

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY

PRACA DOKTORSKA

**INTENSYFIKACJA PRZEREAGOWANIA
CIEPLNIE SPRZEŻONYCH
UKŁADÓW REAKTORÓW CHEMICZNYCH
PRACUJĄCYCH W SYSTEMIE REWERSYJNYM**

mgr inż. Bożena Kulik

Promotor pracy:

prof. dr hab. inż. Marek Berezowski

GLIWICE 2010

Składam serdeczne podziękowania
Promotorowi pracy
prof. dr hab. inż. Markowi Berezowskiemu
za pomoc oraz cenne wskazówki
podczas pisania niniejszej pracy

Spis treści

Wykaz oznaczeń	5
1. Wprowadzenie	8
2. Cel i zakres pracy	9
3. Przegląd literatury	11
3.1. Dynamika reaktorów chemicznych	11
3.2. Reaktory pracujące w systemie rewersyjnym	16
4. Model matematyczny układu	20
5. Obliczenia modeli i analiza wyników	28
5.1. Analiza układu dla $Le=1$	29
5.1.1. Pojedyncza kaskada bez przerzutu strumienia surowca.....	29
5.1.2. Pojedyncza kaskada z przerzutem strumienia surowca	30
5.1.3. Dwie kaskady cieplnie sprzężone bez przerzutu strumieni zasilających. Wariant współprądowy	31
5.1.4. Dwie kaskady cieplnie sprzężone bez przerzutu strumieni zasilających. Wariant przeciwprądowy	34
5.1.5. Dwie kaskady cieplnie sprzężone z przerzutem strumienia surowca w jednej z nich	37
5.1.6. Dwie kaskady cieplnie sprzężone obie pracujące w systemie rewersyjnym	52
Podsumowanie rozdziału	70
5.2. Analiza układu dla $Le=1.1$	74
5.2.1. Pojedyncza kaskada bez przerzutu strumienia surowca.....	74
5.2.2. Pojedyncza kaskada z przerzutem strumienia surowca	75

5.2.3. Dwie kaskady cieplnie sprzężone bez przerzutu strumieni zasilających. Wariant współprądowy	76
5.2.4. Dwie kaskady cieplnie sprzężone bez przerzutu strumieni zasilających. Wariant przeciwaprądowy	79
5.2.5. Dwie kaskady cieplnie sprzężone z przerzutem strumienia surowca w jednej z nich	82
5.2.6. Dwie kaskady cieplnie sprzężone obie pracujące w systemie rewersyjnym	96
Podsumowanie rozdziału	114
6. Podsumowanie i wnioski	117
7. Spis literatury	122

Wykaz oznaczeń

A_q	powierzchnia wymiany ciepła $[m^2]$
C_A	stężenie molowe składnika A $\left[\frac{kmol}{m^3}\right]$
c_p	ciepło właściwe $\left[\frac{kJ}{kg \cdot K}\right]$
$Da = \frac{V r_0}{\dot{F} C_{A0}}$	liczba Damköhlera
E	energia aktywacji $\left[\frac{kJ}{kmol}\right]$
\dot{F}	objętościowe natężenie przepływu $\left[\frac{m^3}{s}\right]$
$(-\Delta H)$	entalpia reakcji $\left[\frac{kJ}{kmol}\right]$
IO	zmienna sterująca kierunkiem przepływu, jest równa 0 lub 1
$K = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$	stała Arrheniusa
k_q	współczynnik wymiany ciepła $\left[\frac{J}{s \cdot m^2 \cdot K}\right]$
$Le = 1 + \frac{m_c c_{pc}}{m c_p}$	liczba Lewisa
\dot{m}	masowe natężenie przepływu $\left[\frac{kg}{s}\right]$
n	rzęd reakcji
n_A	ilość moli składnika A $[kmol]$
\dot{n}_A	molowe natężenie przepływu składnika A $\left[\frac{kmol}{s}\right]$
R	stała gazowa $\left[\frac{kJ}{kmol \cdot K}\right]$

$r = K C_A^n$	szybkość reakcji $\left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right]$
T	temperatura $[K]$
t	czas $[s]$
V	objętość reaktora $[m^3]$

Symbole greckie:

$\alpha = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$	stopień przereagowania
$\beta = \frac{(-\Delta H)C_{A0}}{\rho c_p T_0}$	bezwymiarowy adiabatyczny przyrost temperatury
$\gamma = \frac{E}{R \cdot T_0}$	bezwymiarowa energia aktywacji
$\delta = \frac{k_q A_q}{\rho c_p \dot{F}}$	bezwymiarowy współczynnik wymiany ciepła
$\eta = \frac{V_1^w \dot{F}^z}{\dot{F}^w V_1^z}$	współczynnik objętościowy sprzężonych kaskad
$\theta = \frac{T - T_0}{\beta T_0}$	bezwymiarowa temperatura
$\mu = \frac{T_0^w}{T_0^z}$	współczynnik temperaturowy sprzężonych kaskad
ρ	gęstość $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$
$\sigma_i = \frac{V_i}{V_1}$	bezwymiarowa objętość reaktora
$\tau = \frac{\dot{F}^z}{V_1^z} t$	bezwymiarowy czas
τ_p	bezwymiarowy czas przerzutu surowca
ϕ	funkcja kinetyki reakcji

Indeksy górne dotyczą odpowiednio:

z	kaskady zewnętrznej
w	kaskady wewnętrznej

Indeksy dolne dotyczą odpowiednio:

0	wlotu kaskady
$1, 2$	numeru reaktora w kaskadzie
c	płaszcza reaktora
H	czynnika chłodzącego
p	przerzutu

1. Wprowadzenie

Złożone zachowania dynamiczne reaktorów chemicznych zostały szeroko omówione w ogólnodostępnej literaturze naukowej. Analizowano zarówno różne modele reaktorów, jak i zajmowano się bardziej skomplikowanymi układami, złożonymi z większej ilości reaktorów. Jedną część badań skupiała się wyłącznie na prezentacji złożonych zjawisk dynamicznych, zachodzących w omawianych systemach, inna zaś dotyczyła poprawy warunków pracy układów i wydajności procesów.

Wiele artykułów poruszało zagadnienie wprowadzenia sprzężenia zwrotnego do układu, realizowanego przykładowo poprzez wewnętrzne lub zewnętrzne wymienniki ciepła czy też pętlę recyrkulacyjną, jako sposób poprawy stopnia przereagowania układu. W innych pracach pokazano, że w odpowiednich warunkach okresowe zmienianie kierunku przepływu surowca w układzie może być korzystne ze względów produkcyjnych. Albowiem poprzez zastosowanie systemu rewersyjnego można osiągać znacząco wyższe przereagowanie w układzie.

Niemniej zagadnienie równoczesnego wprowadzenia cieplnego sprzężenia oraz systemu rewersyjnego do układu reaktorów, a co za tym idzie ich wpływ na dynamikę układu oraz wydajność pracy, nie zostały do tej pory należycie opracowane.

2. Cel i zakres pracy

W niniejszej pracy przedstawiono teoretyczną analizę dynamiki pojedynczej nieadiabaticznej rewersyjnej kaskady CSTR-ów, a następnie układu dwóch nieadiabaticznych cieplnie sprzężonych niezależnie rewersyjnych kaskad CSTR-ów, pracujących w przeciwnym lub wspólnym kierunku. Kaskada zewnętrzna chłodzona była czynnikiem o stałej temperaturze. System rewersyjny mógł dotyczyć jednej lub obu kaskad równocześnie.

Celem pracy była intensyfikacja przereagowania systemu, czyli wyznaczenie takiej konfiguracji badanego układu, dla której osiągnięte zostanie najwyższe średnie przereagowanie w stanie ustalonym. Stąd przeanalizowano kolejne warianty szukając tego, który zapewni najlepszy stopień przereagowania dla poszczególnych kaskad. Ze względu na występujące oscylacje wielookresowe, pseudookresowe, a nawet chaotyczne, dla celów porównawczych użyto pojęcia średniego stopnia przereagowania.

W ramach niniejszej pracy w pierwszej kolejności przedstawiono schemat ideowy układu oraz równania bilansowe modelu, a także opis poszczególnych wariantów systemu. Następnie, dla różnych wartości pojemności cieplnych reaktorów, przebadano poszczególne układy.

Na każdym etapie analizowano najpierw zachowanie dynamiczne badanego wariantu systemu. Rozwiązania, uzyskane w wyniku symulacji numerycznej, przedstawiono na przebiegach czasowych, portretach fazowych oraz na przekrojach Poincaré. W przypadku systemu rewersyjnego uwzględniono fakt, że wartość stopnia przereagowania zależy także od doboru czasu przełączeń τ_p . Przygotowano więc wykresy ilustrujące wpływ czasu przerzutu strumieni zasilających na wartości średniego przereagowania poszczególnych kaskad.

Celem nadrzędnym było ustalenie wariantu układu z najlepszym średnim przereagowaniem. W tym celu systematycznie porównywano średnie stopnie przereagowania kolejnych omawianych konfiguracji układu. W rezultacie wyznaczono takie wersje układów, które zapewniają największe średnie

przereagowania. Równocześnie pokazano charakter dynamiczny uzyskanego rozwiązania.

Idea przeprowadzenia prezentowanych w niniejszej pracy badań wynika z refleksji, iż równoczesne wprowadzenie systemu rewersyjnego oraz cieplnego sprzężenia reaktorów nie było do tej pory przedmiotem wyczerpujących badań w zakresie dynamiki reaktorów chemicznych. Uzyskane w tej pracy wyniki pozwoliły odpowiedzieć na pytanie, w jaki sposób jednoczesne zastosowanie odpowiedniego wariantu systemu rewersyjnego oraz cieplnego sprzężenia wpływa na intensyfikację przereagowania oraz charakter dynamiki układu reaktorów chemicznych. Przeprowadzona analiza potwierdziła, że dla intensywności średniego przereagowania omawianego układu istotne znaczenie mają zarówno cieplne sprzężenie kaskad, jak i dobór wariantu systemu rewersyjnego, a także czas przerzutu strumieni zasilających.

3. Przegląd literatury

Statyka i dynamika reaktorów chemicznych jest bardzo atrakcyjnym polem badań w inżynierii chemicznej. W ogólnodostępnej literaturze naukowej przedstawiono wyniki analiz układów reagujących chemicznie, prowadzonych zarówno pod kątem teoretycznym, jak i eksperymentalnym. W licznych artykułach podkreślano, że poznanie dynamicznego zachowania reaktorów chemicznych pomaga określić warunki, w których można uzyskać znaczącą poprawę pracy układu. Zaobserwowano zjawisko występowania wielokrotnych stanów stacjonarnych oraz opracowano metody wyznaczania ich stabilności. Przeprowadzono na szeroką skalę teoretyczne, jak i eksperymentalne badania, potwierdzające obecność złożonych zachowań okresowych i chaotycznych w reaktorach chemicznych. Dużo uwagi poświęcono układom reaktorów, do których wprowadzano dodatkowo sprzężenie, realizowane poprzez zewnętrzne wymienniki ciepła czy też pętlę recyrkulacyjną. Pokazano, że uzyskane wyniki mają zasadnicze znaczenie w fazie projektowania, rozruchu i sterowania reaktorami chemicznymi. Wiele artykułów poświęcono także reaktorom rewersyjnym.

Niniejsza praca omawia wpływ wprowadzenia cieplnego sprzężenia oraz różnych wariantów systemu rewersyjnego na dynamikę układu reaktorów chemicznych oraz intensywność stopni przereagowania. Dlatego też w ramach dyskusji literaturowej w rozdziale 3.1. została przedstawiona krótka charakterystyka różnych zjawisk dynamicznych zachodzących w reaktorach chemicznych, natomiast w rozdziale 3.2. omówiono dokładniej zagadnienie wprowadzenia systemu rewersyjnego w reaktorach.

3.1. Dynamika reaktorów chemicznych

Literatura dotycząca różnych zjawisk dynamicznych generowanych przez reaktory chemiczne jest obszerna. Zaobserwowano ciekawe zachowania dynamiczne (Elnashaie i Grace (2007)) związane zarówno z wielokrotnymi stanami

stacjonarnymi, jak i oscylacjami periodycznymi i aperiodycznymi, z chaosem włącznie. O tym, że reaktory chemiczne rzeczywiście mogą generować oscylacje chaotyczne, świadczy chociażby uzyskany doświadczalnie przebieg czasowy, zaprezentowany w pracy Kienle et al. (1995).

Zjawisko istnienia wielokrotnych stanów stacjonarnych w układach reaktorów chemicznych oraz przewidywanie warunków pracy reaktora, w którym mogą one wystąpić, zostały licznie omówione w literaturze (Van Den Bosch i Luss (1977), Tsotsis i Schmitz (1979), Berezowski i Burghardt (1995)). Obecność wielokrotnych stanów stacjonarnych odgrywa bowiem dużą rolę zarówno przy rozruchu, jak i automatycznej kontroli reaktora.

W pracy Kubiček et al. (1980) przebadano układ dwóch homogenicznych reaktorów CSTR z recyrkulacją. Opisano metodę znajdowania obszarów występowania wielokrotnych stanów stacjonarnych oraz analizy ich stabilności. Przebadano również wpływ liczby Damköhlera, współczynnika recyrkulacji oraz temperatury czynnika chłodzącego na temperaturę na wylocie układu.

W pracy Svornos i Aris (1982) omówiono zagadnienie występowania oraz stabilności wielokrotnych stanów stacjonarnych kaskady dwóch identycznych reaktorów CSTR. W zależności od doboru liczby Damköhlera wykazano występowanie do siedmiu stanów stacjonarnych, z czego nie więcej niż trzy mogły być stabilne.

W pracy Berezowskiego i Grabskiego (2001) wykazano występowanie trzykrotnych stanów stacjonarnych w układzie cieplnie sprzężonych przeciwprądowych reaktorów rurowych. Wyniki przedstawiono na diagramach stanów ustalonych stopni przereagowania i temperatury, uzyskanych przy pomocy metody kontynuacji parametrycznej. Przedstawiono zalety wielokrotnych stanów stacjonarnych, do których można zaliczyć możliwość osiągnięcia stanu stacjonarnego, charakteryzującego się większym stopniem przereagowania. Ze względów technologicznych jest to stan korzystniejszy od dolnego, w którym osiąga się niski stopień przereagowania. Wspomniano także o zagrożeniach, jakie może nieść ze sobą to zjawisko. Jeżeli ukształtuje się górny stan, charakteryzujący się wysoką temperaturą, w układzie może dojść do zjawisk niebezpiecznych lub niepożądanych dla samych reakcji, jak i dla konstrukcji reaktorów. Uzyskane

rezultaty Autorzy zalecali uwzględnić w trakcie projektowania i przy sterowaniu omawianego układu reaktorów.

W pracy Molnár et al. (2004) przedstawiono, w jaki sposób można wykorzystać teorię bifurkacji w analizie bezpieczeństwa pracy reaktora. W artykule posłużono się wykresem uzyskanym przy pomocy kontynuacji dwuparametrycznej dla nieizotermicznego reaktora CSTR. Parametrami kontynuacyjnymi były: molowe natężenie przepływu reagenta oraz molowe natężenie przepływu medium chłodzącego. Na diagramie tym zaznaczono obszary występowania wielokrotnych stanów stacjonarnych (podano też ich krotności) oraz oscylacji w układzie. Następnie pokazano, w jaki sposób poprawnie odczytać informacje z tego wykresu odnośnie sterowania przepływem czynnika reagującego i czynnika chłodzącego oraz wykorzystać je w kontroli bezpieczeństwa pracy reaktora.

Wiele spośród artykułów dostępnych w literaturze naukowej dotyczy dynamiki układów reaktorów zbiornikowych (Uppal et al. (1974), (1976), Kumar et al. (1983), Hudson i Kevrekidis (1989), Planeaux i Jensen (1986), Mankin i Hudson (1986)) oraz rurowych (Heinemann i Poore (1981), Jensen i Ray (1982), Pellegrini et al. (1992)).

W pracy Abashar i Judd (1998) przebadano pracę układu dwóch identycznych reaktorów CSTR, sprzężonych poprzez wymianę strumieni. Na początku dla pojedynczego reaktora CSTR przygotowano diagram bifurkacyjny, na którym pokazano, że dochodzenie do chaosu następuje poprzez kaskadę podwajania okresu. Przykładowe rozwiązania chaotyczne przedstawiono na płaszczyźnie fazowej. Dodatkowo sprawdzono wartości wykładnika Lapunowa, aby potwierdzić chaotyczny charakter otrzymanych rozwiązań. Następnie sprawdzono, w jaki sposób sprzężenie CSTR-ów wpłynie na dynamikę układu. Wyniki zaprezentowano na przebiegach czasowych oraz na płaszczyznach fazowych. Zauważono, że układ ten może generować zarówno oscylacje okresowe, jak i chaotyczne, co potwierdzono na przekrojach Poincaré. Także w pracy Chen et al. (1996), omawiającej sposoby stabilizacji chaotycznej dynamiki układu dwóch sprzężonych nieizotermicznych CSTR-ów, zachowania chaotyczne układu zilustrowano na płaszczyźnie fazowej, otrzymując chaotyczny atraktor.

