

Mariusz ZALEWSKI

e-mail: m.zalewski@ichip.pw.edu.pl

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Wpływ wymuszonych oscylacji na wydajność autokatalitycznej reakcji chemicznej

Wstęp

W niniejszej pracy została przeanalizowana autokatalityczna izotermiczna reakcja chemiczna prowadzona w przepływowym reaktorze chemicznym z idealnym mieszaniem. Przedstawiono wpływ zmiennego natężenia strumienia zasilającego reaktor na wydajność reakcji chemicznej oraz na przebieg samych trajektorii czasowych bezwymiarowych stężeń reagentów i produktów. Przy rozwiązaniu równań bilansowych otrzymano wyraźne rozwiązania chaotyczne [Ott, 1997; Schuster, 1995].

Reakcja przebiega zgodnie z następującą stechiometrią [Lee i Chang, 1996]:



Model matematyczny

Kinetykę układu reakcji (1) – (3) przedstawiono następującymi równaniami [Lee i Chang, 1996]:

$$r_A = -k_1 C_A C_B^2 \quad (4)$$

$$r_C = k_2 C_B \quad (5)$$

$$r_D = -k_3 C_D C_B^2 \quad (6)$$

gdzie:

C_A, C_B, C_C, C_D – stężenia składników w reaktorze [mol/m^3],

r_A, r_C, r_D – szybkości poszczególnych reakcji chemicznych,

k_1, k_2, k_3 – stałe szybkości poszczególnych reakcji chemicznych.

Po wykorzystaniu powyższych równań w równaniach bilansowych przepływowego reaktora o stałej objętości dla poszczególnych składników A, B i D otrzymano następujące zależności:

$$\frac{dx_A}{dt} = -k_1 x_A x_B^2 C_{BO}^2 + r(1 - x_A) \quad (7)$$

$$\frac{dx_B}{dt} = k_1 x_A C_{AO} x_B^2 C_{BO} + k_3 x_D C_{DO} x_B^2 C_{BO} - k_2 x_B + r(1 - x_B) \quad (8)$$

$$\frac{dx_D}{dt} = -k_3 x_D x_B^2 C_{BO}^2 + r(1 - x_D) \quad (9)$$

gdzie:

C_{AO}, C_{BO}, C_{DO} – stężenia poszczególnych składników w strumieniu wlotowym do reaktora [mol/m^3],

r – odwrotność czasu przebywania w reaktorze ($r = Q/V$) [$1/\text{s}$],

t – czas [s],

Q – strumień objętościowy reagentów [m^3/s],

V – objętość reaktora [m^3],

x_A, x_B, x_D – bezwymiarowe stężenia składników ($x_i = C_i/C_{i0}$) [-].

Podczas własnej analizy rozważanej reakcji chemicznej, w celu określenia wydajności reakcji posłużono się wskaźnikami całkowitymi, reprezentującymi średnie stężenie produktów i reagentów, odniesionymi do czasu przebiegu reakcji [Zalewski 2009]. Wskaźniki całkowite zostały określone za pomocą następującej zależności:

$$S_i = \frac{1}{t_k} \int_0^{t_k} x_i dt \quad (10)$$

gdzie:

S_i – wskaźnik całkowity dla i -tego składnika [-],

t_k – czas końcowy [s].

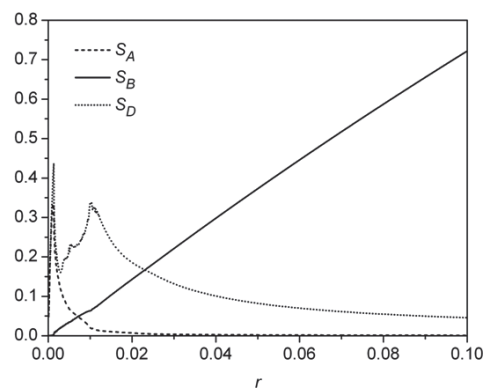
Wzrost wartości wskaźnika całkowitego dla danego produktu jest odzwierciedleniem wzrostu wydajności otrzymywania danego produktu.

Podczas badań numerycznych dla omawianego układu (równ. (7) – (10)) przyjęto następujące warunki początkowe ($t = 0$): $x_A = 0, x_B = 0, x_D = 0$. Wartości pozostałych parametrów zostały przyjęte na następującym poziomie: $C_{AO} = 15, C_{BO} = 10, C_{DO} = 42, k_1 = 1,8, k_2 = 0,8, k_3 = 0,04, t_k = 1000$. Dane te zostały oszacowane na podstawie danych literaturowych.

Obliczenia zostały wykonane za pomocą pakietu *Scilab*, wykorzystano procedurę *ode* dla równań sztywnych, która doskonale sprawdza się dla równań generujących rozwiązania chaotyczne lub oscylacyjne. Wartości wskaźników całkowitych zostały wyznaczone metodą trapezów (procedura *intrap*).

