

Ireneusz GRUBECKI, Marek WÓJCIK

e-mail: igrubeck@utp.edu.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej i Bioprosesowej, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Analiza wpływu optymalnego sterowania temperaturą w reaktorze okresowym na stopień przemiany

Wstęp

Reaktory okresowe z dezaktywującym się katalizatorem są powszechnie stosowane do otrzymywania wielu różnorodnych produktów w przemyśle chemicznym i biotechnologicznym. W tego typu reaktorach wysokie stopnie przemiany można osiągnąć nawet przy zastosowaniu warunków izotermicznych jednak zazwyczaj jest to związane ze zbyt długim czasem trwania procesu lub zużyciem znaczących ilości katalizatora na jednostkę masy przetwarzanego substratu. Z tego względu wzrasta zainteresowanie doбором takiego sterowania temperaturą, które przy danych warunkach procesowych maksymalizuje stopień przemiany lub minimalizuje czas niezbędny do jego uzyskania [1–4].

Grubecki and Wójcik [5] wskazali już na korzyści wynikające z zastosowania optymalnego profilu temperatury względem warunków izotermicznych z punktu widzenia czasu trwania procesu.

W niniejszej pracy przeprowadzono analizę wpływu optymalnego profilu temperatury względem warunków izotermicznych na końcowy stopień przemiany substratu w procesie okresowym. Założono przy tym identyczność początkowej i końcowej aktywności zastosowanego katalizatora w rozważanych warunkach temperaturowych oraz równość czasów przebiegu procesu $t_{f, \text{isot}}$ i $t_{f, \text{opt}}$ w tych warunkach.

Poniższa analiza została przeprowadzona w oparciu o zadanie optymalizacji z czasem swobodnym (minimalizacja czasu), jednak przede wszystkim jej wyniki mogą zostać odniesione do problemów optymalizacyjnych z czasem zadaniem.

Z ilościowego punktu widzenia wyniki przeprowadzonej analizy mogą zostać odniesione przede wszystkim do procesu hydrolizy sacharozy w obecności inwertazy [6]. Ponadto dotyczą tych procesów, które przebiegają w obecności (bio)katalizatora ulegającego dezaktywacji niezależnej od stężenia substratu i dla których prawe strony równań stanu można przedstawić w formie rozdzielnej, tj. jako iloczyn funkcji czasu, funkcji stężenia substratu oraz funkcji aktywności (bio)katalizatora.

Pod względem jakościowym zaś uzyskane wyniki przedstawiają ogólne prawidłowości, występujące w efekcie podobnej analizy dowolnego procesu z dezaktywacją (bio)katalizatora.

Model matematyczny i jego rozwiązanie

Podobnie jak to miało miejsce w pracy Grubeckiego i Wójcika [5] rozpatrzono reakcję n -tego rzędu przebiegającą w reaktorze okresowym z idealnym mieszaniem w obecności katalizatora chemicznego ulegającego dezaktywacji niezależnej od stężenia substratu. Przy takich założeniach model matematyczny procesu wraz z warunkami początkowymi i końcowymi, po wprowadzeniu bezwymiarowych zmiennych stanu $\bar{C}_A = C_A/C_{A0}$, $\bar{a} = a/a_0$ przedstawia się następująco:

$$-\frac{d\bar{C}_A}{dt} = k_R^* \bar{a} \bar{C}_A^n \quad (1a)$$

$$\bar{C}_A(t=0) = 1, \quad \bar{C}_A(t=t_f) = \bar{C}_{Af}$$

$$-\frac{d\bar{a}}{dt} = k_D \bar{a} \quad (1b)$$

$$\bar{a}(t=0) = 1, \quad \bar{a}(t=t_f) = \bar{a}_f$$

Wpływ temperatury na stałe szybkości reakcji k_R ($k_R^* = k_R a_0 C_{A0}^{(n-1)}$) i dezaktywacji k_D opisuje równanie Arrheniusa.

W celu osiągnięcia zamierzonego celu niezbędne stało się wyznaczenie rozwiązań analitycznych sformułowanych poniżej zadań w odniesieniu zarówno do warunków izotermicznych jak i procesu realizowanego przy optymalnym profilu temperatury.