W pracy Merty (2006) przedstawiono analizę dynamiki kaskady złożonej z dwóch reaktorów zbiornikowych z dzielonym strumieniem recyrkulacyjnym.

Rozpatrzono układ bez opóźnienia i z opóźnieniem w pętli recyrkulacyjnej. Wyniki zaprezentowano na przebiegach czasowych stopnia przereagowania i bezwymiarowej temperatury czynnika reagującego dla poszczególnych CSTR-ów. W przypadku układu bez opóźnienia zaobserwowano jedynie wielookresowe rozwiązania oscylacyjne. Natomiast w przypadku układu z opóźnieniem na przebiegach czasowych pojawiły się oscylacje chaotyczne. Dodatkowo dla układu z opóźnieniem przygotowano diagram bifurkacyjny w funkcji współczynnika podziału strumienia recyrkulacyjnego, prezentując na nim obszary możliwych dynamicznych zachowań rozważanego układu.

W pracy Russo et al. (2002) przedstawiono analizę bifurkacyjną układu złożonego z trzech identycznych reaktorów CSTR, tworzących otwartą pętlę o ustalonym kierunku przepływu strumienia między kolejnymi reaktorami. Działanie tego systemu oparte jest na cyklicznym zmienianiu pozycji wlotu i wylotu układu. W ten sposób, jeżeli zmiany dokonywane są co czas T , po upływie czasu $3T$ układ wraca do stanu wyjściowego. Układ ten stanowi rozwinięcie idei wprowadzenia systemu rewersyjnego do kaskady CSTR-ów. Autorzy omówili sposób dyskretyzacji tego układu, który ułatwia przeprowadzenie analizy dynamiki, a także metody analizy stabilności uzyskanych rozwiązań. Stwierdzono występowanie rozwiązań okresowych, wielookresowych oraz pseudookresowych, które następnie przedstawiono na przebiegach czasowych, płaszczyznach fazowych oraz przekrojach Poincaré. Na wykresach stanów ustalonych układu zdyskretyzowanego, uzyskanych przy pomocy kontynuacji parametrycznej, zaznaczono różnorodne bifurkacje, które mogą się pojawić w układzie.

W pracy Berezowskiego (2000) przedstawiono diagramy bifurkacyjne dla homogenicznego rurowego reaktora z recyklem masy. Przy ich pomocy pokazano, że w układzie tym mogą wystąpić dwa typy bifurkacji dynamicznych, tj. bifurkacja skoków (flip bifurcation) i bifurkacja Hopfa (Hopf bifurcation), oraz że obie prowadzą do oscylacji chaotycznych. Generowane przez układ oscylacje pseudookresowe oraz chaotyczne przedstawiono na przekrojach Poincaré.

W pracy Berezowski et al. (2000) dokonano teoretycznej analizy rurowego pseudohomogenicznego reaktora z dyspersją wzdłużną masy i ciepła oraz recyrkulacją ciepła. Poprzez symulację numeryczną pokazano, że taki układ może generować różne typy oscylacji: okresowe, wielookresowe, jak i chaotyczne.

Przebadano także wpływ wartości liczby Lewisa, liczby Pecleta oraz temperatury czynnika chłodzącego na charakter dynamiki systemu. Wyniki przedstawiono na diagramach bifurkacyjnych. Dodatkowo dla rozwiązań chaotycznych sprawdzono wrażliwość na warunki początkowe, przedstawiono przekroje Poincaré oraz pokazano dziwny atraktor na płaszczyźnie fazowej.

W pracy Berezowskiego i Grabskiego (2004) w sposób teoretyczny przeanalizowano zachowania dynamiczne nieadiabaticznego heterogenicznego reaktora rurowego z zewnętrznym sprzężeniem cieplnym realizowanym w rurowym wymienniku ciepła. Wykazano możliwość generowania przez taki reaktor różnych oscylacji temperaturowych i stężeniowych, w tym chaotycznych. Uzyskane wyniki przedstawiono na diagramach bifurkacyjnych. Można z nich odczytać np. w jakim zakresie zmienności liczby Damköhlera pojawiają się w układzie oscylacje chaotyczne. Dodatkowo pokazano, że w układzie tym mogą się pojawić oscylacje, które nie obejmują swoim zasięgiem żadnego stanu stacjonarnego. Zjawisko to zostało wspomniane wcześniej w pracy Kienle et al. (1995) oraz Kolios et al. (2000), jednak Autorzy nie podjęli się wówczas jego wytłumaczenia. Co ciekawsze, oscylacje te dają średnie przereagowanie dużo wyższe od przereagowania w stanie stacjonarnym. Zjawisko to można więc wykorzystać dla uzyskania wysokiej wydajności procesu reakcyjnego.

3.2. Reaktory pracujące w systemie rewersyjnym

Reaktor rewersyjny został przedstawiony w literaturze (Kolios i Eigenberger (1999), Aubé i Sapundzhiev (2000), Jeong i Luss (2003)) jako reaktor ze stałym złożem, w którym kierunek przepływu strumienia reagującego jest zmieniany cyklicznie na przeciwny. Zmiany te realizowane są poprzez odpowiedni system zaworów, umieszczonych na rozbudowanym układzie rurociągów zasilających reaktor. Zazwyczaj przyjmuje się, że przełączenia następują w stałych odstępach czasu. Po dokonaniu przełączenia strumień zasilający trafia na nagrzane złożo. Celem tej operacji jest podtrzymanie ciepła reakcji, przez co możliwy jest wzrost przereagowania układu.

Literatura dotycząca reaktorów rewersyjnych jest bardzo obszerna (Bhatia (1991), Garg et al. (2002), Glöcker et al. (2003), (2007), Sheintuch i Nekhamkina (2004), Sheintuch (2005), Balaji et al. (2008)). Po raz pierwszy koncepcja reaktorów rewersyjnych (RFR) została zaproponowana i opatentowana przez Cottrella (1938) do usuwania zanieczyszczeń. Frank-Kamenetskii (1955) opisał utlenianie alkoholu izopropylowego do acetonu na miedzianym katalizatorze w reaktorze rewersyjnym. Natomiast Watson (1975) opatentował redukcję dwutlenku siarki w reaktorze rewersyjnym. Jednak dopiero w latach siedemdziesiątych XX wieku nastąpił wzrost zainteresowania tym zagadnieniem. Wówczas to rosyjscy badacze Matros i Boreskov oraz ich zespół badawczy w Nowosybirsku z powodzeniem zaczęli stosować reaktory rewersyjne do utleniania dwutlenku siarki (Boreskov et al. (1979), Boreskov i Matros (1983), Matros (1989)) na skalę przemysłową. Ich sukcesy stały się motywacją do dalszych badań nad zagadnieniem RFR, zarówno pod kątem teoretycznym, jak i eksperymentalnym.

W licznych badaniach eksperymentalnych, opisanych w ogólnodostępnej literaturze naukowej, reaktory rewersyjne stosowane były m.in. do:

- utleniania dwutlenku siarki (Sapundzhiev et al. (1990), Bunimovich et al. (1990), (1995)),
- utleniania tlenku węgla (Züfle i Turek (1997a)),
- oczyszczania powietrza (Matros et al. (1988), Matros et al. (1993), Eigenberger i Nieken (1988), Sapundzhiev et al. (1991)),

- syntezy metanolu (Thullie i Burghardt (1990), Neophytides i Froment (1992), Vanden Bussche et al. (1993)),
- produkcji gazu syntetycznego (Blanks et al. (1990)),
- syntezy styrenu (Kolios i Eigenberger (1999)),
- redukcji NO_x (Bobrova et al. (1988), Jirát et al. (1999), Matros et al. (1999)),
- spalania propanu (Salinger i Eigenberger (1996a)),
- spalania metanu (Sapundzhiev et al. (1993)).

Szerzej na temat różnych modeli reaktorów rewersyjnych oraz ich zastosowań traktuje obszerny przegląd autorstwa Matros i Bunimovich (1996).

Omawiając reaktory rewersyjne, warto wspomnieć o możliwości pojawienia się tu różnorodnych i złożonych zachowań dynamicznych (Gupta i Bhatia (1991), Khinast i Luss (1997)). Własności te pokazano na jednowymiarowym pseudohomogenicznym modelu reaktora rewersyjnego z płaszczem chłodzącym, w którym uwzględniono wzdłużną dyspersję ciepła i masy (Řeháček et al. (1992), (1998), Salinger i Eigenberger (1996b), Khinast et al. (1998)). Obecność płaszcza chłodzącego reaktora może być konieczna, aby zapobiec uszkodzeniu katalizatora lub zniszczeniu produktów reakcji. W oparciu o profile bezwymiarowej temperatury reaktora, wykonywane w chwilach poprzedzających bezpośrednio kolejne przełączenia strumienia, pokazano ciekawe własności układu. W przypadku reaktora bez płaszcza chłodzącego stwierdzono, że w stanie ustalonym kolejne profile były zawsze naprzemiennie swoimi lustrzanymi odbiciami. Oznaczało to, że rozkład temperatury wzdłuż kierunku przepływu strumienia był identyczny w chwilach przerzutu. Natomiast rozkład temperatury w reaktorze powtarzał się co dwa przełączenia. Zaobserwowana symetria była niezależna od parametrów układu oraz czasu dokonywania przełączeń. Następnie w modelu uwzględniono płaszcz chłodzący - co wiąże się z utratą ciepła przez ściany reaktora. Okazało się, że spowodowało to utratę stabilności i pojawienie się w reaktorze rewersyjnym bardziej złożonych zachowań dynamicznych. Ponownie wykonano profile temperatur i zauważono, że w zależności od parametrów ruchowych reaktora oraz czasu między kolejnymi przerzutami mogła zniknąć symetria zauważona na profilach poprzedniego przypadku. Obserwowany co dwa przełączenia rozkład temperatury w reaktorze mógł powtarzać się okresowo (co $2n$ przełączeń) lub też

stwierdzano brak powtarzalności. Nieokresowy charakter pracy układu potwierdzono, wykonując przebiegi czasowe bezwymiarowej temperatury (mierzonej w części środkowej reaktora) oraz na przekrojach Poincaré. Przekroje te zdefiniowano następująco: na osi odciętych zaznaczono średnią temperaturę w reaktorze w chwili n -tego przerzutu, a na osi rzędnych różnicę między średnią temperaturą prawej oraz lewej połowy reaktora. W przypadku pseudookresowym punkty utworzyły zamknięte linie ciągłe, natomiast dla chaosu pojawiła się chmura punktów.

Zaletą systemu rewersyjnego jest to, że - jak odnotowano w przypadku katalitycznych reaktorów (Snyder i Subramaniam (1993), Khinast et al. (1999)) - może on powodować polepszenie warunków pracy poprzez np. wzrost przereagowania oraz/lub selektywności. Poprawę odnotowano zarówno w badaniach teoretycznych, jak i eksperymentalnych (Nieken et al. (1994), Züfle i Turek (1997b)). Jest więc korzystny ze względów wydajnościowych czy też produkcyjnych.

Licznie zgłaszane zalety rewersyjnych reaktorów spowodowały, że okresowe zmiany kierunku przepływu strumienia zaczęto wprowadzać także w układach złożonych z większej liczby reaktorów. W pracach Żukowskiego i Berezowskiego (2000) oraz Mancusi et al. (2004) przeanalizowano dynamikę kaskady CSTR-ów, pracującej w systemie rewersyjnym. Tu zmiana kierunku przepływu strumienia w systemie jest równoważna okresowej zmianie położenia wlotu i wylotu kaskady dwóch nieadiabatywnych CSTR-ów. Przedstawiono wyniki z analizy kontynuacyjnej i symulacji numerycznej. Kontynuacje wykonywane były przy użyciu programu do analizy bifurkacyjnej AUTO 97 (Doedel et al. (1997)).

W pracy Żukowskiego i Berezowskiego (2000) przedstawiono system rewersyjny jako metodę stabilizacji układu, w którym występują wielokrotne stany stacjonarne. Najpierw omówiono zagadnienie dyskretyzacji układu poprzez próbkowanie zmiennych stanu na wylocie układu w chwilach przerzutu surowca. Następnie przygotowano diagramy bifurkacyjne w funkcji czasu przerzutu. Widać na nich zarówno obszary chaotyczne, jak i okresowe. Na powiększonym fragmencie tego wykresu pokazano kaskadę podwajania okresu. Rozwiązania chaotyczne przedstawiono na przekrojach Poincaré oraz sprawdzono wrażliwość na warunki początkowe. Wspomniano również, że to skomplikowane chaotyczne zachowanie

może być wykorzystane procesowo. Autorzy odnieśli się do artykułu Chen et al. (1996), w którym opisano możliwości stabilizacji pracy układu wokół trajektorii o korzystnym przereagowaniu. Dodatkowo na wspomnianym już diagramie bifurkacyjnym zauważono powtarzalność okien chaotycznych dla odpowiednio dużych wartości czasu przełączeń. Powiązано to z faktem, że w układzie bez przerwania zaobserwowano stabilne oscylacje o czasie stabilizacji krótszym od analizowanych okresów między kolejnymi przerwami.

W pracy Mancusi et al. (2004) przedstawiono analizę bifurkacyjną układu, badając wpływ liczby Damköhlera Da na dynamikę systemu. Ponownie dokonano dyskretyzacji układu względem czasu przełączeń τ_p . Na diagramie stanów ustalonych stwierdzono możliwość wystąpienia wielokrotnych stanów stacjonarnych oraz dwóch nadkrytycznych bifurkacji Hopfa. Na przekrojach Poincaré przedstawiono przykładowe stabilne oscylacje pięciookresowe oraz pseudoookresowe dla dwóch bliskich wartości liczby Da . Dodatkowo omówiono metodę wyznaczania diagramów stanów ustalonych rozwiązań k -okresowych oraz pokazano przykładowy diagram, na którym zaznaczono stabilne i niestabilne stany, reprezentujące rozwiązanie pięciookresowe (czyli o okresie równym $5\tau_p$). Na koniec zaprezentowano wykres uzyskany przy pomocy kontynuacji dwuparametrycznej, przedstawiający obszary występowania różnych bifurkacji.

W żadnej z omówionych wyżej prac nie zaprezentowano jednak i nie przeanalizowano systemu rewersyjnego cieplnie sprzężonych reaktorów. Biorąc zatem pod uwagę, że intensywność przereagowania wzrasta zarówno dzięki zastosowaniu cyklicznego przerwania strumienia surowca, jak i dzięki cieplnemu sprzężeniu reaktorów, pozwalającemu na wzajemne wykorzystanie energii cieplnej uzyskanej w poszczególnych aparatach, w niniejszej pracy postanowiono przebadąć system, w którym zastosowano oba te rozwiązania równocześnie. W wyniku obliczeń i analiz wykazano, że układ taki intensyfikuje przereagowanie surowca, np. w oscylacjach chaotycznych.

4. Model matematyczny układu

Rozważymy układ złożony z dwóch nieadiabatycznych, cieplnie sprzężonych kaskad chemicznych reaktorów zbiornikowych z idealnym wymieszaniem (CSTR). Przyjęto, że w reaktorach przebiegają egzotermiczne reakcje typu $A \rightarrow B$ dowolnego rzędu. Kierunek przepływu strumieni surowców w obu kaskadach może być współprądowy lub przeciuprądowy. Dodatkowo układ może pracować w systemie rewersyjnym, tzn. w jednej lub w obu kaskadach równocześnie może być wprowadzona cykliczna zmiana kierunku przepływu strumienia.

