}}$$

$$\text{Για τον τελευταίο κόμβο ορίζουμε : } P_{nj} = \frac{a_{nj}}{b_{nj}} \quad \text{και} \quad Q_{nj} = \frac{d_{nj}}{b_{nj}}$$

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης σε όλους τους προηγούμενους κόμβους χρησιμοποιούμε τη σχέση :

$$C_j = P_j C_{j+1} + Q_j$$

Με αυτόν τον τρόπο υπολογίστηκε το προφίλ της συγκέντρωσης εξόδου από τον αντιδραστήρα. Όμως εμάς μας ενδιαφέρει η συγκέντρωση στο δοχείο συλλογής (πλήρους ανάμειξης) που βρίσκεται στην έξοδο του αντιδραστήρα. Αυτό γίνεται με τη χρήση του παρακάτω ισοζυγίου μάζας :

$$[\text{Είσοδος}] - [\text{Εξοδος}] + [\text{Παραγωγή}] - [\text{Κατανάλωση}] = [\text{Συσσώρευση}] , \text{ και εφόσον}$$

$$[\text{Εξοδος}] = [\text{Παραγωγή}] = [\text{Κατανάλωση}] = 0 \text{ προκύπτει ότι}$$

$$[\text{Είσοδος}] = [\text{Συσσώρευση}] \Leftrightarrow QC_{\text{ΤΕΛΙΚΟ}} = \frac{d(CV)}{dt}$$

Ο πρώτος όρος αφορά την είσοδο στο δοχείο πλήρους ανάμειξης, που αποτελεί την έξοδο του αντιδραστήρα. Αναλύοντας το διαφορικό του όρου της συσσώρευσης προκύπτει ότι :

$$QC_{\text{ΤΕΛΙΚΟ}} = V \frac{dC}{dt} + C \frac{dV}{dt}$$

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονίσουμε (όπως θα αναφερθεί και στην πειραματική διαδικασία) ότι στο δοχείο πλήρους ανάμειξης προϋπάρχει ποσότητα αραιού διαλύματος KCl την οποία τη θεωρούμε ίση με V_0 . Επομένως για τον όγκο του υγρού στο δοχείο πλήρους ανάμειξης θα ισχυεί σε συνάρτηση με το χρόνο t η σχέση :

$$V(t) = V_0 + Qt$$

θεωρώντας την ογκομετρική παροχή Q σταθερή. Παραγωγίζοντας την παραπάνω σχέση ως προς το χρόνο προκύπτει ότι :

$$\frac{d(V(t))}{dt} = \frac{d(V_0 + Qt)}{dt} = \frac{dV_0}{dt} + \frac{d(Qt)}{dt} = Q$$

Οπότε η εξίσωση του ισοζυγίου μάζας παίρνει τη μορφή :

$$QC_{\text{ΤΕΛΙΚΟ}} = (V_0 + Qt) \frac{dC}{dt} + CQ$$

και απλοποιώντας την παροχή Q έχουμε :

$$C_{\text{ΤΕΛΙΚΟ}} = C + \left(\frac{V_0}{Q} + t\right) \frac{dC}{dt}$$

Εκφράζοντας το ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης με πηλίκο διαφορών χρησιμοποιώντας το forward σχήμα όπως είχαμε κάνει παραπάνω στο μεταβατικό όρο έχουμε :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta t}$$

Οπότε προκύπτει :

$$C_{\text{ΤΕΛΙΚΟ}} = C + \left(\frac{V_0}{Q} + t\right) \left(\frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta t}\right)$$

Λύνοντας αυτήν την εξίσωση ως προς C_i έχουμε :

$$C_i = \frac{C_{i-1}V + Q\Delta t C_{\text{ΤΕΛΙΚΟ}}}{V + Q\Delta t}$$

Οι τιμές που προκύπτουν από την ανωτέρω εξίσωση αποτελούν τη θεωρητική πρόβλεψη και συγκρίνονται με τα πειραματικά δεδομένα

4.5 Μέθοδος βελτιστοποίησης Nelder – Mead (Simplex Method)

Η μέθοδος βελτιστοποίησης Nelder – Mead ή απλούστερα μέθοδος Simplex, έχει ως αρχή λειτουργίας την εύρεση της ελάχιστης τιμής μιας μη γραμμικής συνάρτησης n πραγματικών μεταβλητών χρησιμοποιώντας μονάχα τις παραγόμενες τιμές της συνάρτησης. Σε κάθε βήμα της μεθόδου παράγεται ένας μη μηδενικός n -διάστατος χώρος ο οποίος περιέχει το γεωμετρικό τόπο $(n+1)$ κορυφών (ονομάζεται γεωμετρικό πλέγμα) που σχηματίζονται από τα διανύσματα των μεταβλητών της προς αριστοποίηση συνάρτησης. Ο μη μηδενικός n -διάστατος χώρος ονομάζεται simplex και με κάθε επανάληψη παράγεται ένα νέο Simplex. Οι επαναλήψεις μπορούν να συνεχιστούν για μέχρι ένα συγκεκριμένο αριθμό ή μέχρι την επίτευξη μιας συγκεκριμένης συνθήκης. Η μετακίνηση του πλέγματος μπορεί να γίνει με 3 διαφορετικούς τρόπους :

- με αντανάκλαση,
- με διαστολή και
- με συστολή

Η συνάρτηση που χρησιμοποιούμε εμπεριέχει δύο μεταβλητές αριστοποίησης στις οποίες δίνουμε αρχικές τιμές που εκτιμούμε ότι βρίσκονται κοντά στις βέλτιστες οπότε και δημιουργείται η πρώτη κορυφή του πλέγματος. Σύμφωνα με την αρχή της μεθόδου θα χρειαστούμε άλλες δύο εκτιμήσεις ώστε να σχηματιστούν οι άλλες δύο κορυφές του πλέγματος οι οποίες μπορεί να γίνουν είτε με κάποια συγκεκριμένη μεθοδολογία είτε τυχαία.

Σε κάθε επανάληψη της μεθόδου της μεθόδου γίνονται τα ακόλουθα βήματα

- 1) Μπαίνουν σε σειρά οι τρεις τιμές της συνάρτησης ούτως ώστε να ισχύει :

$$f_1^{(k)} \leq f_2^{(k)} \leq f_3^{(k)}$$

Όπου k ο αριθμός της επανάληψης, f_1 η τιμή της συνάρτησης που βρίσκεται πιο κοντά στην ελάχιστη τιμή με διάνυσμα μεταβλητών x_1 και f_3 η τιμή της συνάρτησης που βρίσκεται πιο μακριά με διάνυσμα μεταβλητών x_3 .

- 2) Υπολογίζεται το διάνυσμα x_0 το οποίο είναι το κεντροειδές των παραπάνω διανυσμάτων πλην του x_3 και δίνεται από τον παρακάτω τύπο :

$$x_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

- 3) Αντανάκλαση. Δημιουργείται το διάνυσμα x_r το οποίο είναι η αντανάκλαση του διανύσματος x_3 στην αντίθετη κατεύθυνση και υπολογίζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο :

$$x_r = (1 + a)x_0 - ax_3$$

Όπου a θετικός αριθμός και ονομάζεται σταθερά αντανάκλασης και υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο :

$$a = \frac{\text{dis}(x_r, x_0)}{\text{dis}(x_3, x_0)}$$

$\text{dis}(x_i, x_j)$ ορίζουμε την απόσταση των σημείων x_i και x_j

Έτσι το διάνυσμα x_3 αντικαθίσταται από το διάνυσμα x_r

- 4) Διαστολή. Στην περίπτωση που ισχύει ότι :

$$f(x_r) < f(x_0)$$

Μπορούμε να συνεχίσουμε στον υπολογισμό του διανύσματος x_e το οποίο μπορεί να δώσει μια νέα πιο χαμηλή τιμή στη συνάρτησή μας και γεωμετρικά φαίνεται σε διαστολή του γεωμετρικού χώρου που σχημάτιζαν οι κορυφές μετά την αντανάκλαση. Ο υπολογισμός του x_e γίνεται με τον ακόλουθο τύπο :

$$x_e = (1 - \gamma)x_0 + \gamma x_r$$

Όπου γ ονομάζεται συντελεστής διαστολής και έχει τους εξής περιορισμούς :

- ✓ $\gamma > 1$
- ✓ $\gamma > a$, και ορίζεται ως εξής :

$$\gamma = \frac{\text{dis}(x_e, x_0)}{\text{dis}(x_r, x_0)}$$

5) Συστολή. Αν ισχύει ότι :

$$f(x_1) < f(x_2) < f(x_r) < f(x_3)$$

Δηλαδή η τιμή της συνάρτησης για x_r να είναι μεγαλύτερη από τις τιμές των άλλων διανυσμάτων εκτός του x_3 τότε το επόμενο βήμα είναι η συστολή του γεωμετρικού χώρου των κορυφών. Αν ισχύει :

$$f(x_r) < f(x_3)$$

Τότε αντικαθιστούμε το $f(x_3)$ με το $f(x_r)$ αλλιώς συνεχίζουμε κανονικά στον υπολογισμό του x_c από την παρακάτω εξίσωση :

$$x_c = -(1 - \beta)x_0 + \beta x_3$$

Όπου β ονομάζεται συντελεστής συστολής και έχει τον περιορισμό : $0 < \beta < 1$ και ορίζεται ως εξής :

$$\beta = \frac{\text{dis}(x_c, x_0)}{\text{dis}(x_3, x_0)}$$

Αν ισχύει : $f(x_c) < f(x_3)$ τότε αντικαθιστούμε το $f(x_3)$ με το $f(x_c)$ και τελειώνει η συγκεκριμένη επανάληψη. Αν δεν ισχύει ο παραπάνω περιορισμός , η μεθοδολογία δεν οδηγεί σε σωστό αποτέλεσμα για αυτό αντικαθιστούμε όλα τα x_i με τον παρακάτω μετασχηματισμό :

$$x_i \rightarrow \frac{x_i + x_1}{2}$$

Και εν συνεχεία ξαναρχίζουμε τη διαδικασία της αντανάκλασης

Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέχθηκαν για τους συντελεστές α, β και γ οι τιμές οι οποίες είναι πιο κοινά χρησιμοποιούμενες :

$$\alpha=1, \beta=0.5 \text{ και } \gamma=2$$

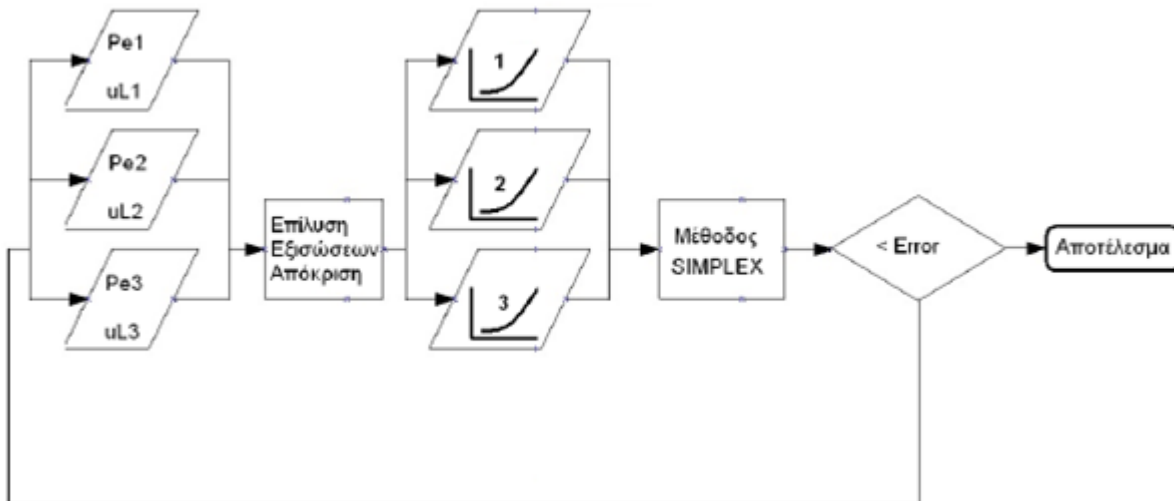
4.6 Σύντομη περιγραφή του κώδικα του ηλεκτρονικού υπολογιστή

Για την αναλυτική επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων (τα οποία προκύπτουν από την αγωγιμότητα σε συνάρτηση με το χρόνο) κατασκευάστηκε υπολογιστικός κώδικας σε γλώσσα προγραμματισμού Visual Fortran. Εισάγουμε στο πρόγραμμα τις συνθήκες του πειράματος (όπως μαζική παροχή, αρχική μάζα στο δοχείο ανάμειξης κατά την χρονική στιγμή της επιβολής) και τα δεδομένα της συγκέντρωσης στο δοχείο συλλογής (δοχείο πλήρους ανάμειξης) συναρτήσει του χρόνου.

Οι μεταβλητές αριστοποίησης μας είναι 2 και είναι οι εξής :

- πραγματική ταχύτητα του υγρού (uL)
- αριθμός Peclet (Pe)

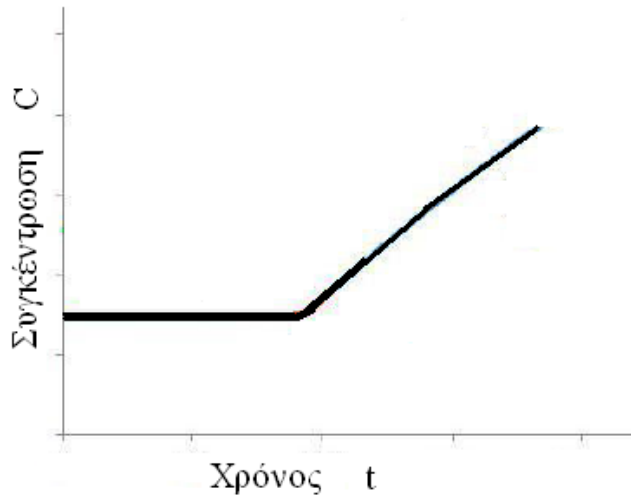
Το πρόγραμμα αποτελείται από δύο ξεχωριστά μεταξύ τους υποπρογράμματα. Το πρώτο εξ'αυτών αναλαμβάνει τη δημιουργία της θεωρητικής καμπύλης και το άλλο αναλαμβάνει την αριστοποίηση των δύο ανωτέρω μεταβλητών μεταβλητών ώστε η θεωρητική καμπύλη του δοχείου ανάμειξης που προέρχεται από την επίλυση να διέρχεται με την ελάχιστη δυνατή απόκλιση πειραματική καμπύλη του δοχείου ανάμειξης. Στο **διάγραμμα 2** υπάρχει ένα γενικευμένο διάγραμμα ροής του κώδικα και έπειτα περιγράφονται τα βήματα που κάνει το πρόγραμμα για την δημιουργία της θεωρητικής καμπύλης. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι η μέθοδος Simplex για τις τρεις μεταβλητές απαιτεί τέσσερις αρχικές τιμές.



Διάγραμμα 2 : Επιγραμματικό διάγραμμα ροής κώδικα

Το πρόγραμμα αποτελείται από δυο κύρια μέρη το ένα μέρος αναλαμβάνει τη δημιουργία της θεωρητικής καμπύλης και το άλλο αναλαμβάνει την αριστοποίηση των μεταβλητών ώστε η

θεωρητική καμπύλη να συμπίπτει με την πειραματική (τυπική πειραματική καμπύλη φαίνεται στο **διάγραμμα 3**) με το ελάχιστο δυνατό σφάλμα.



Διάγραμμα 3 : Τυπική καμπύλη πειραματικών δεδομένων

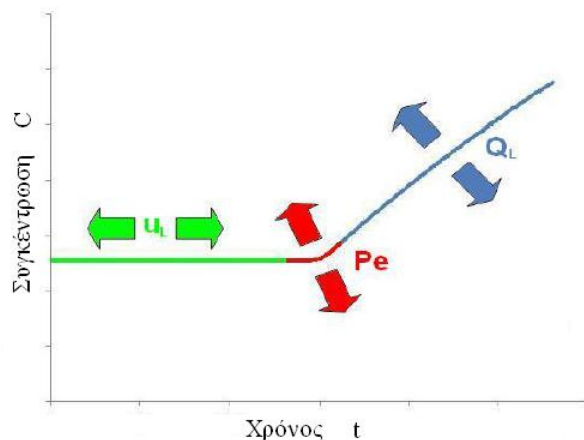
Το μέρος του προγράμματος που κάνει την αριστοποίηση χρησιμοποιεί τη μέθοδο Simplex ώστε να αλλάζει τις τιμές των τριών μεταβλητών με κατάλληλο τρόπο ώστε η πειραματική και η θεωρητική καμπύλη να συμπέσουν (όταν αυτό ασφαλώς είναι εφικτό). Η συνάρτηση που αριστοποιείται είναι η ακόλουθη :

$$\Sigma\Phi\Lambda\Lambda\text{Μ}\text{Α} = \sum_{t=1}^{t=END} \left[\frac{C_{\text{ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ}}(t) - C_{\text{ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ}}(t)}{C_{\text{ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ}}(t)} \right]$$

Το πρόγραμμα χρησιμοποιεί την παραπάνω συνάρτηση για την εκτίμηση του σφάλματος που οφείλεται στην απόκλιση της συγκέντρωσης που υπολογίζεται θεωρητικά από τις πειραματικές τιμές. Με την αριστοποίηση των μεταβλητών ο δεύτερος όρος στο δεξί μέλος της συνάρτησης αρχίζει να μειώνεται ως το σημείο το οποίο θα θεωρείται πια ασήμαντος. Ο λόγος που δε μπορούμε να πετύχουμε μηδενισμό της απόκλισης είναι ότι στην πειραματική καμπύλη το μέρος στο οποίο έχουμε τη σταθερή αύξηση της πυκνότητας δεν είναι ευθεία.

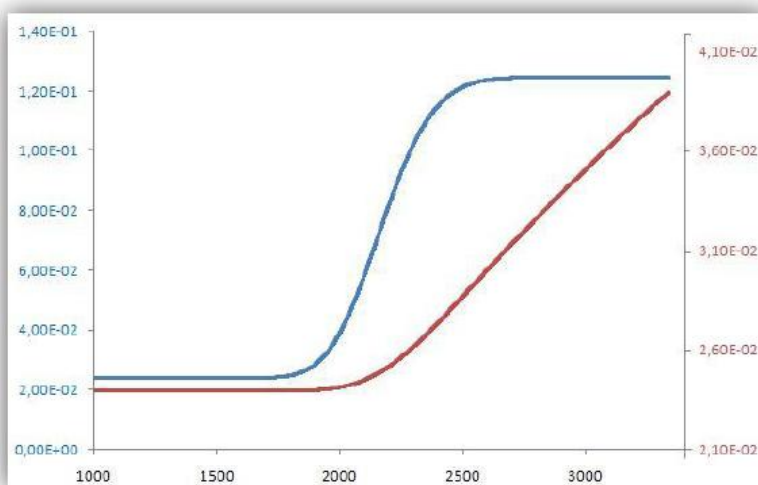
4.7 Μορφή καμπύλης απόκρισης αγωγιμότητας-χρόνου του δοχείου ανάμιξης

Η δημιουργία της θεωρητικής καμπύλης γίνεται σύμφωνα με το μαθηματικό μοντέλο που έχει αναπτυχθεί με το οποίο γίνεται η διακριτοποίηση του αντιδραστήρα και στη συνέχεια η αριθμητική επίλυση του συστήματος των εξισώσεων για συγκεκριμένες τιμές των μεταβλητών. Η επίδραση των δύο μεταβλητών uL και Pe και της παραμέτρου Q_L στο σχηματισμό της καμπύλης αγωγιμότητας στο δοχείο ανάμιξης με το χρόνο κατά την βηματική επιβολή ιχνηθέτη στην εισοδο του αντιδραστήρα φαίνεται αναλυτικά στο **διάγραμμα 4**.



Διάγραμμα 4: Ποιοτική επίδραση των μεταβλητών στη μορφή της καμπύλης απόκρισης του δοχείου ανάμειξης

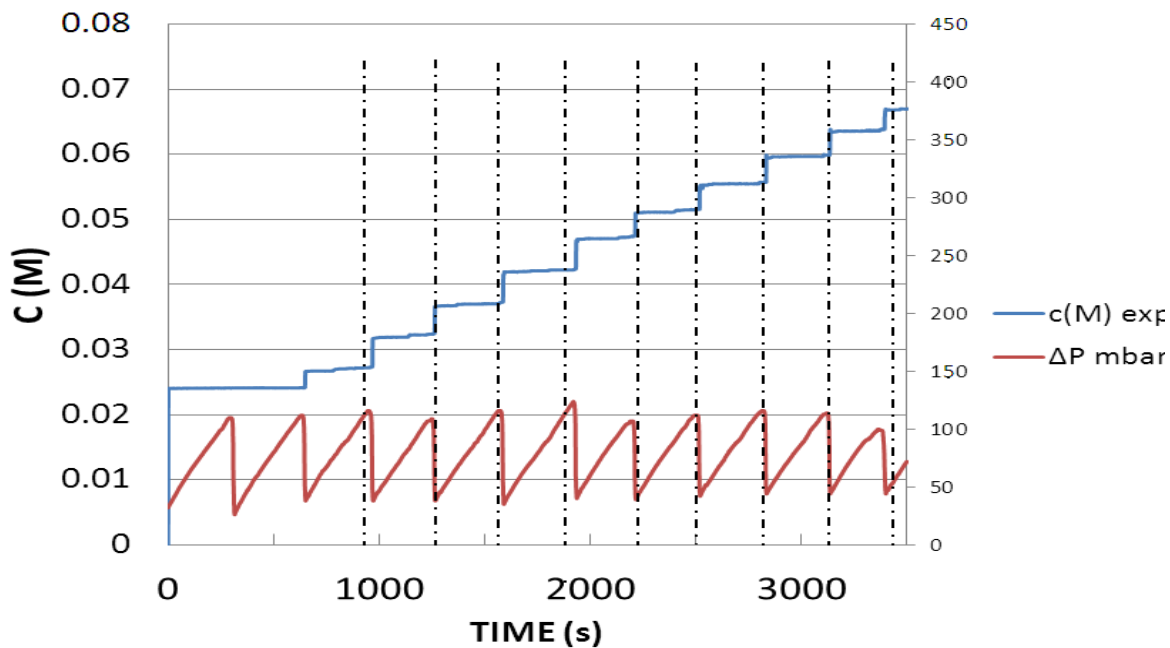
Η επίδραση της ταχύτητας του υγρού (uL) έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του χρόνου που χρειάζεται η επιβολή να φτάνει στην έξοδο του αντιδραστήρα. Με αύξηση της ταχύτητας ο χρόνος μειώνεται ενώ με μείωση της ταχύτητας ο χρόνος μεγαλώνει (πράσινη γραμμής στο διάγραμμα). Ο αριθμός Peclet (Pe) επηρεάζει ποιοτικά το κοίλο μέρος της καμπύλης (κόκκινη γραμμής στο διάγραμμα). Έτσι με αύξηση του αριθμού Peclet το κοίλο μέρος γίνεται πιο έντονο, ενώ με μείωση του αριθμού Peclet γίνεται πιο ομαλό. Η παροχή του υγρού (Q_L) επηρεάζει την κλίση της καμπύλης και με αύξηση της παροχής του υγρού αυξάνεται η κλίση ενώ με μείωση της παροχής μειώνεται (μπλε γραμμής στο διάγραμμα). Τα παραπάνω αποτυπώνονται και στο **διάγραμμα 5** που δείχνει την απόκριση της συγκέντρωσης ιχνηθέτη στην έξοδο του αντιδραστήρα και στο δοχείο ανάμειξης κατά την βηματική επιβολή ιχνηθέτη στην είσοδο του αντιδραστήρα.



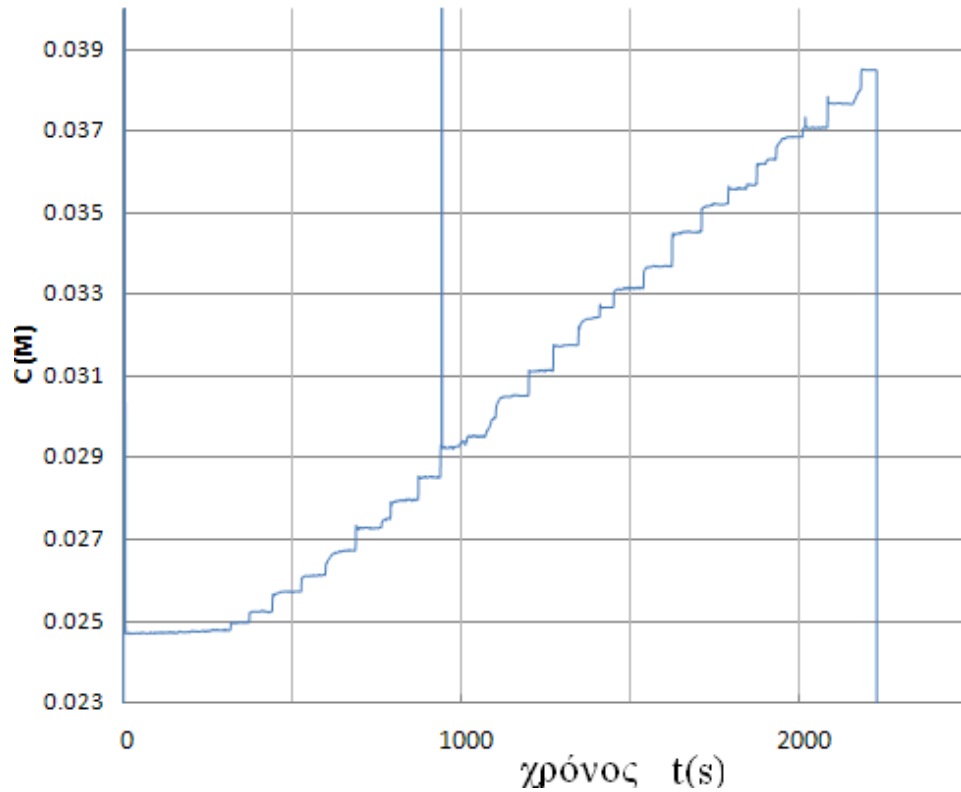
Διάγραμμα 5 : Καμπύλη απόκρισης στην έξοδο του αντιδραστήρα (μπλε) και στο δοχείο ανάμειξης (κόκκινη)

Η μπλε καμπύλη μας δείχνει τα πειραματικά αποτελέσματα όπως αυτά έχουν προκύψει με βάση τις μετρήσεις της αγωγιμότητας στο δοχείο συλλογής σε συνάρτηση με το χρόνο. Η κόκκινη καμπύλη είναι η καμπύλη απόκρισης του δοχείου ανάμειξης. Θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι η συγκέντρωση στην έξοδο του αντιδραστήρα στην αρχή είναι ίση με τη συγκέντρωση του αραιού διαλύματος και στη συνέχεια αυξάνεται μέχρι να φτάσει τη συγκέντρωση του πυκνού διαλύματος. Η κόκκινη καμπύλη (του δοχείου συλλογής) θα είναι αύξουσα χωρίς όμως να είναι δυνατό να φτάσει τη συγκέντρωση του πυκνού εξαιτίας της αρχικής ποσότητας του αραιού διαλύματος το οποίο προϋπάρχει στον αντιδραστήρα πριν τη βηματική επιβολή.