Proces izotermiczny

Analizując warunki izotermiczne, dla określonych warunków początkowych i końcowych, problem polega na znalezieniu temperatury reakcji T_{isot} oraz czasu jej trwania $t_{f, \text{isot}}$. Aby zrealizować wspomniane zadanie należy wyeliminować czas z układu równań (1a) i (1b). W tym celu podzielono stronami równania stanu a następnie scałkowano uzyskane równanie w granicach zdefiniowanych wspomnianymi warunkami początkowymi i końcowymi. Po stosownych przekształceniach otrzymano:

– dla $n = 1$

$$T_{\text{isot}} = \left\{ \frac{R}{(E_D - E_R)} \ln \left[\frac{k_{D0}}{k_{R0} a_0} \frac{\ln(1/\bar{C}_{Af})}{(1 - \bar{a}_f)} \right] \right\}^{-1} \quad (2a)$$

– dla $n \neq 1$

$$T_{\text{isot}} = \left\{ \frac{R}{(E_D - E_R)} \ln \left[\frac{k_{D0}}{(n-1)k_{R0} a_0 C_{A0}^{(n-1)}} \frac{(\bar{C}_{Af}^{(1-n)} - 1)}{(1 - \bar{a}_f)} \right] \right\}^{-1} \quad (2b)$$

Uwzględnienie powyższego związku w równ. (1b) prowadzi wprost do wyrażenia opisującego poszukiwany czas procesu izotermicznego:

– dla $n = 1$

$$t_{f, \text{isot}} = \left[\frac{k_{D0}^{1/E} \ln(1/\bar{C}_{Af})}{k_{R0} a_0 (1 - \bar{a}_f)} \right]^{E/(E-1)} \ln(1/\bar{a}_f) \quad (3a)$$

– dla $n \neq 1$

$$t_{f, \text{isot}} = \left[\frac{k_{D0}^{1/E} (\bar{C}_{Af}^{(1-n)} - 1)}{(n-1)k_{R0} a_0 C_{A0}^{(n-1)} (1 - \bar{a}_f)} \right]^{E/(E-1)} \ln(1/\bar{a}_f) \quad (3b)$$

W powyższych równaniach $E = E_D/E_R$.

Proces prowadzony przy optymalnym profilu temperatury

Analizując proces optymalny sformulowano problem optymalizacyjny polegający na znalezieniu profilu temperatury $T_{\text{opt}}(t)$, który przy danych wartościach początkowych stężeniu substratu $\bar{C}_A(t=0) = 1$ i aktywności katalizatora $\bar{a}(t=0) = 1$ oraz zadanych odpowiednio wartościach końcowych tych zmiennych stanu \bar{C}_{Af} i \bar{a}_f minimalizuje czas reakcji $t_{f, \text{opt}}$.

Aby sformułowany powyżej problem rozwiązać zastosowano procedurę opartą na rachunku wariacyjnym i opisaną w pracy Grubeckiego i Wójcika [7]. W tym celu wyeliminowano temperaturę T z równań stanu (1a) i (1b)

$$k_R = k_{R0} \left[\frac{k_{R0}}{k_{D0}} C_{A0}^{(n-1)} a_0 \bar{C}_A^n \frac{d\bar{a}}{d\bar{C}_A} \right]^{1/(E-1)} \quad (4)$$

i uwzględniono otrzymany związek w zależności (1a). Powstałe w ten sposób równanie różniczkowe scałkowano według warunków przedstawionych powyżej co prowadzi do następującego wyrażenia:

$$t_f = \left[\frac{k_{D0}}{(k_{R0} a_0 C_{A0}^{(n-1)})^E} \right] \int_{\bar{C}_{Af}}^1 \left[\bar{C}_A^{(nE)} \bar{a}^{(E-1)} \frac{d\bar{a}}{d\bar{C}_A} \right]^{-1/(E-1)} d\bar{C}_A \quad (5)$$