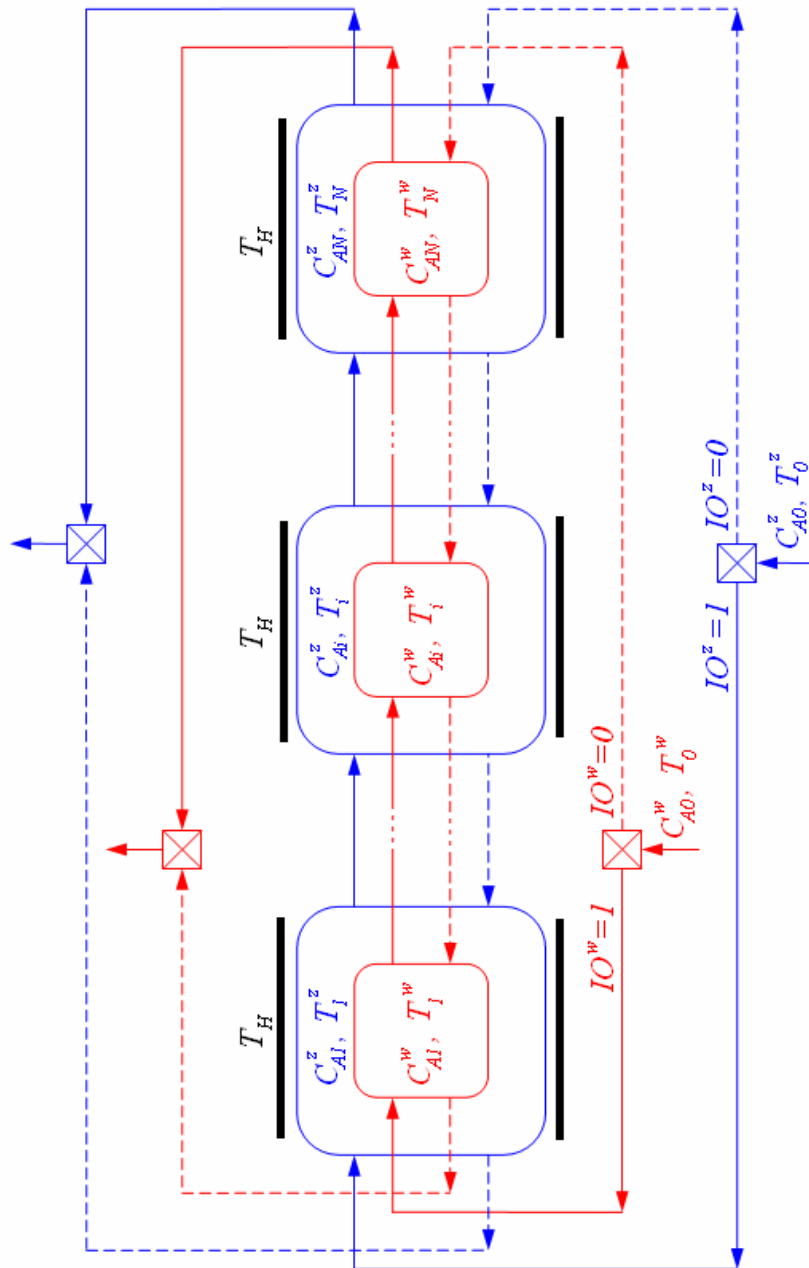
Na Rys. 4.1 przedstawiono schemat takiego układu. Kaskadę wewnętrzną oznaczono kolorem czerwonym, natomiast kaskadę zewnętrzną niebieskim. Obie kaskady złożone są z N reaktorów zbiornikowych, które ponumerowano kolejno w kierunku od lewej do prawej strony. Między reaktorami o tym samym indeksie zachodzi wymiana ciepła. Dodatkowo kaskada zewnętrzna chłodzona jest czynnikiem o stałej temperaturze T_H .

Obie kaskady zasilane są niezależnymi strumieniami o temperaturach T_0 i przepływach \dot{F} . C_{A0} oznacza stężenie molowe składników odniesienia w surowcu. W zależności od kierunku przepływu strumieni zmienna sterująca IO przyjmuje wartość 1 lub 0.

Gdy dla danej kaskady zmienna IO przyjmuje wartość równą 1, wówczas kierunek przepływu surowca w kaskadzie przedstawia linia ciągła. Zawór kieruje strumień zasilający w lewo do reaktora nr 1 i dalej strumień płynie zgodnie z kierunkiem indeksacji reaktorów. Dla tego przypadku wlotem kaskady jest reaktor nr 1, a wylotem reaktor nr N .

Natomiast, jeżeli IO jest równe 0, to przepływ strumienia w danej kaskadzie pokazuje linia przerywana. Wówczas zawór kieruje surowiec w prawo do reaktora nr N , następnie strumień płynie w kierunku przeciwnym do kierunku indeksacji reaktorów aż do reaktora nr 1.

W obu przypadkach strumień po przepłynięciu przez kaskadę kierowany jest na drugi zawór, gdzie następuje odbiór surowca.



Rys. 4.1 Schemat ideowy układu.

Równania bilansowe, opisujące poszczególne warianty modelu, zostały zaprezentowane niżej.

Równania bilansowe i-tego reaktora w kaskadzie zewnętrznej:

- bilans masy

$$\frac{dn_{Ai}^z}{dt} + \Delta \dot{n}_{Ai}^z = -V_i^z r_{Ai}^z \quad (4.1)$$

- bilans ciepła:

$$\begin{aligned} \left(m_i^z c_p^z + m_{ci}^z c_{pc}^z \right) \frac{dT_i^z}{dt} + \dot{m}^z c_p^z \Delta T_i^z = V_i^z (-\Delta H^z) r_{Ai}^z + A_{qi}^w k_{qi}^z (T_i^w - T_i^z) \\ + A_{qi}^z k_{qHi}^z (T_H - T_i^z) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Równania bilansowe i-tego reaktora w kaskadzie wewnętrznej:

- bilans masy

$$\frac{dn_{Ai}^w}{dt} + \Delta \dot{n}_{Ai}^w = -V_i^w r_{Ai}^w \quad (4.3)$$

- bilans ciepła:

$$\left(m_i^w c_p^w + m_{ci}^w c_{pc}^w \right) \frac{dT_i^w}{dt} + \dot{m}^w c_p^w \Delta T_i^w = V_i^w (-\Delta H^w) r_{Ai}^w - A_{qi}^w k_{qi}^w (T_i^w - T_i^z) \quad (4.4)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \Delta \dot{n}_{Ai} &= \dot{n}_{Ai} - IO \dot{n}_{Ai-1} - (1-IO) \dot{n}_{Ai+1} \\ \Delta T_i &= T_i - IO T_{i-1} - (1-IO) T_{i+1} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Zmienna IO przyjmuje wartość równą 1, gdy kierunek przepływu w danej kaskadzie jest zgodny z kierunkiem indeksowania reaktorów tej kaskady, a w przeciwnym wypadku wartość 0. Stąd dla przepływu współprądowego otrzymujemy $IO^z = IO^w$, natomiast w przypadku przeciwprądu $IO^z = 1 - IO^w$.

Celem uogólnienia rozważań wprowadzono definicje odpowiednich modułów i zmiennych bezwymiarowych (przedstawione w wykazie oznaczeń), uzyskując w ten sposób uogólnioną bezwymiarową postać równań bilansowych układów.

Przekształcenia dla kaskady zewnętrznej

Bilans masy:

Wykorzystując bezwymiarową objętość i -tego reaktora σ_i , bezwymiarowy czas τ oraz koncentrację C_A , dokonano następującego przekształcenia równania (4.1):

$$\sigma_i^z \frac{dC_{Ai}^z}{d\tau} + \Delta C_{Ai}^z = -\frac{V_i^z}{\dot{F}^z} r_{Ai}^z, \quad (4.6)$$

Po wprowadzeniu do (4.6) definicji stopnia przereagowania α oraz liczby Damköhlera Da , równanie bilansu masy i -tego reaktora kaskady zewnętrznej przekształca się do postaci:

$$\sigma_i^z \frac{d\alpha_i^z}{d\tau} + \Delta\alpha_i^z = \frac{V_i^z}{\dot{F}^z C_{A0}^z} r_{Ai}^z, \quad (4.7)$$

$$\sigma_i^z \frac{d\alpha_i^z}{d\tau} + \Delta\alpha_i^z = Da_i^z \frac{r_{Ai}^z}{r_{A0}^z}. \quad (4.8)$$

Bilans ciepła:

Podobnie jak dla masy, dokonano następującego ciągu przekształceń równania bilansu ciepła (4.2):

$$\left(1 + \frac{m_{ci}^z c_{pc}^z}{m_i^z c_p^z}\right) \frac{dT_i^z}{dt} + \frac{\dot{F}^z}{V_i^z} \Delta T_i^z = \frac{(-\Delta H^z)}{\rho^z c_p^z} r_{Ai}^z + \frac{A_{qi}^w k_{qi}^z}{V_i^z \rho^z c_p^z} (T_i^w - T_i^z) + \frac{A_{qi}^z k_{qHi}^z}{V_i^z \rho^z c_p^z} (T_H - T_i^z) \quad (4.9)$$

$$\left(1 + \frac{m_{ci}^z c_{pc}^z}{m_i^z c_p^z}\right) \sigma_i^z \frac{dT_i^z}{d\tau} + \Delta T_i^z = \frac{(-\Delta H^z)}{\rho^z c_p^z} \frac{V_i^z}{\dot{F}^z} r_{Ai}^z + \frac{A_{qi}^w k_{qi}^z}{\dot{F}^z \rho^z c_p^z} (T_i^w - T_i^z) + \frac{A_{qi}^z k_{qHi}^z}{\dot{F}^z \rho^z c_p^z} (T_H - T_i^z) \quad (4.10)$$

$$Le_i^z \sigma_i^z \frac{d\theta_i^z}{d\tau} + \Delta\theta_i^z = \frac{(-\Delta H^z)}{\rho^z c_p^z} \frac{V_i^z}{\dot{F}^z T_0^z} r_{Ai}^z + \frac{A_{qi}^z k_{qHi}^z}{\dot{F}^z \rho^z c_p^z} (\theta_H' - \theta_i^z) + \frac{A_{qi}^w k_{qi}^z}{\dot{F}^z \rho^z c_p^z} \frac{1}{T_0^z} (T_0^w (\theta_i^w + 1) - T_0^z (\theta_i^z + 1)) \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned}
Le_i^z \sigma_i^z \frac{d\theta_i^z}{d\tau} + \Delta\theta_i^z = Da_i^z \frac{(-\Delta H^z)}{\rho^z c_p^z} \frac{C_{A0}^z}{T_0^z} \frac{r_{Ai}^z}{r_{A0}^z} + \frac{A_{qi}^z k_{qHi}^z}{\dot{F}^z \rho^z c_p^z} (\theta_H^z - \theta_i^z) \\
+ \frac{A_{qi}^w k_{qi}^z}{\dot{F}^z \rho^z c_p^z} \left(\frac{T_0^w}{T_0^z} (\theta_i^w + 1) - (\theta_i^z + 1) \right)
\end{aligned} \quad (4.12)$$

gdzie:

$$\theta_i^z = \frac{T_i - T_0}{T_0}. \quad (4.13)$$

Uwzględniając bezwymiarowy adiabatyczny przyrost temperatury β , współczynnik wymiany ciepła z otoczeniem δ_H , współczynnik wymiany ciepła między zbiornikiem kaskady zewnętrznej i sprzężonym z nim cieplnie zbiornikiem kaskady wewnętrznej δ^z , a także dzieląc zmienną θ_i^z przez β otrzymujemy ostatecznie:

$$\begin{aligned}
Le_i^z \sigma_i^z \frac{d\theta_i^z}{d\tau} + \Delta\theta_i^z = Da_i^z \frac{r_{Ai}^z}{r_{A0}^z} + \delta_{Hi} (\theta_H - \theta_i^z) \\
+ \delta_i^z \frac{1}{\beta^z} (\mu(\beta^w \theta_i^w + 1) - (\beta^z \theta_i^z + 1))
\end{aligned}, \quad (4.14)$$

gdzie:

$$\mu = \frac{T_0^w}{T_0^z}. \quad (4.15)$$

Przekształcenia dla kaskady wewnętrznej

Bilans masy:

Wykorzystując wprowadzone wyżej zmienne i moduły bezwymiarowe, równanie bilansu masy (4.3) ulega przekształceniu do postaci:

$$\eta \sigma_i^w \frac{dC_{Ai}^w}{d\tau} + \Delta C_{Ai}^w = -\frac{V_i^w}{\dot{F}^w} r_{Ai}^w. \quad (4.16)$$

Podobnie jak poprzednio, wprowadzając do (4.16) definicję stopnia przereagowania α oraz liczby Damköhlera Da , równanie bilansu masy i-tego reaktora kaskady wewnętrznej przekształca się następująco:

$$\eta \sigma_i^w \frac{d\alpha_i^w}{d\tau} + \Delta\alpha_i^w = \frac{V_i^w}{\dot{F}^w C_{A0}^w} r_{Ai}^w, \quad (4.17)$$

$$\eta \sigma_i^w \frac{d\alpha_i^w}{d\tau} + \Delta\alpha_i^w = Da_i^w \frac{r_{Ai}^w}{r_{A0}^w}, \quad (4.18)$$

gdzie:

$$\eta = \frac{V_1^w \dot{F}^z}{\dot{F}^w V_1^z}. \quad (4.19)$$

Bilans ciepła:

Wykorzystując wprowadzone wyżej zmienne i moduły bezwymiarowe, równanie bilansu ciepła (4.4) przekształca się następująco:

$$\left(1 + \frac{m_{ci}^w c_{pc}^w}{m_i^w c_p^w}\right) \frac{dT_i^w}{dt} + \frac{\dot{F}^w}{V_i^w} \Delta T_i^w = \frac{(-\Delta H^w)}{\rho^w c_p^w} r_{Ai}^w - \frac{A_{qi}^w k_{qi}^w}{V_i^w \rho^w c_p^w} (T_i^w - T_i^z) \quad (4.20)$$

$$\eta Le_i^w \sigma_i^w \frac{d\theta_i^w}{d\tau} + \Delta\theta_i^w = \frac{(-\Delta H^w)}{\rho^w c_p^w} \frac{V_i^w}{\dot{F}^w T_0^w} r_{Ai}^w - \frac{A_{qi}^w k_{qi}^w}{\dot{F}^w \rho^w c_p^w} \frac{1}{T_0^w} (T_0^w (\theta_i^w + 1) - T_0^z (\theta_i^z + 1)) \quad (4.21)$$

$$\eta Le_i^w \sigma_i^w \frac{d\theta_i^w}{d\tau} + \Delta\theta_i^w = \frac{(-\Delta H^w)}{\rho^w c_p^w} \frac{V_i^w}{\dot{F}^w T_0^w} r_{Ai}^w - \frac{A_{qi}^w k_{qi}^w}{\dot{F}^w \rho^w c_p^w} \left(\theta_i^w + 1 - \frac{1}{\mu} (\theta_i^z + 1) \right) \quad (4.22)$$

$$\text{gdzie: } \theta_i^w = \frac{T_i - T_0}{T_0}.$$

Uwzględniając bezwymiarowy adiabatyczny przyrost temperatury β , bezwymiarowy współczynnik wymiany ciepła między zbiornikiem kaskady wewnętrznej i sprzężonym z nim cieplnie zbiornikiem kaskady zewnętrznej δ^w , równanie bilansu ciepła i-tego reaktora kaskady wewnętrznej przekształca się do następującej postaci końcowej:

$$\eta Le_i^w \sigma_i^w \frac{d\theta_i^w}{d\tau} + \Delta\theta_i^w = Da_i^w \frac{r_{Ai}^w}{r_{A0}^w} - \delta_i^w \frac{1}{\beta^w} \left(\beta^w \theta_i^w + 1 - \frac{1}{\mu} (\beta^z \theta_i^z + 1) \right). \quad (4.23)$$

Zakładając, że w reaktorach przebiega pojedyncza reakcja typu $A \rightarrow B$ n -tego rzędu, o szybkości reakcji:

$$r_A(C_A, T) = K C_A^n = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} C_A^n, \quad (4.24)$$

odpowiedni stosunek wyrażen dla danej kaskady ma postać:

$$\frac{r_{Ai}}{r_{A0}} = \frac{e^{-\frac{E}{RT_i}} C_{Ai}^n}{e^{-\frac{E}{RT_0}} C_{A0}^n}. \quad (4.25)$$

Uwzględniając w powyższej relacji definicję stopnia przemiany α oraz bezwymiarowej temperatury θ , otrzymujemy:

$$\frac{r_{Ai}}{r_{A0}} = \frac{e^{-\frac{E}{RT_0(\beta\theta_i + 1)}} (1 - \alpha_i)^n}{e^{-\frac{E}{RT_0}}} = e^{-\frac{\gamma}{\beta\theta_i + 1} + \gamma} (1 - \alpha_i)^n = e^{\frac{\gamma\beta\theta_i}{1 + \beta\theta_i}} (1 - \alpha_i)^n \quad (4.26)$$

gdzie $\gamma = \frac{E}{RT_0}$. (4.27)

Bezwymiarowa postać równań bilansowych:

Ostatecznie bezwymiarowa postać równań bilansowych układów wygląda następująco:

Dla kaskady zewnętrznej:

- bilans masy

$$\sigma_i^z \frac{d\alpha_i^z}{d\tau} + \Delta\alpha_i^z = \phi_i^z \quad (4.28)$$

- bilans ciepła

$$Le_i^z \sigma_i^z \frac{d\theta_i^z}{d\tau} + \Delta\theta_i^z = \phi_i^z + \delta_{Hi} (\theta_H - \theta_i^z) + \delta_i^z \frac{1}{\beta^z} (\mu(\beta^w \theta_i^w + 1) - (\beta^z \theta_i^z + 1)) \quad (4.29)$$

Dla kaskady wewnętrznej:

- bilans masy

$$\eta \sigma_i^w \frac{d\alpha_i^w}{d\tau} + \Delta\alpha_i^w = \phi_i^w \quad (4.30)$$

- bilans ciepła

$$Le_i^w \sigma_i^w \eta \frac{d\theta_i^w}{d\tau} + \Delta\theta_i^w = \phi_i^w - \delta_i^w \frac{1}{\beta^w} \left(\beta^w \theta_i^w + 1 - \frac{1}{\mu} (\beta^z \theta_i^z + 1) \right) \quad (4.31)$$

gdzie:

$$\begin{aligned}\Delta\alpha_i &= \alpha_i - IO\alpha_{i-1} - (1-IO)\alpha_{i+1} \\ \Delta\theta_i &= \theta_i - IO\theta_{i-1} - (1-IO)\theta_{i+1},\end{aligned}\quad (4.32)$$

natomiast funkcja kinetyki reakcji ma postać:

$$\phi(\alpha, \theta) = Da(1-\alpha)^n e^{\gamma \frac{\beta\theta}{1+\beta\theta}}. \quad (4.33)$$

Jeśli strumień surowca w danej kaskadzie ma ustalony kierunek przepływu, wówczas, jak wspomniano wyżej, zmienna IO przyjmie stałą wartość 1 lub 0, w zależności od kierunku indeksacji reaktorów w tejże kaskadzie (Rys. 4.1).

