

Marek BEREZOWSKI

e-mail: marek.berezowski@polsl.pl

Instytut Matematyki, Wydział Matematyczno-Fizyczny, Politechnika Śląska, Gliwice

## Kryterium wystąpienia oscylacji temperaturowo-stężeniowych w reaktorach chemicznych

### Wstęp

Jednym z podstawowych zjawisk występujących w różnego typu reaktorach chemicznych są samowzбудne oscylacje temperaturowo-stężeniowe [1–7]. Ich pojawienie się zależy od wartości parametrów ruchowych aparatu. W pracy niniejszej przedstawiono kryteria konieczne wystąpienia takich oscylacji w kaskadzie przepływowych nieadiabatywnych reaktorów zbiornikowych z idealnym wymieszaniem oraz w nieadiabatywnym dyspersyjnym reaktorze rurowym ze złożem stałym. Jak się okazuje, kryterium to nie zależy od kinetyki reakcji.

### Kryterium oscylacji

Poniżej wyprowadzono analityczne warunki konieczne wystąpienia temperaturowo-stężeniowych oscylacji samowzбудnych w kaskadzie reaktorów zbiornikowych oraz w reaktorze rurowym ze złożem stałym.

#### Kaskada reaktorów zbiornikowych

Model bilansowy nieadiabatywnych kaskady przepływowych reaktorów zbiornikowych z idealnym wymieszaniem, przedstawić można w następującej bezwymiarowej formie:

$$\frac{d\alpha_i}{d\tau} + \alpha_i = \phi_i(\alpha_i, \Theta_i) \quad (1)$$

$$Le_i \frac{d\Theta_i}{d\tau} + \Theta_i = \phi_i(\alpha_i, \Theta_i) + \delta_i(\Theta_{Hi} - \Theta_i), \quad (2)$$

gdzie zmienne stanu, stopień przemiany  $\alpha_i$  i bezwymiarowa temperatura  $\Theta_i$   $i$ -tego reaktora odniesione są do reaktora ( $i-1$ )-go i zdefiniowane jako:

$$\alpha_i = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{C_{A,i-1}} \quad (3)$$

$$\Theta_i = \frac{T_i - T_{i-1}}{\beta_i T_{i-1}} \quad (4)$$

Ze względu na pochodne występujące w bilansach (1)-(2), powyższe definicje zakładają, że stężenie i temperatura w reaktorze poprzedzającym, tj. w ( $i-1$ )-szym, nie zmieniają się w czasie w stanie ustalonym, co – dla celów wyprowadzenia niniejszego kryterium oscylacji – jest możliwe do spełnienia. W przypadku pierwszego reaktora, czyli dla  $i = 1$ , stężenie  $C_{A,0}$  i temperatura  $T_0$ , jako parametry surowca, są stałe z natury rzeczy. Rozpatrujemy bowiem możliwość wystąpienia oscylacji samowzбудnych, a nie oscylacji wymuszonych z zewnątrz. Jeśli z kolei zapewnimy, aby także w pierwszym reaktorze zmienne nie oscylowały w stanie ustalonym, umożliwi to uwzględnienie definicji (3)-(4) w bilansach reaktora drugiego, itd. Wprowadzając dodatkową definicję bezwymiarowej temperatury jako:

$$\Theta_i^* = (1 + \delta_i)\Theta_i - \delta_i\Theta_{Hi} \quad (5)$$

układ równań bilansowych (1)-(2) przekształca się do postaci:

$$\frac{d\alpha_i}{d\tau} + \alpha_i = \phi_i(\alpha_i, \Theta_i^*) \quad (6)$$

$$Le_i \frac{d\Theta_i^*}{d\tau} + \Theta_i^* = \phi_i(\alpha_i, \Theta_i^*) \quad (7)$$

$$\text{gdzie} \quad Le_i^* = \frac{Le_i}{1 + \delta_i} \quad (8)$$

Jeśli założymy  $Le_i^*$ , to z przyrównania (6) i (7) otrzymamy:

$$z_i = z_i(0)\exp(-\tau) \quad (9)$$

$$\text{gdzie:} \quad z_i = \alpha_i - \Theta_i^* \quad (10)$$

Oznacza to, że w tym przypadku jedynym rozwiązaniem w stanie ustalonym jest stan stacjonarny  $\alpha_{i,s} = \Theta_{i,s}^*$ . Oscylacje pojawić się mogą zatem tylko dla  $Le_i^* < 1$ , tzn. wówczas, gdy obowiązuje relacja:

$$Le_i < 1 + \delta_i \quad (11)$$

w co najmniej jednym z reaktorów kaskady. Jeśli dla żadnego z reaktorów powyższa zależność nie będzie spełniona, wówczas oscylacje nie pojawią się w całej kaskadzie. Odwrotność relacji (11) jest zatem warunkiem wystarczającym na to, aby w analizowanym systemie nie wystąpiły oscylacje samowzбудne w stanie ustalonym.