Zastosowanie warunku koniecznego istnienia ekstremum względem powyższego funkcjonału – równanie *Eulera-Lagrange’a* – daje równanie różniczkowe rzędu drugiego [8], które wraz z warunkami początkowym i końcowym przyjmuje postać

$$\frac{d^2 \bar{a}}{d\bar{C}_A^2} + \frac{(E-1)}{\bar{a}} \left(\frac{d\bar{a}}{d\bar{C}_A} \right)^2 + \frac{n}{\bar{C}_A} \frac{d\bar{a}}{d\bar{C}_A} = 0 \quad (6)$$

$$\bar{a}(\bar{C}_A = 1) = 1, \quad \bar{a}(\bar{C}_A = \bar{C}_{Af}) = \bar{a}_f \quad (7)$$

Ekstremalę $\bar{a} = \bar{a}_{opt}(\bar{C}_A)$ będącą rozwiązaniem równ. (6) poszukuje się metodą przewidywań [7], która prowadzi do następującego związku:

– dla $n = 1$

$$\bar{a}_{opt}(\bar{C}_A) = \left[1 - \frac{(1 - \bar{a}_f^E)}{\ln(\bar{C}_{Af})} \ln(\bar{C}_A) \right]^{1/E} \quad (8a)$$

– dla $n \neq 1$

$$\bar{a}_{opt}(\bar{C}_A) = \left[\frac{\bar{C}_{Af}^{(1-n)} - \bar{a}_f^E}{\bar{C}_{Af}^{(1-n)} - 1} - \left(\frac{1 - \bar{a}_f^E}{\bar{C}_{Af}^{(1-n)} - 1} \right) (\bar{C}_A)^{(1-n)} \right]^{1/E} \quad (8b)$$

Obliczenie na podstawie zależności (8) wielkości występujących w funkcjonału (5) pozwala znaleźć wyrażenie opisujące czas trwania procesu prowadzonego przy optymalnym profilu temperatury:

– dla $n = 1$

$$t_{f,opt} = \left[\frac{(Ek_{D0})^{1/E} \ln(1/\bar{C}_{Af})}{k_{R0} a_0 (1 - \bar{a}_f^E)^{1/E}} \right]^{E/(E-1)} \quad (9a)$$

– dla $n \neq 1$

$$t_{f,opt} = \left[\frac{(Ek_{D0})^{1/E} [\bar{C}_{Af}^{(1-n)} - 1]}{(n-1)k_{R0} a_0 \bar{C}_{A0}^{(n-1)} (1 - \bar{a}_f^E)^{1/E}} \right]^{E/(E-1)} \quad (9b)$$

Należy zaznaczyć, że wobec $0 < \bar{a} \leq 1$, $0 < \bar{C}_A \leq 1$ i $d\bar{a}/d\bar{C}_A > 0$ warunek dostateczny (*Legendre*) istnienia minimum funkcjonału (5) z funkcją tworzącą

$$L(\bar{C}_A, \bar{a}, d\bar{a}/d\bar{C}_A) = \left[(\bar{C}_A)^n \bar{a}^{(E-1)} \frac{d\bar{a}}{d\bar{C}_A} \right]^{-1/(E-1)} \quad (10)$$

przyjmuje postać

$$\left[\frac{\partial L(\bar{C}_A, \bar{a}, d\bar{a}/d\bar{C}_A)}{\partial (d\bar{a}/d\bar{C}_A)^2} \right]_{\bar{a} = \bar{a}_{opt}} = \frac{E}{(E-1)^2} \left[(\bar{C}_A)^n \bar{a}^{(E-1)} \left(\frac{d\bar{a}}{d\bar{C}_A} \right)^{(2E-1)} \right]^{-1/(E-1)} > 0 \quad (11)$$

Zatem funkcjonał (5) na ekstremali (8) osiąga minimum wyrażone zależnością (9).

Równ. (8) stanowią podstawę do wyznaczenia najistotniejszych zależności w analizie optymalizacyjnej reaktora okresowego, a mianowicie wyrażen opisujących zmiany stężenia substratu $\bar{C}_{A,opt}(t)$ i aktywności katalizatora $\bar{a}_{opt}(t)$ w czasie oraz równania dla optymalnego profilu temperatury $T_{opt}(t)$, przy którym wspomniane zmiany $\bar{C}_{A,opt}(t)$ i $\bar{a}_{opt}(t)$ zachodzą.