Wprowadzając system rewersyjny w kaskadzie o określonym kierunku przepływu, wartość IO dla tej kaskady można określić następującą funkcją:

- jeżeli przed pierwszą zmianą przepływu w kaskadzie jest zgodny z kierunkiem indeksacji reaktorów tej kaskady, to:

$$IO = \text{int}\left(\frac{\tau}{\tau_p}\right) - 2\text{int}\left(\frac{\tau}{2\tau_p}\right), \quad (4.34)$$

- jeżeli przed pierwszą zmianą przepływu w kaskadzie jest przeciwny do kierunku indeksacji reaktorów tej kaskady, to:

$$IO = 1 + 2\text{int}\left(\frac{\tau}{2\tau_p}\right) - \text{int}\left(\frac{\tau}{\tau_p}\right), \quad (4.35)$$

gdzie τ_p to bezwymiarowy czas pomiędzy kolejnymi przełączeniami kierunku przepływu strumienia w danej kaskadzie, τ to czas bezwymiarowy, a $\text{int}(x)$ oznacza część całkowitą x .

Stopień przereagowania oraz bezwymiarowa temperatura produktu opuszczającego poszczególne kaskady wszystkich omawianych tu wariantów układów, spełniają relacje:

$$\alpha = (1-IO)\alpha_1 + IO\alpha_N, \quad (4.36)$$

$$\theta = (1-IO)\theta_1 + IO\theta_N. \quad (4.37)$$

5. Obliczenia modeli i analiza wyników

W rozdziale niniejszym przedstawiono poszczególne etapy analizy numerycznej modelu, oferującego różne warianty systemu, celem określenia najwyższego średniego stopnia przereagowania. Analizę rozpoczęto od układu najprostszego, tj. jednej kaskady bez przerzutu strumienia zasilającego. Następnie zastosowano w tej kaskadzie cykliczne zmiany kierunku przepływu surowca. W dalszej kolejności rozważono układ bardziej skomplikowany, tj. złożony z dwóch kaskad cieplnie sprzężonych, pracujących z przerzutem strumieni zasilających lub bez tych przerzutów.

W ramach tych obliczeń przeanalizowano wpływ czasu przełączeń τ_p na intensywność przereagowania. Analizy tej dokonano dla różnych wartości pojemności cieplnych reaktorów, czyli dla różnych wartości liczby Lewisa Le .

Dla prostoty obliczeń, która nie zmienia jakości wyników, przyjęto, że poszczególne kaskady składają się z dwóch CSTR-ów, wpływają do nich strumienie surowca o tym samym składzie i natężeniu oraz przebiegają w nich te same reakcje chemiczne. Jediną różnicą jest to, że kaskada zewnętrzna chłodzona jest czynnikiem o stałej temperaturze T_H (w zapisie bezwymiarowym θ_H).

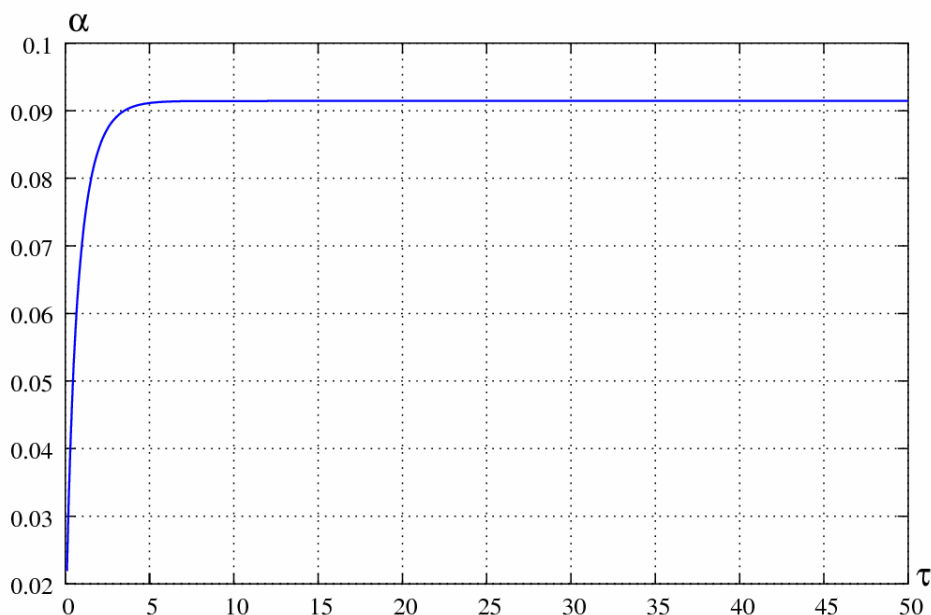
W związku z powyższym do obliczeń przyjęto następujące bezwymiarowe parametry ruchowe systemu: $Da^z = Da^w = 0.11$, $\beta^z = \beta^w = 0.95$, $n^z = n^w = 2$, $\gamma^z = \gamma^w = 20$, $\delta_H = 3$, $\theta_H = -0.06$, $\eta = 1$, $\sigma^z = \sigma^w = 1$, $\mu = 1$, $\delta_i^z = \delta_i^w = 3$, $i=1,2$.

5.1. Analiza układu dla $Le=1$.

W tym wariantcie przyjęto znikomą wartość pojemności cieplnej zbiornika w porównaniu z pojemnością cieplną reagującego płynu.

5.1.1. Pojedyncza kaskada bez przerzutu strumienia surowca

W przykładowych obliczeniach rozważony został bezwymiarowy model pojedynczej kaskady, chłodzonej czynnikiem zewnętrznym o temperaturze θ_H , zapisany równaniami 4.28, 4.29, 4.32, 4.33, gdzie $IO=1$. W wyniku numerycznej symulacji powyższych równań otrzymano pojedynczy stan stacjonarny, jak na Rys.5.1, dający przereagowanie $\alpha = 0.091$.

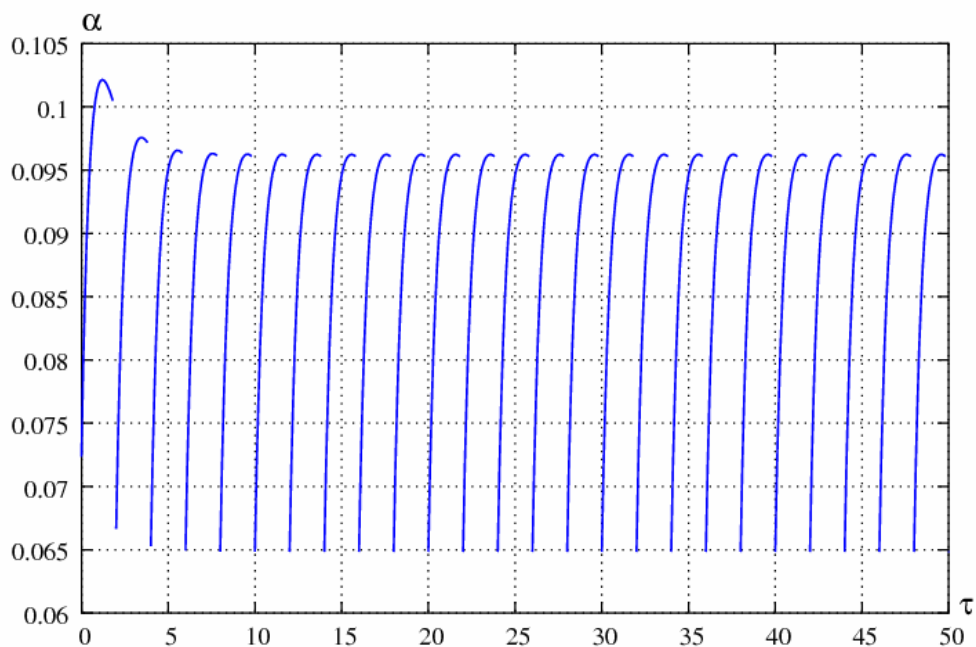


Rys. 5.1 Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady pracującej bez przerzutu strumienia surowca.

5.1.2. Pojedyncza kaskada z przerzutem strumienia surowca

Wprowadzając do modelu cykliczny przerzut strumienia surowca o okresie przerzutu równym τ_p , wartość liczby IO wyznaczono ze wzoru 4.34.

Zakładając dla przykładu $\tau_p = 2$, w wyniku symulacji numerycznej otrzymano przebieg czasowy jak na Rys. 5.2. Widoczne oscylacje (o okresie τ_p) wynikają wyłącznie z przełączania kierunku przepływu strumienia zasilającego.

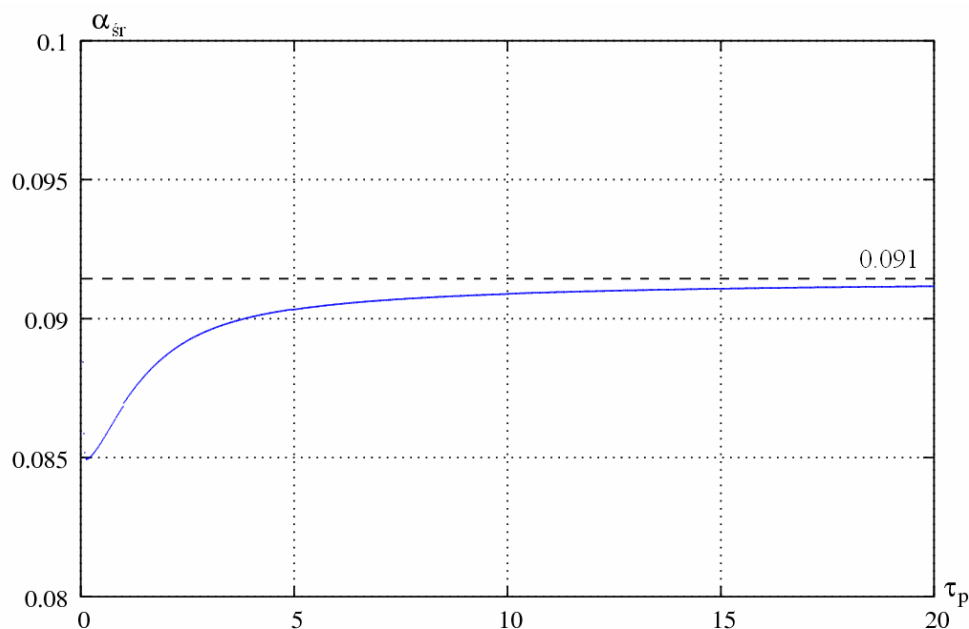


Rys. 5.2 Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie pojedynczej kaskady, pracującej w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 2$.

Wyznaczone dla tego przypadku średnie przereagowanie w stanie ustalonym wynosi $\alpha_{sr} = 0.0885$, a więc jest niższe od przereagowania uzyskanego w kaskadzie bez przerzutu.

W związku w tym postanowiono przebadąć szerszy zakres zmienności τ_p dla oceny tego średniego przereagowania. W wyniku obliczeń uzyskano wykres, jak na Rys. 5.3, z którego wynika, że przereagowanie uzyskane w kaskadzie bez przerzutu strumienia zasilającego (linia przerywana czarna) jest - dla przyjętych

danych - wyższe od średniego przereagowania uzyskanego w kaskadzie rewersyjnej (linia niebieska ciągła) w całym badanym zakresie zmienności τ_p .



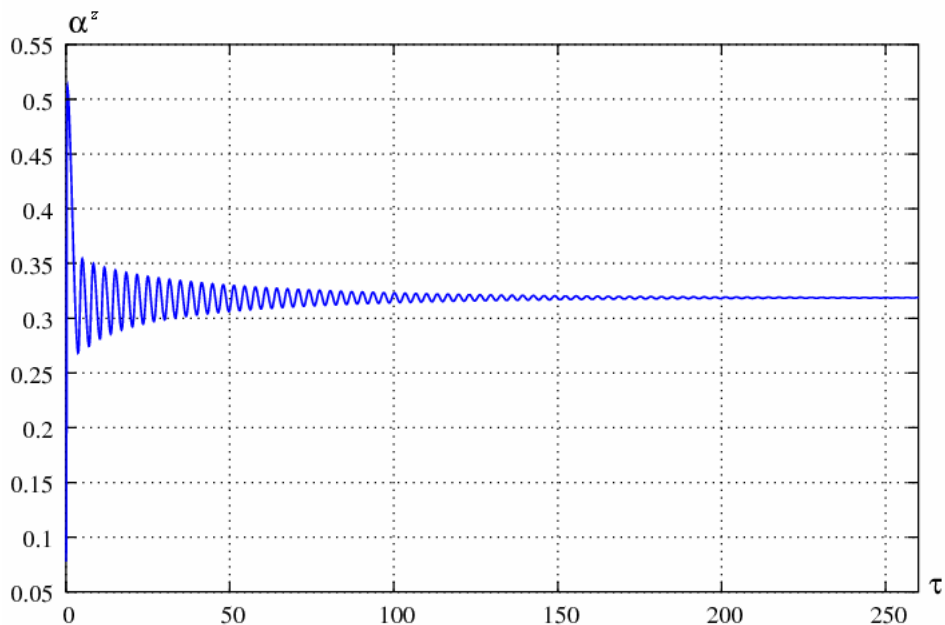
Rys. 5.3 Porównanie uzyskanych przereagowań. Linia niebieska ciągła: kaskada pracująca w systemie rewersyjnym; linia czarna przerywana: kaskada bez przerzutu strumienia surowca.

Tak więc zastosowanie w tym przypadku systemu rewersyjnego pogorszyło przereagowanie w całym badanym zakresie zmienności τ_p .

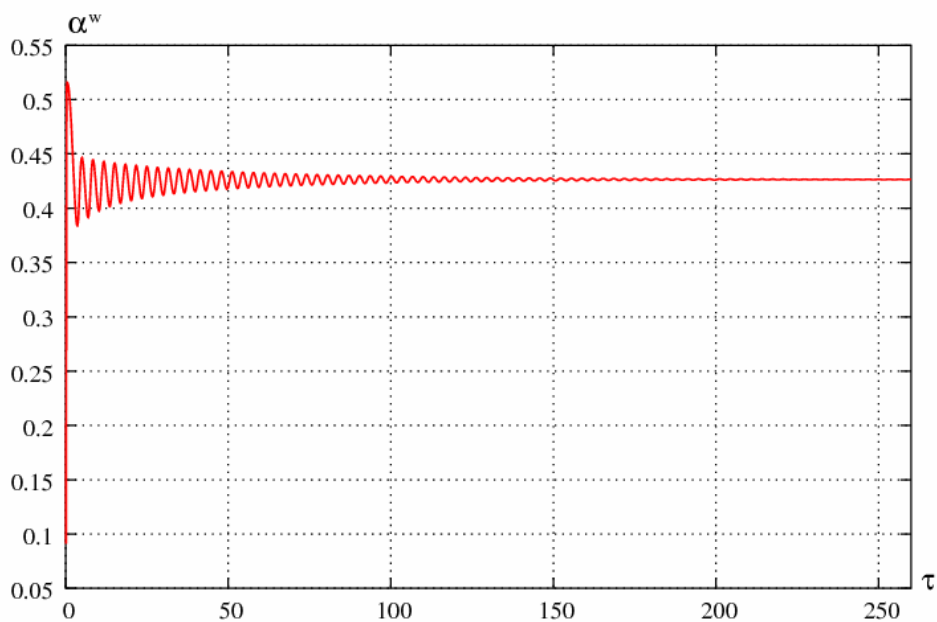
5.1.3. Dwie kaskady cieplnie sprzężone bez przerzutu strumieni zasilających. Wariant współprądowy

Dla analizy tego przypadku dokonano numerycznej symulacji układu równań 4.28-4.33, przy liczbie IO równej 1 dla obu kaskad. W wyniku obliczeń otrzymano przebiegi czasowe stopni przereagowań jak na Rys. 5.4 i Rys. 5.5.

