

Artur POŚWIATA

e-mail poswiata@ichip.pw.edu.pl

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Optymalizacja stopnia przemiany dla reakcji odwracalnych w reaktorach z dyspersją osiową

### Wstęp

Podstawowym i oczywistym celem prowadzenia obliczeń optymalizacyjnych jest wyznaczenie optymalnych, ze względu na przyjęte kryterium, wartości parametrów procesów. Często jednak praktyczna realizacja procesu optymalnego nie jest możliwa. Wtedy podstawowym celem optymalizacji procesowej jest określenie optymalnych możliwości badanego procesu. Pozwala to stwierdzić, jak daleko od optimum znajduje się realizowany proces, czy możliwe i opłacalne jest jego dalsze rozwijanie, czy też jego przebieg jest na tyle blisko przebiegu optymalnego, że praktycznie osiągnął już maksimum swoich możliwości. Ponieważ obliczenia optymalizacyjne zwykle są trudne i długotrwałe, zasadne są teoretyczne rozważania nad przebiegiem procesów optymalnych prowadzące do określenia ogólnych zasad (ściśłych lub heurystycznych) opisujących przebieg takich procesów. Zatem trzecim celem prowadzenia badań optymalizacyjnych jest określenie takich zasad. Zasady te pozwalają ograniczyć ilość koniecznych obliczeń optymalizacyjnych lub, niejednokrotnie, całkowicie wyeliminować konieczność prowadzenia tych obliczeń. Wskazują one, czy i w jakich zakresach wartości parametrów procesowych może istnieć optimum dla badanego procesu, a także określić wpływ parametrów procesu na optymalne wartości zmiennych decyzyjnych. Ponadto pomagają wyznaczyć kierunki poszukiwania optymalnych wartości dla tych zmiennych przy zmianie wartości parametrów procesowych. Teoretyczne badania nad optymalnym przebiegiem procesów pozwalają również wskazać najbardziej efektywną procedurę optymalizacyjną oraz określić i wyeliminować podstawowe trudności występujące podczas obliczeń optymalizacyjnych.

W niniejszej pracy przedstawiono metodę maksymalizacji stopnia przereagowania dla odwracalnej reakcji pierwszorzędowej przebiegającej w reaktorze rurowym z dyspersją osiową. Określono optymalne profile temperatury reakcji, przedstawiono wpływ dyspersji na przebieg procesu optymalnego oraz porównano maksymalne stopnie przereagowania dla reaktorów z optymalnym profilem temperatury i reaktorów izotermicznych.

### Model reaktora

Bilans masowy wyrażony za pomocą stopnia przereagowania substratu A wzdłuż reaktora rurowego z dyspersją osiową opisuje równanie różniczkowe:

$$D \frac{d^2 \alpha_A}{dx^2} - u \frac{d\alpha_A}{dx} - r_A(\alpha_A, T) = 0 \quad (1)$$

gdzie szybkość reakcji,  $r_A$ , dla reakcji odwracalnej dana jest wyrażeniem, w którym  $\gamma_B$  określa stosunek stężeń składników A i B w strumieniu wlotowym do reaktora:

$$r_A = -k_1(1 - \alpha_A) + k_2(\gamma_B + \alpha_A) \quad (2)$$

Wprowadzając lokalny średni czas przebywania,  $t$ , zdefiniowany jako stosunek odległości od wlotu do reaktora,  $x$ , do średniej prędkości przepływu,  $u$ , równanie (1) można zapisać w postaci

$$\frac{d^2 \alpha_A}{dt^2} - \kappa \frac{d\alpha_A}{dt} - \kappa r_A = 0 \quad (3)$$

Współczynnik  $\kappa$  w powyższym równaniu jest zdefiniowany jako

$$\kappa = \frac{u^2}{D} = \frac{Pe}{t_k} \quad (4)$$

gdzie  $Pe$  jest liczbą Pecleta a  $t_k$  średnim czasem przebywania w reaktorze.