Zmiany stężenia substratu $\bar{C}_{A,opt}(t)$ uzyskuje się przez uwzględnienie równ. (4) w wyrażeniu (1a), które po scałkowaniu i wprowadzeniu czasu bezwymiarowego $\tau = t/t_f$ prowadzi do pierwszego związku:

– dla $n = 1$

$$\bar{C}_{A,opt}(\tau) = \bar{C}_{Af}^\tau \quad (12a)$$

– dla $n \neq 1$

$$\bar{C}_{A,opt}(\tau) = \left\{ 1 - \left[1 - \bar{C}_{Af}^{(1-n)} \right] \tau \right\}^{1/(1-n)} \quad (12b)$$

Z kolei zmiany aktywności katalizatora w czasie $\bar{a}_{opt}(\tau)$ otrzymuje się wprowadzając zależności (12) do równ. (8), co daje

$$\bar{a}_{opt}(\tau) = \left[1 - (1 - \bar{a}_f^E) \tau \right]^{1/E} \quad (13)$$

Stacjonarny profil temperatury optymalnej $T_{opt}(t)$ wynika wprost z równ. (4), po określeniu wielkości w nim występujących i uwzględnieniu związku (13)

$$T_{opt}(\tau) = \left\langle \frac{R}{E_D} \ln \left\{ Ek_{D0} \frac{t_f}{(1 - \bar{a}_f^E)} \left[1 - (1 - \bar{a}_f^E) \tau \right] \right\} \right\rangle^{-1} \quad (14)$$

Analiza wyników

Osiągnięcie zadanego stopnia przemiany dla procesów przebiegających w reaktorach okresowych z dezaktywującym się katalizatorem przy zastosowaniu optymalnego profilu temperatury pozwala znacznie skrócić czas reakcji w porównaniu z identycznym procesem przebiegającym w warunkach izotermicznych [5]. Aby porównać wspomniane warunki temperaturowe z punktu widzenia uzyskiwanego w nich stopnia przemiany założono identyczność początkowej i końcowej aktywności stosowanego katalizatora oraz równość czasów przebiegu procesu w obu rozważanych warunkach temperaturowych $t_{f,isol} = t_{f,opt}$ (równ. (3) i (9)).

Przyjmując $\alpha_f = 1 - \bar{C}_{Af}$ sformułowano wskaźnik $\Delta\alpha_f/\alpha_{f,isol} = (\alpha_{f,opt} - \alpha_{f,isol})/\alpha_{f,isol}$ określający względny przyrost stopnia przemiany względem warunków izotermicznych:

– dla $n = 1$

$$\frac{\Delta\alpha_f}{\alpha_{f,isol}} = \frac{(1 - \alpha_{f,isol}) \left[1 - (1 - \alpha_{f,isol})^{\beta(\bar{a}_f, E) - 1} \right]}{\alpha_{f,isol}} \quad (15a)$$

– dla $n \neq 1$

$$\frac{\Delta\alpha_f}{\alpha_{f,isol}} = \frac{(1 - \alpha_{f,isol})}{\alpha_{f,isol}} + \left\{ \alpha_{f,isol}^{(n-1)} + \left(\frac{\alpha_{f,isol}}{1 - \alpha_{f,isol}} \right)^{(n-1)} \left[1 - (1 - \alpha_{f,isol})^{(n-1)} \right] \beta(\bar{a}_f, E) \right\}^{-1/(n-1)} \quad (15b)$$