Σε αρκετά πειράματα όμως παρατηρήθηκαν διάφορες αποκλίσεις από αυτές που φαίνονται στο διάγραμμα 3. Σε περιπτώσεις μικρών λόγων αέριας προς υγρής επιφανειακής ταχύτητας ιδιαίτερα σε κατακόρυφους αντιδραστήρες με ανωροή η ροή ήταν τέτοια που το αέριο συμπιεζόταν στην εισοδο, είχαμε διακοπή της ροής για κάποιες χρονικές στιγμές και συσσώρευση στην κλίση, αύξηση του υγρού παρακρατήματος λόγω εισόδου ασυμπίεστου υγρού και αύξηση της πίεσης κατά μήκος της κλίνης που την αναγνωρίζουμε σαν ΔP . Η ιδιαιτερότητα αυτή της ροής είχε ως συνέπεια στο διάγραμμα απόκρισης του δοχείου ανάμειξης να δημιουργούνται «σκαλοπάτια» από την διακοπή της ροής και την απότομη εκροή μεγάλης ποσότητας υγρού κατά την αποσυμπίεση της εισόδου το οποίο δυσχαίρανε την επεξεργασία των αποτελεσμάτων και δημιουργήσε αβεβαιότητα στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Τα «σκαλοπάτια» αυτά μπορούσαν να είναι έντονα, ομαλά και λίγα στον αριθμό (όπως φαίνεται στο **διάγραμμα 6**) ή λιγότερο έντονα όχι ομαλά και πολλά στον αριθμό (όπως στο **διάγραμμα 7**).

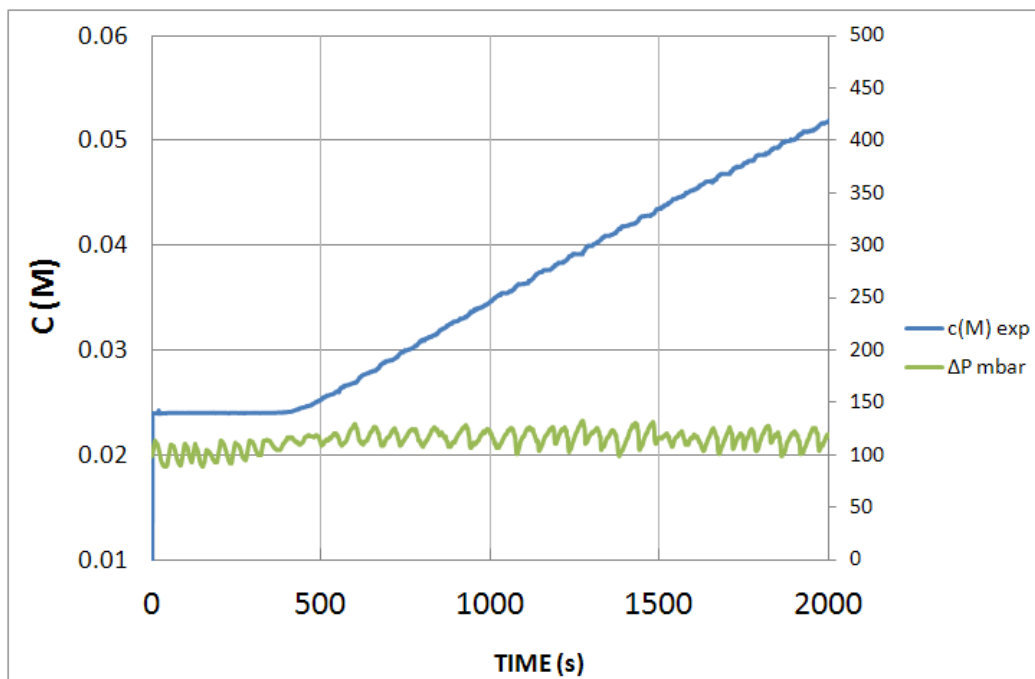


Διάγραμμα 6 : Απόκριση στο δοχείο ανάμειξης και ΔP στον αντιδραστήρα με συνεχή / διακοπτόμενη ροή



Διάγραμμα 7 : Απόκριση στο δοχείο ανάμειξης με ανωμαλίες της ροής που δημιουργούσαν πολλά, όχι έντονα και μη ομαλά σκαλοπάτια

Υπήρχαν όμως κ περιπτώσεις που η ροή ήταν ομαλή (όπως στο **διάγραμμα 8**) χωρίς σκαλοπάτια



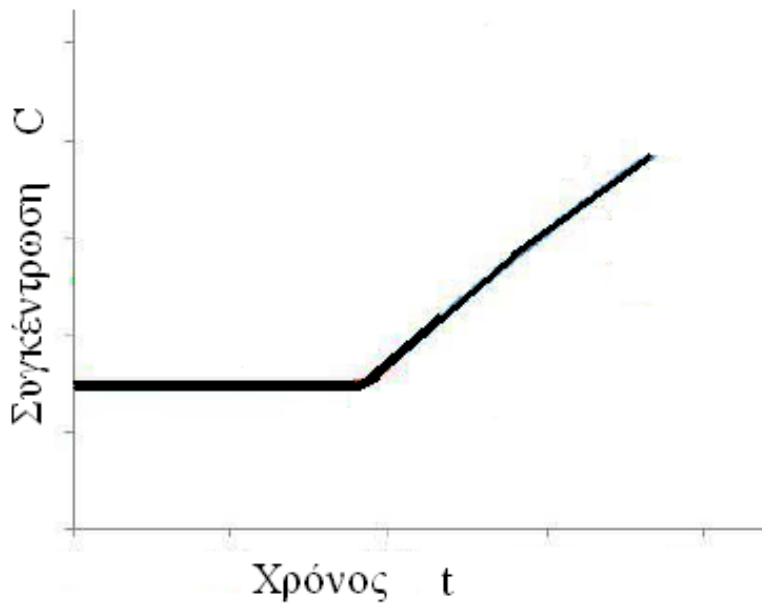
Διάγραμμα 8 : Απόκριση στο δοχείο ανάμειξης και ΔP στον αντιδραστήρα για ομαλή ροή

4.8 Επεξεργασία καμπυλών απόκρισης

Για τον τρόπο υπολογισμού των ρευστοδυναμικών αυτών χαρακτηριστικών διακρίνουμε δύο διαφορετικές περιπτώσεις ανάλογα με την ποιότητα της καμπύλης της μεταβολής του ιχνηθέτη στο δοχείο ανάμειξης. Έτσι λοιπόν έχουμε :

4.8.1 Επεξεργασία ομαλής καμπύλης μεταβολής ιχνηθέτη, σταθερή ροή

Σε αυτήν την περίπτωση στην πειραματική καμπύλη μας διακρίνουμε τα εξής. Ένα ευθύγραμμο τμήμα πριν τη χρονική στιγμή της επιβολής και ένα ομαλό καμπύλο τμήμα, όπως ακριβώς φαίνεται στο **διάγραμμα 9**



Διάγραμμα 9 : Τυπική μορφή πειραματικής καμπύλης

Για το δοχείο υποδοχής του ιχνηθέτη προφανώς θα ισχύει ότι :

$$V_i = V_0 + Vt_i$$

όπου V αποτελεί τη σταθερή παροχή του διαλύματος ιχνηθέτη. Πρώτα θα υπολογίσουμε την αθροιστική κατανομή χρόνου παραμονής αφαιρώντας την επίπτωση του δοχείου ανάμειξης. Το ισοζύγιο μάζας του ιχνηθέτη στο δοχείο ανάμειξης δίνει ότι :

$$V_i C_i - V_{i-1} C_{i-1} = \Delta t V C_{i/i-1}^*$$

και η επίλυση αυτής μας δίνει ότι :

$$C^*_{\left(\frac{t_i+t_{i-1}}{2}\right)} = \frac{\left(\frac{V_o}{V} + t_i\right)C_i - \left(\frac{V_o}{V} + t_{i-1}\right)C_{i-1}}{t_i - t_{i-1}}$$

Όπου ο δείκτης i αναφέρεται για τη χρονική στιγμή $t = i$, ενώ ο δείκτης $i-1$ αναφέρεται για την ακριβώς προηγούμενη χρονική στιγμή, δηλαδή την $t = i-1$

Η $C^*_{\left(\frac{t_i+t_{i-1}}{2}\right)}$ αποτελεί τη συγκέντρωση του ιχνηθέτη στην έξοδο του συστήματος πριν εισέλθει όμως στο δοχείο ανάμειξης και αντιστοιχεί στη μέση τιμή των χρόνων i και $i-1$, δηλαδή στη χρονική στιγμή $\frac{t_i+t_{i-1}}{2}$. Άρα η καμπύλη $[C^*_{\left(\frac{t_i+t_{i-1}}{2}\right)}]$ ως προς τη χρονική στιγμή $[\frac{t_i+t_{i-1}}{2}]$ είναι η αθροιστική κατανομή των χρόνων παραμονής του ιχνηθέτη στο σύστημα. Συνεπώς από την καμπύλη αυτή μπορούν να υπολογιστούν τα t_{tot} και σ^2_{tot} .

Επίσης από τα blank πειράματα (πειράματα όπου έχουμε ολόκληρο το σύστημα χωρίς όμως την ύπαρξη του αντιδραστήρα) έχουμε και ένα $t_{1,2}$ και $\sigma^2_{1,2}$ όπου $t_{1,2} = t_1+t_2$ και $\sigma^2_{1,2} = \sigma^2_1+\sigma^2_2$ με

t_1 : χρόνος παραμονής στο πριν την κλίνη μέρος (είσοδος)

t_2 : χρόνος παραμονής στο μετά την κλίνη μέρος (έξοδος)

σ^2_1 : διασπορά στο πριν την κλίνη μέρος (είσοδος)

σ^2_2 : διασπορά στο μετά την κλίνη μέρος (έξοδος)

Για να μην καταφύγουμε σε πολύπλοκες σχέσεις από-συνέλιξης, θεωρούμε ότι ισχύει :

$$t_{tot} = t_1 + t_{bed} + t_2 \Leftrightarrow t_{tot} = t_{1,2} + t_{bed} \Leftrightarrow t_{bed} = t_{tot} - t_{1,2} \quad \text{και}$$

$$\sigma^2_{tot} = \sigma^2_1 + \sigma^2_{bed} + \sigma^2_2 \Leftrightarrow \sigma^2_{tot} = \sigma^2_{1,2} + \sigma^2_{bed} \Leftrightarrow \sigma^2_{bed} = \sigma^2_{tot} - \sigma^2_{1,2}$$

$$\text{Κατόπιν προκύπτει ότι : } \sigma_{\ominus bed}^2 = \frac{\sigma^2_{bed}}{t_{bed}} = \frac{\sigma^2_{tot} - \sigma^2_{1,2}}{(t_{tot} - t_{1,2})^2}$$

Οπότε πλέον ο αριθμός Pe είναι εύκολο να υπολογισθεί από τη σχέση του κλειστού δοχείου λύνοντας με τη μέθοδο δοκιμής – σφάλματος την παρακάτω εξίσωση :

$$\sigma_{\ominus bed}^2 = 2\left(\frac{1}{Pe}\right) - 2\left(\frac{1}{Pe}\right)^2 [1 - e^{-Pe}]$$

Ο υπολογισμός των μέσων χρόνων παραμονής t_{tot} και $t_{1,2}$ και των τυπικών αποκλίσεων σ_{tot} και $\sigma_{1,2}$ από τα διακριτά υπολογιζόμενα δεδομένα συγκέντρωσης εξόδου από την έξοδο C^* χρόνου t γίνεται με αριθμητική ολοκλήρωση χρησιμοποιώντας τις παρακάτω σχέσεις που ισχύουν για βηματική επιβολή ιχνηθέτη :

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{C_{MAX}} t dC^*}{\int_0^{C_{MAX}} dC^*} = \frac{\sum \frac{1}{2} (t_i - t_{i-1}) * \Delta C^*_i}{C_{max}}$$

και

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{C_{MAX}} (t - \bar{t})^2 dC^*}{\int_0^{C_{MAX}} dC^*} = \frac{\sum \frac{1}{2} [(t_i - \bar{t})^2 - (t_{i-1} - \bar{t})^2] * \Delta C^*_i}{C_{max}}$$

Όπου C_{max} η συγκέντρωση του ιχνηθέτη στο διάλυμα που εισεέρχεται με βηματική επιβολή.

Από αυτήν την ανάλυση είναι δυνατόν να υπολογιστεί και το υγρό παρακράτημα (hold-up) μέσω του t_{bed} από την εξίσωση :

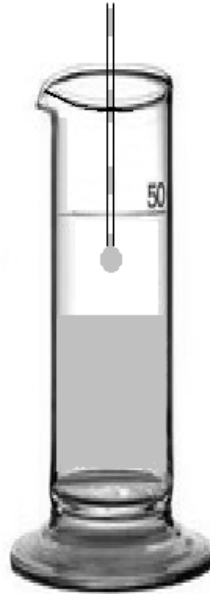
$$h_L = \frac{t_{bed} \cdot \dot{V}}{V_{bed} \cdot \epsilon_{bed}}$$

Ο υπολογισμός των παραμέτρων μεσου χρόνου και της τυπικής απόκλισης της κατανομής για τα τυφλά πειράματα (σύστημα εισόδου-εξόδου) ($t_{1,2}$ και $\sigma^2_{1,2}$) και του όλου συστήματος (t_{tot} και σ^2_{tot}) σε αυτή την περίπτωση μπορεί να γίνει είτε με χρήση των πειραματικής καμπύλης απόκρισης του δοχείου ανάμειξης, είτε της θεωρητικής καμπύλης που έχει προσαρμοστεί στα πειραματικά αυτά δεδομένα με την μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων TDMA και χρήση της μεθόδου αριστοποίησης Simplex. Σε κάθε περίπτωση επιλέχθηκε βέβαια ως πιο έγκυρη ο υπολογισμός από πειραματικά δεδομένα.

4.8.2 Επεξεργασία μη βαθμωτή καμπύλης μεταβολής συγκέντρωσης ιχνηθέτη

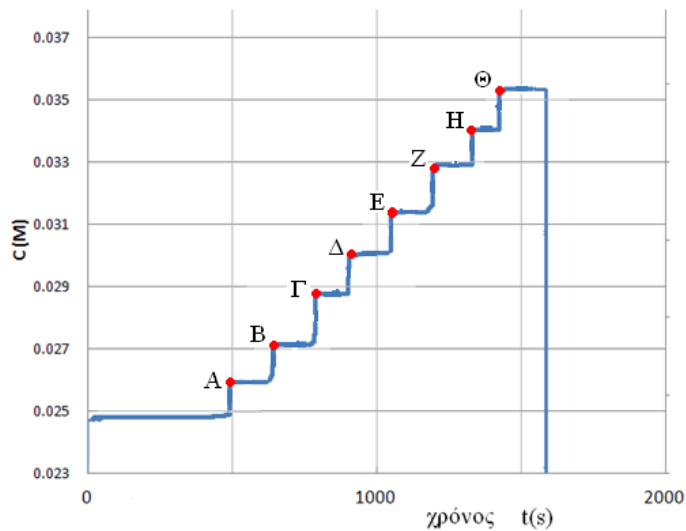
Διακρίνονται δύο περιπτώσεις βαθμωτής μεταβολής συγκέντρωσης ιχνηθέτη :

α) Σταθερή ροή και δημιουργία σταγόνας υγρού στο σωληνάκι τροφοδοσίας του δοχείου ανάμειξης, όπως ακριβώς φαίνεται στην **εικόνα 17**.



Εικόνα 17 : Δημιουργία σταγόνας υγρού στο σωληνάκι τροφοδοσίας του δοχείου ανάμειξης

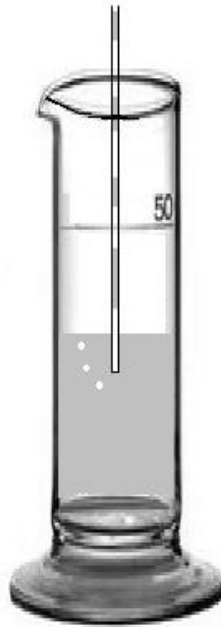
Στην περίπτωση αυτή η καθυστέρηση οφείλεται στη συσσώρευση του υγρού εξόδου στο σωληνάκι. Η μορφή της μεταβολής της συγκέντρωσης στο δοχείο συλλογής σε συνάρτηση με το χρόνο θα είναι όπως φαίνεται στο **διάγραμμα 10**.



Διάγραμμα 10 : Μεταβολή της συγκέντρωσης στο δοχείο συλλογής σε συνάρτηση με το χρόνο στην περίπτωση σταθερής ροής και δημιουργίας σταγόνας υγρού στο σωληνάκι εξόδου

Τότε τα σημεία που λαμβάνουμε υπ' όψη είναι τα σημεία A,B,Γ,... που αφορούν τις συγκεντρώσεις $C_A, C_B, C_\Gamma, \dots$ στους αντίστοιχους χρόνους $t_A, t_B, t_\Gamma, \dots$. Από την καμπύλη που προκύπτει $(C_A, t_A), (C_B, t_B), (C_\Gamma, t_\Gamma), \dots$ υπολογίζονται τα $t_{1,2}$ και $\sigma^2_{1,2}$.

Στα πειράματα που διενεργήθηκαν στην παρούσα διπλωματική για την αποφυγή αυτής της κατάστασης το σωληνάκι εξόδου ήταν πάντοτε βυθισμένο στο δοχείο συλλογής, όπως ακριβώς φαίνεται στην **εικόνα 18**.



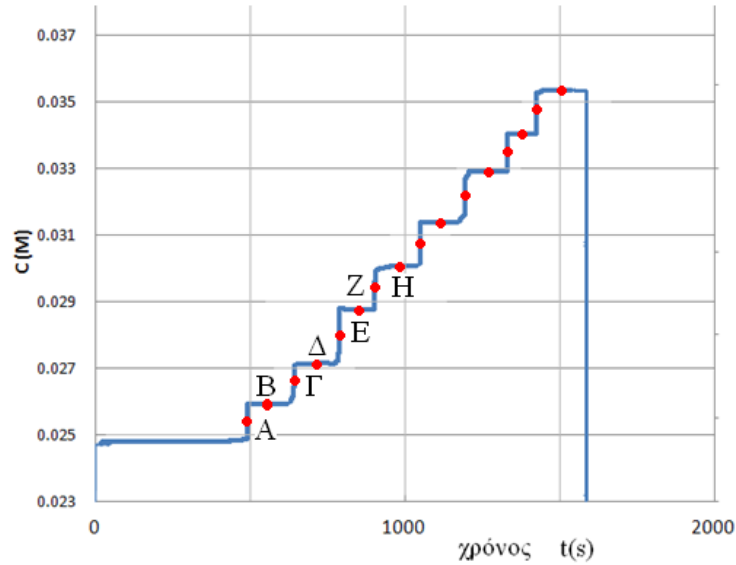
Εικόνα 18 : Το σωληνάκι εξόδου είναι βυθισμένο στο δοχείο συλλογής

β) Μη σταθερή ροή / Διακοπτόμενη ροή

Στην περίπτωση αυτή η ροή διακόπτεται στις χρονικές στιγμές $t_A, t_B, t_\Gamma, \dots$ και έχουμε συσσώρευση στην κλίνη, αύξηση του υγρού παρακρατήματος λόγω εισόδου ασυμπίεστου υγρού και αύξηση της πίεσης κατά μήκος της κλίνης που την αναγνωρίζουμε σαν ΔP . Κατά τη συσσώρευση το υγρό παρακράτημα φθάνει στη μέγιστη τιμή ($h_{L(A-\varepsilon)}$) και τότε αμέσως για ένα πολύ μικρό διάστημα ίσο με 2ε έχουμε μερικό άδειασμα της κλίνης με το υγρό παρακράτημα να παίρνει τη μικρότερη τιμή του ($h_{L(A+\varepsilon)}$). Υποθέτουμε μια ψευδομόνιμη κατάσταση και ότι αυτή αντιστοιχεί σε μία συνεχή ροή με σταθερό υγρο παρακράτημα :

$$h_L = \frac{h_{L(A-\varepsilon)} + h_{L(A+\varepsilon)}}{2}$$

Η μεταβολή της συγκέντρωσης στο δοχείο συλλογής φαίνεται στο **διάγραμμα 11** :



Διάγραμμα 11 : Μεταβολή της συγκέντρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο στην περίπτωση μη σταθερής ροής

Θα υπολογίσουμε την καμπύλη (C_A, t_A) , (C_B, t_B) , (C_Γ, t_Γ) ,..... ως εξής :

Όπου $C_A, C_B, C_\Gamma, \dots$ τα μέσα των κάθετων τμημάτων : $C_A = \frac{C_{A1} + C_{A2}}{2}$. Η συνέχεια της μεθόδου γίνεται όπως ακριβώς στην περίπτωση α για τον υπολογισμό των t_{tot} και σ_{tot}^2 και εν συνεχεία μέσω των blank πειραμάτων υπολογίζουμε τα $t_{1,2}$ και $\sigma_{1,2}^2$. Τελικώς υπολογίζονται τα t_{bed} , σ_{bed}^2 , σ_{Θ}^2 και Pe από τις γνωστές εξισώσεις ομαλής ροής :

$$t_{tot} = t_1 + t_{bed} + t_2 \Leftrightarrow t_{tot} = t_{1,2} + t_{bed} \Leftrightarrow t_{bed} = t_{tot} - t_{1,2} \quad \text{και}$$

$$\sigma_{tot}^2 = \sigma_1^2 + \sigma_{bed}^2 + \sigma_2^2 \Leftrightarrow \sigma_{tot}^2 = \sigma_{1,2}^2 + \sigma_{bed}^2 \Leftrightarrow \sigma_{bed}^2 = \sigma_{tot}^2 - \sigma_{1,2}^2$$

$$\text{Κατόπιν κατά τα γνωστά προκύπτει ότι : } \sigma_{\Theta}^2 = \frac{\sigma_{bed}^2}{t_{bed}} = \frac{\sigma_{tot}^2 - \sigma_{1,2}^2}{(t_{tot} - t_{1,2})^2}$$

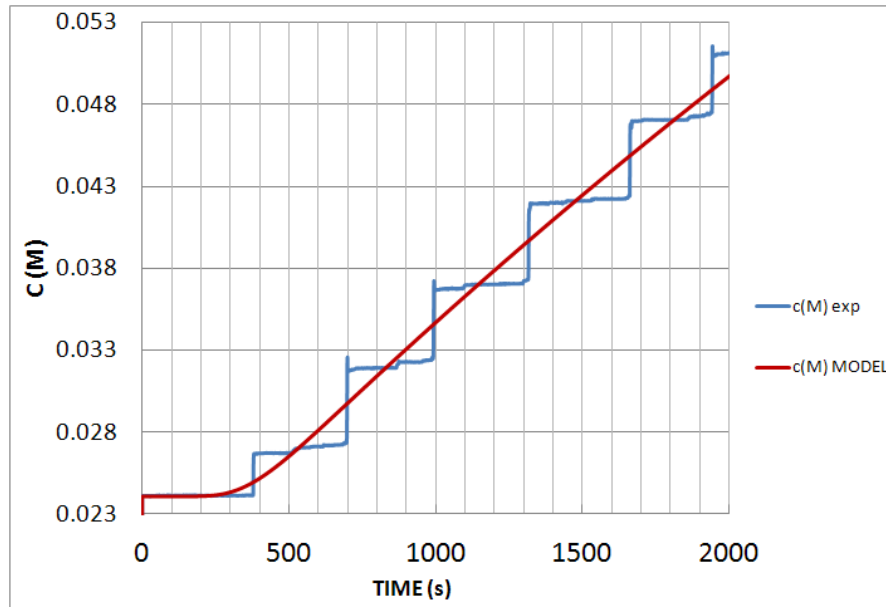
Οπότε πλέον ο αριθμός Pe είναι εύκολο να υπολογισθεί από τη γνωστή σχέση του κλειστού δοχείου λύνοντας με τη μέθοδο δοκιμής – σφάλματος την παρακάτω εξίσωση :

Από αυτήν την ανάλυση είναι δυνατόν να υπολογιστεί και το υγρό παρακράτημα (hold-up) μέσω του t_{bed} από την εξίσωση :

$$h_L = \frac{t_{bed} \overset{\circ}{V}}{V_{bed} \mathcal{E}_{bed}}$$

Το μοντέλο της σημειακής επεξεργασίας όπως αναλύθηκε και όπως αυτό εφαρμόστηκε στα πειράματα μη σταθερής/διακοπτόμενης ροής έχει το πρόβλημα του πραγματικού t_0 . Σ' αυτές τις

περιπτώσεις η επεξεργασία έγινε με βάση τη θεωρητική καμπύλη που έχει προσαρμοστεί στα πειραματικά δεδομένα με τη μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων TDMA και χρήση της μεθόδου αριστοποίησης Simplex όπως φαίνεται στο **διάγραμμα 12**.