Wyniki obliczeń

Na rys. 1 przedstawiono zależność wartości wskaźników całkowitych dla poszczególnych składników od odwrotności czasu przebywania w reaktorze. Oscylacje wskaźników, widoczne na wykresie występujące dla małych wartości r , odpowiadają pojawieniu się oscylacji w samych trajektoriach bezwymiarowych stężeń od czasu.



Rys. 1. Zależność wartości wskaźników całkowitych od odwrotności czasu przebywania w reaktorze

Zmienne natężenie strumienia zasilającego reaktor

Odwrotność czasu przebywania dla reaktora przepływowego o stałej objętości V jest bezpośrednio zdeterminowana, zgodnie z definicją ($r = Q/V$), poprzez wartość strumienia objętościowego Q reagentów. Zatem zmienność strumienia reagentów możemy w obliczeniach numerycznych przybliżyć zmiennością odwrotności czasu przebywania w reaktorze, co zostało zrobione w niniejszej pracy.

W celu zbadania wpływu zmienności natężenia strumienia zasilającego reaktor na wskaźniki całkowite oraz na przebieg samych trajektorii czasowych stężeń reagentów i produktów, zostały przebadane dwa obszary możliwych zachowań omawianego układu modelowego w zależności od wartości parametru kontrolnego (r): obszar oscylacji okresowych i nieokresowych oraz obszar braku jakichkolwiek oscylacji (stan stacjonarny).

Stała wartość odwrotności czasu przebywania w reaktorze została zastąpiona po kolei przez trzy funkcje. Podczas analizy wykorzystano

dwie funkcje liniowe: rosnącą i malejącą oraz funkcje sinusoidalną. Zostały one tak dobrane, aby wartości średnie tych funkcji były takie same. Pozwoliło to na bezpośrednie porównanie z przypadkiem, gdy odwrotności czasu przebywania w reaktorze jest stała (niezmienna w czasie).

Dla każdego obszaru przeanalizowano pięć różnych punktów. Uzyskane wyniki zostały zaprezentowane w tab. 1 i 2.

Zmiana wartości wskaźników całkowych została wyznaczona na podstawie poniższej zależności:

$$\Delta S_i = \frac{S_i - S_{i0}}{S_{i0}} \cdot 100\% \quad (11)$$

gdzie:

ΔS_i – względna zmiana wartości wskaźnika całkowego dla i -tego składnika [%],

S_i – wskaźnik całkowity dla i -tego składnika – zmienna wartość r [-],

S_{i0} – wskaźnik całkowity dla i -tego składnika – stała wartość r [-].

Tab. 1. Względne zmiany wartości wskaźników całkowych dla obszaru występowania oscylacji okresowych i nieokresowych

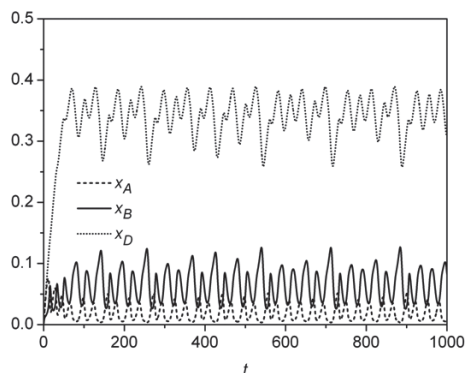
r	f. malejąca			f. rosnąca			f. sinusoidalna		
	ΔS_A	ΔS_B	ΔS_D	ΔS_A	ΔS_B	ΔS_D	ΔS_A	ΔS_B	ΔS_D
0,005	1,9	-1,9	-4,9	1,2	-1,9	-5,0	14,7	1,4	-7,1
0,010	6,7	0,6	-3,6	10,9	2,4	-6,8	36,0	6,4	-14,0
0,015	-1,4	-0,1	0,8	1,8	0,0	-0,1	0,6	-0,2	0,6
0,020	-0,5	-0,1	0,5	1,3	0,0	0,1	-0,3	0,0	0,2
0,025	-1,2	-0,1	0,6	4,4	0,1	-0,3	0,0	0,0	0,1

Tab. 2. Względne zmiany wartości wskaźników całkowych dla obszaru braku oscylacji