Na Rys. 5.4 przedstawiono czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej, natomiast na Rys. 5.5 czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.



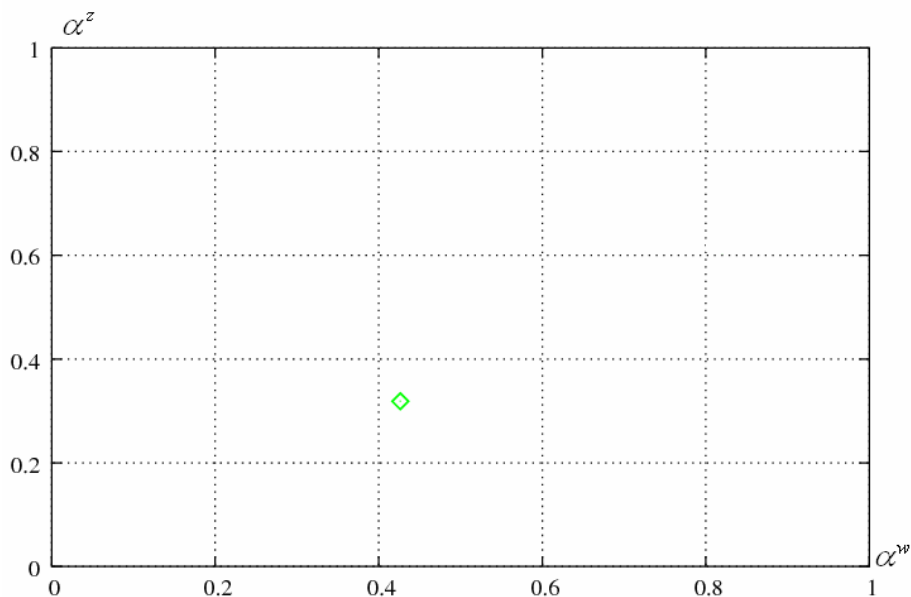
Rys. 5.4 Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad pracujących współprądowo bez przerzutu strumienia surowca. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



Rys. 5.5 Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad pracujących współprądowo bez przerzutu strumienia surowca. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

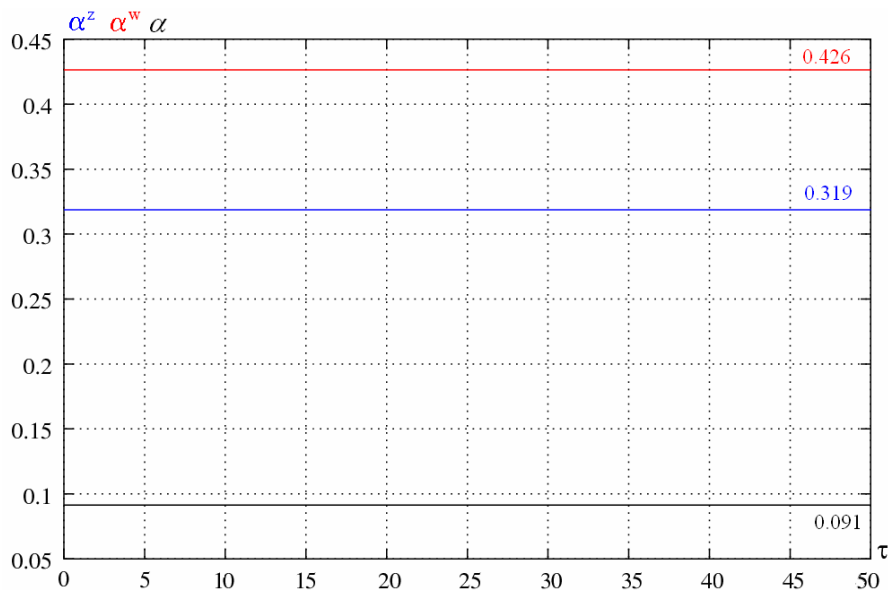
Rozwiązania te mają charakter ogniska stabilnego, co oznacza, że dochodzenie do stanu ustalonego, który ma w tym przypadku wartość $\alpha^z = 0.319$ i $\alpha^w = 0.426$, następuje poprzez oscylacje gasnące. Reprezentacją tego rozwiązania

na płaszczyźnie fazowej w stanie ustalonym jest punkt, co przedstawiono na Rys. 5.6.



Rys. 5.6 Płaszczyzna fazowa. Przereagowania w stanie ustalonym układu cieplnie sprzężonych kaskad pracujących we współprądzie bez przerzutu strumienia zasilającego.

Na Rys. 5.7 przedstawiono porównanie otrzymanych do tej pory wartości stopni przereagowań.

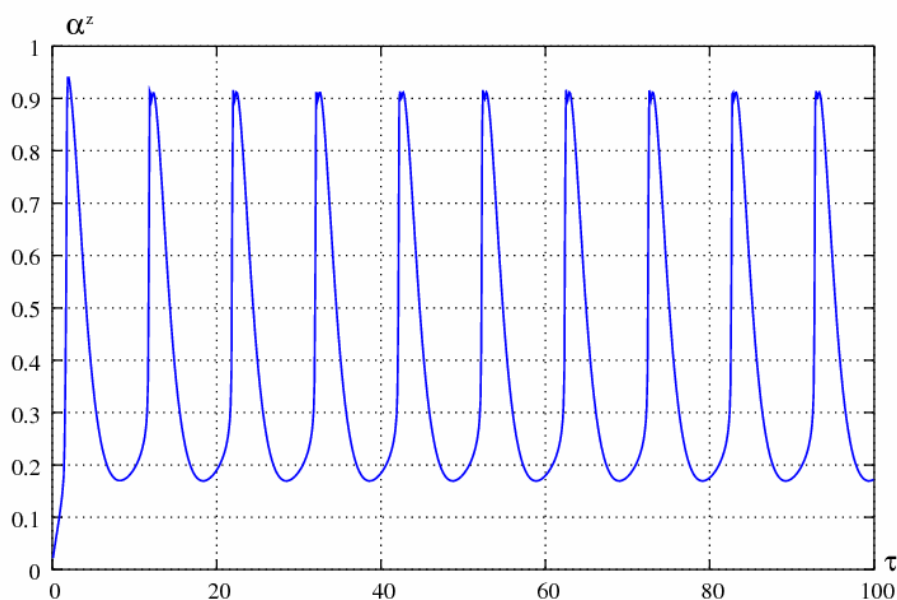


Rys. 5.7 Porównanie uzyskanych przereagowań. Linia czarna: pojedyncza kaskada bez przerzutu surowca; linia niebieska: zewnętrzna kaskada układu cieplnie sprzężonego bez przerzutu surowca; linia czerwona: wewnętrzna kaskada układu cieplnie sprzężonego bez przerzutu surowca.

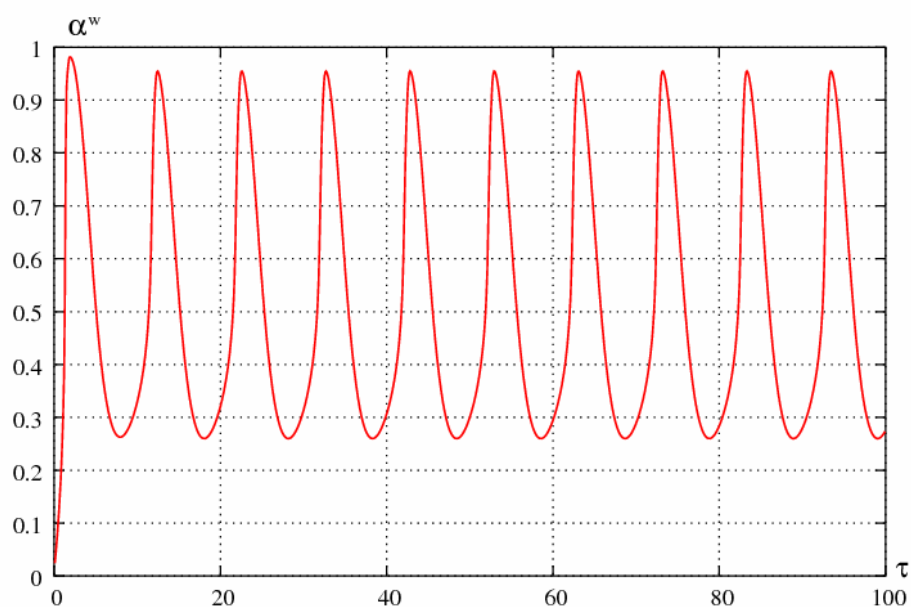
Wynika z niego, że w obu sprzężonych kaskadach pracujących współprądowo poszczególne stopnie przereagowania są znacząco większe od stopnia przereagowania uzyskanego w pojedynczej kaskadzie. I tak, w kaskadzie zewnętrznej przereagowanie wzrosło o 251%, a w kaskadzie wewnętrznej o 368%, w stosunku do przereagowania uzyskanego w pojedynczej kaskadzie bez przerzutu.

5.1.4. Dwie kaskady cieplnie sprzężone bez przerzutu strumieni zasilających. Wariant przeciwprądowy

Dla analizy tego przypadku dokonano numerycznej symulacji układu równań 4.28-4.33, przy $IO^z=1$ i $IO^w=0$. W wyniku obliczeń otrzymano przebiegi czasowe stopni przereagowania jak na poniższych rysunkach. Zmiana czasowa przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej została pokazana na Rys. 5.8, natomiast na wylocie kaskady wewnętrznej na Rys. 5.9.

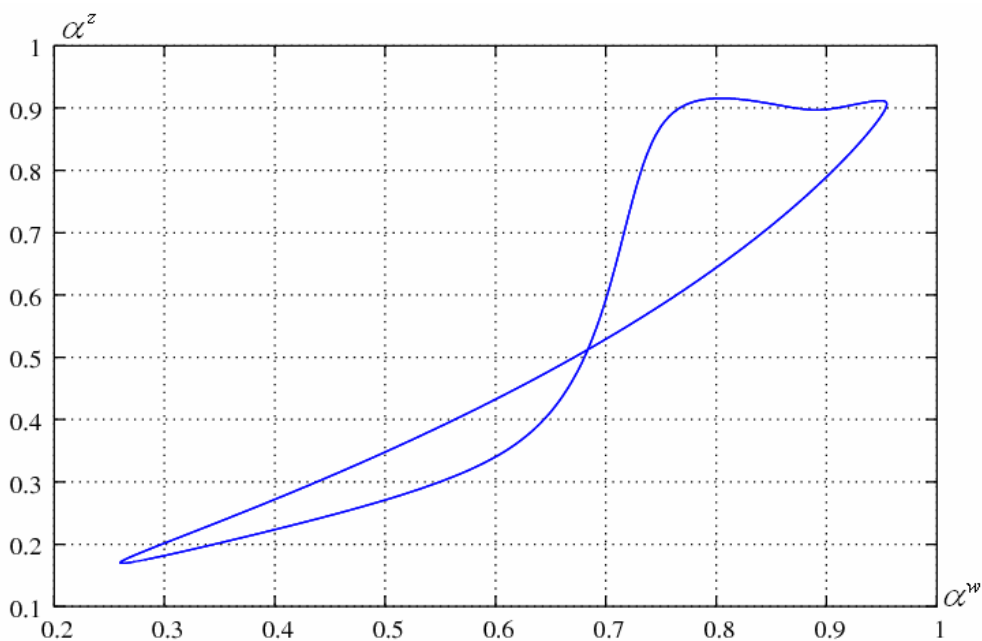


Rys. 5.8 Układ dwóch kaskad cieplnie sprzężonych pracujących przeciwprądowo bez przerzutu strumienia surowca. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



Rys. 5.9 Układ dwóch kaskad ciepłnie sprzężonych pracujących przeciwnie bez przerzutu strumienia surowca. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

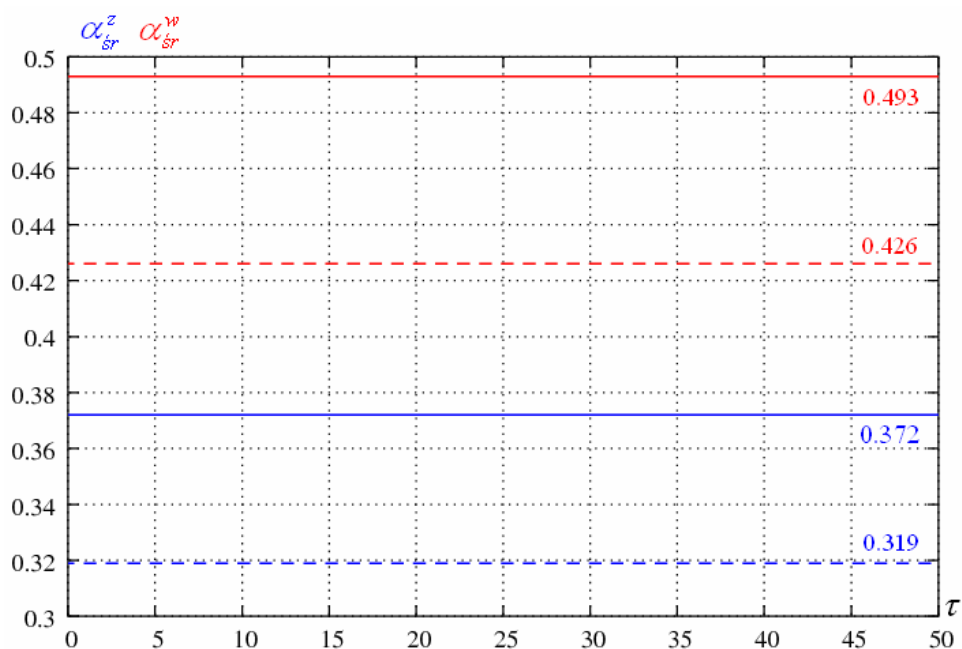
Widoczne oscylacje mają w stanie ustalonym charakter okresowy, co potwierdzono na płaszczyźnie fazowej (Rys. 5.10).



Rys. 5.10 Płaszczyzna fazowa. Cykl graniczny stopni przemiany układu ciepłnie sprzężonych kaskad pracujących w przeciwnie bez przerzutu strumienia surowca.

Średnie wartości przereagowań wynoszą odpowiednio: dla kaskady zewnętrznej $\alpha_{sr}^z = 0.372$, dla kaskady wewnętrznej $\alpha_{sr}^w = 0.493$.

Dla oceny otrzymanych rezultatów na Rys. 5.11 zamieszczono uzyskane w tym wariancie wyniki i porównano je z najlepszymi do tej pory uzyskanymi, tj. z rezultatami otrzymanymi z obliczeń cieplnie sprzężonych kaskad pracujących współprądowo.



Rys. 5.11 Porównanie uzyskanych średnich przereagowań. Kolor niebieski: kaskada zewnętrzna; kolor czerwony: kaskada wewnętrzna. Linia przerywana: układ współprądowy; linia ciągła: układ przeciwprądowy.