Διάγραμμα 12 : Προσέγγιση εξομάλυνση της καμπύλης απόκρισης δοχείου ανάμειξης με σκαλοπάτια με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων με τη χρήση της Simplex

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Αναλυτική περιγραφή της μονάδας

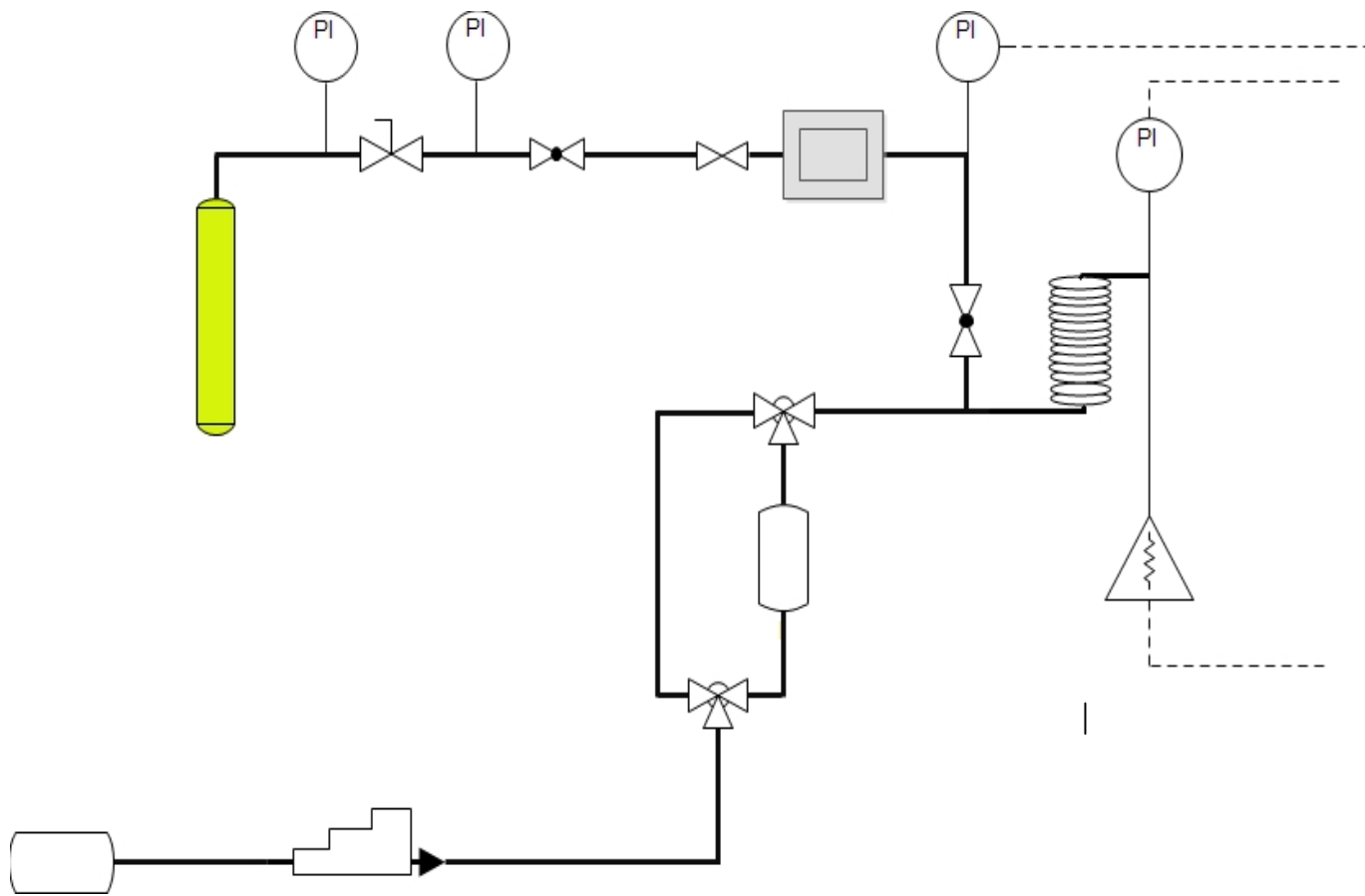
Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν στην εργαστήριακή Μονάδα Μηχανικής Διεργασιών Υδρογονανθράκων και Βιοκαυσίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η συγκεκριμένη μονάδα είχε χρησιμοποιηθεί και στο παρελθόν από τους διπλωματούχους χημικούς μηχανικούς Βονόρτα Ανδρέα και Πουλάκη Ευάγγελο οι οποίοι είχαν μελετήσει το εν λόγω σύστημα με διαφορετικούς τρόπους. Ο μεν πρώτος μελέτησε σύστημα κατωροής με το αέριο να εισάγεται κανονικά στο σημείο ανάμειξης με τον αντιδραστήρα, ενώ ο δεύτερος μελέτησε σύστημα κατωροής με το αέριο να εισάγεται με σύριγγα στο σημείο ανάμειξης. Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε μονάχα σύστημα ανωροής και μελετήθηκαν σε 6 διαφορετικούς αντιδραστήρες και οι δύο αυτοί τρόποι εισαγωγής του αερίου στο σημείο ανάμειξης. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων αυτών για την προσομοίωση της υγρής φάσης χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα χλωριούχου καλίου, ενώ για την προσομοίωση της αέριας φάσης χρησιμοποιήθηκε άζωτο. Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διαφανείς κατασκευασμένοι από πολυαιθυλένιο με εσωτερική διάμετρο 2,06 mm και μήκη 0,32 και 1 m. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες ανωροής υγρού και αερίου, με εύρος επιφανειακών ταχυτήτων υγρού $3,3 \times 10^{-4} - 1,67 \times 10^{-3}$ (4, 10.5, 20 g/h) και λόγοι ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης 2.5, 5, 10, 20, 40.

Τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των 6 αντιδραστήρων που διερευνήθηκαν φαίνονται αναλυτικά στον **πίνακα 2**:

Πίνακας 2 : Αναλυτικός Πίνακας των έξι αντιδραστήρων που μελετήθηκαν

Αντιδραστήρας	Διάταξη	Μήκος	Διάμετρος	Πληρωτικό Υλικό
VRS	Κατακόρυφος	99cm	2,06mm	Σφαιρικά (0,15mm – 0,19mm)
SRS	Κατακόρυφος	99cm	2,06mm	Σφαιρικά (0,15mm – 0,19mm)
VRC	Σπειροειδής	99cm	2,06mm	Κεραμικά κυλινδρικά 0,16mm
SRC	Σπειροειδής	32cm	2,06mm	Κεραμικά κυλινδρικά 0,16mm
SRCv	Σπειροειδής	32cm+50 cm κενό	2,06mm	Κεραμικά κυλινδρικά 0,16mm
	Σπειροειδής	30cm	2,06mm	Τριμένο κεραμικό (200μm)

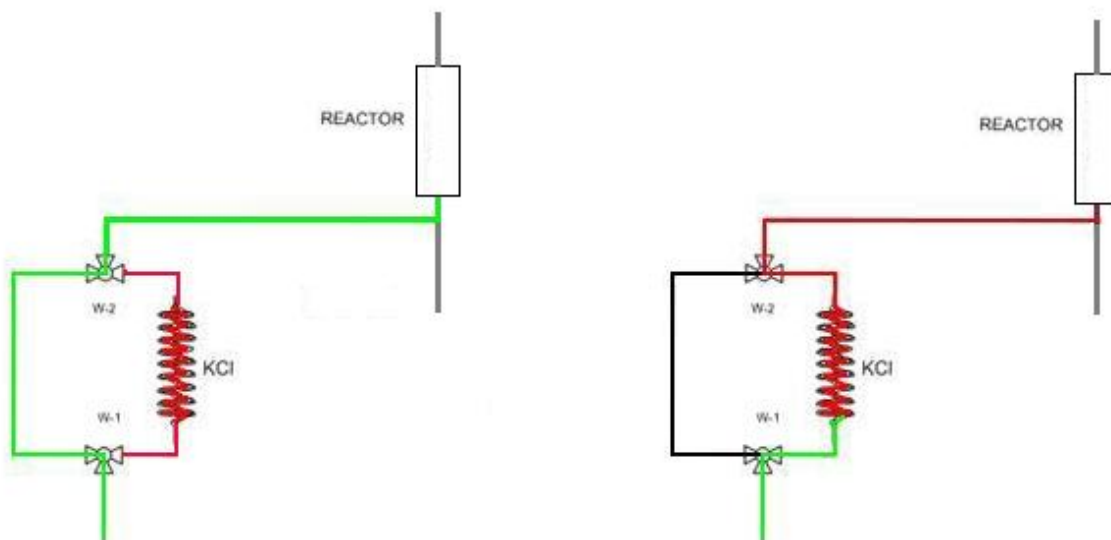
Το διάγραμμα ροής της μονάδας φαίνεται στην επόμενη σελίδα (**διάγραμμα 13**)



Διάγραμμα 13 : Διάγραμμα ροής μονάδας

Η γραμμή της αέριας φάσης ξεκινάει από τη φιάλη αζώτου (N_2) πάνω στην οποία είναι προσαρμοσμένος ο μειωτήρας πίεσης ώστε στην έξοδο η πίεση να είναι σχεδόν 5 bar. Στη συνέχεια υπάρχει τοποθετημένη μια σφαιρική βάννα και έπειτα ο ρυθμιστής της ροής της αέριας φάσης. Κατόπιν είναι τοποθετημένη μία ανεπίστροφη βάννα για λόγους ασφαλείας ώστε να μην υπάρχει πιθανότητα εισαγωγής υγρού στη γραμμή του αερίου το οποίο πιθανόν να δημιουργούσε βλάβη στο ρυθμιστή του αέριας φάσης.

Η γραμμή της υγρής φάσης ξεκινά από το δοχείο στο οποίο υπάρχει το αραιό διάλυμα KCl το οποίο βρίσκεται τοποθετημένο πάνω σε ένα ηλεκτρονικό ζυγό. Στη συνέχεια βρίσκεται η εμβολοφόρος αντλία με την οποία ρυθμίζεται η ροή της υγρής φάσης και στην συνέχεια πριν την είσοδο της υγρής φάσης στον αντιδραστήρα βρίσκονται δυο τρίοδες βάννες (όπως φαίνονται στην **εικόνα 19**) οι οποίες ανάμεσά τους σχηματίζουν δυο παράλληλες γραμμές. Στη μια γραμμή δε παρεμβάλλεται τίποτα ενώ στην άλλη υπάρχει ο χώρος αποθήκευσης του πυκνού διαλύματος KCl που έχει τη μορφή σπειροειδή σωλήνα μεγάλου μήκους. Με αυτόν τον τρόπο έχουμε μια γραμμή για να περνά το αραιό διάλυμα το οποίο κατά τη διάρκεια του πειράματος θα στέλνει η αντλία και την άλλη γραμμή η οποία με το γύρισμα των δυο τρίοδων βανών θα υποχρεώνει το αραιό διάλυμα να περάσει από τον σωλήνα που βρίσκεται το πυκνό διάλυμα ώστε τελικά στην είσοδο του αντιδραστήρα η παροχή του υγρού να προέρχεται από το πυκνό διάλυμα. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται άμεση επιβολή του ιχνηθέτη στην είσοδο. Πρέπει να αναφερθεί πως το μεγάλο μήκος του σωλήνα που βρίσκεται το πυκνό διάλυμα εξασφαλίζει πως όποια διάχυση υπάρξει κατά την επαφή του αραιού με το πυκνό διάλυμα δε θα προλάβει να φτάσει στην είσοδο του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια του πειράματος.

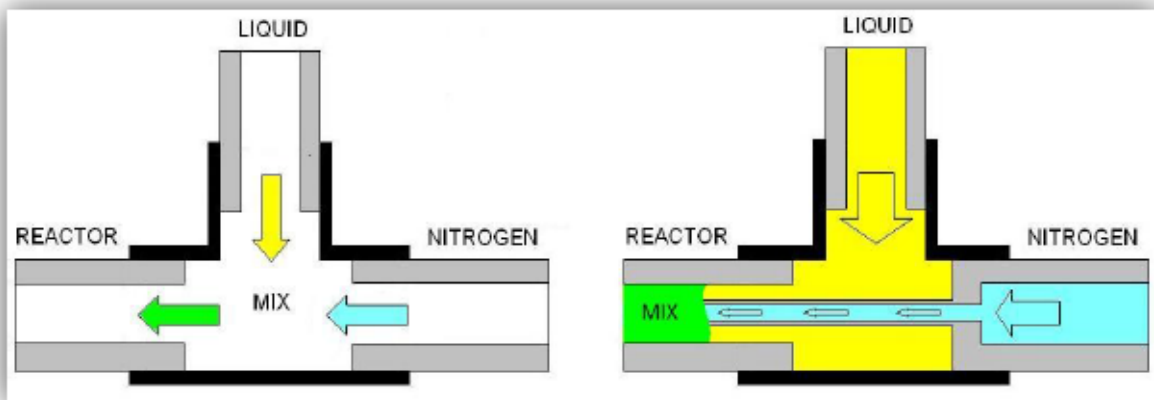


Εικόνα 19 : Λειτουργία τρίοδων βάνων για την εισαγωγή αραιού διαλύματος (αριστερά) , ιχνηθέτη (δεξιά)

Στην έξοδο του αντιδραστήρα γίνεται ο διαχωρισμός της αέριας και της υγρής φάσης με την αέρια φάση να καταλήγει σε ένα μανόμετρο και την υγρή φάση να οδηγείται σε ένα δοχείο το οποίο βρίσκεται τοποθετημένο πάνω σε μια συσκευή ανάδευσης. Τέλος μέσα στο δοχείο υπάρχει ένα ηλεκτρόδιο το οποίο μετρά την αγωγιμότητα του υγρού.

Στην μονάδα υπάρχει H/Y οποίος είναι συνδεδεμένος με τον ζυγό, τον ρυθμιστή ροής της αέριας φάσης, το αγωγιμόμετρο και τα δυο μανόμετρα στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα. Μέσω του H/Y γίνεται η ρύθμιση της παροχής της αέριας φάσης καθώς και η παρακολούθηση από τα δύο ηλεκτρονικά μανόμετρα της διαφοράς πίεσης στην είσοδο και την έξοδο, η εξέλιξη της αγωγιμότητας με το χρόνο στο δοχείο ανάμειξης και τέλος η έμμεση παρακολούθηση της παροχής της υγρής φάσης από τα δεδομένα του ζυγού με τον υπολογισμό του ρυθμού μεταβολής του βάρους του δοχείου με το αραιό διάλυμα KCL. Όλα τα παραπάνω δεδομένα αποθηκεύονται σε txt αρχεία.

Όσον αφορά το σχεδιασμό της μονάδας σημαντικό είναι ο τρόπος εισαγωγής της αέριας και της υγρής φάσης στον αντιδραστήρα. Στην είσοδο του αντιδραστήρα υπάρχει ένας σύνδεσμος T που ενώνει τις παροχές αερίου και υγρού και τις οδηγεί στον αντιδραστήρα, έτσι η ανάμειξη των ροών αερίου και υγρού γίνεται πριν την είσοδο του αντιδραστήρα. Στόχος των πειραμάτων που έγιναν εδώ είναι η ανάμειξη να γίνεται σε κάποιες κλίνες κατευθείαν στην είσοδο του αντιδραστήρα πράγμα το οποίο έγινε με επέκταση της γραμμής της αέριας φάσης μέχρι την είσοδο του αντιδραστήρα, ενώ σε κάποιες άλλες να γίνεται πριν την είσοδο. Η διαφορά ανάμεσα στις δυο εισόδους είναι απλά η χρήση μιας σύριγγας και φαίνεται στην **εικόνα 20** :



Εικόνα 20 : Αριστερά εισαγωγή αερίου χωρίς χρήση σύριγγας. Δεξιά εισαγωγή αερίου με χρήση σύριγγας

5.2 Πειραματική διαδικασία

Η αναλυτική πειραματική διαδικασία χωρίζεται σε 2 μέρη. Την προεργασία – προετοιμασία του πειράματος και το καθ'αυτό πείραμα .

Η προετοιμασία του πειράματος ξεκινάει με προσεκτική ζύγιση στον ηλεκτρονικό ζυγό ποσότητας περίπου 10g KCl. Παρασκευάζουμε πυκνό υδατικό διάλυμα KCl (συγκέντρωσης περίπου 0,26 M το οποίο αποτελεί τον ιχνηθέτη) διαλυτοποιώντας την παραπάνω ποσότητα σε περίπου 520g απιονισμένο νερό με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Με τη χρήση ηλεκτρονικού αγωγιμόμετρου σημειώνουμε τη θερμοκρασία και την αγωγιμότητα του διαλύματος. Εν συνέχεια ζυγίζουμε προσεκτικά στον ηλεκτρονικό ζυγό ποσότητα περίπου 1,05g KCl. Παρασκευάζουμε αραιό υδατικό διάλυμα KCl (συγκέντρωσης περίπου 0,024M το οποίο αποτελεί το αραιό διάλυμα) διαλυτοποιώντας αυτήν την ποσότητα σε περίπου 570g απιονισμένο νερό. Η διαλυτοποίηση γίνεται σταδιακά με την προσθήκη περίπου 200g νερό στο πρώτο βήμα, 70g στο δεύτερο, 190g στο τρίτο και 110g στο τέταρτο ώστε να πραγματοποιείται και ταυτόχρονη βαθμονόμηση (calibration) του ηλεκτρονικού αγωγιμομέτρου. Η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται ώστε να είναι εφικτή η μετατροπή της αγωγιμότητας σε συγκέντρωση. Η διαλυτοποίηση γίνεται με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα ενώ παράλληλα σημειώνονται και οι θερμοκρασίες της κάθε μέτρησης. Μέρος αυτής της ποσότητας (περίπου 30g αραιού υδατικού διαλύματος KCl) τοποθετούνται στο προζυγισμένο δοχείο πλήρους ανάμειξης (δοχείο συλλογής - Vessel) όπου προϋπάρχει ένας μικρός μαγνητικός αναδευτήρας. Σε αυτό το σημείο έχουμε συγκεντρώσει τα αρχικά δεδομένα μας ως εξής :

Πίνακας 3 : Τυπικό δείγμα πειραματικής αναφοράς

ΙΧΝΗΘΕΤΗΣ				
$m_{KCl} = 10,009 \text{ gr}$				
$m_{H_2O} = 520,71 \text{ gr}$				
Conductivity = 33,29 mS				
Temperature = 28,1 °C				
ΑΡΑΙΟ ΔΙΑΛΥΜΑ				
$m_{KCl} = 1,043 \text{ gr}$				
m_{H_2O}	201,64gr	270,21gr	460,16gr	571,06gr
Conductivity	9,345 mS	6,975 mS	4,12mS	3,335mS
Temperature	28,1°C	28,1°C	28,2°C	28,3°C
ΔΟΧΕΙΟ ΣΥΛΛΟΓΗΣ				
$m(\text{vessel}) = 212,46 \text{ gr}$				
$m(o) = 30,76 \text{ gr}$				
$m(\text{final}) =$				

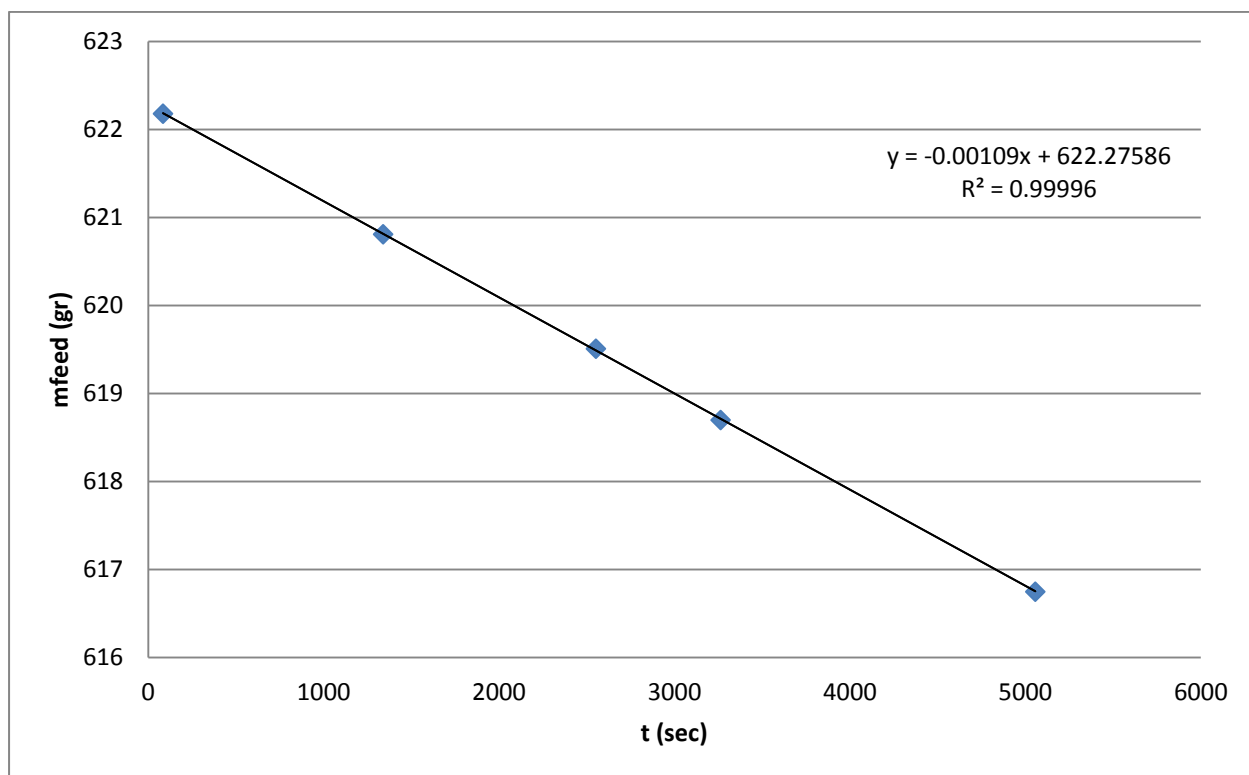
Στην αρχή ρυθμίζουμε καταλλήλως τις δύο τρίοδες βάνες ώστε να επιλεγεί η γραμμή που περιέχει το σωλήνα – δοχείο το οποίο θα γεμίσει με τον ιχνηθέτη. Τοποθετούμε το διάλυμα με τον ιχνηθέτη στην αντλία και την ενεργοποιούμε στη μέγιστη παροχή της για χρονικό διάστημα περίπου 30 – 40 λεπτών. Έτσι επιτυγχάνουμε να γεμίσει πλήρως ο σωλήνας – δοχείο με τον ιχνηθέτη. Κατόπιν κλείνουμε την αντλία και αλλάζουμε ταυτόχρονα θέση και στις δύο τρίοδες βάνες. Έτσι επιλέγουμε την άλλη γραμμή που συνδέει την αντλία απευθείας με την είσοδο του αντιδραστήρα. Στη συνέχεια τοποθετούμε το αραιό διάλυμα πάνω σε ηλεκτρονικό ζυγό και το συνδέουμε με την αντλία την οποία την ενεργοποιούμε στη μέγιστη παροχή της ώστε ο αντιδραστήρας να ξεπλυθεί από το υπάρχον πυκνό διάλυμα. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι οι δύο παραπάνω διαδικασίες (γέμισμα του σωλήνα – δοχείου με τον ιχνηθέτη και έκπλυση του αντιδραστήρα από τον ιχνηθέτη) γίνονται με υψηλή παροχή αερίου (περίπου 1800Nml / h) ώστε να αποφευχθεί το ενδεχόμενο εισροής της υγρής φάσης στη γραμμή του αερίου.

Πλέον η μονάδα είναι έτοιμη για τη διεξαγωγή του πειράματος. Το πρώτο βήμα είναι η ρύθμιση των δύο μεταβλητών του πειράματος. Οι μεταβλητές του πειράματος είναι η παροχή της αέριας φάσης (U_G) και η παροχή της υγρής φάσης (U_L). Ενεργοποιούμε την αντλία στην κατάλληλη ένδειξη και το ρυθμιστικό του αερίου στην κατάλληλη παροχή (μέσω του προγράμματος Advance Tech Adamview του ηλεκτρονικού υπολογιστή). Στη συνέχεια αναμένουμε στο σύστημα μας να επικρατήσουν μόνιμες συνθήκες. Η χρονική διάρκεια που απαιτείται για την επίτευξη μόνιμων συνθηκών ποικίλει και εξαρτάται από τον αντιδραστήρα και από τις παροχές υγρής και αέριας φάσης. Έτσι υπήρχαν πειράματα τα οποία απαιτούσαν αναμονή 10 ή ακόμα και 12 ώρες για τη δημιουργία μόνιμων συνθηκών, ενώ από την άλλη υπήρχαν πειράματα (blank πειράματα χωρίς αντιδραστήρα) στα οποία επικρατούσαν μόνιμες συνθήκες σε μικρό χρονικό διάστημα (περίπου 5 λεπτών). Εμείς μπορούσαμε να αντιληφθούμε τη μόνιμη κατάσταση παρακολουθώντας τη ροή μέσα στον αντιδραστήρα να είναι ομαλή χωρίς τυχάιες μεταβολές αλλά και με την παρακολούθηση της πτώσης πίεσης μεταξύ της εισόδου και της εξόδου του αντιδραστήρα περιμένοντας την να έχει ομαλοποιηθεί ή να έχει μικρές περιοδικές διακυμάνσεις. Κατά τη διάρκεια αναμονής μόνιμων συνθηκών σημειώνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα η εκάστοτε χρονική στιγμή και η μάζα του αραιού διαλύματος όπως φαίνονται στον **πίνακα 4**.

Πίνακας 4 : Τυπκές μετρήσεις μάζας αραιού δοχείου σε συνάρτηση με το χρόνο για την εύρεση της πραγματικής παροχής

t (sec)	m_{feed} (gr)
84	622,18
1339	620,81
2552	619,51
3263	618,7
5057	616,75

Έτσι με αυτόν τον τρόπο έχουμε σημεία μάζας αραιού διαλύματος και χρόνου. Κατόπιν κάνουμε γραμμική προσαρμογή των σημείων αυτών, με τη χρήση της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων (διάγραμμα 14), ώστε να έχουμε μια πρώτη εκτίμηση για την πραγματική παροχή του υγρού του αραιού διαλύματος από την είσοδο m_{in} .



Διάγραμμα 14 : Εξέλιξη της μάζας του αραιού διαλύματος σε συνάρτηση με το χρόνο

Αφού πλέον έχουμε βεβαιωθεί ότι επικρατούν μόνιμες συνθήκες στο πείραμα μας τοποθετούμε στην έξοδο του συστήματος το δοχείο συλλογής (vessel) μέσα στο οποίο είναι βυθισμένος μαγνητικός αναδευτήρας και το ηλεκτρονικό αγωγιμόμετρο. Κατόπιν ενεργοποιούμε τη μαγνητική ανάδευση και ταυτόχρονα μέσω του προγράμματος του ηλεκτρονικού υπολογιστή (Advance tech Adamview) μηδενίζουμε το χρόνο και ξεκινάμε την καταγραφή ενδείξεων για τη δημιουργία του αρχείου μας. Το αρχείο που δημιουργείται περιέχει 4 στήλες (αγωγιμότητα σε mS, πίεση εισόδου σε mbar, πίεση εξόδου σε mbar και παροχή αερίου σε Nm³/h). Τα δεδομένα αυτά καταγράφονται ανά δευτερόλεπτο. Μετά τη διέλευση χρονικής περιόδου περίπου 1000 δευτερολέπτων κάνουμε τη βηματική επιβολή γυρίζοντας ταυτόχρονα τις δύο τρίοδες βάνες ώστε το αραιό διάλυμα που δίνει η αντλία να περνά μέσα από τη γραμμή που περιέχεται ο σωλήνας – δοχείο με το πυκνό διάλυμα (ινχηθέτης) και να το σπρώχνει στην είσοδο του αντιδραστήρα ώστε να διεξαχθεί η βηματική επιβολή. Κατόπιν συλλέγονται τα αρχεία που έχουν δημιουργηθεί

(data.txt) και είναι έτοιμα προς επεξεργασία ενώ παράλληλα σημειώνεται και ο συνολικός χρόνος του πειράματος (συμπεριλαμβανομένου και του χρόνου της επιβολής). Η ζύγιση του δοχείου συλλογής $m(\text{final})$ θα μας βοηθήσει ώστε να έχουμε μια καλύτερη εκτίμηση για την παροχή του υγρού.

$$m_{\text{out}} = \text{_____}$$

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων m_{in} και m_{out} μας δείχνει την ακρίβεια της παροχής της αντλίας μέσω του ολικού ισοζυγίου μάζας στην είσοδο και στην έξοδο αλλά παράλληλα μας φανερώνει και την πραγματική τιμή που θα χρησιμοποιήσουμε στην επεξεργασία μας παίρνοντας για μικρές αποκλίσεις τον μέσο όρο τους. Σε όσα πειράματα υπήρχαν αποκλίσεις μεταξύ των δύο αυτών τιμών μεγαλύτερες από 5% τα πειράματα επαναλήφθηκαν για καλύτερη ακρίβεια.

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Γενικά

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται ποιοτικά και ποσοτικά με τα ρευστοδυναμικά χαρακτηριστικά αντιδραστήρων σειριακών σωματιδίων, όπως είναι ο μέσος χρόνος παραμονής, το υγρό παρακράτημα, η πραγματική ταχύτητα του υγρού, η πτώση πίεσης μεταξύ εισόδου και εξόδου και η αξονική διασπορά, αλλά και το πώς αυτά επηρεάζονται με την διεύθυνση του αντιδραστήρα σε σπειροειδή ή κατακόρυφη διεύθυνση, τις ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης αλλά και τον λόγο αυτών. Έμφαση δόθηκε στα φαινόμενα της μη ιδανικής ροής και συγκεκριμένα στο φαινόμενο της αξονικής διασποράς με το οποίο μπορούμε να εξετάσουμε την ύπαρξη ή όχι της εμβολικής ροής σε έναν αντιδραστήρα.