#### Katalityczny reaktor rurowy z dyspersją wzdłużną

Nieadiabatywny dyspersyjny reaktor rurowy ze złożem stałym i przebiegającą w nim pojedynczą reakcją chemiczną, przedstawić można następującym bezwymiarowym modelem pseudohomogenicznym:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} + \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} = \frac{1}{Pe_M} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \xi^2} + \phi(\alpha, \Theta) \quad (12)$$

$$Le \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} + \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} = \frac{1}{Pe_C} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + \phi(\alpha, \Theta) + \delta(\Theta_H - \Theta) \quad (13)$$

gdzie stopień przemiany  $\alpha$  i bezwymiarowa temperatura  $\Theta$  odniesione są do strumienia surowca w sposób następujący:

$$\alpha = \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0}} \quad (14)$$

$$\Theta = \frac{T - T_0}{\beta T_0} \quad (15)$$

Uwzględniając poczynione poprzednio założenia oraz przyjmując, że  $Pe_M = Pe_C$ , powyższy model aproksymować można kaskadą  $N$  identycznych reaktorów zbiornikowych:

$$\frac{d\alpha_i}{d\tau} + \alpha_i = \phi_i(\alpha_i, \Theta_i) \quad (16)$$

$$Le \frac{d\Theta_i}{d\tau} + \Theta_i = \phi_i(\alpha_i, \Theta_i) + \delta_i(\Theta_{Hi} - \Theta_i) \quad (17)$$

$$\text{gdzie:} \quad \tau = \tau N; \quad \phi = \phi/N; \quad \delta = \delta/N \quad (18)$$

natomiast występujące w niej stopnie przemiany  $\alpha_i$  oraz bezwymiarowe temperatury  $\Theta_i$  zdefiniowane są wzorami (3) i (4). Liczbę reaktorów w kaskadzie określa się w przybliżeniu jako  $Nu \approx Pe/2$  [8]. Dokonując identycznych przekształceń jak poprzednio, dochodzi się do następującego koniecznego warunku wystąpienia oscylacji:

$$Le < 1 + \frac{\delta}{N} = 1 + 2 \frac{\delta}{Pe} \quad (19)$$

który dotyczy całego reaktora rurowego zapisanego modelem (12)-(13). Odwrotność relacji (19) jest zatem warunkiem wystarczającym na to, aby w analizowanym reaktorze nie pojawiły się oscylacje samowzbudne w stanie ustalonym.

### Wnioski

W pracy niniejszej wyprowadzono analityczne warunki konieczne wystąpienia samowzbudnych oscylacji stężeniowo-temperaturowych w kaskadzie reaktorów zbiornikowych oraz dyspersyjnym reaktorze rurowym ze złożem stałym. Warunki te są niezależne od postaci kinetyki reakcji oraz od wartości parametrów z tą kinetyką związanych. Wynika z nich, że w kaskadzie reaktorów zbiornikowych, a co za tym idzie, także w pojedynczym reaktorze zbiornikowym, wystąpienie samowzbudnych oscylacji stężeniowo-temperaturowych jest realne z praktycznego punktu widzenia. Wartość liczby *Lewisa* dla takich aparatów, gdzie strumieniem reagującym jest ciecz, przyjmuje bowiem z reguły wartości niewiele większe od jedynki [9]. Natomiast w przypadku reaktorów rurowych ze złożem stałym, gdzie reagentem jest gaz, wartość ta jest rzędu kilku tysięcy i warunek (19) jest wówczas trudny do spełnienia [10]. Oznacza to, że wystąpienie samowzbudnych oscylacji stężeniowo-temperaturowych w katalitycznych reaktorach rurowych jest mało prawdopodobne. Ze wzorów kryterialnych (11) i (19) wynika także, że w reaktorach adiabatycznych ( $\delta = 0$ ) pojawienie się wspomnianych oscylacji jest niemożliwe.