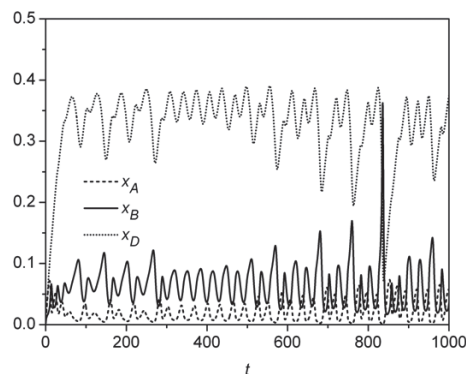
r	f. malejąca			f. rosnąca			f. sinusoidalna		
	ΔS_A	ΔS_B	ΔS_D	ΔS_A	ΔS_B	ΔS_D	ΔS_A	ΔS_B	ΔS_D
0,05	0,01	-0,02	0,30	0,77	-0,02	0,31	-0,01	0,00	0,02
0,06	0,00	-0,02	0,28	0,72	-0,03	0,31	-0,01	0,00	0,01
0,07	-0,01	-0,02	0,27	0,70	-0,03	0,31	-0,01	0,00	0,01
0,08	-0,02	-0,02	0,25	0,67	-0,04	0,31	-0,00	0,00	0,01
0,09	-0,03	-0,02	0,24	0,66	-0,04	0,30	-0,00	0,00	0,00

Funkcja liniowa malejąca została tak dobrana, aby dla czasu $t = 0$ jej wartość wynosiła $r + 10\% r$, zaś jej wartość dla czasu $t = t_k$ wynosiła $r - 10\% r$. W analogiczny sposób została dobrana funkcja liniowa rosnąca. Natomiast funkcja sinusoidalna została określona w taki sposób, aby wystąpiło 10 pełnych oscylacji pomiędzy wartościami $r + 10\% r$ i $r - 10\% r$ w czasie $t = t_k$.

Na rys. 2 i 3 przedstawiono przykładowe trajektorie czasowe bezwymiarowych stężeń reagentów i produktów.



Rys. 2. Trajektorie bezwymiarowych stężeń dla stałej wartości r



Rys. 3. Trajektorie bezwymiarowych stężeń dla zmiennej wartości r

Rys. 2 dotyczy stałej niezmiennej wartości odwrotności czasu przebywania w reaktorze $r = 0,01$, natomiast rys. 3 dotyczy zmiennej wartości r przy wykorzystaniu funkcji malejącej.

Wnioski

Analiza względnych zmian wartości wskaźników całkowych, dla zakresu wartości odwrotności czasu przebywania w reaktorze, w którym nie występują oscylacje (Tab. 2), wskazuje na znikomy wpływ zmienności natężenia strumienia zasilającego reaktor (wyrażoną poprzez zmienność odwrotności czasu przebywania w reaktorze). Żadna z zastosowanych funkcji nie wpłynęła w znaczący sposób na zmianę wartości wskaźników całkowych.

Natomiast analizując dane uzyskane dla zakresu wartości odwrotności czasu przebywania w reaktorze, w którym występują oscylacje okresowe i nieokresowe (Tab. 1), można zauważyć znaczący wpływ zmienności natężenia strumienia zasilającego reaktor na wartości poszczególnych wskaźników całkowych. Największe zmiany występują w przypadku wykorzystania funkcji sinusoidalnej. Należałoby także zaznaczyć, iż w niektórych przypadkach względna zmiana wartości wskaźników jest mniejsza od 0.

Zmiana wartości wskaźnika całkowego dla danego produktu jest odzwierciedleniem zmiany wydajności otrzymywania danego produktu.

Analiza wizualna trajektorii czasowych bezwymiarowych stężeń reagentów i produktów wskazuje również na wyraźny wpływ zmienności natężenia strumienia zasilającego reaktor (wyrażoną poprzez zmienność odwrotności czasu przebywania w reaktorze) na ich przebieg i charakter. W niektórych przypadkach zastosowana funkcja zmienności spowodowała zmianę charakteru trajektorii z oscylacji okresowych na oscylacje nieokresowe (chaos).

Dla zakresu wartości odwrotności czasu przebywania w reaktorze, w którym nie występują jakiegokolwiek oscylacje, zastosowanie funkcji sinusoidalnej spowodowało wystąpienie oscylacji okresowych w trajektoriach czasowych bezwymiarowych stężeń reagentów i produktów (oscylacje sinusoidalne o bardzo małej amplitudzie).

LITERATURA

- Lee J.S., Chang K.S., 1996. Applications of chaos and fractals in process systems engineering. *J. Proc. Cont.*, 6, nr 2-3, 71-87. DOI: 10.1016/0959-1524(95)00051-8
- Ott E., 1997. *Chaos w układach dynamicznych*. WNT, Warszawa
- Schuster H.G., 1995. *Chaos deterministyczny. Wprowadzenie*. PWN, Warszawa
- Zalewski M., 2009. Wpływ dezaktywacji katalizatora na średnie stężenie produktu dla chaotycznej reakcji chemicznej. *Inż. Ap. Chem.*, 48, nr 6, 196-197