Όπως αναφέρθηκε τα πειράματα έγιναν σε έξι κυλινδρικούς αντιδραστήρες. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ανωροή και σε θερμοκρασία δωματίου (ψυχρός αντιδραστήρας). Οι παροχές υγρού και αερίου επιλέχθηκαν με στόχο όχι μόνο τη μελέτη των ρευστοδυναμικών παραμέτρων για τα συγκεκριμένα πειράματα, αλλά και τη δυνατότητα σύγκρισης με παλαιότερα πειράματα που είχαν γίνει. Έτσι οι παροχές της υγρής φάσης ήταν 4, 10.5 και 19 g/h ενώ οι λόγοι ταχυτήτων αέριας προς υγρής φάσης ήταν στο εύρος 2.5 έως 40.

Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα του μέσου χρόνου παραμονής, του υγρού παρακράτηματος, των πραγματικών ταχυτήτων, του αριθμού Peclet (Pe) και της πτώσης πίεσης αφού πρώτα αναπτυχθεί η αβεβαιότητα των πειραμάτων και της επεξεργασίας αυτών.

6.2 Αβεβαιότητα των πειραμάτων και της επεξεργασίας των πειραματικών αποτελεσμάτων

Έγινε σύγκριση πειραμάτων τα οποία διεξήχθησαν σε διαφορετικές ημερομηνίες. Έτσι συγκρίθηκαν πειράματα όπου είχαμε :

- Διαφορετικές θερμοκρασίες υδατικών διαλυμάτων KCl. Η αγωγιμότητα ενός διαλύματος εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία και έτσι σύγκριση πειραμάτων με διαφορετικές θερμοκρασίες δημιουργεί αποκλίσεις που τελικά ελαχιστοποιούνταν με την καθημερινή βαθμονόμηση του αγωγιμόμετρου.
- Διαφορετικές παροχές εισόδου. Μολονότι η ένδειξη της αντλίας ήταν η ίδια και σταθερή καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος. Η αντλία τη μια φορά π.χ. να εδίνε 10,7 g/h και την άλλη φορά με την ίδια ακριβώς ένδειξη να δίνει σταθερά 10,3 g/h. Η σύγκριση δύο τέτοιων πειραμάτων ασφαλώς ενέχει μικρά σφάλματα.

Είναι προφανές ότι υπάρχει σφάλμα στην επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων. Ο μέσος χρόνος παραμονής (t_{mean}) και το υγρό παρακράτημα (hold up hL) είναι δύο παράμετροι οι οποίοι προσδιορίστηκαν με πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια και συνέπεια. Άλλωστε τα ποσοτικά και ποιοτικά διαγράμματα φανερώνουν του λόγου το αληθές. Δε συμβάνει όμως το ίδιο και με τον αριθμό Peclet (Pe). Ο αριθμός Peclet έχει προκύψει έπειτα από στατιστική ανάλυση, η οποία είναι συνηφασμένη με την τιμή της απόκλισης σ^2 . Ένα φυσιολογικό ενδεχόμενο σφάλμα στην τιμή της απόκλισης είναι της τάξεως του 3% το οποίο ενώ φαντάζει μικρό δημιουργεί μεγάλη αβεβαιότητα ως προς τον αριθμό Peclet. Έστω για παράδειγμα :

$$\sigma^2_{total} = 10000 \pm 3\% , \text{ δηλαδή } \sigma^2_{total} = \{9700 \text{ έως } 10300\} \text{ και}$$

$$\sigma^2_{blank} = 8000 \pm 3\% , \text{ δηλαδή } \sigma^2_{blank} = \{7760 \text{ έως } 8240\}$$

Οι ανωτέρω τιμές των σ^2_{total} και σ^2_{blank} είναι ενδεικτικές και παρατηρήθηκαν σε πειράματα μας. Εφόσον το $\sigma^2_{reactor}$ προκύπτει από τη διαφορά των δύο αυτών τιμών δηλαδή :

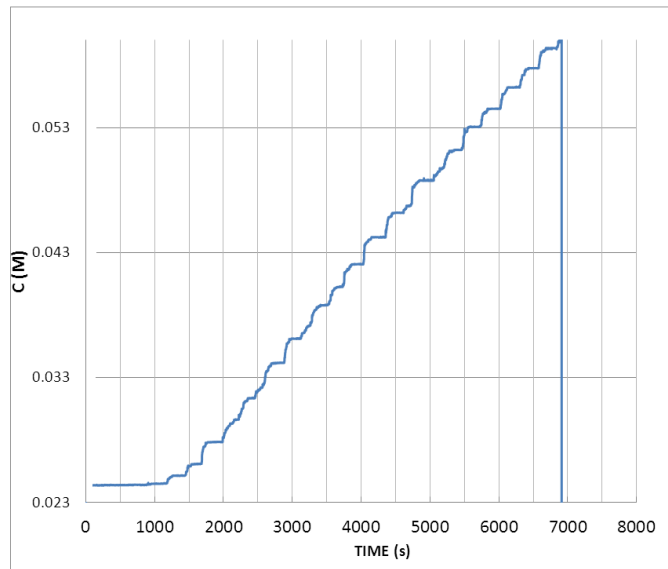
$$\sigma^2_{reactor} = \sigma^2_{total} - \sigma^2_{blank} , \text{ θα έχουμε :}$$

$$\sigma^2_{reactor} (\text{minimum}) = 1460 \text{ και } \sigma^2_{reactor} (\text{maximum}) = 2540. \text{ Δηλαδή } \sigma^2_{reactor} (\text{average}) = 2000 \pm 540 \text{ δηλαδή ενδεχόμενο σφάλμα } 27\% (!).$$

Αυτός είναι ο βασικός λόγος που έχουμε αβεβαιότητα ως προς τον αριθμό Pe. Είναι προφανές πλέον, ότι δεν είναι εφικτή η εύρεση της ακριβούς τιμής του αριθμού Pe. Τό μόνο που μπορούμε να κάνουμε είναι εκτιμήσεις και ένας ποιοτικός προσδιορισμός. Στις τρεις κλίμες των 32 cm υπολογίστηκαν σ^2 της τάξεως των 50000 οπότε κρίθηκε σκόπιμο να μην εκτιμηθούν οι αριθμοί Pe αφού προφανώς θα υπήρχε μεγάλη αβεβαιότητα.

Στα πειράματα όπου η απόκριση ήταν βηματική (με σκαλοπάτια) εμφανίστηκαν και παρατηρήθηκαν τα εξής προβλήματα :

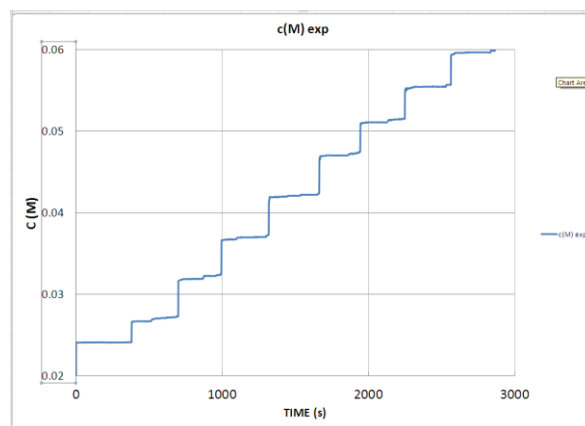
- Μη – ομαλά σκαλοπάτια λόγω ανωμαλιών της ροής και θορύβων του αγωγιμόμετρου όπως ακριβώς φαίνεται στο **διάγραμμα 15**.



Διάγραμμα 15: Εμφάνιση έντονων ανωμαλιών της ροής

Σε αυτά τα πειράματα ήταν δύσκολη έως και αδύνατη η σημειακή επεξεργασία των μέσων των ευθυγράμμων τμημάτων. Ο καθορισμός των ευθυγράμμων τμημάτων ήταν υποκειμενικός και με δεδομένο σφάλμα. Έτσι για τον προσδιορισμό του αριθμού Re και των υπόλοιπων ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών χρησιμοποιήθηκε με επιφυλάξεις η καμπύλη C_{model} η οποία προέκυπτε βάσει του κώδικα

- Δυσχερής καθορισμός της χρονικής στιγμής της έναρξης της απόκρισης



Διάγραμμα 16: Εμφάνιση βηματικής απόκρισης (αντιδραστήρας II, σε συνθήκες $U_g = 100\text{Nml/h}$, $U_l = 10,5\text{g/h}$)

Ακόμα και σε πειράματα ομαλών και περιοδικών βημάτων όπως στο **διάγραμμα 16** είναι αναγκαία και επιβεβλημένη η γνώση της χρονικής στιγμής t_0 όπου εμφανίζεται η απόκριση στο δοχείο συλλογής. Το μοντέλο της σημειακής επεξεργασίας όπως αναλύθηκε και όπως αυτό εφαρμόστηκε στα βηματικά πειράματα έχει το πρόβλημα του πραγματικού t_0 . Δυστυχώς ακόμα και μία απόκλιση ± 5 δευτερολέπτων από την πραγματική χρονική στιγμή εμφάνισης της απόκρισης δημιουργεί αποκλίσεις .

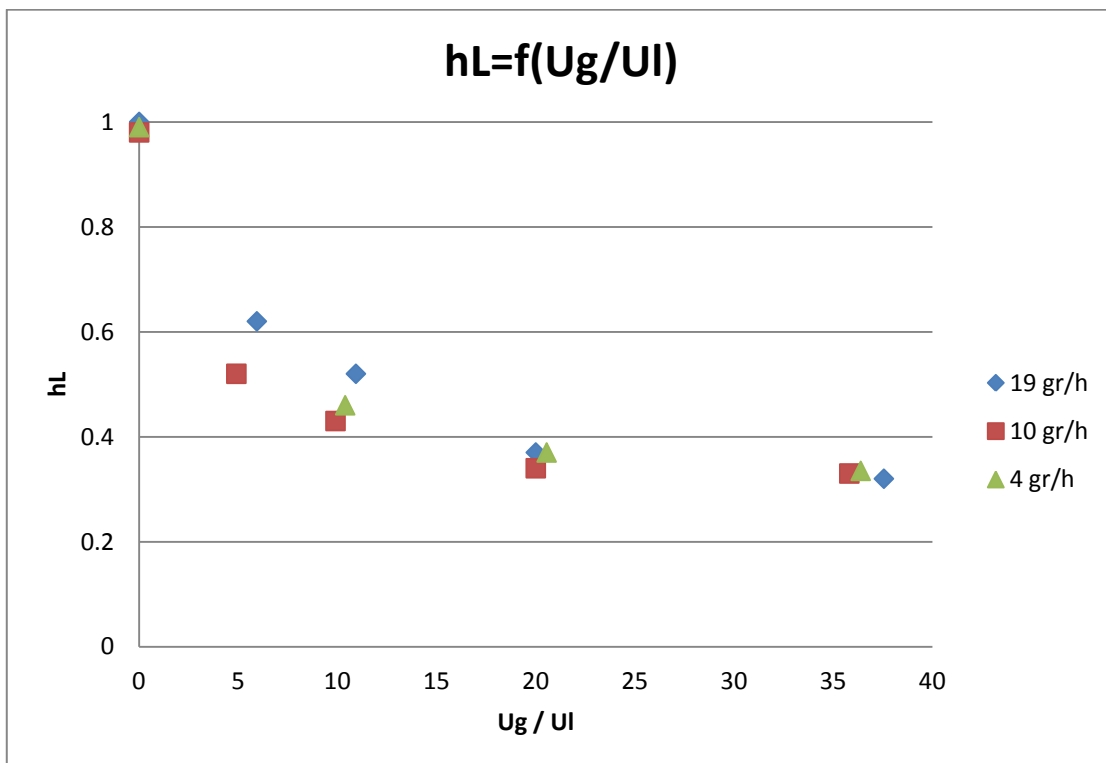
6.3 Υγρό παρακράτημα

6.3.1 Αντιδραστήρας VRS (κατακόρυφος – σφαιρικά)

Το υγρό παρακράτημα στον αντιδραστήρα VRS φαίνεται στον **πίνακα 5** και στο **διάγραμμα 17** :

Πίνακας 5 : Κατανομή του υγρού παρακρατήματος στον αντιδραστήρα VRS

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h		UI = 19 g/h	
Ug/UI	hL	Ug/UI	hL	Ug/UI	hL
0	0.99	0	0.98	0	1
		4.9	0.52	5.9	0.62
10.4	0.485	9.9	0.43	10.9	0.52
20.5	0.435	20	0.34	20	0.37
36.4	0.335	35.8	0.33	37.5	0.32



Διάγραμμα 17: Συνολική κατανομή του υγρού παρακρατήματος ως προς το λόγο Ug / UI στον αντιδραστήρα VRS

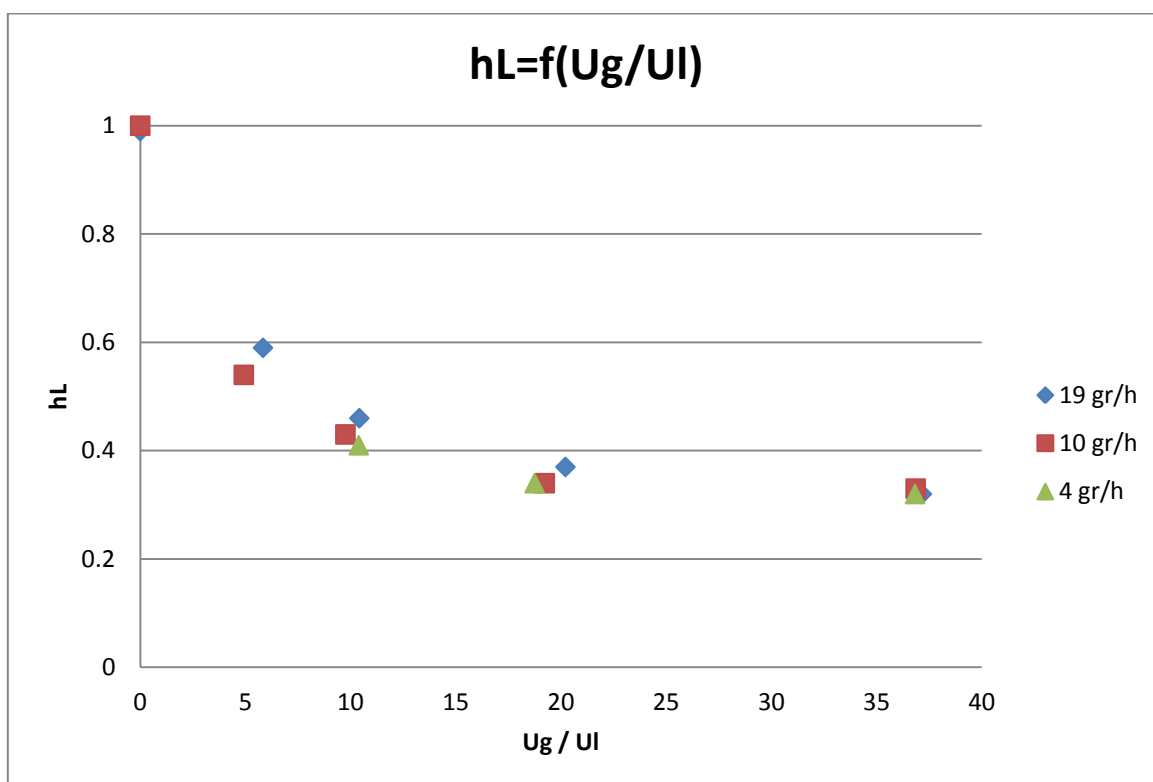
Σε αυτό το διάγραμμα παρατηρούμε την εξέλιξη του υγρού παρακρατήματος σε σχέση με το λόγο Ug / UI το οποίο έχει φθίνουσα πορεία από την τιμή 1 (πειράματα χωρίς αέριο) και τείνει να μείνει σταθερός σε υψηλούς λόγους (μεγαλύτερους από 30) για κάθε παροχή υγρού, γεγονός που έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα προηγούμενων διπλωματικών εργασιών[12]

6.3.2 Αντιδραστήρας SRS (σπειροειδής - σφαιρικά)

Το υγρό παρακρατήμα στον αντιδραστήρα SRS φαίνεται στον **πίνακα 6** και στο **διάγραμμα 18**:

Πίνακας 6 : Κατανομή του υγρού παρακρατήματος στον αντιδραστήρα SRS

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h		UI = 19 g/h	
Ug/UI	hL	Ug/UI	hL	Ug/UI	hL
0	1.02	0	1	0	0.99
		4.9	0.54	5.8	0.59
10.4	0.41	9.8	0.43	10.4	0.46
19.2	0.34	19.2	0.33	20.2	0.37
36.8	0.32	36.8	0.33	37.2	0.32



Διάγραμμα 18: Συνολική κατανομή του υγρού παρακρατήματος ως προς το λόγο Ug / UI στον αντιδραστήρα SRS

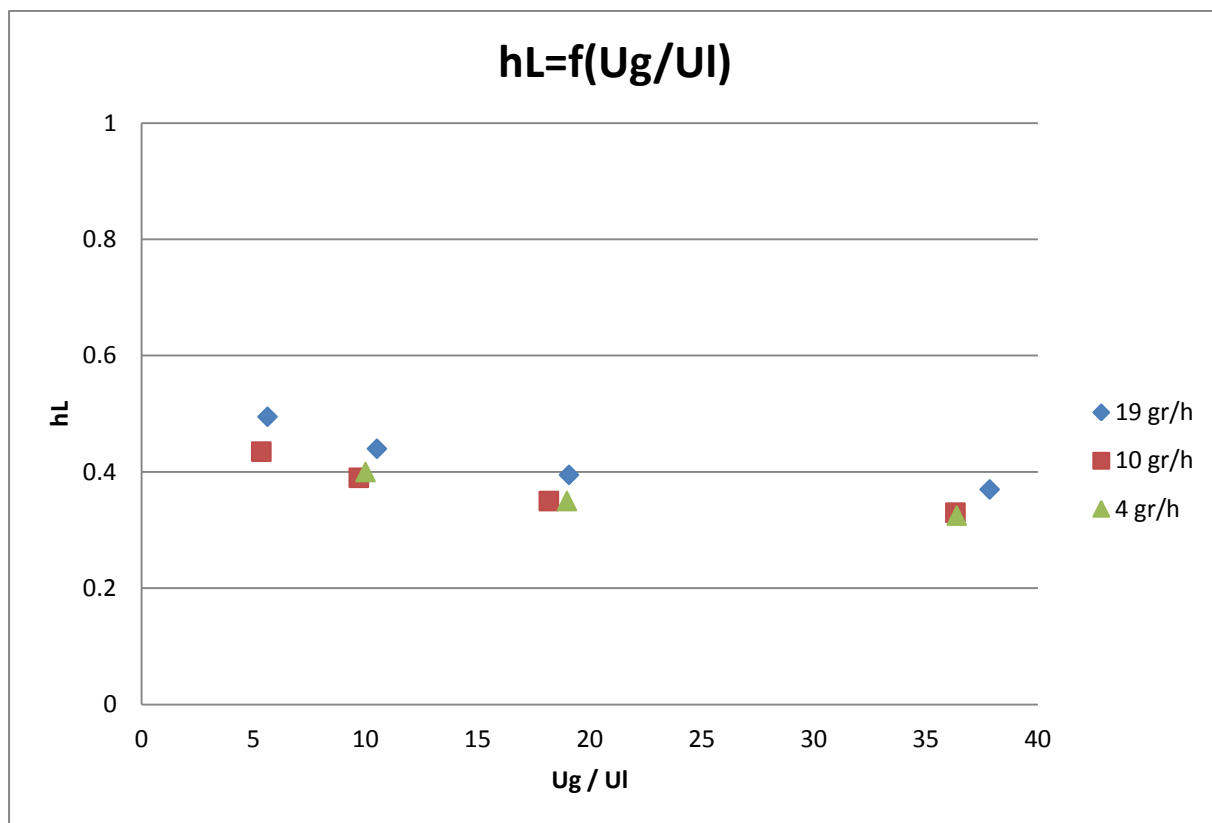
Στο διάγραμμα αυτό παρατηρούμε την εξέλιξη του υγρού παρακρατήματος σε σχέση με το λόγο Ug / UI στον αντιδραστήρα II ο οποίος έχει φθίνουσα πορεία από την τιμή 1 (πειράματα χωρίς αέριο) και τείνει να μείνει σταθερός σε υψηλούς λόγους (μεγαλύτερους από 30) για κάθε παροχή υγρού, γεγονός που έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα προηγούμενων διπλωματικών εργασιών [12]

6.3.3 Αντιδραστήρας VRC (κατακόρυφος – κυλινδρικά)

Το υγρό παρακράτημα στον αντιδραστήρα VRC φαίνεται στον **πίνακα 7** και στο **διάγραμμα 19**:

Πίνακας 7 : Κατανομή υγρού παρακρατήματος στον αντιδραστήρα VRC

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h		UI = 19 g/h	
Ug/UI	hL	Ug/UI	hL	Ug/UI	hL
		5.3	0.435	5.6	0.495
10	0.4	9.9	0.39	10.5	0.44
18.9	0.35	18.2	0.35	19.1	0.395
36.3	0.325	36.3	0.33	37.9	0.37



Διάγραμμα 19 : Συνολική κατανομή του υγρού παρακρατήματος ως προς το λόγο Ug / UI στον αντιδραστήρα VRC

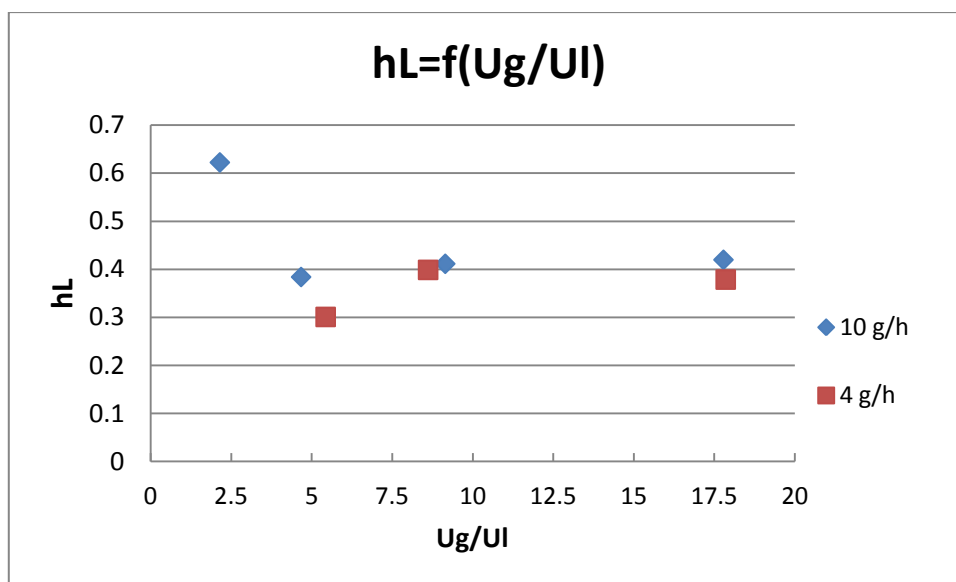
Στο διάγραμμα αυτό παρατηρούμε την εξέλιξη του υγρού παρακρατήματος σε σχέση με το λόγο Ug / UI στον αντιδραστήρα VRC ο οποίος έχει ελαφριά φθίνουσα πορεία και τείνει να μείνει σταθερός σε υψηλούς λόγους (μεγαλύτερους από 30) για κάθε παροχή υγρού, γεγονός που έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των προηγούμενων αντιδραστήρων αλλά και προηγούμενων διπλωματικών εργασιών [12]

6.3.4 Αντιδραστήρας SRC (σπειροειδής-κυλινδρικά μήκους 32cm)

Το υγρό παρακρατήμα στον αντιδραστήρα SRC φαίνεται στον **πίνακα 8** και στο **διάγραμμα 20** :

Πίνακας 8 : Κατανομή υγρού παρακρατήματος στον αντιδραστήρα SRC

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h	
Ug/UI	hL	Ug/UI	hL
		2.15	0.62
5.43	0.38	4.67	0.38
8.62	0.39	9.15	0.41
17.85	0.3	17.79	0.42



Διάγραμμα 20 : Συνολική κατανομή του υγρού παρακρατήματος ως προς το λόγο Ug / UI στον αντιδραστήρα SRC

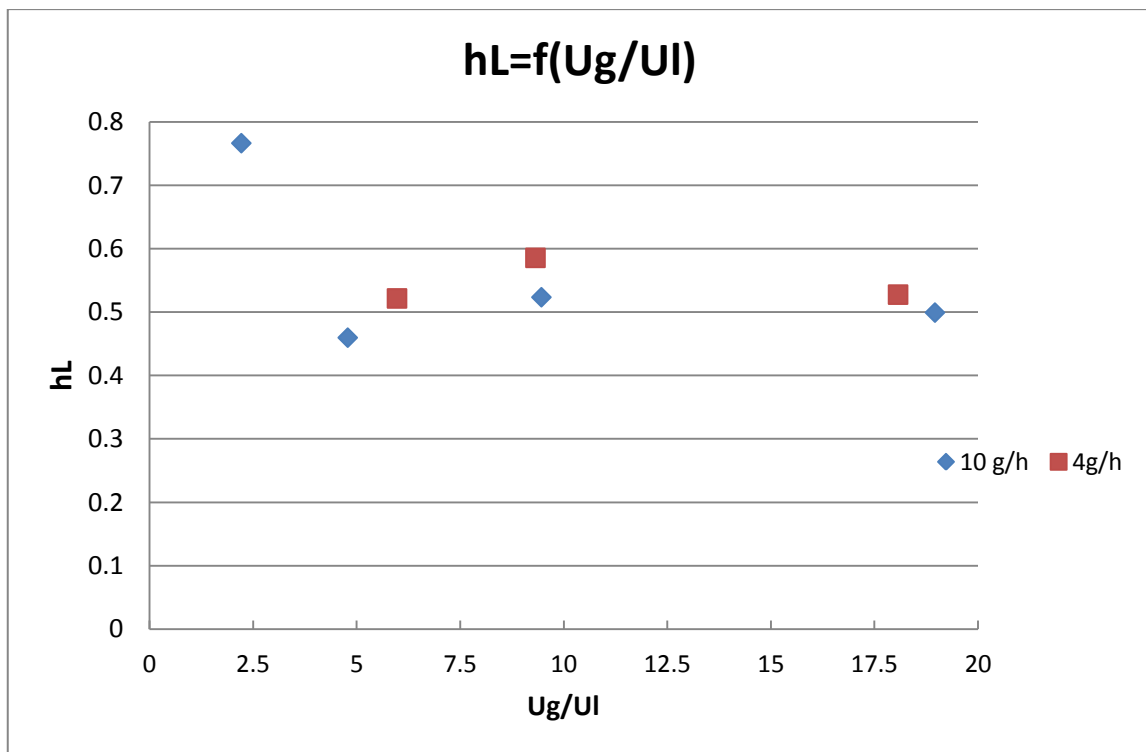
Στο διάγραμμα αυτό παρατηρούμε την εξέλιξη του υγρού παρακρατήματος σε σχέση με το λόγο Ug / UI στον αντιδραστήρα 32cm SRC το οποίο για λόγους μεγαλύτερους από 5 φαίνεται να διατηρείται σταθερό. Επίσης στο μικρότερο λόγο παρατηρούμε μία απότομη αύξηση του υγρού παρακρατήματος, γεγονός που έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των προηγούμενων αντιδραστήρων.