### Oznaczenia

- $A_q$  – powierzchnia wymiany ciepła, [m<sup>2</sup>]  
 $c_p$  – ciepło właściwe, [kJ/kg·K]  
 $C_A$  – stężenie składnika A, [kmol/m<sup>3</sup>]  
 $D$  – współczynnik dyspersji wzdłużnej masy, [m<sup>2</sup>/s]  
 $Da = \frac{V_R(-r_0)}{\dot{F}C_A^0}$ ; liczba *Damköhlera*  
 $E$  – energia aktywacji, [kJ/kmol]  
 $\dot{F}$  – przepływ objętościowy, [m<sup>3</sup>/s]  
 $(-\Delta H)$  – ciepło reakcji, [kJ/kmol]  
 $K$  – stała szybkości reakcji, [1/s(m<sup>3</sup>/kmol)<sup>n-1</sup>]  
 $k_q$  – współczynnik wymiany ciepła, [W/m<sup>2</sup>·K]  
 $L$  – długość, [m]  
 $Le = 1 + \frac{m_w c_{pw}}{m_m c_{pm}}$ ; liczba *Lewisa*  
 $m$  – masa, [kg]  
 $n$  – rząd reakcji chemicznej  
 $Pe_C = wL(\rho c_p)/\lambda$ ; liczba *Pecketa* dyspersji ciepła  
 $Pe_M = wL/D$ ; liczba *Pecketa* dyspersji masy

- $(-r) = KC_A^n$ ; szybkość reakcji, [kmol/(m<sup>3</sup>s)]  
 $R$  – stała gazowa, [kJ/kmol·K]  
 $t$  – czas, [s]  
 $T$  – temperatura, [K]  
 $V$  – objętość, [m<sup>3</sup>]  
 $w$  – prędkość przepływu strumienia, [m/s]  
 $z$  – pozycja w reaktorze, [m]

### Symbole greckie

- $\alpha$  – stopień przereagowania (wzory 3 i 14)  
 $\beta = \frac{(-\Delta H)C_A^0}{T_0 \rho c_p}$ ; bezwymiarowa entalpia reakcji  
 $\gamma = \frac{E}{RT_0}$ ; bezwymiarowa energia aktywacji  
 $\delta = \frac{A_q k_q}{\rho c_p \dot{F}}$ ; bezwymiarowy współczynnik wymiany ciepła  
 $\lambda$  – współczynnik przewodzenia ciepła, [W/mK]  
 $\Theta$  – bezwymiarowa temperatura (wzory 4 i 15)  
 $\xi = z/L$ ; bezwymiarowa pozycja w reaktorze rurowym  
 $\rho$  – gęstość, [kg/m<sup>3</sup>]  
 $\tau = \frac{F}{V_R} t$ ; bezwymiarowy czas

### Indeksy dotyczą

- 0 – surowca  
 $c$  – ciepła  
 $H$  – czynnika chłodzącego  
 $i$  –  $i$ -tego reaktora zbiornikowego  
 $m$  – reagującego strumienia  
 $M$  – masy  
 $w$  – płaszcz reaktora

### LITERATURA

- [1] E. W. Jacobsen, M. Berezowski: Chem. Eng. Sci. **53**, (1998).  
[2] M. Berezowski, P. Ptaszek, R. Grzywacz, W. Żukowski: Inż. Chem. Proc. **20**, (1999).  
[3] M. Berezowski, P. Ptaszek, E. W. Jacobsen: Chem. Eng. Proc. **39**, (2000).  
[4] W. Żukowski, M. Berezowski: Chem. Eng. Sci. **55**, (2000).  
[5] M. Berezowski, A. Grabski: Solitons and Fractals. **14**, (2002).  
[6] M. Berezowski: Inż. Chem. Proc. **25**, (2004).  
[7] M. Berezowski, A. Grabski: Chem. Eng. Sci. **60**, (2005).  
[8] J. Szarawara, J. Skrzypek, A. Gawdzik: Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych. WNT, Warszawa 1991.  
[9] S. Subramanian, V. Balakotaiah: Chem. Engng Sci. **51**, nr 3, (1996).  
[10] A. Burghardt, M. Berezowski, E. W. Jacobsen: Chem. Eng. Process. **38**, (1999).