Przyjęto, że warunki brzegowe opisane są warunkami *Danckwerts*a [Tabiś, 2000], które po wprowadzeniu lokalnego średniego czasu przebywania,  $t$ , i współczynnika  $\kappa$  przyjmują następującą postać:

$$\alpha_A(0) = \frac{1}{\kappa} \frac{d\alpha_A(0)}{dt}, \quad \frac{d\alpha_A(t_k)}{dt} = 0 \quad (5)$$

### Model optymalizacyjny

Obliczenia optymalizacyjne przeprowadzono wykorzystując algorytm ciągły zasady maksimum [Sieniutycz, 1991]. Wymaga on, aby równania stanu (transformacje stanu) w model procesu opisane były równaniami różniczkowymi pierwszego rzędu. Zatem równ. (3) musi zostać przekształcone do układu dwóch równań, stanowiących transformację stanu dla dwóch zmiennych stanu,  $\alpha_A$  i  $\Lambda_A$ ,

$$\frac{d\alpha_A}{dt} = \Lambda_A \quad (6)$$

$$\frac{d\Lambda_A}{dt} = \kappa \Lambda_A + \kappa r_A \quad (7)$$

zaś warunki brzegowe (5) dla zmiennych stanu przyjmują postać:

$$\kappa \alpha_A(0) - \Lambda_A(0) = 0, \quad \Lambda_A(t_k) = 0 \quad (8)$$

Jako kryterium optymalności procesu przyjęto maksimum stopnia przereagowania na końcu reaktora:  $\max \alpha_A(t_k)$ . Ponieważ dla stosowanego algorytmu wskaźnik jakości musi być określony w postaci całkowitej kryterium to należy zapisać w postaci:

$$I = \max_{T, t_k} \alpha_A(t_k) = \max_{T, t_k} \int_0^{t_k} \frac{d\alpha_A}{dt} dt = \max_{T, t_k} \int_0^{t_k} \Lambda_A dt \quad (9)$$

Z równań transformacji stanu (6) i (7) oraz wskaźnika jakości (9) otrzymuje się hamiltonian w następującej formie:

$$H(\alpha_A, \Lambda_A, z_\alpha, z_\Lambda) = \Lambda_A + z_\alpha \Lambda_A + z_\Lambda [\kappa \Lambda_A + \kappa r_A] \quad (10)$$

Ponieważ powyższy hamiltonian nie jest jawną funkcją czasu  $t$  jest on stały wzdłuż trajektorii optymalnej. Natomiast dla zmiennych sprzężonych,  $z_\alpha$  i  $z_\Lambda$ , z pochodnych hamiltonianu po zmiennych stanu wyznacza się równania sprzężone, odpowiednio równ. (11) i (12), opisujące zmianę wartości tych zmiennych wzdłuż trajektorii optymalnej:

$$-\frac{\partial H}{\partial \alpha_A} = \frac{dz_\alpha}{dt} = -z_\Lambda \kappa \frac{\partial r_A}{\partial \alpha_A} \quad (11)$$

$$-\frac{\partial H}{\partial \Lambda_A} = \frac{dz_\Lambda}{dt} = -z_\alpha \kappa z_\Lambda \quad (12)$$

Z tzw. warunków transversalności [Sieniutycz, 1991] określa się warunki brzegowe dla zmiennych sprzężonych, które w rozważanym przypadku przyjmują postać:

$$z_\alpha(0) = -\kappa z_\Lambda(0), \quad z_\alpha(t_k) = 0, \quad z_\Lambda(t_k) \text{ – swobodne} \quad (13)$$

Podobnie określa się warunki brzegowe dla hamiltonianu. Dla swobodnego czasu końcowego,  $t_k$ , hamiltonian na końcu trajektorii optymalnej przyjmuje wartość 0,  $H(t_k) = 0$ , podczas gdy dla założonego czasu końcowego jest nieokreślony. Z równ. (10) po uwzględnieniu warunków brzegowych (8) wynika, że hamiltonian na końcu trajektorii optymalnej jest równy

$$H(t_k) = z_\Lambda(t_k) \kappa r_A \quad (14)$$

zatem będzie się on zerował tylko wtedy, gdy szybkość reakcji na końcu procesu będzie równa zero,  $r_A(t_k) = 0$ , wynika stąd, że na końcu procesu optymalnego musi zostać osiągnięta równowaga reakcji odwracalnej. Z powyższego faktu wynika, że optymalny czas procesu dąży do nie-

skończoności. W praktyce zatem należy stosować możliwie maksymalnie długi czas przebywania, ale musi być on zadany, więc  $H(t_k)$  będzie nieokreślony.