6.3.5 Αντιδραστήρας SRCv (σπειροειδής-κυλινδρικά μήκους 32cm + 50cm κενό)

Το υγρό παρακρατήμα στον αντιδραστήρα SRCv φαίνεται στον **πίνακα 9** και στο **διάγραμμα 21**:

Πίνακας 9 : Κατανομή υγρού παρακρατήματος στον αντιδραστήρα SRCv

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h	
Ug/UI	hL	Ug/UI	hL
		2.2	0.77
5.9	0.52	4.8	0.46
9.3	0.58	9.5	0.52
18.1	0.53	18.9	0.49

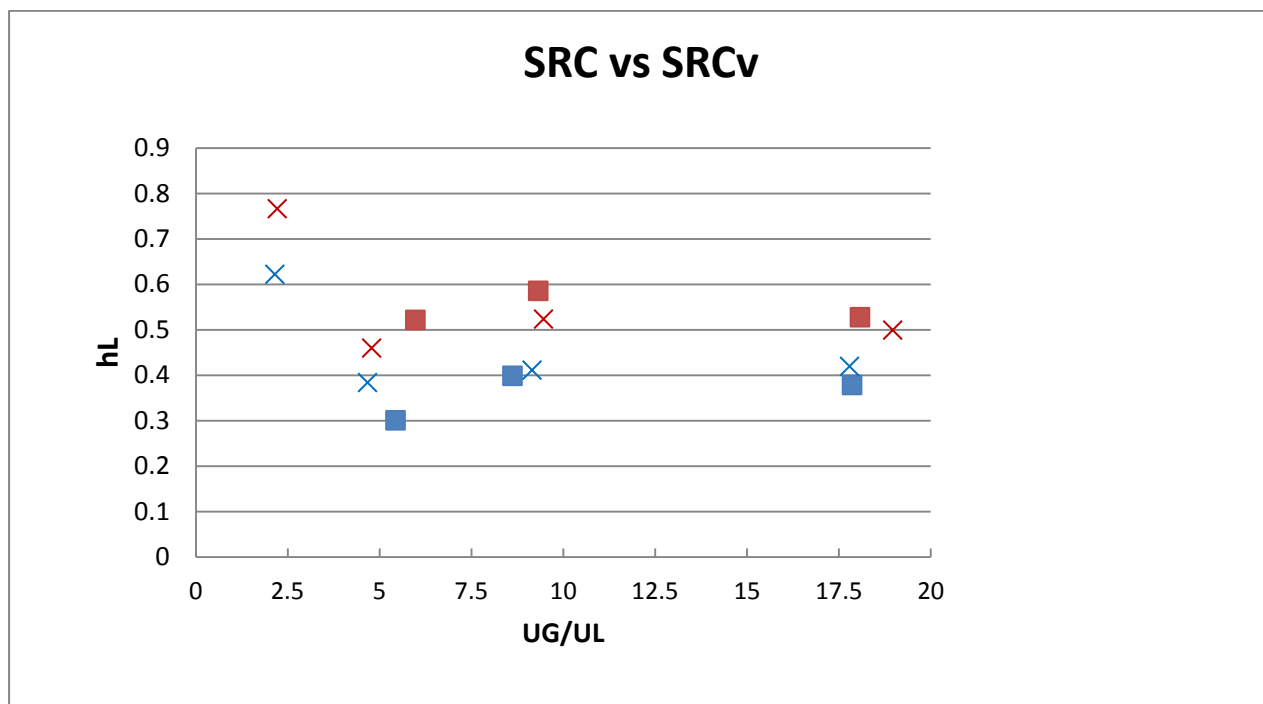


Διάγραμμα 21 : Συνολική κατανομή του υγρού παρακρατήματος ως προς το λόγο Ug / UI στον αντιδραστήρα SRCv

Στο διάγραμμα αυτό παρατηρούμε την εξέλιξη του υγρού παρακρατήματος σε σχέση με το λόγο Ug / UI στον αντιδραστήρα 32cm SRCv το οποίο για λόγους μεγαλύτερους από 5 φαίνεται να διατηρείται σταθερό. Επίσης στο μικρότερο λόγο παρατηρούμε μία απότομη αύξηση του υγρού παρακρατήματος, γεγονός που έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των προηγούμενων αντιδραστήρων.

6.3.6 Σύγκριση αντιδραστήρων SRC και SRCv όσον αφορά το υγρό παρακράτημα

Η σύγκριση των αντιδραστήρων SRC και SRCv όσον αφορά το υγρό παρακράτημα παρουσιάζεται στο **διάγραμμα 22**:



Διάγραμμα 22 : Σύγκριση αντιδραστήρων SRC κ SRCv όσον αφορά το υγρό παρακράτημα

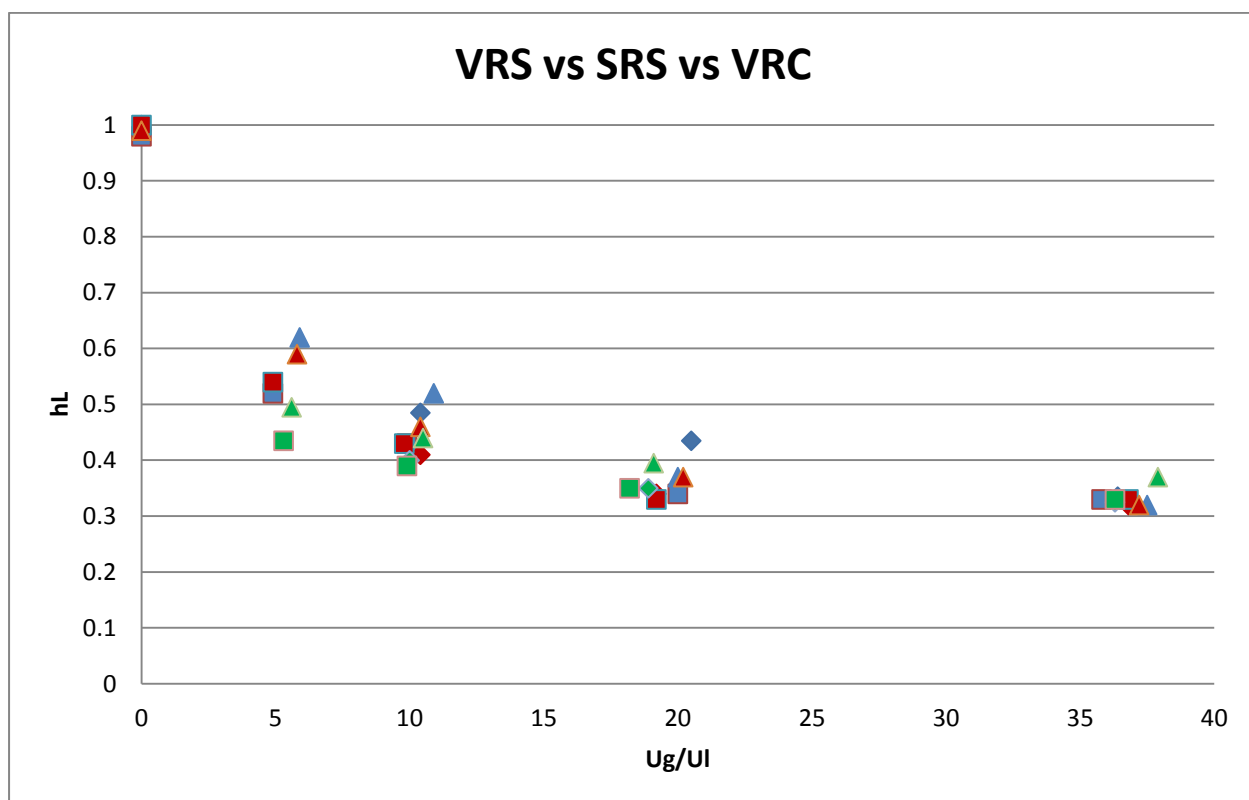
Στο **διάγραμμα** συμβολίζουμε :

- Με μπλε χρώμα τα πειράματα του SRC και με κόκκινο τα πειράματα του SRCv
- Με x την παροχή υγρού 4g/h και με ■ την παροχή υγρού 10gr/h

Παρατηρούμε ότι σε κάθε περίπτωση ο αντιδραστήρας SRC εμφανίζει μικρότερο υγρό παρακράτημα από τον SRCv στους ίδιους λόγους και για ίδια παροχή υγρού. Αυτό οφείλεται στην υπέρξη του κενού των 50 εκατοστών στο αντιδραστήρα SRCv.

6.3.7 Σύγκριση αντιδραστήρων VRS, SRS και VRC όσον αφορά το υγρό παρακράτημα

Η σύγκριση των τριών αντιδραστήρων VRS, SRS και VRC όσον αφορά το υγρό παρακράτημα παρουσιάζεται στο **διάγραμμα 23**:



Διάγραμμα 23 : Σύγκριση αντιδραστήρων VRS, SRS κ VRC όσον αφορά το υγρό παρακράτημα

Στο **διάγραμμα** συμβολίζουμε :

- Με μπλε χρώμα τα πειράματα του VRS, με κόκκινο τα πειράματα του SRS και με πράσινο τα πειράματα του VRC.
- Με ▲ την παροχή υγρού 19g/h, με ■ την παροχή υγρού 10gr/h και με ◆ την παροχή υγρού 4g/h.

Παρατηρούμε διάγραμμα μεγάλης ποιοτικής ομοιότητας και στις τρεις αυτές κλίνες. Όλες ασφαλώς ξεκινάνε από την τιμή 1 καταλήγουν για υψηλούς λόγους Ug/UI σε μια οριακή τιμή υγρού παρακρατήματος περίπου 0,33 που έρχεται σε συμφωνία με αποτελέσματα προηγούμενων διπλωματικών εργασιών.

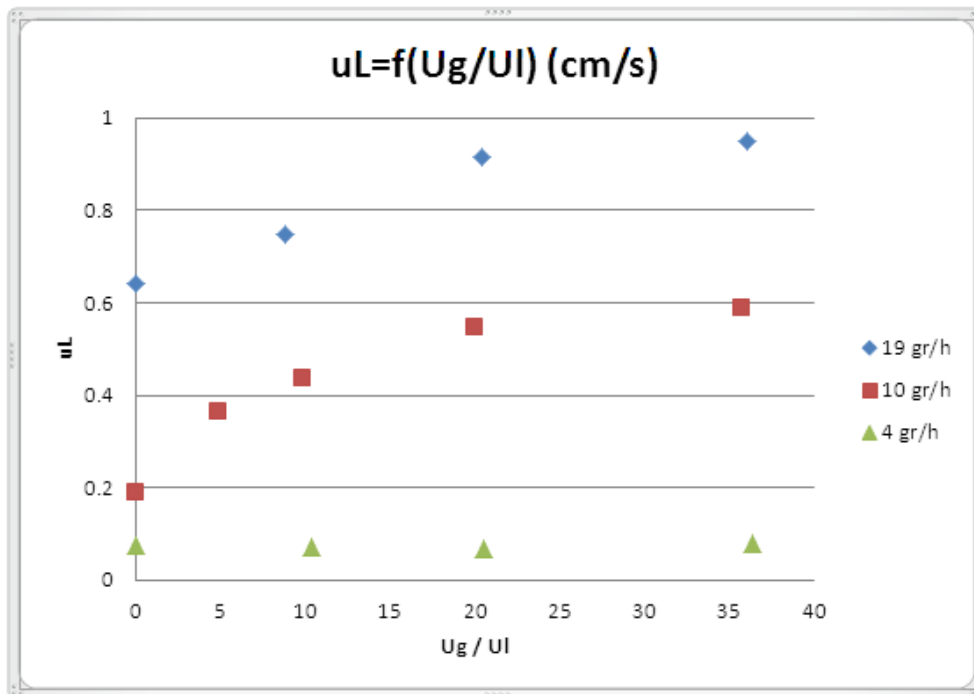
6.4 Πραγματική ταχύτητα (uL)

6.4.1 Αντιδραστήρας VRS (κατακόρυφος - σφαιρικά)

Η πραγματική ταχύτητα στον αντιδραστήρα VRS φαίνεται στον **πίνακα 10** και στο **διάγραμμα 24**

Πίνακας 10 : Πραγματικές ταχύτητες στον αντιδραστήρα VRC (cm/sec)

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h		UI = 19 g/h	
Ug/UI	uL	Ug/UI	uL	Ug/UI	uL
0	0.075	0	0.19	0	0.34
		4.9	0.36	5.9	0.55
10.4	0.072	9.9	0.435	10.9	0.66
20.5	0.068	20	0.545	20	0.93
36.4	0.077	35.8	0.59	37.5	1.07



Διάγραμμα 24 : Κατανομή πραγματικών ταχυτήτων ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα VRS

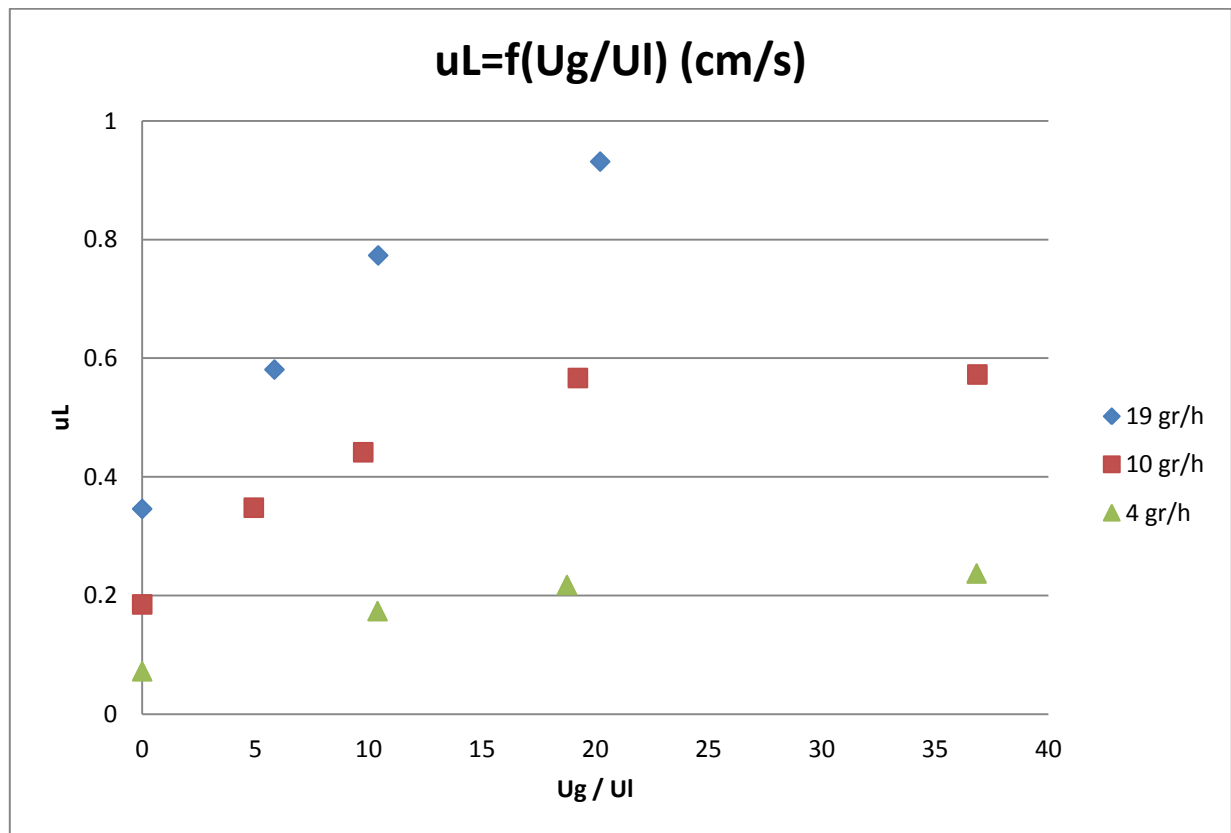
Στο **διάγραμμα 24** παρατηρούμε ότι η πραγματική ταχύτητα ακολουθεί μια τάση σταθεροποίησης με την αύξηση του λόγου των παροχών. Έτσι σε μικρές παροχές υγρού η πραγματική ταχύτητα είναι ήδη σταθερή σε κάθε λόγο παροχών ενώ σε μεγάλες παροχές η σταθεροποίηση γίνεται σε υψηλότερους λόγους από ότι μελετήθηκαν.

6.4.2 Αντιδραστήρας SRS (σπειροειδής - σφαιρικά)

Η πραγματική ταχύτητα στον αντιδραστήρα SRS φαίνονται στον **πίνακα 11** και στο **διάγραμμα 25**

Πίνακας 11 : Πραγματικές ταχύτητες στον αντιδραστήρα SRS σε cm/sec

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h		UI = 19 g/h	
Ug/UI	uL	Ug/UI	uL	Ug/UI	uL
0	0.072	0	0.185	0	0.346
		4.9	0.348	5.8	0.58
10.4	0.175	9.8	0.44	10.4	0.77
19.2	0.213	19.2	0.567	20.2	0.93
36.8	0.237	36.8	0.572	37.2	1.1



Διάγραμμα 25 : Κατανομή πραγματικών ταχυτήτων ως προς το λόγο Ug / UI στον αντιδραστήρα SRS

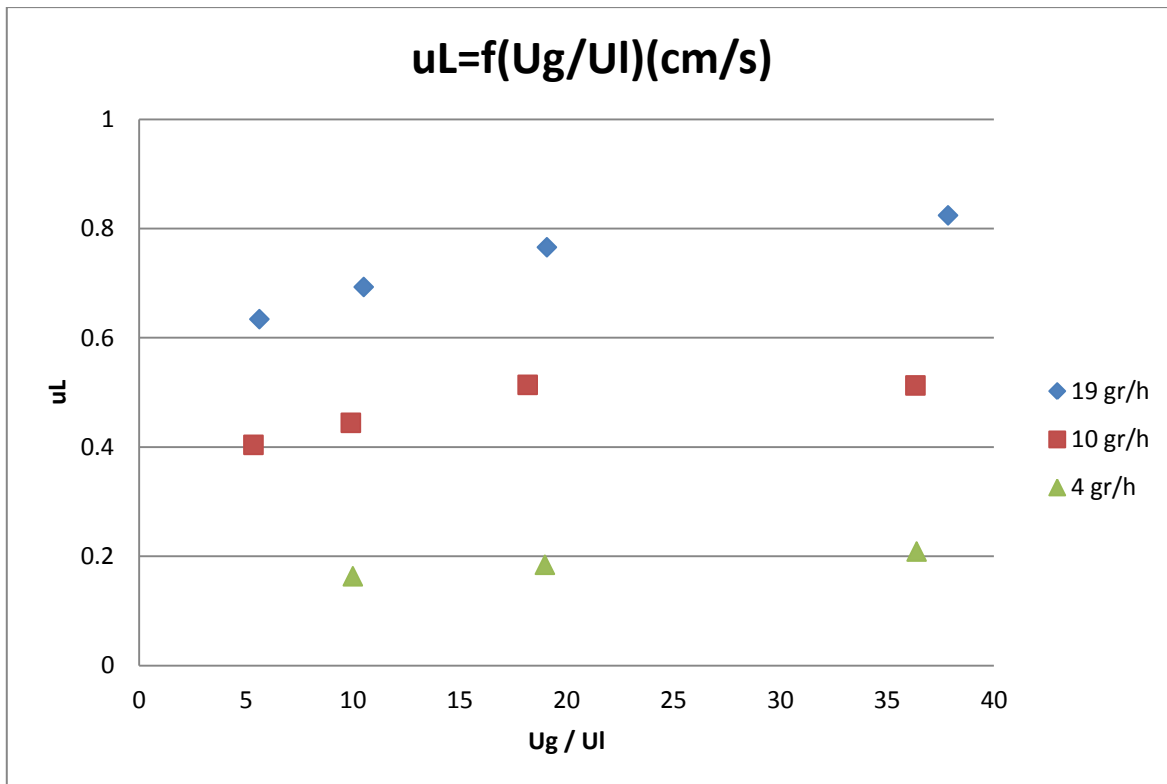
Στο **διάγραμμα 25** παρατηρούμε ότι η πραγματική ταχύτητα ακολουθεί μια τάση σταθεροποίησης με την αύξηση του λόγου των παροχών. Σε μικρές και μεσαίες παροχές υγρού η πραγματική ταχύτητα γίνεται σταθερή από λόγο παροχών 20 και πάνω ενώ σε μεγάλες παροχές η σταθεροποίηση γίνεται σε υψηλότερους λόγους από ότι μελετήθηκαν.

6.4.3 Αντιδραστήρας VRC (κατακόρυφος - κυλινδρικά)

Η πραγματική ταχύτητα στον αντιδραστήρα VRC φαίνονται στον **πίνακα 12** και στο **διάγραμμα 26** :

Πίνακας 12 : Κατανομή πραγματικών ταχυτήτων στον αντιδραστήρα VRC

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h		UI = 19 g/h	
Ug/UI	uL	Ug/UI	uL	Ug/UI	uL
		5.3	0.405	5.6	0.635
10	0.16	9.9	0.445	10.5	0.69
18.9	0.185	18.2	0.51	19.1	0.765
36.3	0.2	36.3	0.51	37.9	0.825



Διάγραμμα 26: Κατανομή πραγματικών ταχυτήτων ως προς το λόγο Ug / UI στον αντιδραστήρα VRC

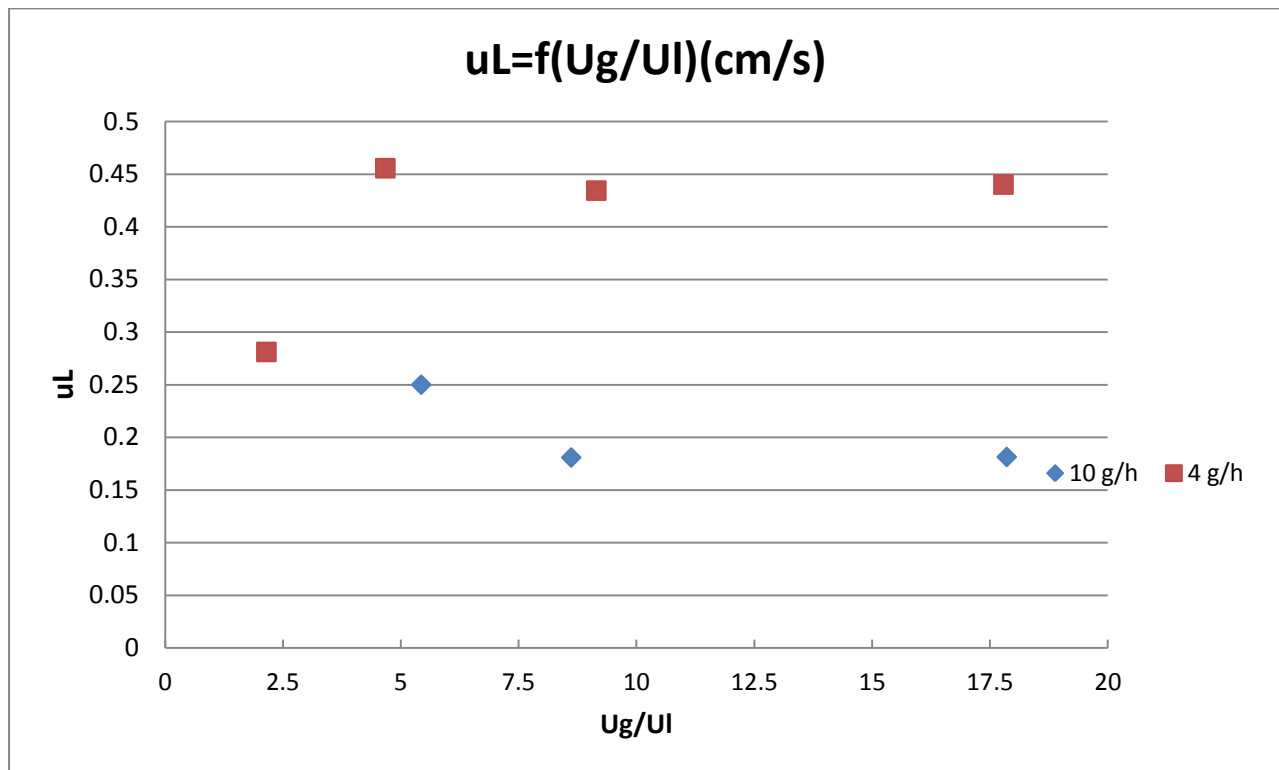
Στο **διάγραμμα 26** παρατηρούμε ότι η πραγματική ταχύτητα, στον αντιδραστήρα VRC, εμφανίζει μια έντονη τάση σταθεροποίησης και ομαλοποίησης από σχετικούς χαμηλούς λόγους παροχών. Έτσι σε μικρές και μεσαίες παροχές υγρού η πραγματική ταχύτητα είναι σχεδόν σταθερή σε λόγους παροχών 20 και πάνω. Ενώ σε μεγάλες παροχές η σταθεροποίηση γίνεται σε υψηλότερους λόγους από ότι μελετήθηκαν αλλά εμφανίζεται εξαιρετικά ομαλή.