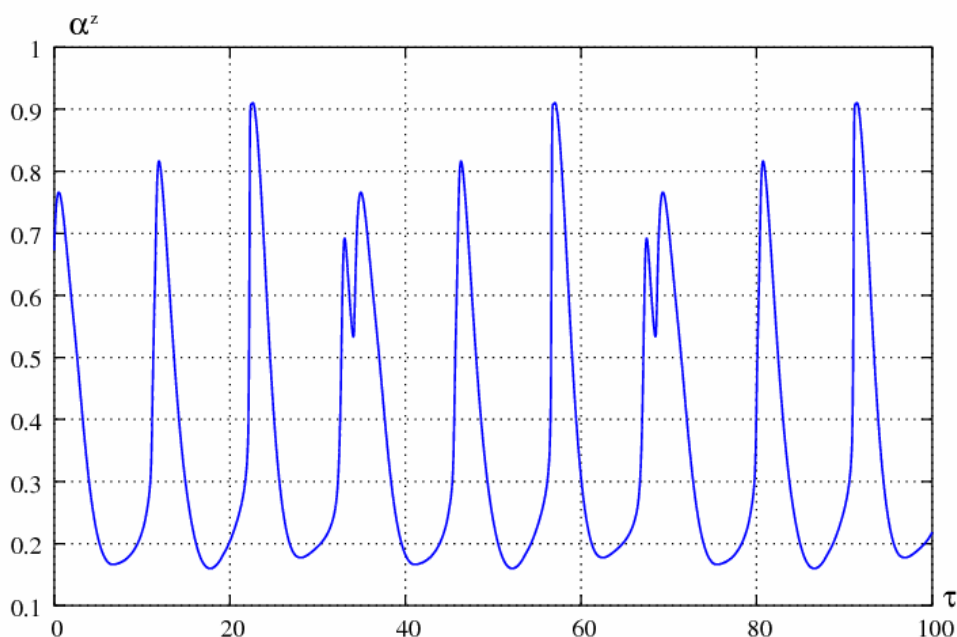
Z wykresu tego wynika, że zmiana współprądu na przeciwprąd spowodowała poprawę stopni przereagowań zarówno w kaskadzie zewnętrznej jak i wewnętrznej. I tak, dla kaskady zewnętrznej średnie przereagowanie wzrosło o 17%, natomiast w kaskadzie wewnętrznej o 16%.

5.1.5. Dwie kaskady cieplnie sprzężone z przerzutem strumienia surowca w jednej z nich.

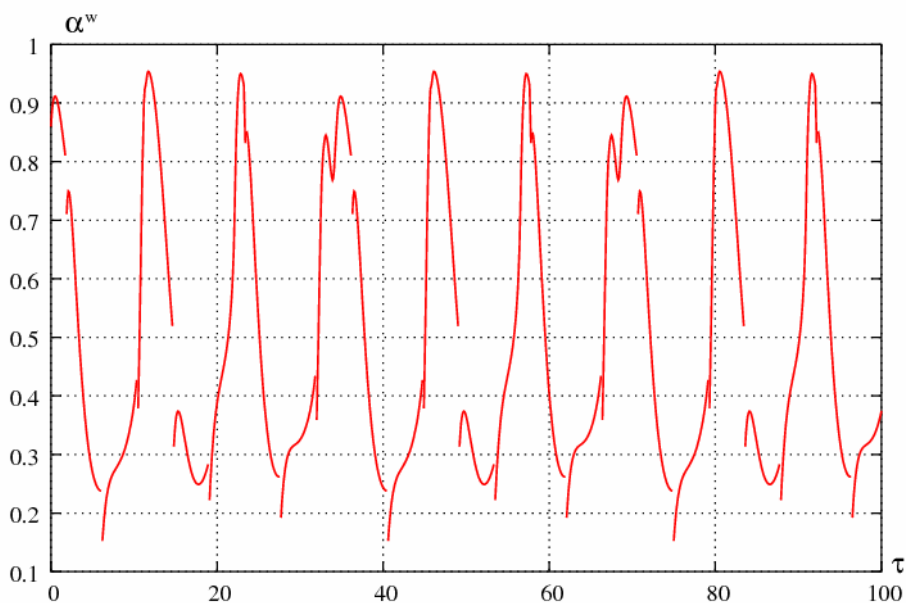
Przerzut w kaskadzie wewnętrznej

Wprowadzając do modelu opisanego równaniami 4.28-4.33 przerzut strumienia zasilającego w kaskadzie wewnętrznej o cyklu przerzutu τ_p , wartość IO^w wyznaczano ze wzoru 4.34, natomiast IO^z przyjęto stałe równe 1.

Zakładając przykładowo $\tau_p = 4.3$, w wyniku numerycznej symulacji otrzymano przebiegi czasowe stopni przereagowania jak na Rys. 5.12 i Rys. 5.13. Na Rys. 5.12 przedstawiono czasową zmianę przereagowania w kaskadzie zewnętrznej, natomiast na Rys. 5.13 w kaskadzie wewnętrznej.

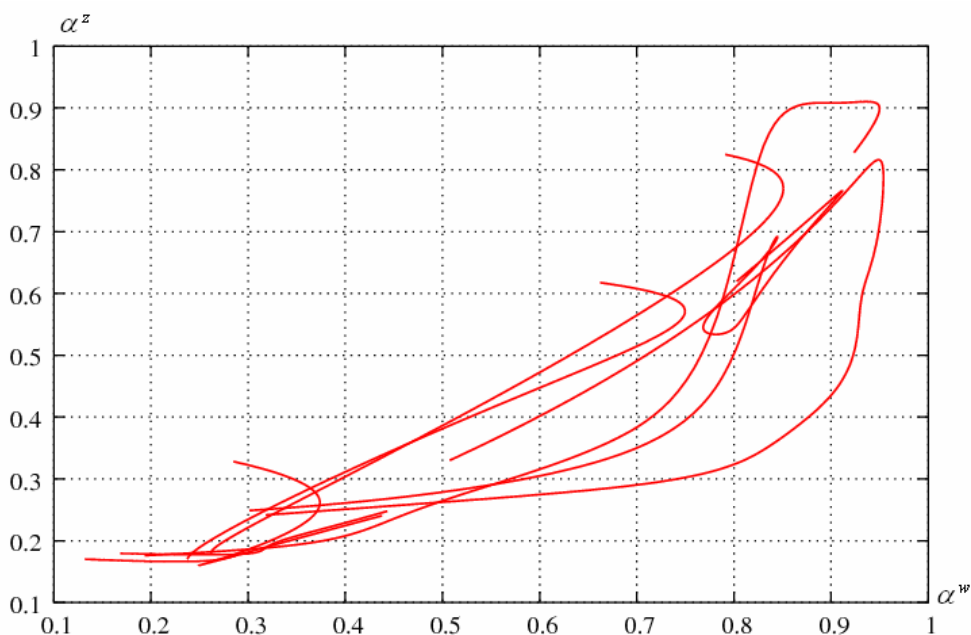


Rys. 5.12 Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad; wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 4.3$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



Rys. 5.13 Układ dwóch ciepłnie sprzężonych kaskad; wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 4.3$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

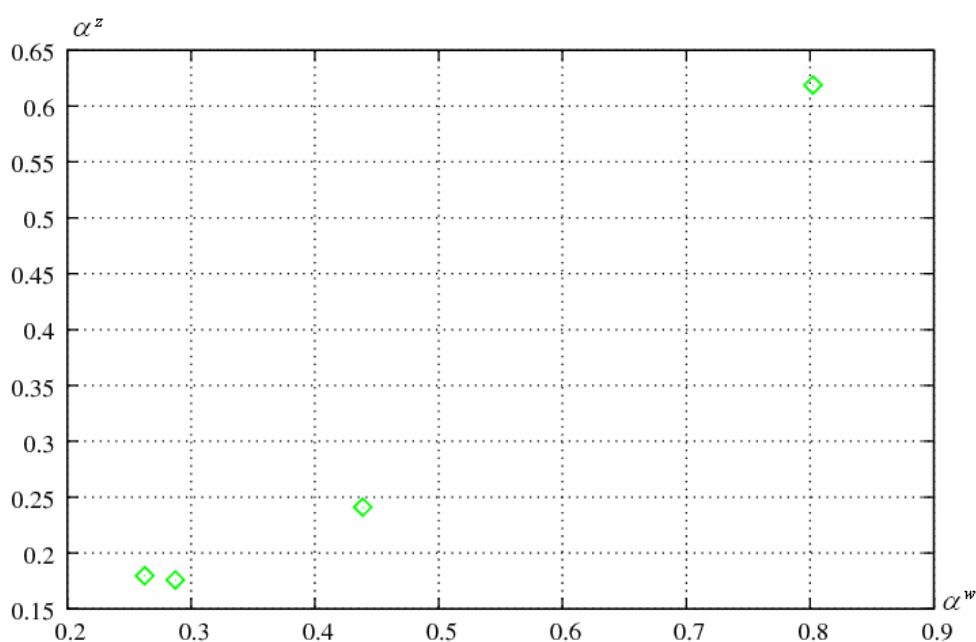
Widoczne tu oscylacje, mimo, że są skomplikowane, mają charakter okresowy, co potwierdza płaszczyzna fazowa pokazana na Rys. 5.14 – cykl się powtarza.



Rys. 5.14 Płaszczyzna fazowa. Cykl graniczny stopni przereagowań układu ciepłnie sprzężonych kaskad; kaskada wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 4.3$.

Widoczne nieciągłości są konsekwencją zastosowania cyklicznego przerzutu surowca. Jeżeli zmiana kierunku przepływu strumienia zasilającego następuje tylko w jednej kaskadzie (w tym przypadku wewnętrznej), wówczas w chwilach przełączeń (czyli co okres τ_p) zmienia się położenie jej wlotu; zmianie ulega także charakter przepływu w układzie, tj. ze współprądowego na przeciwproudowy i odwrotnie. Natomiast dwa kolejne przełączenia, czyli czas $2\tau_p$, stanowią pełny cykl pracy układu.

Na Rys. 5.15 przedstawiono przekrój Poincaré zdefiniowany w ten sposób, że na wykresie widoczne są wyniki uzyskane co okres $2\tau_p = 8.6$.

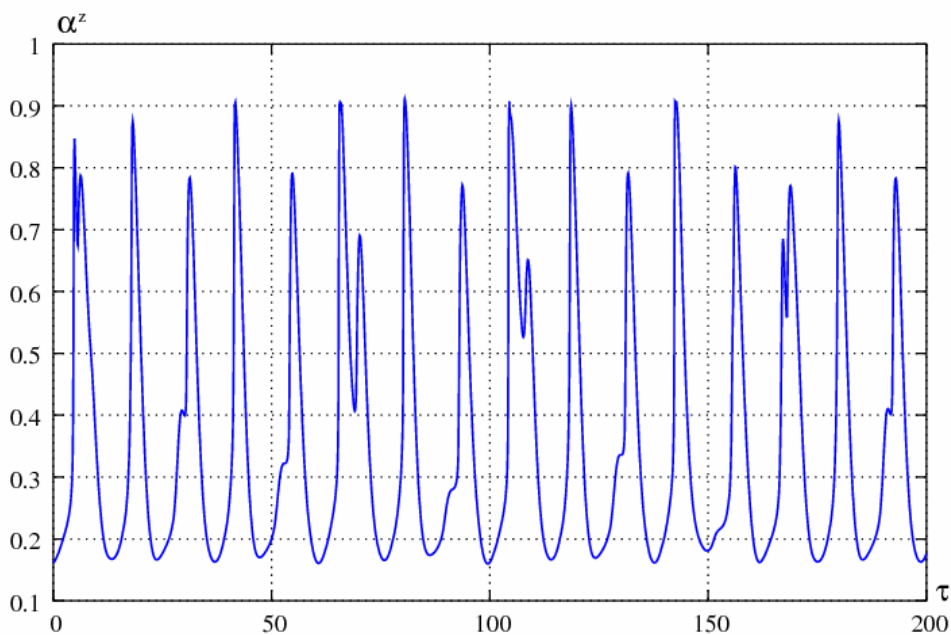


Rys. 5.15 Przekrój Poincaré. Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad; wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 4.3$.

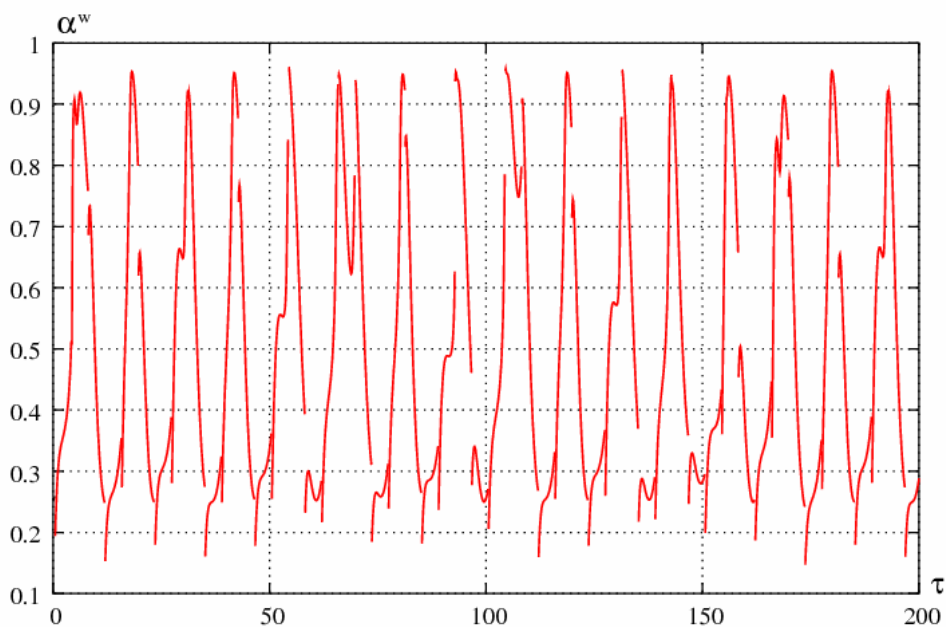
Widoczne tu cztery punkty przedstawiają wartości stopni przereagowania w stanie ustalonym układu w chwilach $2n\tau_p$, $n \in N$ i świadczą o 4-okresowości rozwiązania.

Dla poszerzenia analizy dokonano obliczeń także dla innej wartości czasu przerzutu. I tak, zakładając $\tau_p = 3.85$, w wyniku symulacji numerycznej otrzymano przebiegi czasowe stopni przereagowania, które mają tym razem charakter chaotyczny. Na Rys. 5.16 przedstawiono czasową zmianę stopnia przemiany

na wylocie kaskady zewnętrznej, a na Rys. 5.17 czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

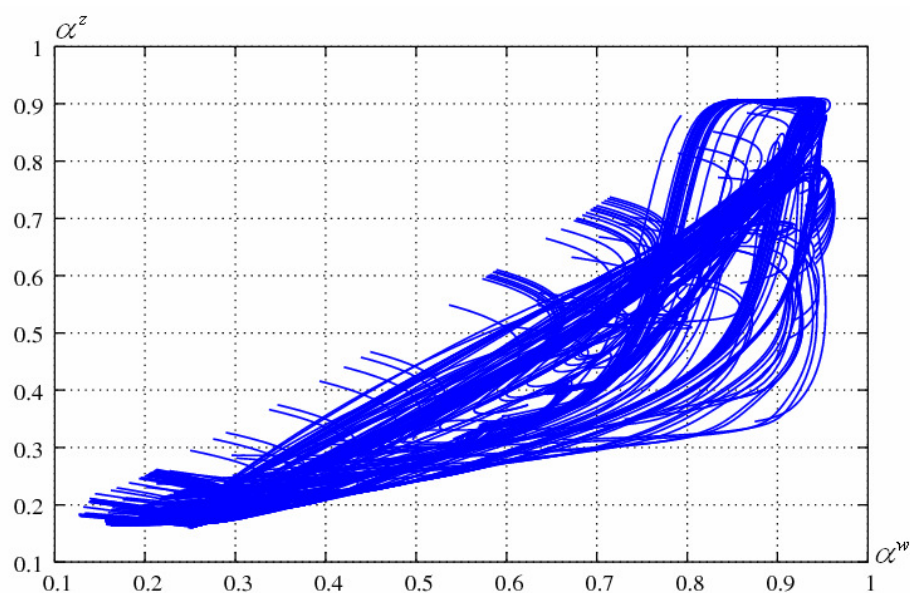


Rys. 5.16 Układ dwóch ciepłnie sprzężonych kaskad; wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 3.85$. Chaotyczny przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



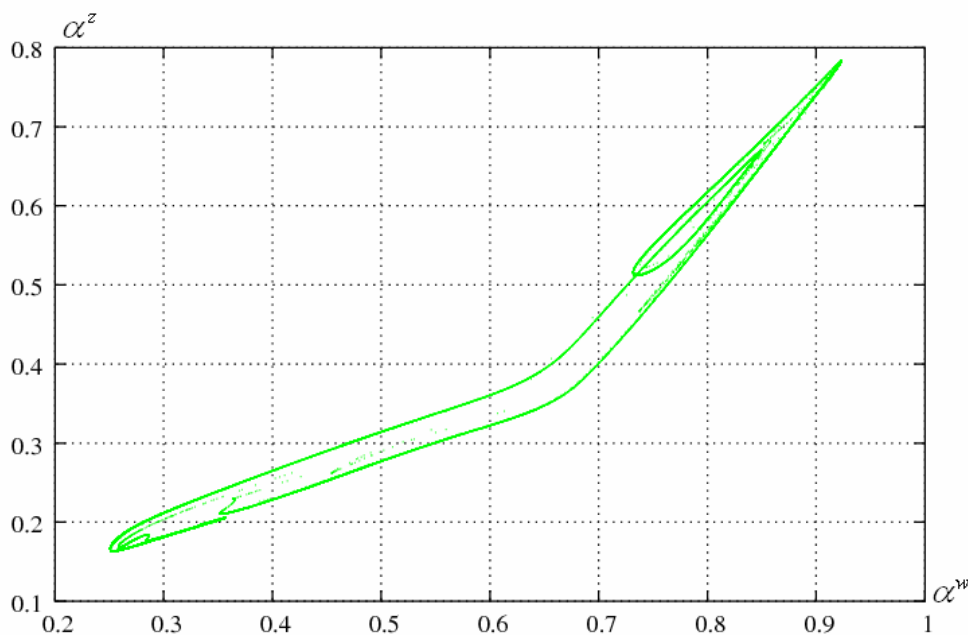
Rys. 5.17 Układ dwóch ciepłnie sprzężonych kaskad, wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 3.85$. Chaotyczny przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

Widoczne oscylacje o nieregularnym przebiegu dają skomplikowany charakter trajektorii na płaszczyźnie fazowej (Rys. 5.18), stanowiącej dziwny atraktor.