Układ równań kanonicznych algorytmu optymalizacyjnego, obejmujący w rozważanym przypadku dwa równ. stanu (6) i (7) dwa równ. sprzężone (11) i (12) oraz równ. definiujące hamiltonian (10), należy uzupełnić o poniższe równanie stanowiące warunek optymalności temperatury:

$$\frac{\partial H}{\partial T} = z_A \kappa \frac{\partial r_A}{\partial T} = 0 \quad (15)$$

Z równ. (15) wynika, że w procesie optymalnym pochodna szybkości reakcji po temperaturze powinna być zawsze równa zero, stąd temperaturę optymalną określa wyrażenia:

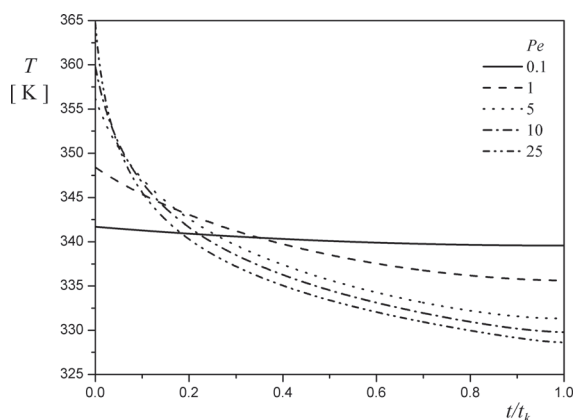
$$\hat{T} = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \left[ \frac{(\gamma_B + \alpha) k_{20} E_2}{(1 - \alpha) k_{10} E_1} \right]} \quad (16)$$

Z powyższego wyrażenia wynika, że optymalna temperatura istnieje tylko dla reakcji egzotermicznej, gdy  $E_2 > E_1$ , natomiast w przypadku reakcji endotermicznej należy przyjmować możliwie najwyższą temperaturę. Z równ. (16) wynika, że optymalna temperatura zależy jedynie od aktualnego stopnia przereagowania, nie zależy natomiast od hydrodynamiki reaktora.

Pełne rozwiązanie problemu uzyskuje się rozwiązując układ równań różniczkowych: równ. stanu (6) i (7) oraz równ. sprzężone (11), wraz z równaniami algebraicznymi: równ. (16) określającym optymalną temperaturę oraz równ. (10) opisującym hamiltonian, które pozwala wyeliminować jedną ze zmiennych sprzężonych. Jednak analizując matematyczny model optymalizacji można wykazać, że w celu uzyskania optymalnego profilu stopnia przereagowania oraz temperatury reakcji wystarczy rozwiązać równ. stanu (6) i (7) wykorzystując w nich wyrażenie na optymalną temperaturę, równ. (16). Na początku obliczeń zakładamy jedną ze zmiennych stanu (stopień przereagowania lub pochodną stopnia przereagowania,  $\alpha_A$  lub  $A_A$ ), dla prawidłowo założonej początkowej wartości zmiennej stanu musi być spełniony warunek na końcu trajektorii optymalnej, tzn. otrzymuje się  $A_A(t_k) = 0$ .

### Przykładowe wyniki obliczeń optymalizacyjnych

Profile optymalnej temperatury w funkcji znormalizowanego czasu dla kilku różnych wartości liczby *Pecleta* przedstawiono na rys. 1. Występowanie dyspersji osiowej umożliwia wykonanie obliczeń optymalizacyjnych bez nakładania ograniczeń na temperaturę optymalną, gdyż skończona wartość stopnia przereagowania na początku reaktora nie prowadzi do nieoznaczoności w wyrażeniu (16).