6.4.4 Αντιδραστήρας SRC (σπιροειδής - κυλινδρικά μήκους 32cm)

Η πραγματική ταχύτητα στον αντιδραστήρα SRC φαίνονται στον **πίνακα 13** και στο **διάγραμμα 27** :

Πίνακας 13 : Κατανομή πραγματικών ταχυτήτων στον αντιδραστήρα SRC

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h	
Ug/UI	uL	Ug/UI	uL
		2.15	0.62
5.4	0.25	4.7	0.38
8.6	0.18	9.15	0.41
17.85	0.18	17.8	0.42



Διάγραμμα 27 : Κατανομή πραγματικών ταχυτήτων ως προς το λόγο Ug / UI στον αντιδραστήρα SRC

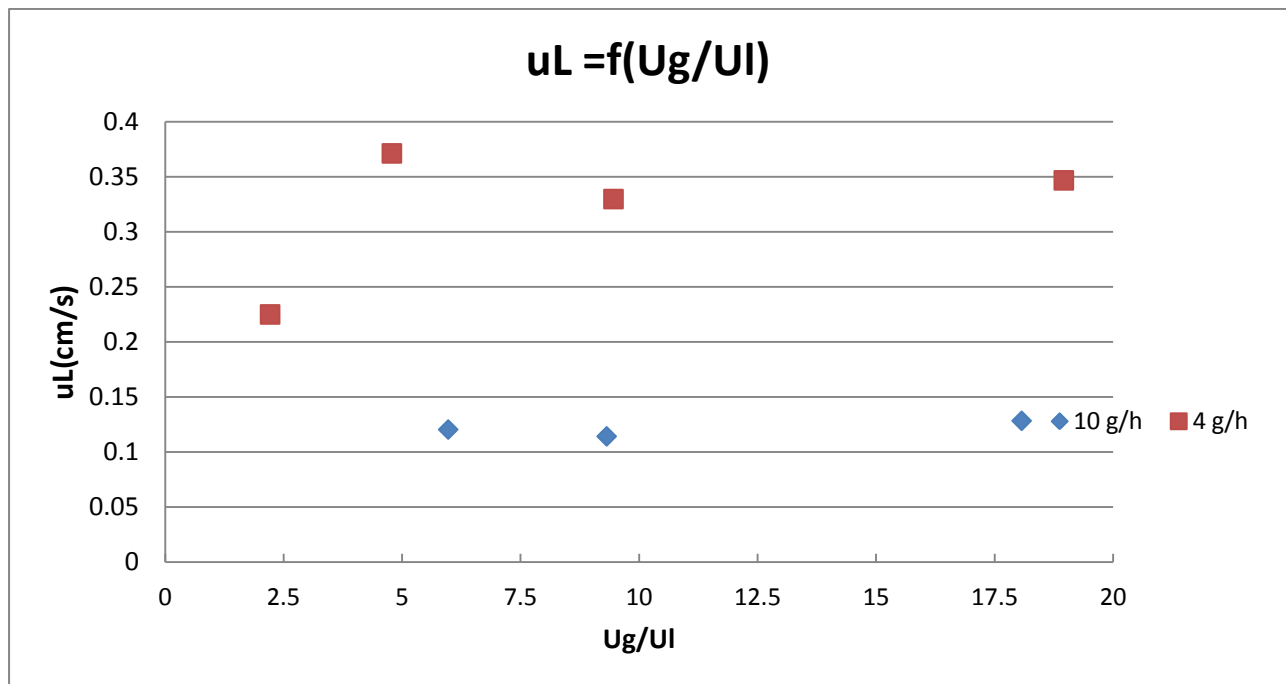
Στο **διάγραμμα 27** παρατηρούμε ότι η πραγματική ταχύτητα, στον αντιδραστήρα SRC, εμφανίζει μια έντονη τάση σταθεροποίησης. Έτσι σε μεσίους και μεγάλους λόγους υγρού (από 5 και επάνω) η πραγματική ταχύτητα είναι σχεδόν σταθερή για κάθε παροχή υγρού.

6.4.5 Αντιδραστήρας SRCv (σπироειδής - κυλινδρικά μήκους 32cm + 50cm κενό)

Η πραγματική ταχύτητα στον αντιδραστήρα SRC φαίνονται στον **πίνακα 14** και στο **διάγραμμα 28** :

Πίνακας 14 : Κατανομή πραγματικών ταχυτήτων στον αντιδραστήρα SRCv

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h	
Ug/UI	uL	Ug/UI	uL
		2.21	0.22
5.97	0.12	4.78	0.37
9.31	0.11	9.46	0.33
18.1	0.13	18.96	0.35

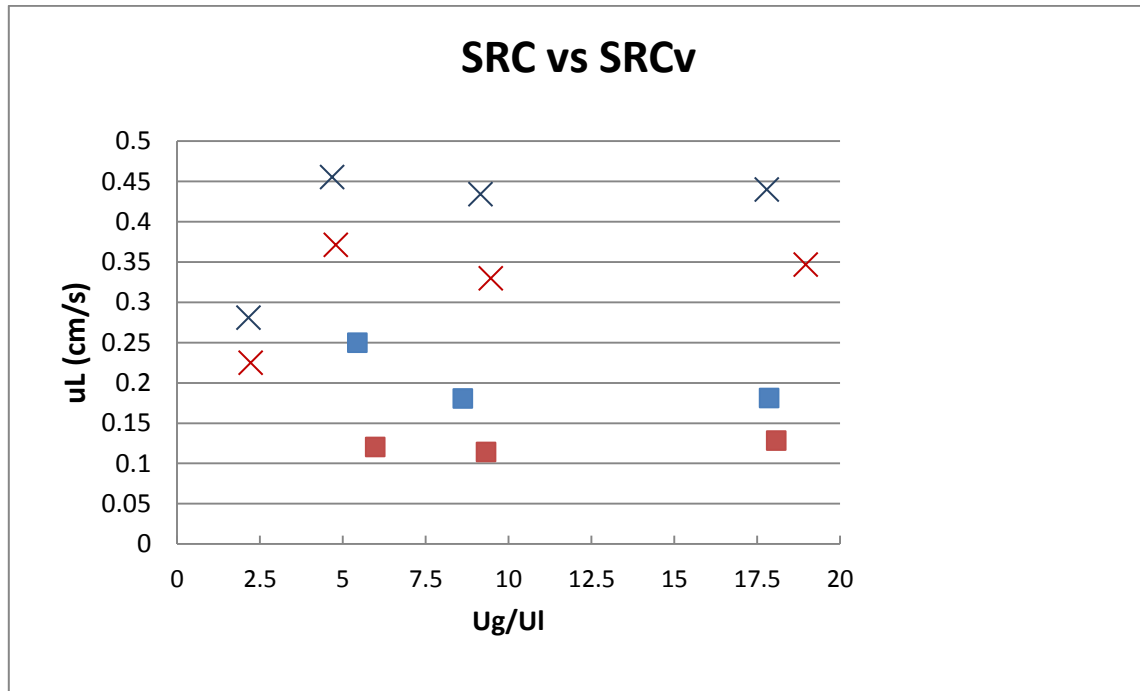


Διάγραμμα 28 : Κατανομή πραγματικών ταχυτήτων ως προς το λόγο Ug / UI στον αντιδραστήρα SRCv

Στο **διάγραμμα 28** παρατηρούμε ότι η πραγματική ταχύτητα, στον αντιδραστήρα SRC, εμφανίζει μια έντονη τάση σταθεροποίησης. Έτσι σε μεσαίους και μεγάλους λόγους (από λόγο 5 και επάνω) η πραγματική ταχύτητα είναι σχεδόν σταθερή για κάθε παροχή υγρού.

6.4.6 Σύγκριση αντιδραστήρων SRC και SRCn όσον αφορά την πραγματική ταχύτητα

Η σύγκριση των αντιδραστήτων SRC και SRCn όσον αφορά την πραγματική ταχύτητα παρουσιάζεται στο **διάγραμμα 29** :



Διάγραμμα 29 : Σύγκριση αντιδραστήρων SRC κ SRCn όσον αφορά την πραγματική ταχύτητα

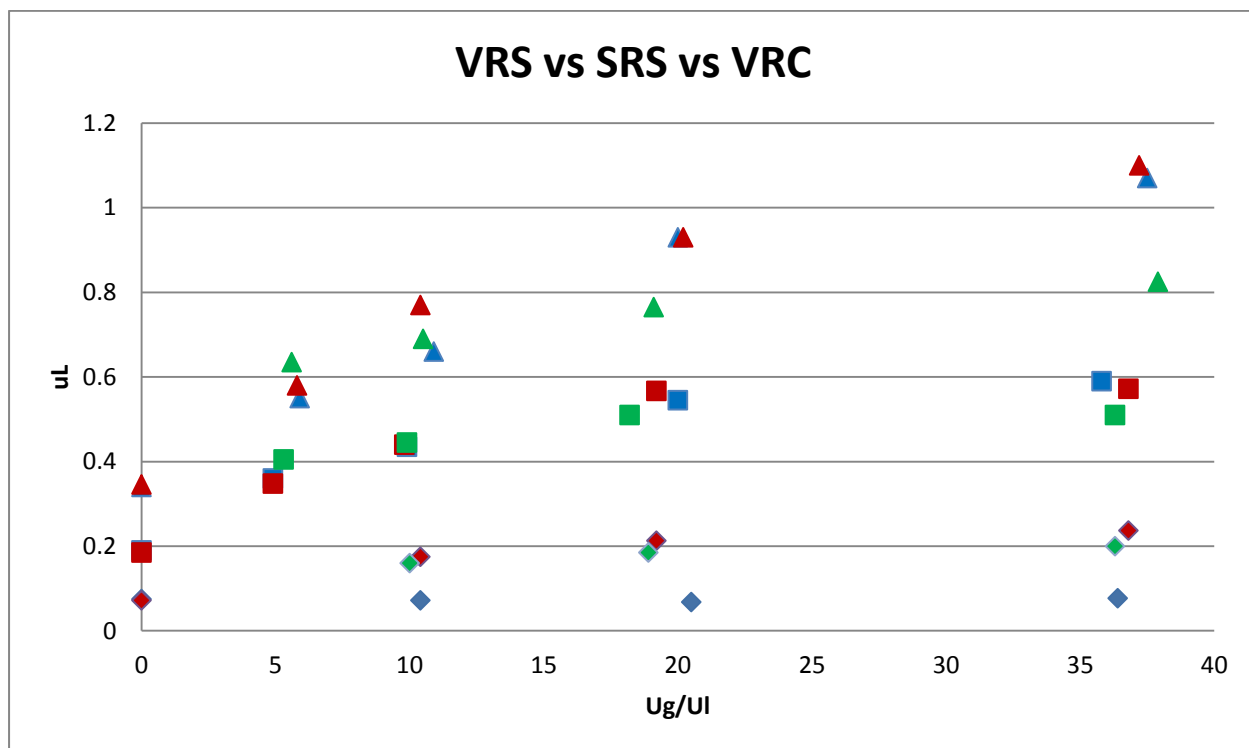
Στο **διάγραμμα** συμβολίζουμε :

- Με μπλε χρώμα τα πειράματα του SRC και με κόκκινο τα πειράματα του SRCn
- Με x την παροχή υγρού 4g/h και με ■ την παροχή υγρού 10gr/h

Παρατηρούμε ότι σε κάθε περίπτωση ο αντιδραστήρας SRC εμφανίζει μεγαλύτερη πραγματική ταχύτητα από τον SRCn στους ίδιους λόγους και για ίδια παροχή υγρού. Αυτό οφείλεται στην υπέρβαση του κενού των 50 εκατοστών στο αντιδραστήρα SRCn.

6.4.7 Σύγκριση αντιδραστήρων SRC και SRCn όσον αφορά την πραγματική ταχύτητα

Η σύγκριση των τριών αντιδραστήρων VRS, SRS και VRC όσον αφορά την πραγματική ταχύτητα παρουσιάζεται στο **διάγραμμα 30**:



Διάγραμμα 30 : Σύγκριση αντιδραστήρων VRS,SRS και VRC όσον αφορά την πραγματική ταχύτητα

Στο **διάγραμμα** συμβολίζουμε :

- Με μπλε χρώμα τα πειράματα του VRS, με κόκκινο τα πειράματα του SRS και με πράσινο τα πειράματα του VRC.
- Με ▲ την παροχή υγρού 19g/h, με ■ την παροχή υγρού 10gr/h και με ♦ την παροχή υγρού 4g/h.

Παρατηρούμε πως όλα τα **διάγραμμα** έχουν παρόμοια ποιοτική τάση. Πιο συγκεκριμένα με την αύξηση του λόγου UG/UI αυξάνεται η πραγματική ταχύτητα του υγρού σε κάθε κλίση 99cm. Σε μικρούς λόγους η αύξηση είναι με σχετικά μεγάλη κλίση ενώ καθώς αυξάνει ο λόγος UG/UI η κλίση της αύξησης μειώνεται. Επίσης παρατηρούμε ότι πιο ομαλά και με μικρότερες κλίσεις είναι τα **διαγράμματα** του VRC αντιδραστήρα.

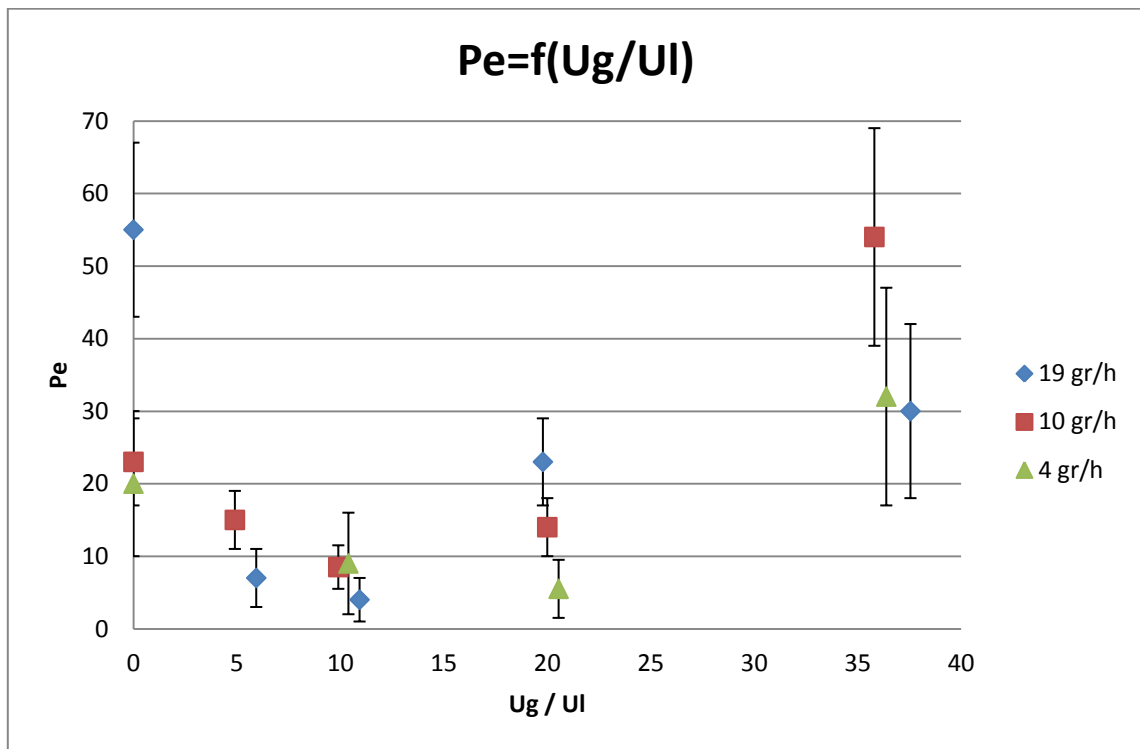
6.5 Αριθμός Peclet (Pe)

6.5.1 Αντιδραστήρας VRS (κατακόρυφος - σφαιρικά)

Ο αριθμός Pe στον αντιδραστήρα VRS φαίνεται στον **πίνακα 15** και στο **διάγραμμα 31** :

Πίνακας 15 : Αριθμός Pe ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα VRS

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h		UI = 19 g/h	
Ug/UI	Pe	Ug/UI	Pe	Ug/UI	Pe
0	20	0	23	0	55
		4.9	15	5.9	7
10.4	9	9.9	8.5	10.9	4
20.5	5.5	20	14	20	23
36.4	32	35.8	54	37.5	30



Διάγραμμα 31 : Κατανομή του αριθμού Pe ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα VRS

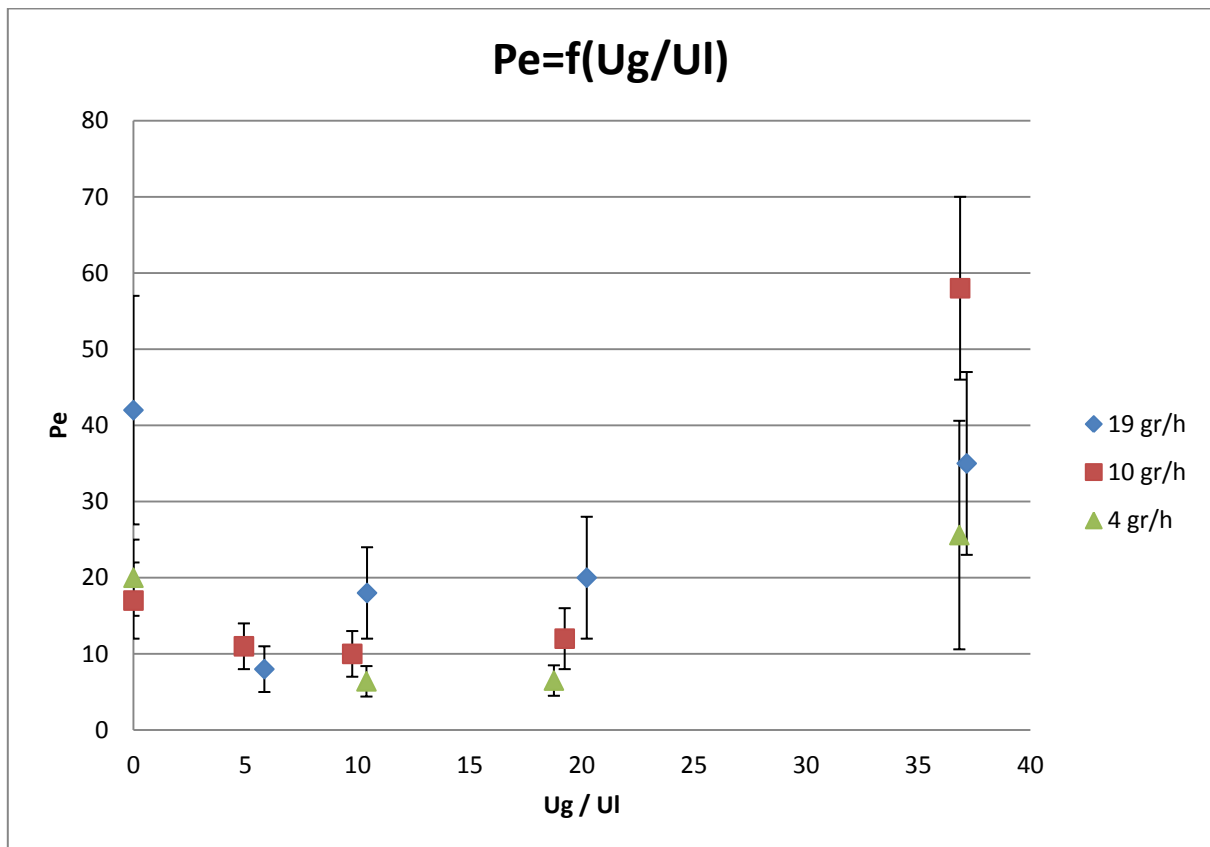
Είναι προφανές ότι όλα τα πειράματα έχουν $Pe < 100$, συνεπώς έχουμε αποκλίσεις από το μοντέλο της εμβολικής ροής. Ποιοτικά σε όλες τις παροχές εμφανίζεται μια μείωση του αριθμού Pe για λόγους παροχών έως 10 και μια αύξηση του αριθμού Pe για μεγαλύτερους λόγους.

6.5.2 Αντιδραστήρας SRS (σπειροειδής - σφαιρικά)

Ο αριθμός Pe στον αντιδραστήρα SRS φαίνεται στον **πίνακα 16** και στο **διάγραμμα 32**

Πίνακας 16 : Αριθμός Pe ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα SRS

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h		UI = 19 g/h	
Ug/UI	Pe	Ug/UI	Pe	Ug/UI	Pe
0	20	0	17	0	42
		4.9	11	5.8	8
10.4	6.5	9.8	10	10.4	18
19.2	6.5	19.2	12	20.2	20
36.8	26	36.8	58	37.2	35



Διάγραμμα 32 : Κατανομή του αριθμού Pe ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα SRS

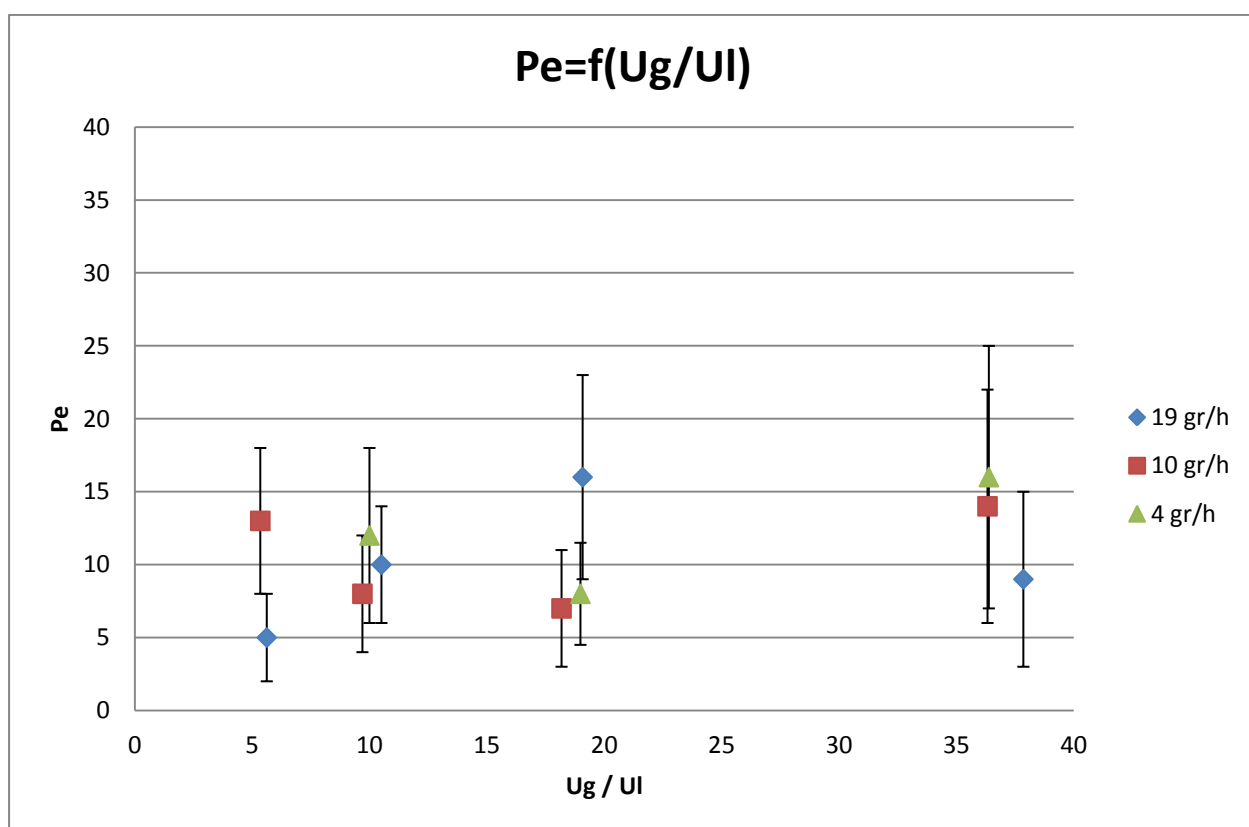
Είναι προφανές ότι όλα τα πειράματα έχουν $Pe < 100$, συνεπώς έχουμε αποκλίσεις από το μοντέλο της εμβολικής ροής. Ποιοτικά σε όλες τις παροχές εμφανίζεται μια μείωση του αριθμού Pe για λόγους παροχών έως 10 και μια αύξηση του αριθμού Pe για μεγαλύτερους λόγους.

6.5.3 Αντιδραστήρας VRC (κατακόρυφος – κυλινδρικά)

Ο αριθμός Pe στον αντιδραστήρα VRC φαίνεται στον **πίνακα 17** και στο **διάγραμμα 33**

Πίνακας 17 : Αριθμός Pe ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα VRC

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h		UI = 19 g/h	
Ug/UI	Pe	Ug/UI	Pe	Ug/UI	Pe
		5.3	13	5.6	5
10	12	9.9	8	10.5	10
18.9	8	18.2	7	19.1	16
36.3	16	36.3	14	37.9	9



Διάγραμμα 33: Κατανομή του αριθμού Pe ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα VRC

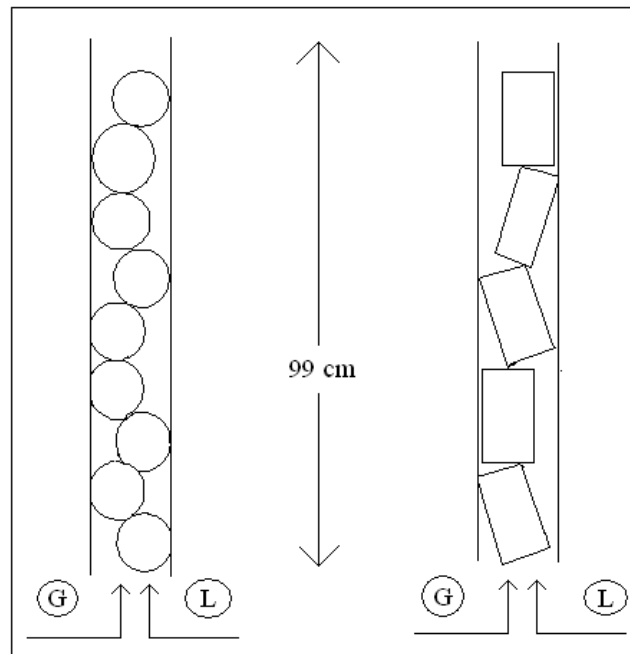
Στο **διάγραμμα 22** παρατηρούμε ότι όλα τα πειράματα έχουν αριθμό Pe < 100, συνεπώς έχουμε αποκλίσεις από το μοντέλο της εμβολικής ροής. Ήταν δύσκολα πειράματα ως προς την επεξεργασία με ενδεχομένως μεγάλες αποκλίσεις από τις πραγματικές τιμές και έτσι δε μπορούμε να εξάγουμε ασφαλή ποιοτικά συμπεράσματα ούτε να εντοπίσουμε κάποια τάση για τον αριθμό Peclet.

6.5.4 Αντιδραστήρες SRC, SRCv κ VI

Στους εν λόγω αντιδραστήρες η επεξεργασία των σ_{blank}^2 και $\sigma_{\text{reactor}}^2$ ήταν εξαιρετικά επίπονη διαδικασία. Μάλιστα δεν μπορεί να γίνει καμία απολύτως εκτίμηση για τους αριθμούς Peclet λόγω του ότι τα σ_{blank}^2 και $\sigma_{\text{reactor}}^2$ είχαν παραπλήσιες τιμές και ίδιας τάξης μεγέθους όπως ακριβώς φαίνεται στο **διάγραμμα**. Αυτό οφείλεται για τις δύο πρώτες κλίνες στο μικρό τους μήκος.

6.5.5 Ποιοτική σύγκριση αντιδραστήρων VRS κ VRC όσον αφορά την αξονική διασπορά

Οι αντιδραστήρες VRS και VRC όπως έχει αναφερθεί ήταν ίδιοι (ίδιο μήκος 99cm, ίδια διάμετρος 2,06mm, κοινή κατακόρυφη διάταξη και είχαν και οι δύο χρήση σύριγγας για την ανάμειξη της υγρής και της αέριας φάσης πριν την είσοδο στον αντιδραστήρα) με τη μόνη διαφορά των στερεών σωματιδίων που περιείχαν. Ο αντιδραστήρας VRS περιείχε γυάλινα σφαιρικά σωματίδια με πορώδες κλίνης 0,45 ενώ ο VRC περιείχε κεραμικά κυλινδρικά σωματίδια με πορώδες κλίνης 0,51 όπως φαίνονται στην **εικόνα 22**.



Εικόνα 21 : Κάθετη διατομή των αντιδραστήρων VRS κ' VRC

Μία ενδελεχής σύγκριση των **διαγραμμάτων 20 και 22** που δείχνουν τον αριθμό Pe σε συνάρτηση με τον λόγο των παροχών μας δείχνει ότι η αξονική διασπορά διαφέρει σε αυτά τα δύο συστήματα σε ίδιους λόγους παροχών. Πιο συγκεκριμένα ο αντιδραστήρας VRS έχει πιο μεγάλους αριθμούς Pe από τον αντιδραστήρα VRC γεγονός που οφείλεται στις διαφορετικές ροές που αναπτύσσονται στα σφαιρικά σωματίδια στην πρώτη περίπτωση και στα κυλινδρικά σωματίδια στη δεύτερη περίπτωση. Περαιτέρω εξηγήσεις μπορούν να δοθούν μονάχα εάν το σύστημα διερευνηθεί με υπολογιστική δυναμική των ρευστών (**Computational Fluids Dynamics**).