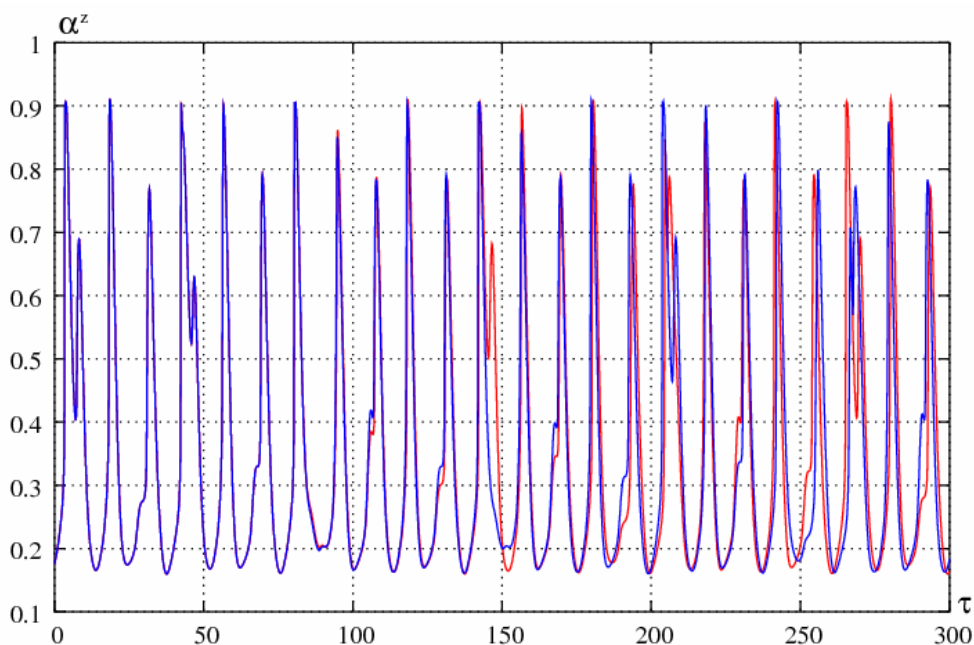
Rys. 5.18 Płaszczyzna fazowa. Przereagowania w stanie ustalonym układu cieplnie sprzężonych kaskad; wewnętrzna praca w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 3.85$.

Na chaotyczny charakter uzyskanego rezultatu wskazuje przekrój Poincaré, pokazany na Rys. 5.19, który jest typowym atraktorem Henona, składającym się z nieskończenie wielu warstw blisko siebie położonych.



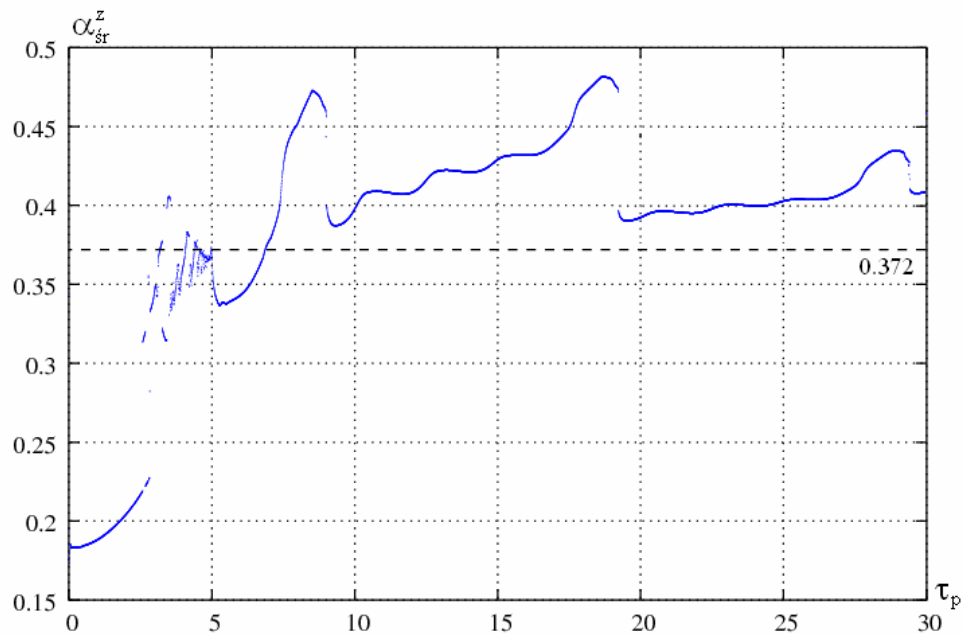
Rys. 5.19 Przekrój Poincaré. Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad, wewnętrzna praca w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 3.85$.

Potwierdzeniem chaosu w układzie w stanie ustalonym jest także wrażliwość rozwiązania na niewielką zmianę warunków początkowych, pokazana na Rys. 5.20.

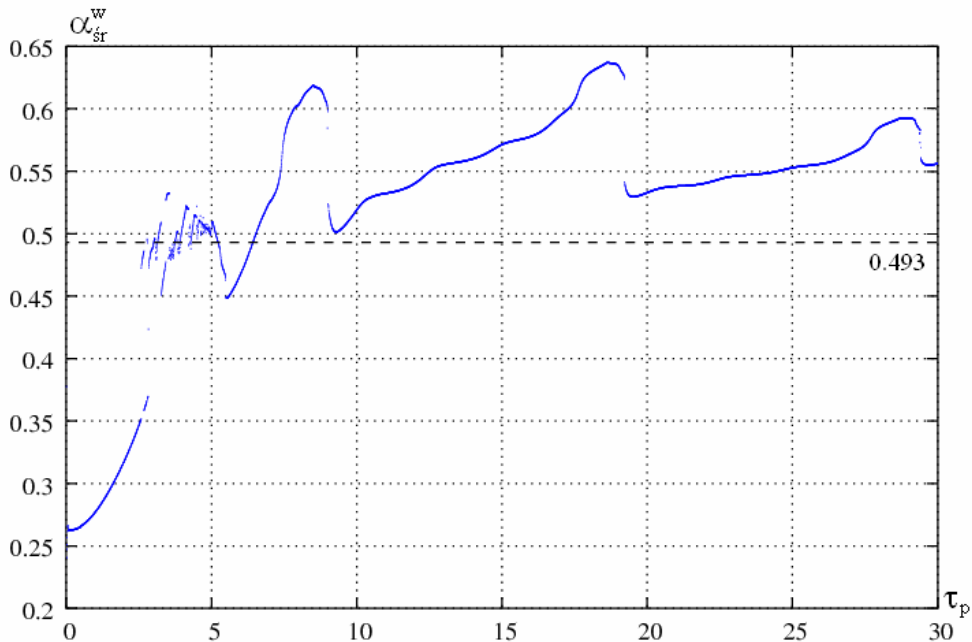


Rys. 5.20 Wrażliwość układu na warunki początkowe - przebiegi czasowe stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej. Ciepłnie sprzężone kaskady, wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 3.85$.

Aby ocenić średnie stopnie przereagowania osiągnane przez układ z przrzutem surowca w wewnętrznej kaskadzie, przebadano szerszy zakres zmienności τ_p . W wyniku obliczeń uzyskano dwa wykresy, na których dodatkowo zaznaczono najlepsze wyniki, jakie do tej pory odnotowano, otrzymane dla układu pracującego przeciwprądowo bez przrzutu. Na Rys. 5.21 przedstawiono porównanie dla kaskady zewnętrznej, natomiast na Rys. 5.22 dla kaskady wewnętrznej.



Rys. 5.21 Porównanie uzyskanych średnich przereagowań dla kaskady zewnętrznej. Linia niebieska: cieplnie sprzężone kaskady - wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym; linia czarna przerywana: przeciwna kaskady cieplnie sprzężone bez przerzutu strumienia.



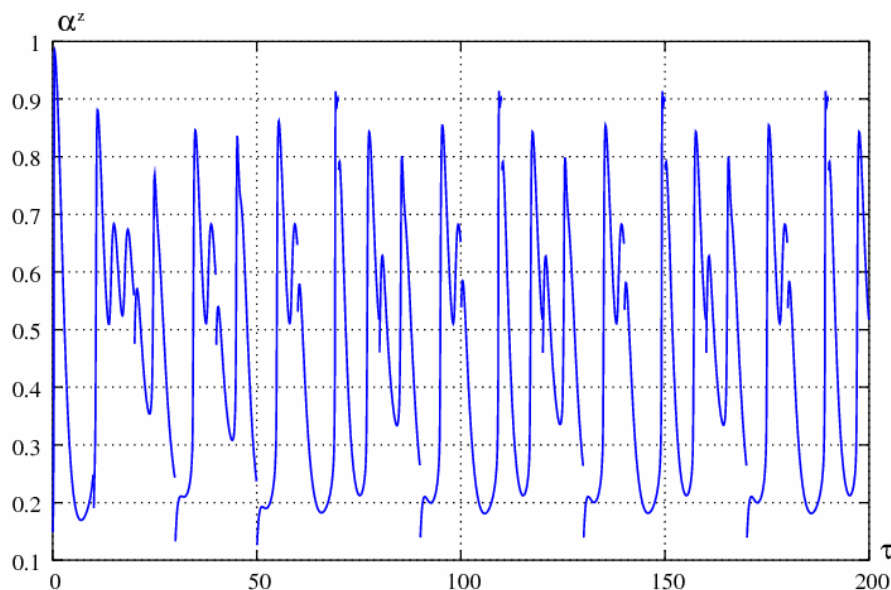
Rys. 5.22 Porównanie uzyskanych średnich przereagowań dla kaskady wewnętrznej. Linia niebieska: cieplnie sprzężone kaskady - wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym; linia czarna przerywana: przeciwna kaskady cieplnie sprzężone bez przerzutu strumienia.

Wynika z nich, że wprowadzenie przerzutu surowca w kaskadzie wewnętrznej może podwyższyć średnie przereagowania w całym układzie. Największe średnie przereagowania dla obu kaskad w badanym zakresie zmienności τ_p uzyskano dla czasu przełączeń $\tau_p = 18.8$ i wynoszą one odpowiednio: dla kaskady zewnętrznej $\alpha_{sr}^z = 0.48$ i dla kaskady wewnętrznej $\alpha_{sr}^w = 0.64$. Porównując te wyniki z najlepszymi wartościami stopni przemiany, jakie do tej pory otrzymano, ustalono, że średnie przereagowanie dla kaskady zewnętrznej wzrosło o 30%, a dla kaskady wewnętrznej o 31%.

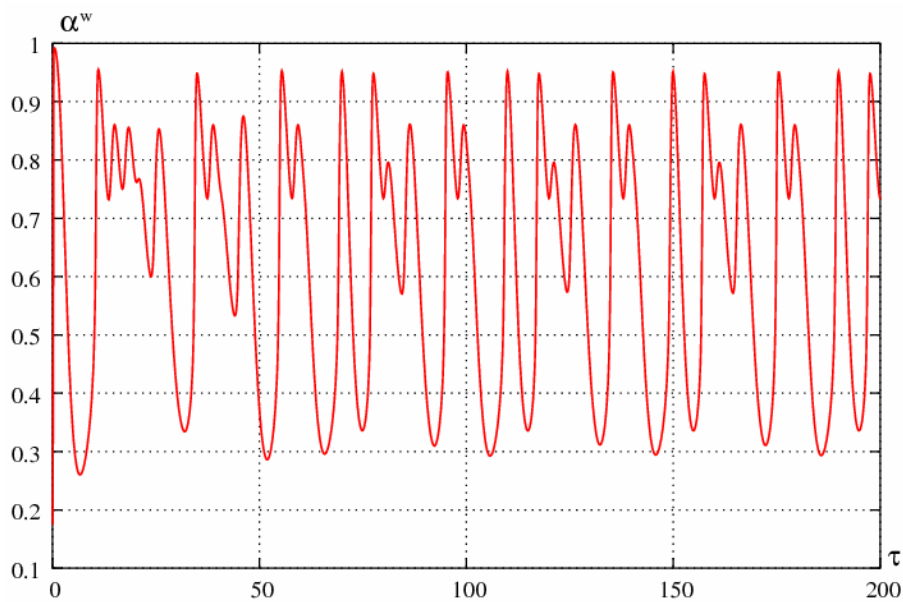
Przerzut w kaskadzie zewnętrznej

Wprowadzając do modelu opisanego równaniami 4.28-4.33 przerzut strumienia zasilającego o cyklu przerzutu τ_p tylko w kaskadzie zewnętrznej, przyjęto, że $IO^w = 1$, natomiast zmienną IO^z określano ze wzoru 4.34.

Zakładając przykładowo $\tau_p = 10$, w wyniku numerycznej symulacji otrzymano przebiegi czasowe stopni przereagowania. Na Rys. 5.23 przedstawiono czasową zmianę przereagowania w kaskadzie zewnętrznej, natomiast na Rys. 5.24 w kaskadzie wewnętrznej.

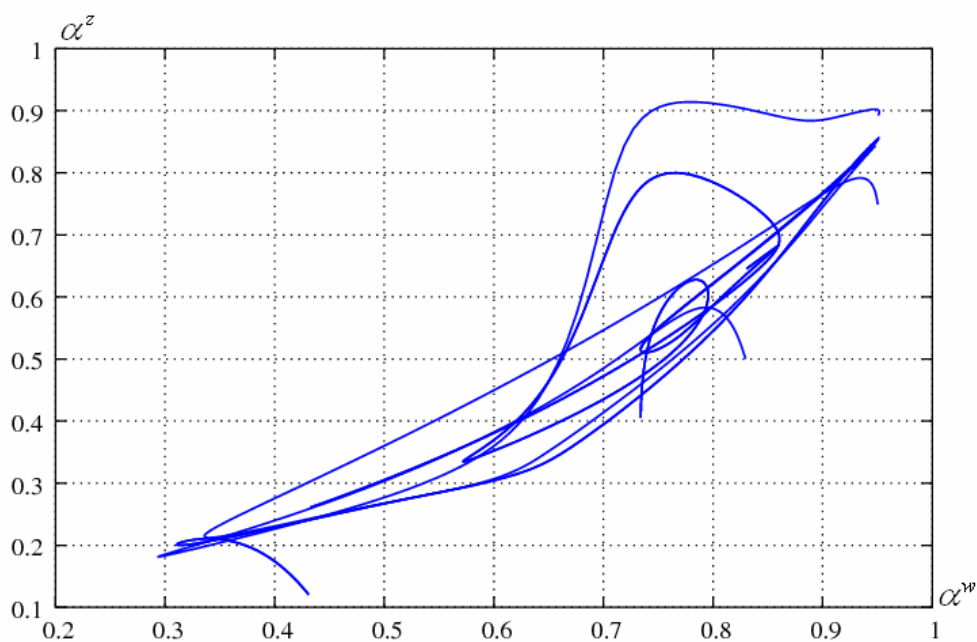


Rys. 5.23 Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 10$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



Rys. 5.24 Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 10$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

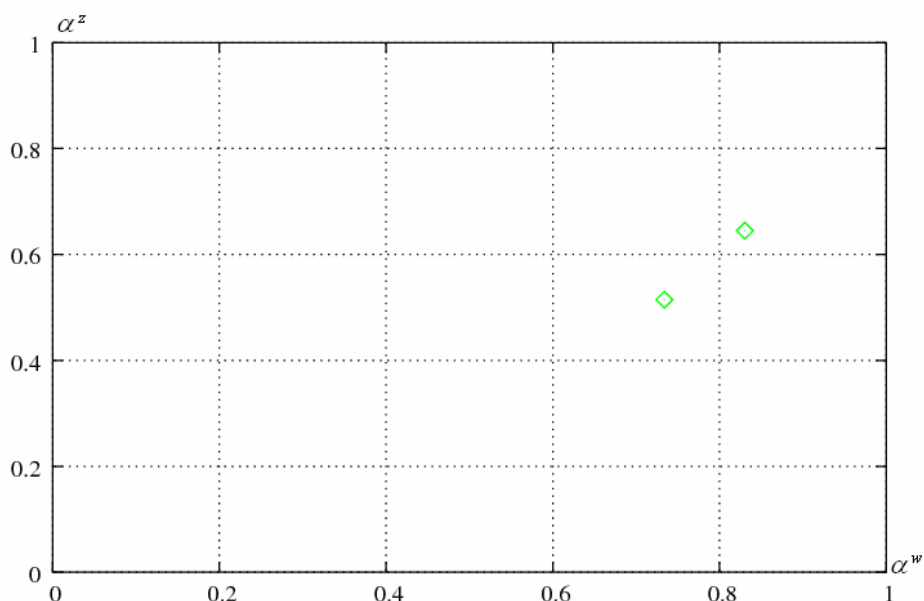
Widoczne tu oscylacje, mimo, że są skomplikowane, mają charakter okresowy, co potwierdza płaszczyzna fazowa pokazana na Rys. 5.25.