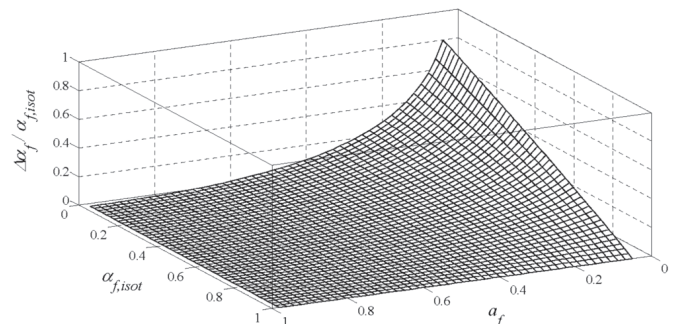
gdzie

$$\beta(\bar{a}_f, E) = \frac{\left\{ \frac{(1 - \bar{a}_f^E)}{E} [\ln(1/\alpha_f)]^{(E-1)} \right\}^{1/E}}{(1 - \bar{a}_f)}$$

Wskaźnik ten z praktycznego punktu widzenia w sposób najprostszy i najważniejszy określa korzyści wynikające z zastosowania optymalnego profilu temperatury oraz uzasadnia (lub nie) jego zastosowanie dla wybranych parametrów kinetycznych.

Jak wynika z równ. (15) postać związku $\Delta\alpha_f/\alpha_{f,isol}$ jest zależna nie tylko od ilorazu energii aktywacji E i końcowej aktywności katalizatora \bar{a}_f , ale również od postaci równania kinetycznego zachodzącej reakcji (mechanizmu reakcji). Dla $n = 0$ uzyskuje się jawną ze względu na $\alpha_{f,isol}$ zależność $\Delta\alpha_f/\alpha_{f,isol} = \beta(\bar{a}_f, E) - 1$.

Płaszczyzna opisana zależnością (15) nie wykazuje istotnych, jakościowych różnic w jej przebiegu wraz ze zmianą końcowej aktywności katalizatora \bar{a}_f , ilorazu energii aktywacji E oraz rzędu reakcji n . Wobec tego graficzną interpretację wspomnianej zależności dla reakcji pierwszego rzędu i typowej wartości E przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Graficzna interpretacja wpływu końcowej aktywności katalizatora \bar{a}_f na wartość ilorazu $\Delta\alpha_f/\alpha_{f,isol}$ dla parametru $E = 5,0$ i $n = 1$

Ponadto w tab. 1 zamieszczono przykładowe wartości analizowanego wskaźnika uzyskane dla wybranych wartości \bar{a}_f , E i n .

Tab. 1. Względny przyrost stopnia przemiany $\Delta\alpha_f/\alpha_{f, isot}$ [%]

		\bar{a}_f		
		0,3	0,2	0,1
$E = 3,0$	$n = 0$	11,0	18,8	34,2
	$n = 1$	7,4	12,2	21,2
	$n = 2$	8,2	8,6	14,6
$E = 5,0$	$n = 0$	20,2	32,6	57,0
	$n = 1$	13,0	20,2	32,6
	$n = 2$	9,2	14,0	22,2
$E = 10,0$	$n = 0$	34,2	52,4	87,0
	$n = 1$	21,0	30,4	45,2
	$n = 2$	14,6	20,8	30,4

Z powyższego wynika, że stosując optymalne sterowanie temperaturą największy wzrost stopnia przemiany w porównaniu z warunkami izotermicznymi uzyskuje się prowadząc proces przy możliwie niskich końcowych aktywnościach katalizatora \bar{a}_f .

Korzyści wynikające z optymalnego sterowania reaktorem ulegają znacznemu zwiększeniu dla reakcji o wysokim ilorazie energii aktywacji E i niskim rzędzie reakcji. We wszystkich analizowanych przypadkach spełnione jest ograniczenie $(\alpha_{f, opt}/\alpha_{f, isot})\alpha_{f, isot} \leq 1$. Ponadto jest oczywiste, że wprowadzenie optymalnego profilu temperatury w procesach izotermicznych, które przebiegają do osiągnięcia niższych wartości.

Podsumowanie i wnioski

W odniesieniu do reakcji n -tego rzędu przebiegającej w reaktorze okresowym w obecności katalizatora ulegającego dezaktywacji niezależnej od stężenia substratu przeanalizowano korzyści wynikające z zastosowania stacjonarnie optymalnego profilu temperatury względem warunków izotermicznych wyrażone względny przyrostem stopnia przemiany $\Delta\alpha_f/\alpha_{f, isot}$. Założono przy tym identyczność początkowej i końcowej aktywności zastosowanego katalizatora w rozważanych warunkach temperaturowych oraz równość czasów przebiegu procesu $t_{f, iso}$ i $t_{f, opt}$. Określono wpływ ilorazu energii aktywacji E , końcowej aktywności katalizatora \bar{a}_f oraz rzędu reakcji n .