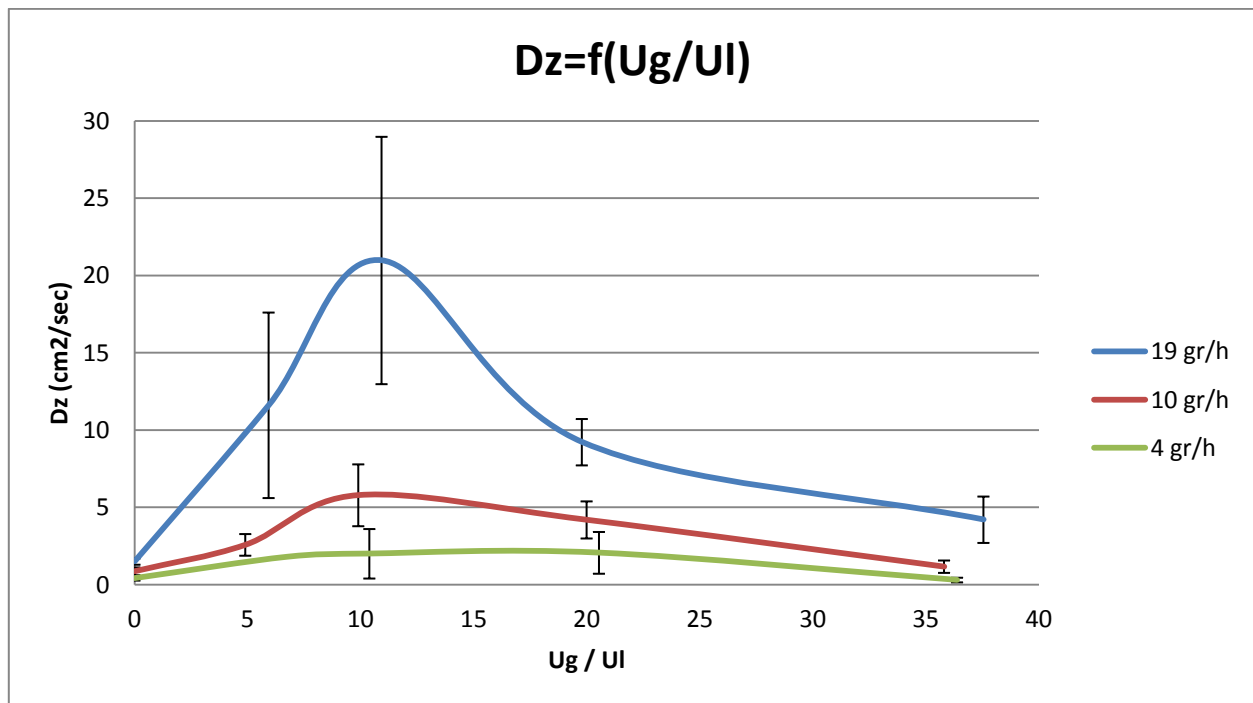
6.6 Συντελεστής αξονικής διασποράς D_z

6.6.1 Αντιδραστήρας VRS

Ο συντελεστής D_z στον αντιδραστήρα VRS φαίνεται στον **πίνακα 18** και στο **διάγραμμα 35**

Πίνακας 18 : Συντελεστής αξονικής διασποράς ως προς το λόγο U_g / U_l για τον αντιδραστήρα VRS

$U_l = 4 \text{ g/h}$		$U_l = 10 \text{ g/h}$		$U_l = 19 \text{ g/h}$	
U_g/U_l	D_z	U_g/U_l	D_z	U_g/U_l	D_z
0	0.42	0	0.87	0	0.64
		4.9	2.58	5.9	11.6
10.4	2	9.9	5.79	10.9	20.9
20.5	2	20	4.19	20	9.2
36.4	0.3	35.8	1.17	37.5	4.2



Διάγραμμα 34 : Κατανομή του συντελεστή αξονικής διασποράς ως προς το λόγο U_g / U_l για τον αντιδραστήρα VRS

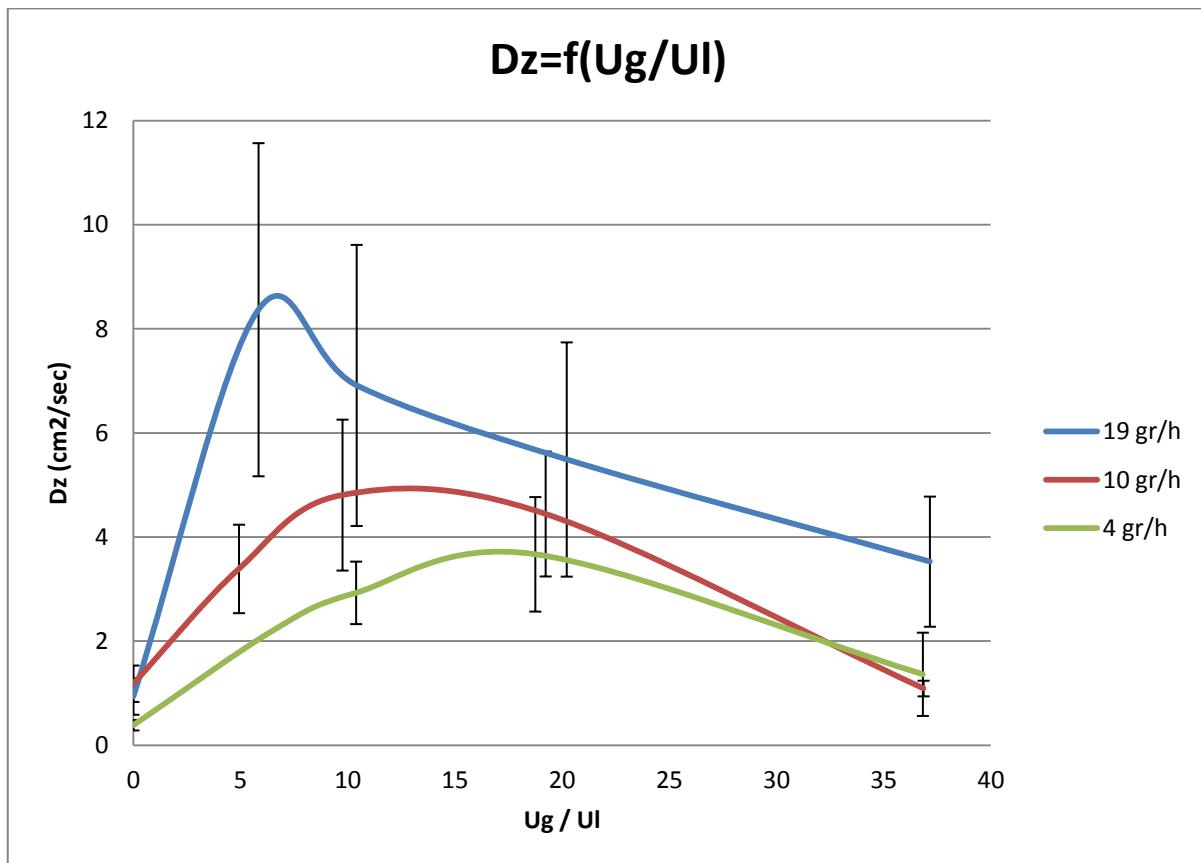
Παρατηρούμε ότι οι κατανομές του συντελεστή αξονικής διασποράς σε συνάρτηση με το λόγο των παροχών αερίου – υγρού (παρά τις όποιες αμφιβολίες δημιουργεί η αβεβαιότητα του αριθμού Re) είναι ομαλές και έχουν σχήμα «καμπάνας». Μέχρι κάποια τιμή του λόγου είναι απότομα αύξουσες ενώ μετά γίνονται φθίνουσες με μικρότερη κλίση.

6.6.2 Αντιδραστήρας SRS

Ο συντελεστής Dz στον αντιδραστήρα SRS φαίνεται στον **πίνακα 19** και στο **διάγραμμα 36** :

Πίνακας 19 : Συντελεστής αξονικής διασποράς ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα SRS

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h		UI = 19 g/h	
Ug/UI	Dz	Ug/UI	Dz	Ug/UI	Dz
0	0.38	0	1.18	0	0.94
		4.9	3.38	5.8	8.37
10.4	2.93	9.8	4.8	10.4	6.91
19.2	3.67	19.2	4.45	20.2	5.49
36.8	1.36	36.8	1.1	37.2	3.53



Διάγραμμα 35 : Κατανομή του συντελεστή αξονικής διασποράς ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα SRS

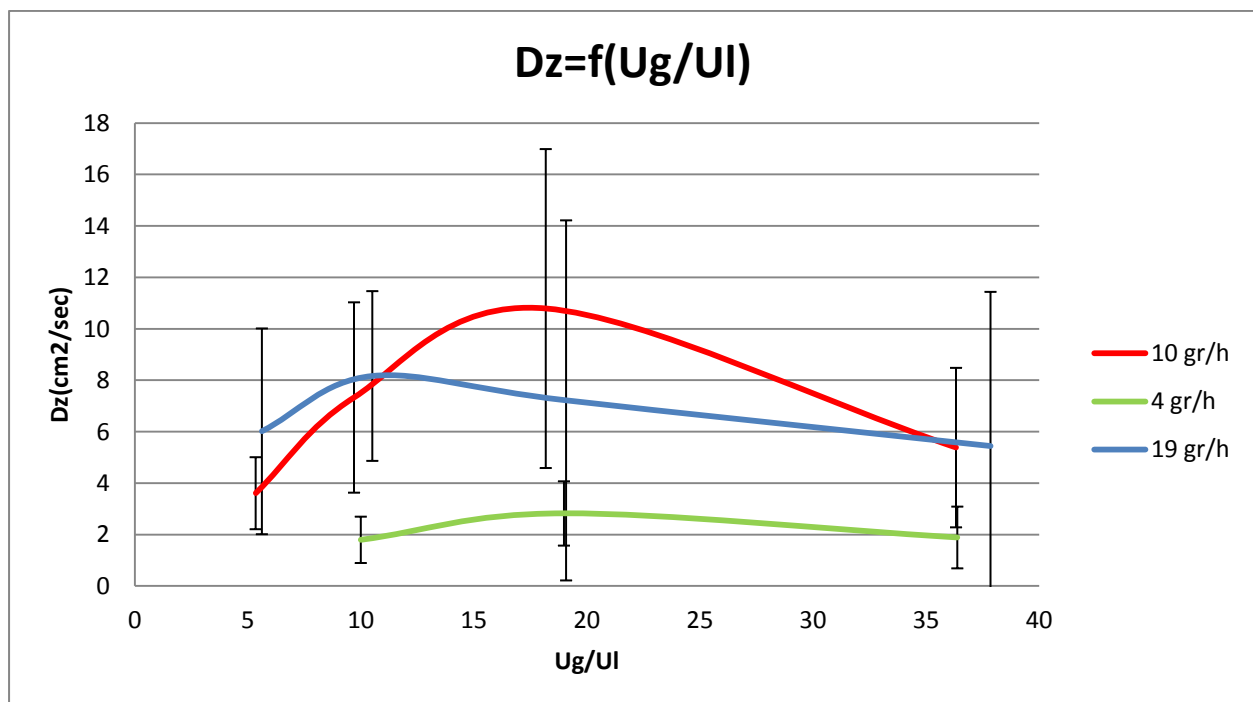
Παρατηρούμε ότι οι κατανομές του συντελεστή αξονικής διασποράς σε συνάρτηση με το λόγο των παροχών αερίου – υγρού (παρά τις όποιες αμφιβολίες δημιουργεί η αβεβαιότητα του αριθμού Pe) έχουν σχήμα «καμπάνας» αλλά δεν είναι τόσο ομαλές όσο του αντιδραστήρα VRS. Μέχρι κάποια τιμή του λόγου είναι αύξουσες ενώ μετά γίνονται φθίνουσες.

6.6.3 Αντιδραστήρας VRC

Ο συντελεστής Dz στον αντιδραστήρα VRC φαίνεται στον **πίνακα 20** και στο **διάγραμμα 37** :

Πίνακας 20 : Συντελεστής αξονικής διασποράς ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα VRC

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h		UI = 19 g/h	
Ug/UI	Dz	Ug/UI	Dz	Ug/UI	Dz
		5.3	3.6	5.6	5
10	1.8	9.9	7.3	10.5	10
18.9	2.8	18.2	10.8	19.1	16
36.3	1.9	36.3	5.4	37.9	9

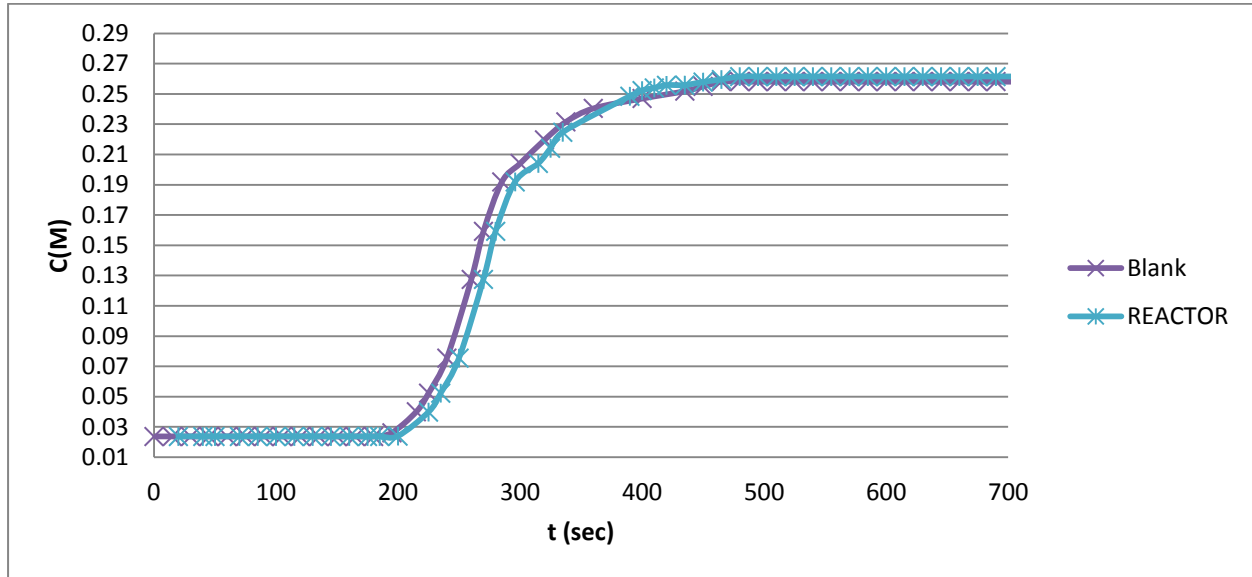


Διάγραμμα 36 : Κατανομή του συντελεστή αξονικής διασποράς ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα VRC

Παρατηρούμε ότι οι κατανομές του συντελεστή αξονικής διασποράς σε συνάρτηση με το λόγο των παροχών αερίου – υγρού (παρά τις όποιες αμφιβολίες δημιουργεί η αβεβαιότητα του αριθμού Re) δείχνουν να έχουν σχήμα «καμπάνας» και δεν είναι ομαλές. Μέχρι κάποια τιμή του λόγου είναι αύξουσες ενώ μετά γίνονται φθίνουσες.

6.6.4 Αντιδραστήρες SRC, SRCv κ VI

Στους εν λόγω αντιδραστήρες η επεξεργασία των σ^2_{blank} και $\sigma^2_{\text{reactor}}$ ήταν εξαιρετικά επίπονη διαδικασία. Μάλιστα δεν μπορεί να γίνει καμία απολύτως εκτίμηση για τους αριθμούς Peclet και κατ'επέκταση για το συντελεστή αξονικής διασποράς λόγω του ότι τα σ^2_{blank} και $\sigma^2_{\text{reactor}}$ είχαν παραπλήσιες τιμές και ίδιας τάξης μεγέθους όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω για αυτούς τους αντιδραστήρες. Αυτό οφείλεται για τις δύο πρώτες κλίνες στο μικρό τους μήκος.

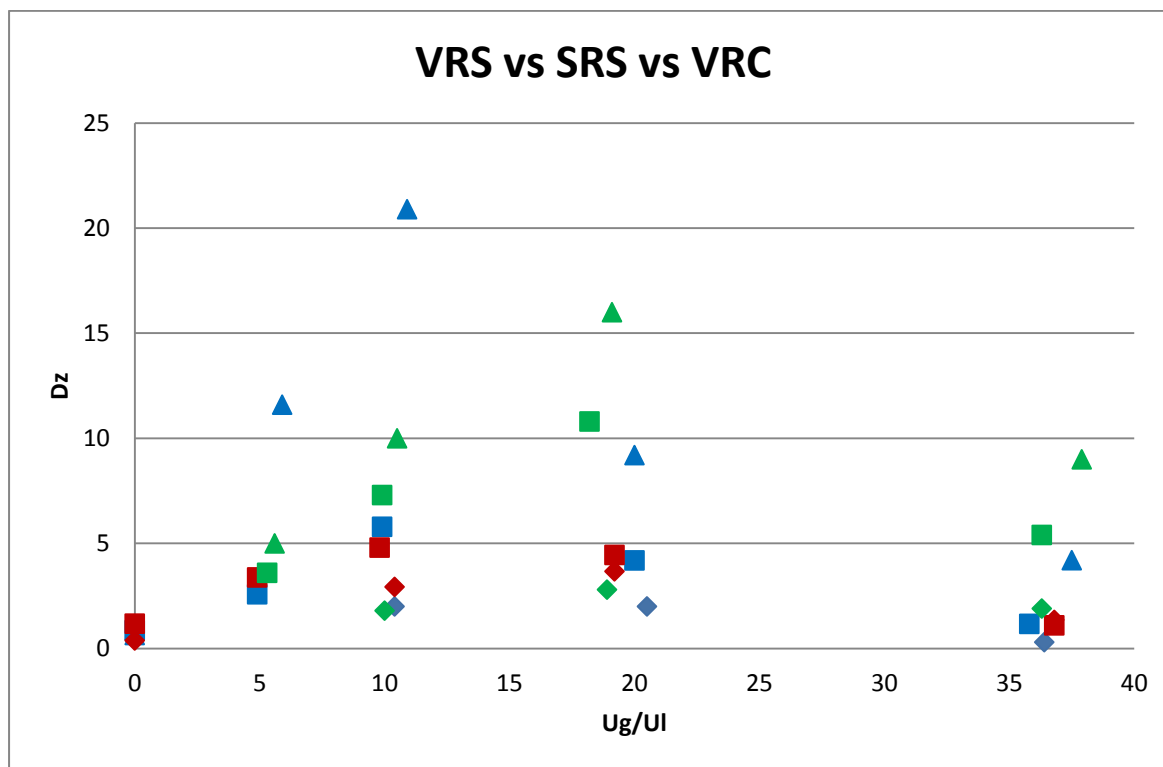


Διάγραμμα 37 : Απόκριση στο δοχείο ανάμειξης σε πείραμα που αφορούσε τον αντιδραστήρα τριμένου καταλύτη

Στο **διάγραμμα 37** παρατηρούμε το πόσο μοιάζουν οι καμπύλες απόκρισης σε ένα πείραμα που αφορούσε τον αντιδραστήρα τριμένου καταλύτη και στο αντιστοιχο τυφλο πείραμα. Οι τιμές των σ^2 σε αυτές τις καμπύλες έχουν παραπλήσιες τιμές και είναι ίδιας τάξης μεγέθους . Αυτό το γεγονός καθιστά αδύνατη την επεξεργασία αυτών των πειραμάτων ως προς την αξονική διασπορα.

6.6.5 Σύγκριση αντιδραστήρων VRS, SRS και VRC όσον αφορά την αξονική διασπορά

Η σύγκριση των τριών αντιδραστήρων VRS, SRS και VRC όσον αφορά την αξονική διασπορά παρουσιάζεται στο **διάγραμμα 38**



Διάγραμμα 38 : Σύγκριση αντιδραστήρων VRS, SRS και VRC όσον αφορά την αξονική διασπορά

Στο **διάγραμμα** συμβολίζουμε :

- Με μπλε χρώμα τα πειράματα του VRS, με κόκκινο τα πειράματα του SRS και με πράσινο τα πειράματα του VRC.
- Με ▲ την παροχή υγρού 19g/h, με ■ την παροχή υγρού 10gr/h και με ♦ την παροχή υγρού 4g/h.

Παρατηρούμε πως όλα τα διάγραμμα έχουν σχεδόν παρόμοια ποιοτική τάση. Πιο συγκεκριμένα και για μικρούς λόγους Ug/UI η τιμή του συντελεστή αξονικής διασποράς D_z είναι χαμηλός. Καθώς αυξάνει αυτός ο λόγος, η τιμή της D_z φτάνει σε μία μέγιστη τιμή ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μείωση της για υψηλότερους λόγους. VRS Επί πλέον την πιο απότομη μορφή καμπύλης έχει ο αντιδραστήρας VRS.

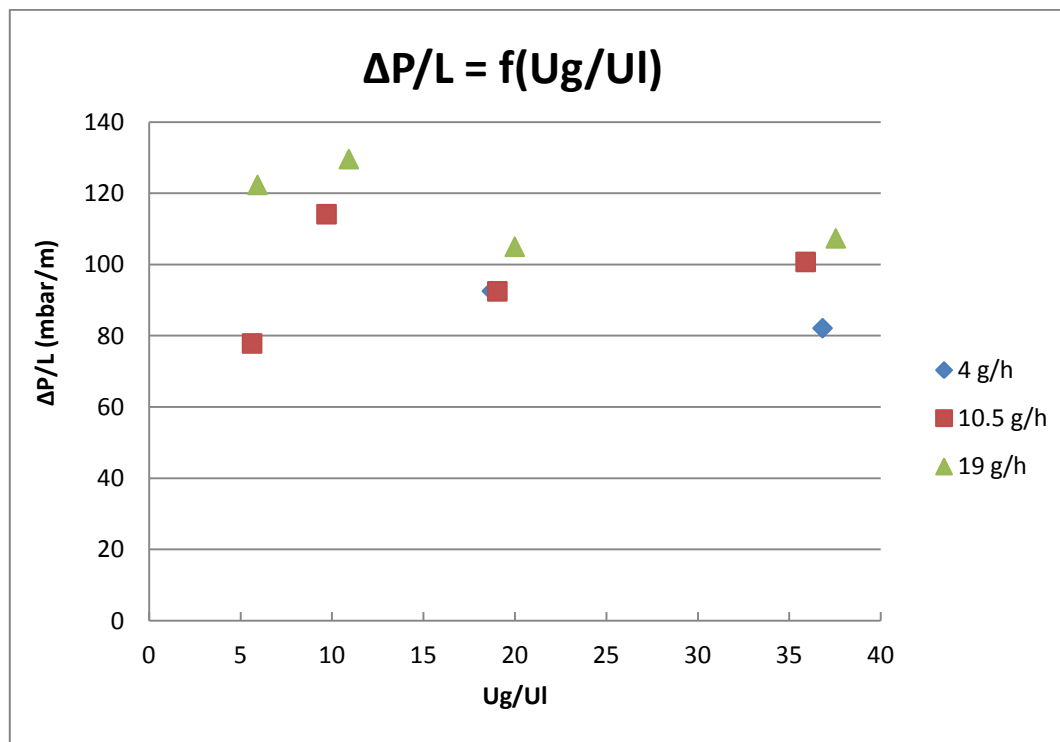
6.7 Πτώση πίεσης ανά μονάδα μήκους αντιδραστήρα

6.7.1 Αντιδραστήρας VRS (κατακόρυφος - σφαιρικά)

Η πτώση πίεσης στον αντιδραστήρα VRS φαίνεται στον **πίνακα 21** και στο **διάγραμμα 39** :

Πίνακας 21 : Πτώση πίεσης ανά μονάδα μήκους ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα VRS

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h		UI = 19 g/h	
Ug/UI	ΔP/L	Ug/UI	ΔP/L	Ug/UI	ΔP/L
		5.6	77.8	5.9	122
		9.7	114	10.9	129
18.75	92.5	19	92.5	20	105
36.8	82.1	35.9	100.8	37.5	107.35



Διάγραμμα 39 : Κατανομή της πτώσης πίεσης ανά μονάδα μήκους ως προς το λόγο Ug/UI στον VRS αντιδραστήρα

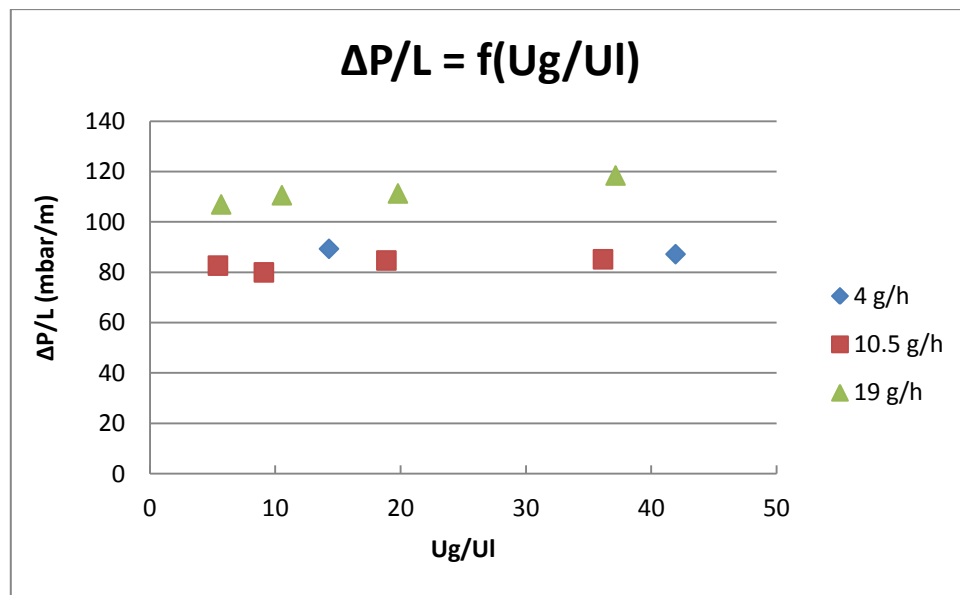
Το συμπέρασμα που βγαίνει μελετώντας το **διάγραμμα 39** είναι ότι σε συγκεκριμένο λόγο Ug/UI η πτώση πίεσης ανά μονάδα μήκους είναι λίγο μεγαλύτερη στη μεγαλύτερη παροχή υγρού σε σύγκριση με τις μικρότερες παροχές υγρού.