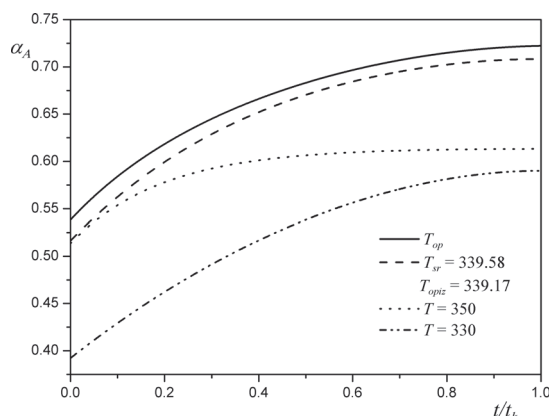


Rys. 1. Optymalne profile temperatury dla różnych wartości liczby *Pe* w funkcji znormalizowanego czasu

Najwyższe wartości temperatura optymalna osiąga na początku procesu dla małych stopni przereagowania, wraz ze wzrostem stopnia przereagowania optymalna temperatura spada, osiągając wartość minimalną na końcu reaktora. Jak już wspomniano powyżej optymalna temperatura reakcji w danym miejscu reaktora zależy jedynie od stop-

nia przereagowania w tym miejscu, zatem dla małych wartości liczby *Pecleta* profil optymalnej temperatury jest płaski na skutek szybkiego wyrównywania się stężeń w reaktorze, natomiast dla dużych wartości liczby *Pecleta*, gdy przepływ zbliża się do przepływu tłokowego, profil optymalnej temperatury staje się bardziej stromy.

Na rys. 2 przedstawiono profile stopnia przereagowania dla procesu optymalnego, w którym temperatura zmienia się wzdłuż reaktora przyjmując w każdym miejscu wartość optymalną – linia ciągła, oraz dla procesów izotermicznych – linie przerywane i kropkowane. Linia przerywana określa proces izotermiczny przebiegający w temperaturze średniej dla procesu optymalnego,  $T_{sr}$ , lub optymalnej temperatury w procesie izotermicznym,  $T_{opiz}$ . Dwie pozostałe linie przedstawiają procesy dla dwóch dowolnie wybranych temperatur.



Rys. 2. Profile stopnia przereagowania dla procesu optymalnego oraz różnych temperatur w reaktorze izotermicznym

Jak pokazano na rys. 2 największy stopień przereagowania uzyskuje się oczywiście dla procesu z profilem temperatury optymalnej. Jednakże stopień przereagowania uzyskany w reaktorze izotermicznym dla średniej temperatury z profilu optymalnego (lub stałej optymalnej temperatury) jest bardzo zbliżony. Prezentowane wyniki wykonano dla liczby *Pecleta* równej 1, w przypadku mniejszych wartości *Pe* uzyskane stopnie przereagowania będą jeszcze bardziej zbliżone, natomiast dla większych wartości *Pe* bardziej oddalone. Analiza wyników optymalizacji pozwala określić, jak wspomniano we wstępie, w jakim stopniu realizowany proces odległy jest od procesu idealnego, oraz czy i w jakim zakresie możliwe jest zwiększenie uzyskiwanych stopni przemiany. Warto również zwrócić uwagę, że niewielkie odstępstwo od temperatury optymalnej procesu może prowadzić do znacznego spadku końcowej wartości stopnia przereagowania.

### Wnioski

Uwzględnienie dyspersji wzdłużnej w optymalizacji reaktorów zdecydowanie komplikuje problem obliczeniowy, gdyż rośnie wymiarowość problemu oraz zmieniają się warunki brzegowe. Jednak w przypadku reakcji odwracalnej możliwe jest uzyskanie analitycznego wyrażenia opisującego optymalną temperaturę w funkcji stopnia przereagowania. Optymalna temperatura zależy jedynie od stopnia przereagowania w danym przekroju reaktora, zaś nie zależy od warunków hydrodynamicznych. Temperatura optymalna istnieje tylko dla reakcji egzotermicznych, dla reakcji endotermicznych należy stosować możliwie najwyższą temperaturę.

Wykazano, że dla przyjętego kryterium optymalności (maksymalny stopień przereagowania) nie istnieje optymalny czas procesu, wraz ze wzrostem czasu przebywania rośnie stopień przereagowania.

Pokazano potrzebę obliczeń optymalizacyjnych nawet dla procesów, które nie mogą być zrealizowane w praktyce. Analiza wyników tych obliczeń pozwala określić możliwości rozwoju i poprawy badanego procesu.

### LITERATURA

- Sieniutycz S., 1991. *Optymalizacja w inżynierii procesowej*, WNT, Warszawa  
 Tabiś B., 2000. *Zasady inżynierii reaktorów chemicznych*, WNT, Warszawa