Na podstawie powyższej analizy można wyciągnąć następujące wnioski:

– korzyści wynikające z zastosowania optymalnego profilu temperatury względem warunków izotermicznych wyrażone względny przyrostem stopnia przemiany $\Delta\alpha_f/\alpha_{f, isot}$ są tym bardziej znaczące

im wyższa jest wartość ilorazu energii aktywacji E oraz proces prowadzony jest do możliwie niskich wartości końcowych aktywności katalizatora \bar{a}_f ,

– wspomniane korzyści ulegają zwiększeniu wraz z obniżeniem rzędu reakcji n .

Oznaczenia

- a – aktywność katalizatora, [$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$]
- $\bar{a} = a/a_0$ – bezwymiarowa aktywność katalizatora, [-]
- C_A – stężenie substratu, [$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$]
- $\bar{C}_A = C_A/C_{A0}$ – bezwymiarowe stężenie substratu, [-]
- E_D – energia aktywacji dla dezaktywacji, [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
- E_R – energia aktywacji dla reakcji, [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
- $E = E_D/E_R$ – iloraz energii aktywacji dla procesu dezaktywacji i reakcji, [-]
- k_D – stała szybkości dla dezaktywacji, [s^{-1}]
- k_{D0} – współczynnik częstości dla dezaktywacji, [s^{-1}]
- k_R – stała szybkości reakcji, [$(\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-1})^n\cdot\text{s}^{-1}$]
- $k_R^* = k_R a_0 C_{A0}^{(n-1)}$ – zmodyfikowana stała szybkości reakcji, [s^{-1}]
- k_{R0} – współczynnik częstości dla reakcji, [$(\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-1})^n\cdot\text{s}^{-1}$]
- R – uniwersalna stała gazowa, [$\text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
- t – czas chronologiczny, [s]
- T – temperatura, [K]
- α – stopień przemiany, [-]
- $\beta = \beta(\bar{a}_f, E)$ – funkcja w równ. (15)
- $\Delta\alpha_f = \alpha_{f, opt} - \alpha_{f, isot}$ – przyrost stopnia przemiany, [-]
- $\tau = t/t_f$ – czas bezwymiarowy, [-]

Indeksy dolne

- f – końcowy
- 0 – początkowy
- $isot$ – izotermiczny
- opt – optymalny

LITERATURA

- [1] N. M. Faqir: Eng. Life Sci. **4**, 450 (2004).
- [2] N. M. Faqir, M. M. Attarakih: Biotechnol. Bioeng. **77**, 163 (2002).
- [3] N. Aziz, I. M. Mujtaba: Chem. Eng. J. **85**, 313 (2002).
- [4] A. Arpornwichanop, P. Kittisupakorn, I. M. Mujtaba: Chem. Eng. Process. **44**, 101 (2005).
- [5] I. Grubecki, M. Wójcik: Chem. Eng. Sci. **55**, 5161 (2000).
- [6] H. Ooshima, Y. Harano: J. Chem. Eng. Japan **13**, 484 (1980).
- [7] I. Grubecki, M. Wójcik: Chem. Eng. Sci. **56**, 6617 (2001).
- [8] D. R. Smith: Variational methods in optimization, Dover Publications 1998.

Redakcja czasopisma naukowo-technicznego

INŻYNIERIA I APARATURA CHEMICZNA

uprzejmie informuje,
że może sprzedać zainteresowanym różne

NUMERY ARCHIWALNE

Zamówienia pisemne (faksem lub pocztą) można składać pod adresem

Redakcja „Inżynierii i Aparatury Chemicznej”
44-100 Gliwice, ul. Górnych Wałów 25
skr. poczt. ☒ 4a fax 32 231 94 39