6.7.2 Αντιδραστήρας SRS (σπειροειδής - σφαιρικά)

Η πτώση πίεσης στον αντιδραστήρα SRS φαίνεται στον **πίνακα 22** και στο **διάγραμμα 40** :

Πίνακας 22 : Πτώση πίεσης ανά μονάδα μήκους ως προς το λόγο U_g / U_I για τον αντιδραστήρα SRS

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h		UI = 19 g/h	
U_g/U_I	$\Delta P/L$	U_g/U_I	$\Delta P/L$	U_g/U_I	$\Delta P/L$
		5.4	82.7	5.7	107
		9.1	80	10.5	110.65
14.3	89.4	18.9	84.73	19.8	111.4
42	87.3	36.15	85.2	37.2	118.5



Διάγραμμα 40 : Κατανομή της πτώσης πίεσης ανά μονάδα μήκους ως προς το λόγο U_g/U_I στον SRS αντιδραστήρα

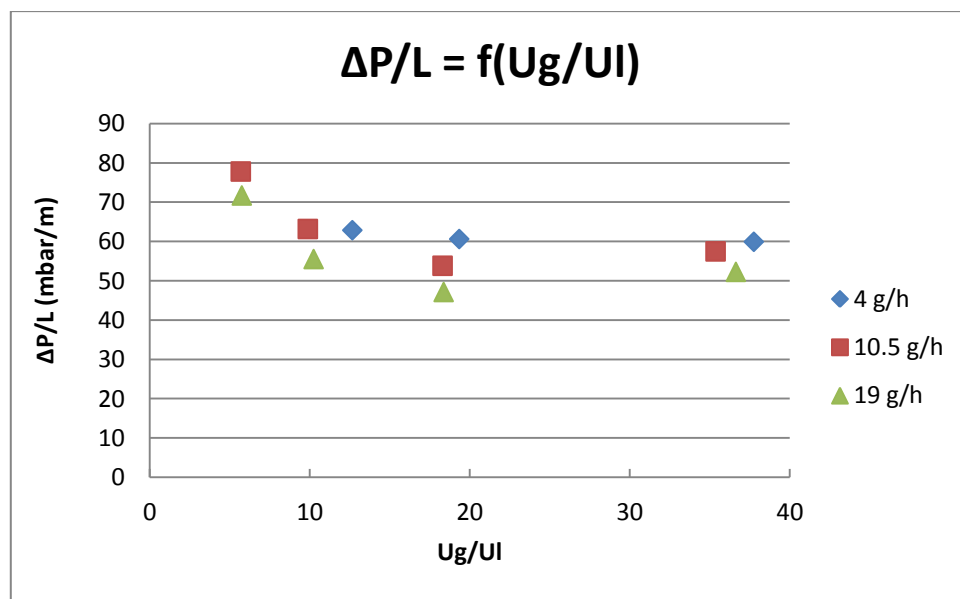
Το συμπέρασμα που βγαίνει μελετώντας το **διάγραμμα 40** είναι ότι σε συγκεκριμένο λόγο U_g/U_I η πτώση πίεσης ανά μονάδα μήκους είναι λίγο μεγαλύτερη στη μεγαλύτερη παροχή υγρού σε σύγκριση με τις μικρότερες παροχές υγρού. Επίσης παρατηρείται μια αξιοσημείωτη σταθερότητα στο $\Delta P/L$ σε κάθε παροχή υγρού. Έτσι στα 19g/h το $\Delta P/L$ είναι σχεδόν σταθερό και περίπου 110mbar/m, και στις άλλες παροχές είναι σχεδόν σταθερό και λίγο πάνω από 80mbar/m.

6.7.3 Αντιδραστήρας VRC (κατακόρυφος - κυλινδρικά)

Η πτώση πίεσης στον αντιδραστήρα VRC φαίνεται στον **πίνακα 23** και στο **διάγραμμα 41** :

Πίνακας 23 : Πτώση πίεσης ανά μονάδα μήκους ως προς το λόγο U_g / U_I για τον αντιδραστήρα VRC

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h		UI = 19 g/h	
U_g/U_I	$\Delta P/L$	U_g/U_I	$\Delta P/L$	U_g/U_I	$\Delta P/L$
		5.7	77.8	5.75	71.7
12.6	62.9	9.9	63.2	10.2	55.5
19.3	60.7	18.3	53.8	18.4	47.2
37.5	59.9	35.4	57.5	36.6	52.3



Διάγραμμα 41 : Κατανομή της πτώσης πίεσης ανά μονάδα μήκους ως προς το λόγο U_g/U_I στον VRC αντιδραστήρα

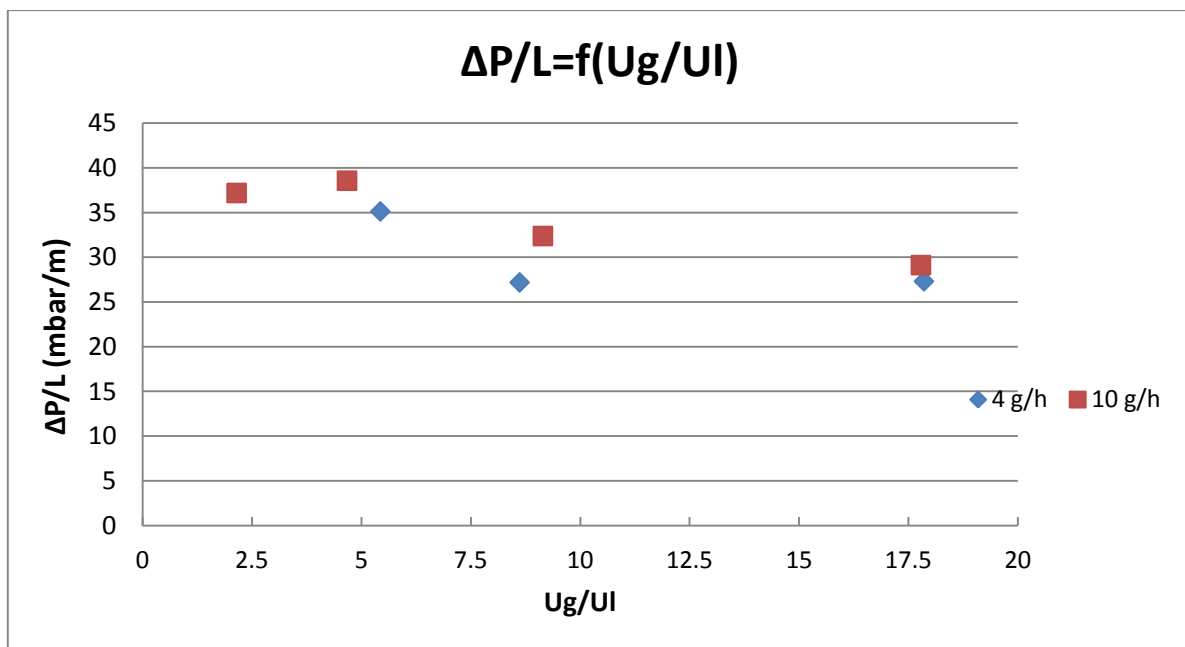
Παρατηρώντας ενδελεχώς το **διάγραμμα 41** καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι σε συγκεκριμένο λόγο U_g/U_I η πτώση πίεσης ανά μονάδα μήκους εμφανίζεται ελάχιστη μεγαλύτερη στη μικρότερη παροχή υγρού σε σύγκριση με τις μεγαλύτερες παροχές υγρού. Επίσης παρατηρείται μια αξιοσημείωτη σταθερότητα στο $\Delta P/L$ σε κάθε παροχή υγρού. Έτσι στα 19g/h το $\Delta P/L$ είναι σχεδόν σταθερό και γύρω από τα 50mbar/m, και στις άλλες παροχές είναι σχεδόν σταθερό και περίπου 60mbar/m. Μικρές αποκλίσεις από αυτήν την τάση εμφανίζονται στο μικρό λόγο.

6.7.4 Αντιδραστήρας SRC (σπειροειδής - κυλινδρικά 32cm)

Η πτώση πίεσης στον αντιδραστήρα SRC φαίνεται στον **πίνακα 24** και στο **διάγραμμα 42** :

Πίνακας 24 : Πτώση πίεσης ανά μονάδα μήκους ως προς το λόγο U_g / U_I για τον αντιδραστήρα SRC

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h	
U_g/U_I	$\Delta P/L$	U_g/U_I	$\Delta P/L$
		2.15	37.19
5.43	35.13	4.67	38.56
8.62	27.19	9.15	32.37
17.85	27.31	17.78	29.13



Διάγραμμα 42 : Κατανομή της πτώσης πίεσης ανά μονάδα μήκους ως προς το λόγο U_g/U_I στον SRC αντιδραστήρα

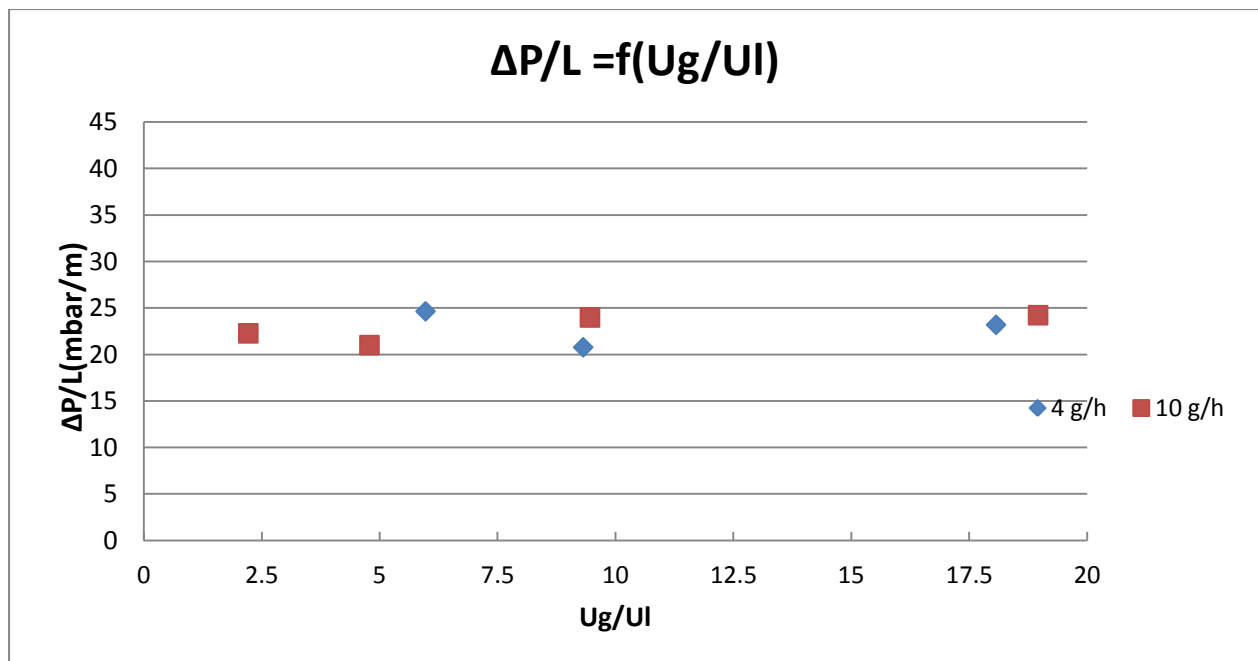
Μελετώντας το **διάγραμμα 42** προκύπτει το συμπέρασμα ότι εμφανίζεται μια ελαφριά μείωση στην πτώση πίεσης ανά μονάδα μήκους αντιδραστήρα όσο αυξάνει ο λόγος U_g/U_I . Επίσης παρατηρούμε ότι οι τιμές αυτές είναι παραπλήσιες για σταθερούς λόγους U_g/U_I . Έτσι για λόγους 4.5 το $\Delta P/L$ είναι περίπου 37 mbar/m, για λόγους 10 το $\Delta P/L$ είναι περίπου 30mbar/m και για λόγους 18 το $\Delta P/L$ είναι περίπου 28 mbar/m.

6.7.5 Αντιδραστήρας SRCv (σπειροειδής - κυλινδρικά 32cm+50cm κενό)

Η πτώση πίεσης στον αντιδραστήρα SRCv φαίνεται στον **πίνακα 25** και στο **διάγραμμα 43** :

Πίνακας 25 : Πτώση πίεσης ανά μονάδα μήκους ως προς το λόγο Ug / UI για τον αντιδραστήρα SRCv

UI = 4 g/h		UI = 10 g/h	
Ug/UI	$\Delta P/L$	Ug/UI	$\Delta P/L$
		2.21	22.3
5.97	24.6	4.78	21
9.31	20.8	9.46	23.9
18.07	23.2	18.96	24.1

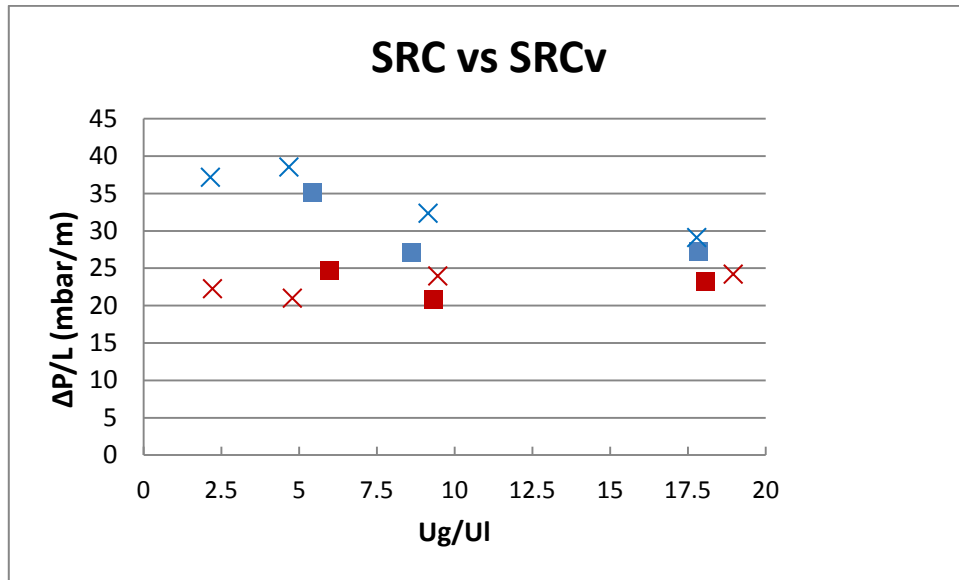


Διάγραμμα 43 : Κατανομή της πτώσης πίεσης ανά μονάδα μήκους ως προς το λόγο Ug/UI στον SRCv αντιδραστήρα

Μελετώντας το **διάγραμμα 43** παρατηρούμε ότι η τιμή της πτώσης πίεσης παραμένει σταθερή και γύρω από το 22mbar/m για κάθε παροχή υγρού και κάθε παροχή αερίου

6.7.6 Σύγκριση αντιδραστήρων SRC και SRCv όσον αφορά την πτώση πίεσης

Η σύγκριση των αντιδραστήτων SRC και SRCv όσον αφορά την πτώση πίεσης παρουσιάζεται στο διάγραμμα 44:



Διάγραμμα 44 : Σύγκριση αντιδραστήρων SRC κ SRCv όσον αφορά την πτώση πίεσης

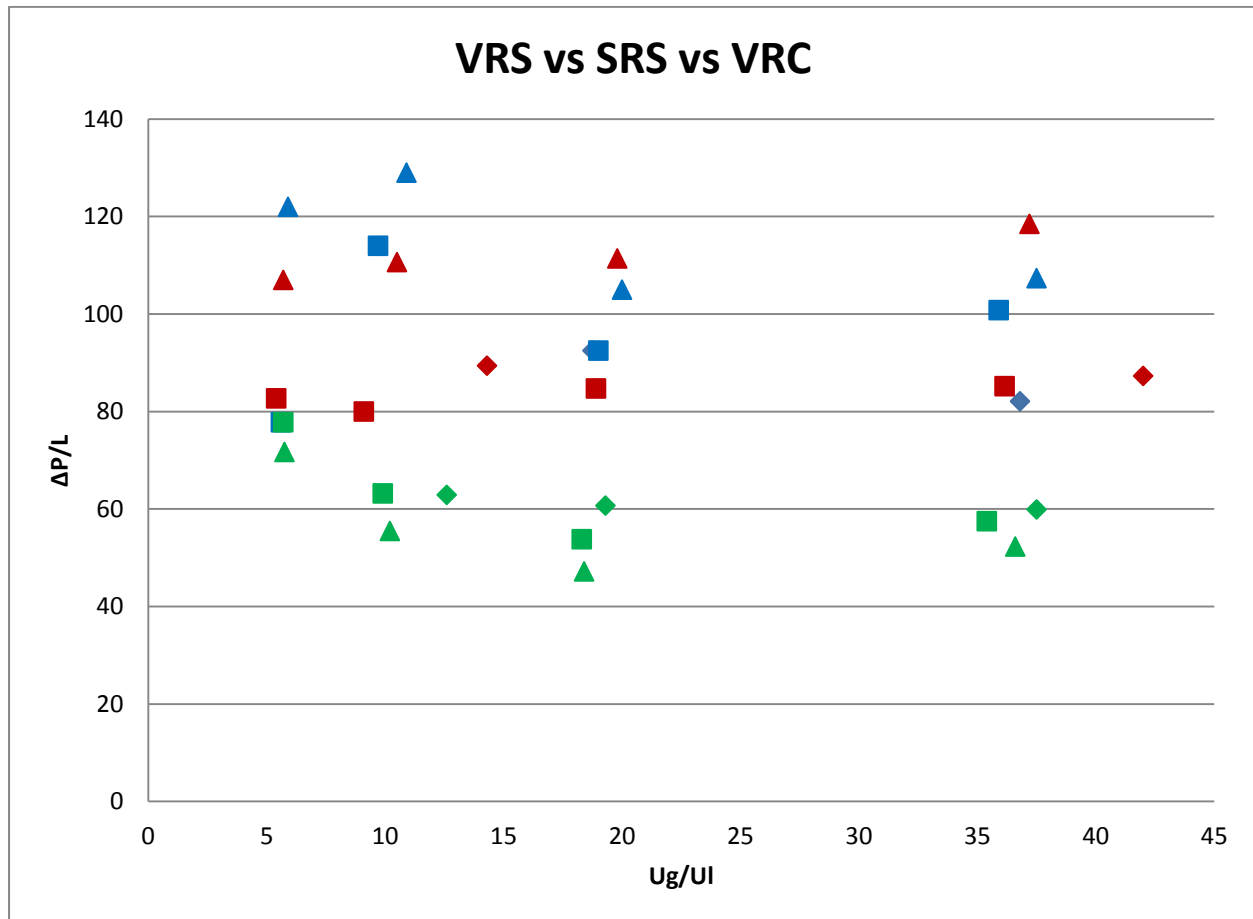
Στο διάγραμμα συμβολίζουμε :

- Με μπλε χρώμα τα πειράματα του SRC και με κόκκινο τα πειράματα του SRCv
- Με x την παροχή υγρού 4g/h και με ■ την παροχή υγρού 10gr/h

Παρατηρούμε ότι σε κάθε περίπτωση ο αντιδραστήρας SRC εμφανίζει μεγαλύτερη πτώση πίεσης από τον SRCv στους ίδιους λόγους και για ίδια παροχή υγρού. Αυτό οφείλεται στην υπάρξη του κενού των 50 εκατοστών στο αντιδραστήρα SRCv.

6.7.7 Σύγκριση αντιδραστήρων VRS, SRS και VRC όσον αφορά την πτώση πίεσης

Η σύγκριση των τριών αντιδραστήρων VRS, SRS και VRC όσον αφορά την πτώση πίεσης παρουσιάζεται στο **διάγραμμα 45**



Διάγραμμα 45 : Πτώση πίεσης ανά μονάδα μήκους στους αντιδραστήρες VRS, SRS και VRC ως προς το λόγο Ug/UI

Στο **διάγραμμα 45** συμβολίζουμε :

- Με μπλε χρώμα τα πειράματα του VRS, με κόκκινο τα πειράματα του SRS και με πράσινο τα πειράματα του VRC.
- Με ▲ την παροχή υγρού 19g/h, με ■ την παροχή υγρού 10gr/h και με ◆ την παροχή υγρού 4g/h.

Παρατηρούμε ότι κάθε αντιδραστήρας έχει σχεδόν σταθερή πτώση πίεσης ανεξάρτητη του λόγου Ug/UI. Επίσης φαίνεται ότι ο αντιδραστήρας VRC έχει μικρότερες τιμές πτώσης πίεσης από τους άλλους αντιδραστήρες, ενώ ενδεχομένως την μεγαλύτερη πτώση πίεσης να την εμφανίζει ο αντιδραστήρας VRS.

7. Συμπεράσματα

7.1 Υγρό παρακράτημα

Σε όλους τους αντιδραστήρες που μελετήθηκαν το υγρό παρακράτημα hL ξεκινούσε προφανώς από την τιμή 1 για μηδενική παροχή αερίου και είχε φθίνουσα τιμή όσο αυξανόταν ο λόγος Ug/UI μέχρι μία τιμή περίπου 0,33 για όλους τους αντιδραστήρες 99cm

7.1.1 Επίπτωση του κενού όγκου στο υγρό παρακράτημα

Η ύπαρξη ενός κενού όγκου-τμήματος ενδιάμεσα στην καταλυτική κλίνη εκατέρωθεν του οποίου υπάρχουν καταλυτικά σωματίδια αυξάνει το υγρό παρακράτημα σε σχέση με την αντίστοιχη κλίνη χωρίς κενό.

7.2 Πραγματική ταχύτητα

Σε όλους τους αντιδραστήρες των 99cm που μελετήθηκαν παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του λόγου Ug/UI αυξάνεται η πραγματική ταχύτητα του υγρού. Σε μικρούς λόγους η αύξηση είναι σχετικά μεγάλη κλίση ενώ καθώς αυξάνει ο λόγος Ug/UI η κλίση της αύξησης μειώνεται. Επίσης συμπεραίνουμε ότι μικρότερες κλίσεις έχουν τα διαγράμματα του VRC αντιδραστήρα.

7.3 Αξονική διασπορά

Και οι 3 αντιδραστήρες 99cm παρουσιάζουν παρόμοια ποιοτική τάση. Πιο συγκεκριμένα και για μικρούς λόγους Ug/UI η τιμή του συντελεστή αξονικής διασποράς Dz είναι χαμηλός. Καθώς αυξάνει αυτός ο λόγος, η τιμή της Dz φτάνει σε μία μέγιστη τιμή ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μείωση της για υψηλότερους λόγους. Επί πλέον την πιο απότομη μορφή καμπύλης έχει ο αντιδραστήρας VRS. Δεν έχουν εξαχθεί συμπεράσματα για τους υπόλοιπους αντιδραστήρες καθώς ήταν δύσκολα έως αδύνατη η επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων

7.4 Πτώση πίεσης

Οι τρεις αντιδραστήρες 99cm συμπεραίνουμε ότι εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα έχουν σταθερή πτώση πίεσης ως προς το λόγο Ug/UI. Επίσης φαίνεται ότι ο αντιδραστήρας VRC έχει μικρότερες τιμές πτώσης πίεσης από τους άλλους αντιδραστήρες και ενδεχομένως την μεγαλύτερη πτώση πίεσης να την εμφανίζει ο αντιδραστήρας VRS. Το ίδιο συμπέρασμα φαίνεται πως προκύπτει και για τους αντιδραστήρες 32cm. Επί πλέον ο SRC εμφανίζει μεγαλύτερη πτώση πίεσης από τον SRCn στους ίδιους λόγους και για ίδια παροχή υγρού.

8.Προτάσεις

Για την περαιτέρω μελέτη των καταλυτικών αντιδραστήρων προτείνονται τα εξής :

- 1) Πειράματα σε συνθήκες αντιρροής για τη συνολική μελέτη της αλλαγής του τρόπου εισαγωγής των ρευστών στον αντιδραστήρα.
- 2) Πειράματα σε διαφορετικούς λόγους παροχών και πιο συγκεκριμένα για μεγάλους λόγους παροχών σε μεγάλες παροχές υγρού και για μικρούς λόγους παροχών σε μικρές παροχές υγρού.
- 3) Πειράματα σε διαφορετικής διαμέτρου αντιδραστήρες, με διαφορετικό μήκος,.
- 4) Πειράματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεκριμένα σε θερμοκρασίες όπου διεξάγονται οι υδρογονώσεις.
- 5) Πειράματα σε διαφορετικές συνθήκες πιέσεις.
- 6) Πειράματα με ουσίες με διαφορετικό ιξώδες και όχι με υδατικά διαλύματα.
- 7) Πειράματα με οργανική ουσία για υγρή φάση για να προσομοιώνονται καλύτερα οι συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων υδρογονοεπεξεργασίας πετρελαϊκών κλασμάτων.
- 8) Πειράματα με διάφορα καταλυτικά σωματίδια που μπορούν να διαφέρουν στο σχήμα, στο υλικό κατασκευής, στο μέγεθος, στη διάμετρο και στο πορώδες της κλίνης.

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1]Bellos, G., Papayannakos, N., 2003, The use of a three phase microreactor to investigate HDS kinetics, *Catalysis Today* 79–80, 349–355.

[2]Bellos, G., Galtier, P., Papayannakos, N., 2006, Laboratory reactor for studying gaseous and liquid phase reactions. US Patent Application 20070071664, April 18, 2006.

[3]Bej, S., Dabral, R., Gupta, P., Mittal, K., Sen, G., Kapoor, V., Dalai, A., 2000, Studies on the performance of a microscale trickle bed reactor using different sizes of diluent. *Energy & Fuels* 14:701–705.

[4]Kallinikos, L. E., Papayannakos, N. G., 2007, Operation of a miniscale string bed reactor in spiral form at hydrotreatment conditions, *Ind Eng Chem Res* 46 (17):5531-5535

[5]Kallinikos, L. E., Papayannakos, N. G., 2007, Fluid dynamic characteristics of a structured bed spiral mini-reactor, *Chem Eng Sci*, 62:5979 – 5988

[6] Sie S. T. and Krishna R., 1998, *Process Development and Scale-up: III Scale-up and Scale down of trickle bed reactors.*

[7] Tsamatsoulis and Papayannakos, 1994, Axial Dispersion and Hold-up in a Bench-scale trickle bed reactor at operating conditions, *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, No. 4, 523-529.

[8] Saada M., 1972, Fluid Mechanics of co-current Two Phase Flow in Packed Beds: Pressure Drop and Hold-up Studies, *Chem. Ind. Genie Chem.* 105

[9] Eisenklam P., Ford L., 1962, On the Interaction of Fluids and Solids, *Inst. Chem. Engrs. London*

[10] Vonortas A., Papayannakos N., 2010, Fluid Flow Characteristics of String Reactors Packed with Spherical Particles, *Chemical Engineering Technology*, 34, No 2

[11] Werner der Merwe, 2007, *Trickle Flow Hydrodynamic Multiplicity*

[12] Βονόρτας Α., 2008, Ρευστοδυναμικά Χαρακτηριστικά Τριφασικών Αντιδραστήρων, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα.

[13] Παπαγιαννάκος Ν., 1997, Σχεδιασμός Χημικών Αντιδραστήρων, Σημειώσεις παραδόσεων, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα.

[14] Levenspiel O., 1972, *Chemical reactor engineering*, Second edition, John Wiley and Sons, Oregon

[15] Γρηγοροπούλου Ε., Φιλιπτόπουλος Κ., 2005, Τεχνική Χημικών Διεργασιών, Σημειώσεις παραδόσεων, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα.

[16] Πουλάκης Ευάγγελος 2012, Ρευστοδυναμικά Χαρακτηριστικά Τριφασικών Αντιδραστήρων, Διπλωματική Εργασία ΕΜΠ, Αθήνα