Rys. 5.25 Płaszczyzna fazowa. Przereagowania w stanie ustalonym układu cieplnie sprzężonych kaskad, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 10$.

Widoczne nieciągłości są konsekwencją zastosowania cyklicznego przerzutu surowca. Podobnie jak w poprzednim przypadku, system rewersyjny powoduje cykliczną zmianę charakteru przepływu w układzie, tj. ze współprądowego na przeciwprądowy i odwrotnie.

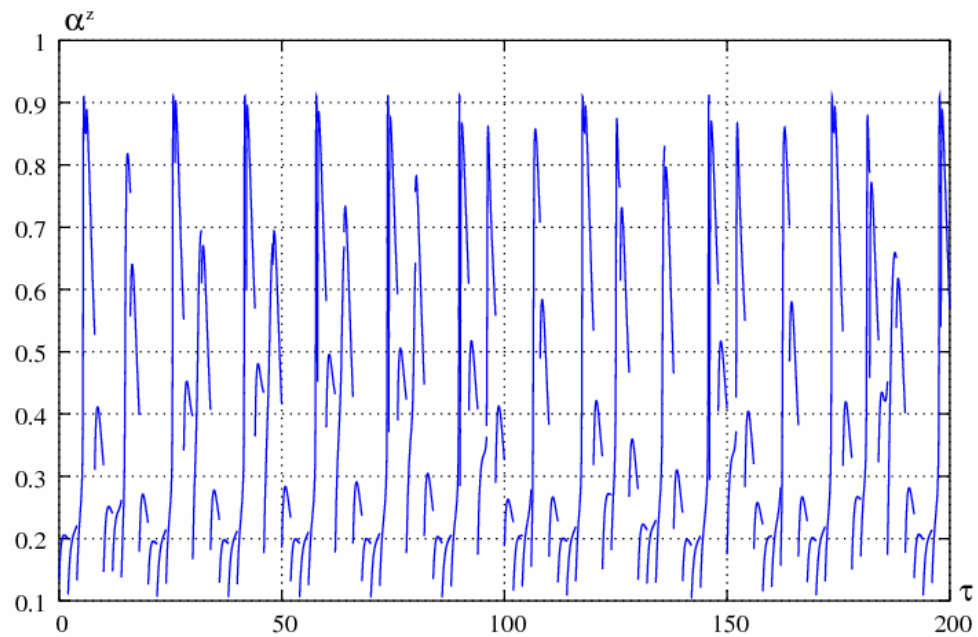
Na Rys. 5.26 przedstawiono przekrój Poincaré, zdefiniowany dla układu co dwa przełączenia (czyli co okres $2\tau_p = 20$).



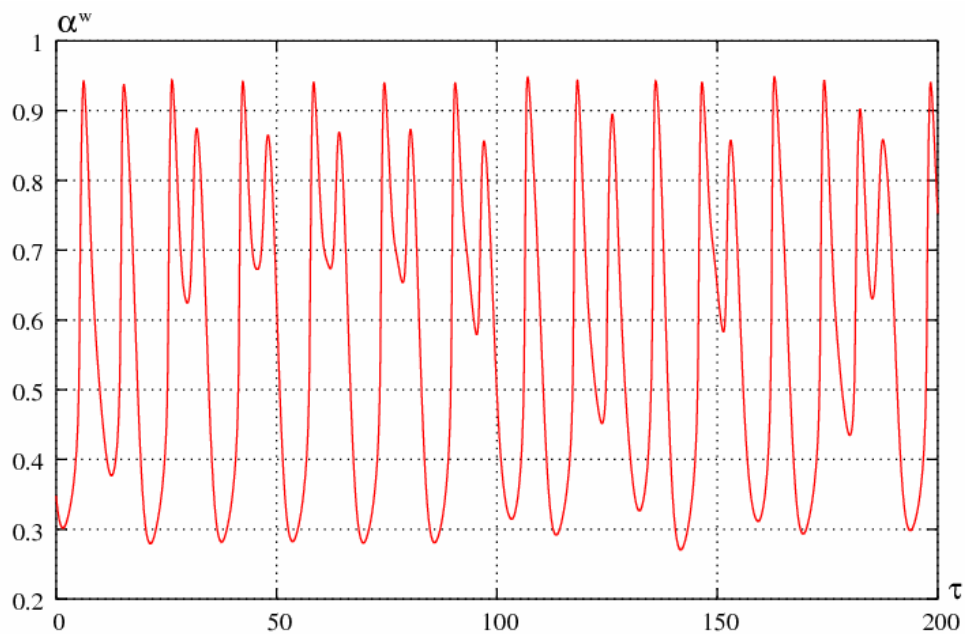
Rys. 5.26 Przekrój Poincaré. Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 10$.

Widoczne tu dwa punkty przedstawiają wartości stopni przereagowania w stanie ustalonym układu w chwilach $2n\tau_p$, $n \in N$ i świadczą o 2-okresowości rozwiązania.

Dla poszerzenia analizy dokonano obliczeń także dla innej wartości czasu przerzutu. I tak, zakładając $\tau_p = 2$, w wyniku symulacji numerycznej otrzymano przebiegi czasowe stopni przereagowania, które przedstawiono na kolejnych rysunkach. Na Rys. 5.27 przedstawiono czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej, a na Rys. 5.28 czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

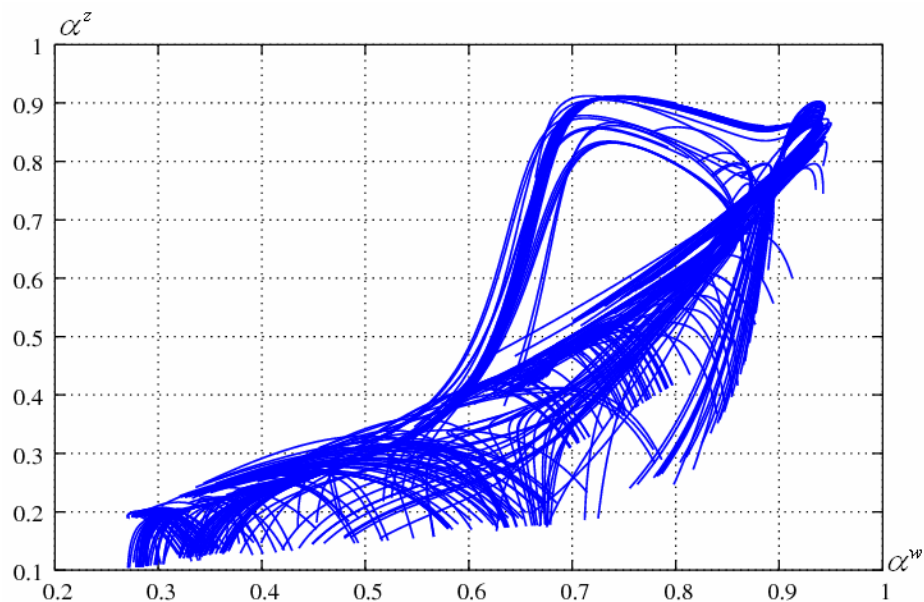


Rys. 5.27 Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad - zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 2$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



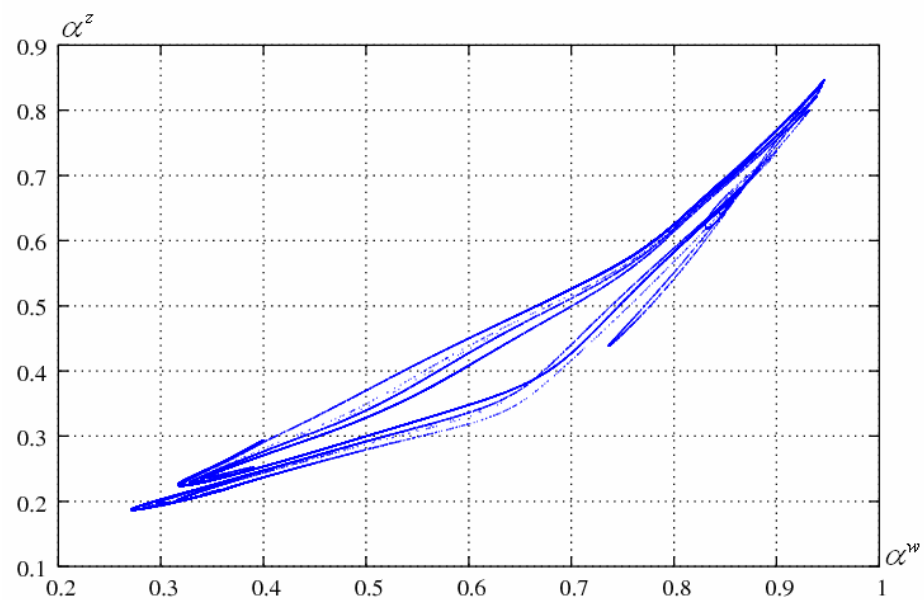
Rys. 5.28 Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 2$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

Widoczne oscylacje o nieregularnym przebiegu są chaotyczne, dają skomplikowany przebieg trajektorii na płaszczyźnie fazowej, przedstawionej na Rys. 5.29 (dziwny atraktor).



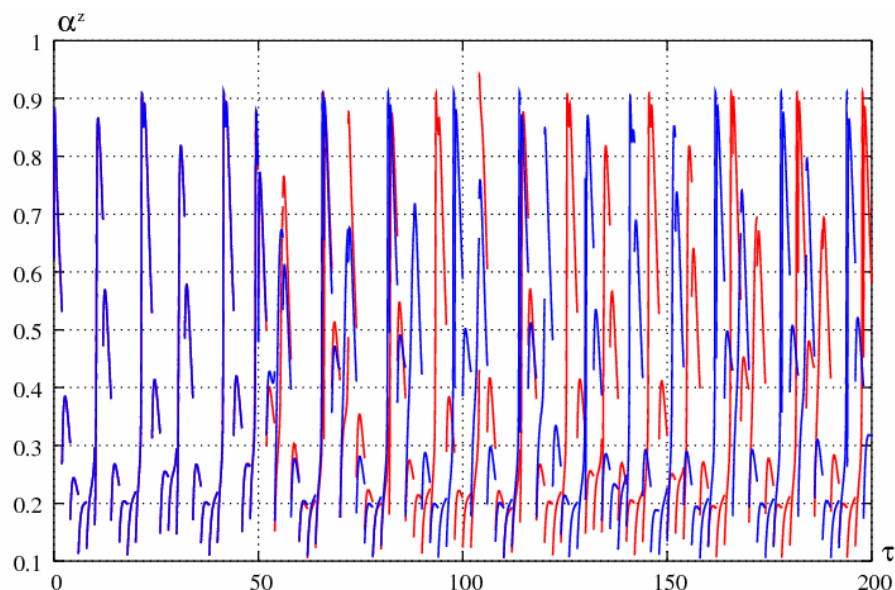
Rys. 5.29 Płaszczyzna fazowa. Przereagowania w stanie ustalonym układu cieplnie sprzężonych kaskad, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 2$.

Przekrój Poincaré, określający wartości zmiennych co okres $2\tau_p = 4$, przedstawia typowy dla układu dyskretnego chaotyczny atraktor Henona (rys. 5.30).

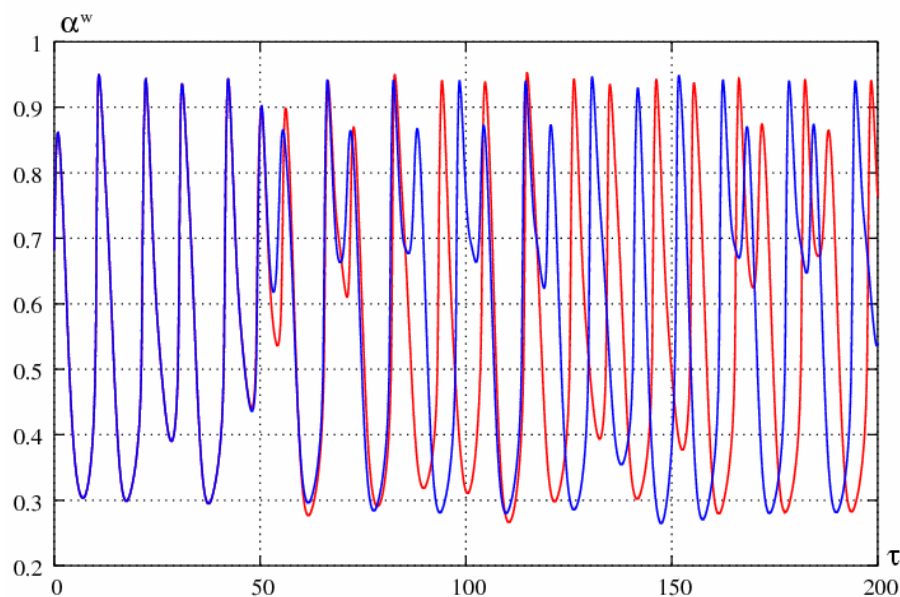


Rys. 5.30 Przekrój Poincaré. Układ cieplnie sprzężonych kaskad, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 2$.

Potwierdzeniem chaotycznego zachowania rozważanego wariantu modelu w stanie ustalonym dla czasu przerzutu $\tau_p = 2$ jest także wrażliwość układu na zmianę warunków początkowych. Na Rys. 5.31 przedstawiono, jak niewielkie zaburzenie wpływa na przebieg czasowy na wylocie kaskady zewnętrznej, natomiast na Rys. 5.32 na wylocie kaskady wewnętrznej.



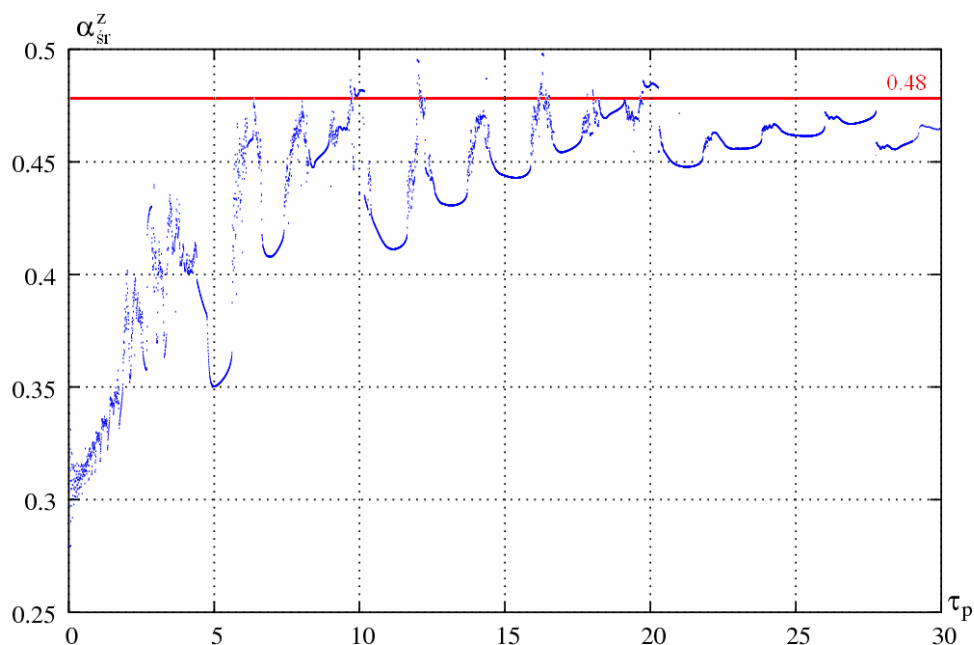
Rys. 5.31 Wrażliwość układu na warunki początkowe - przebiegi czasowe stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej. Ciepłnie sprzężone kaskady, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 2$.



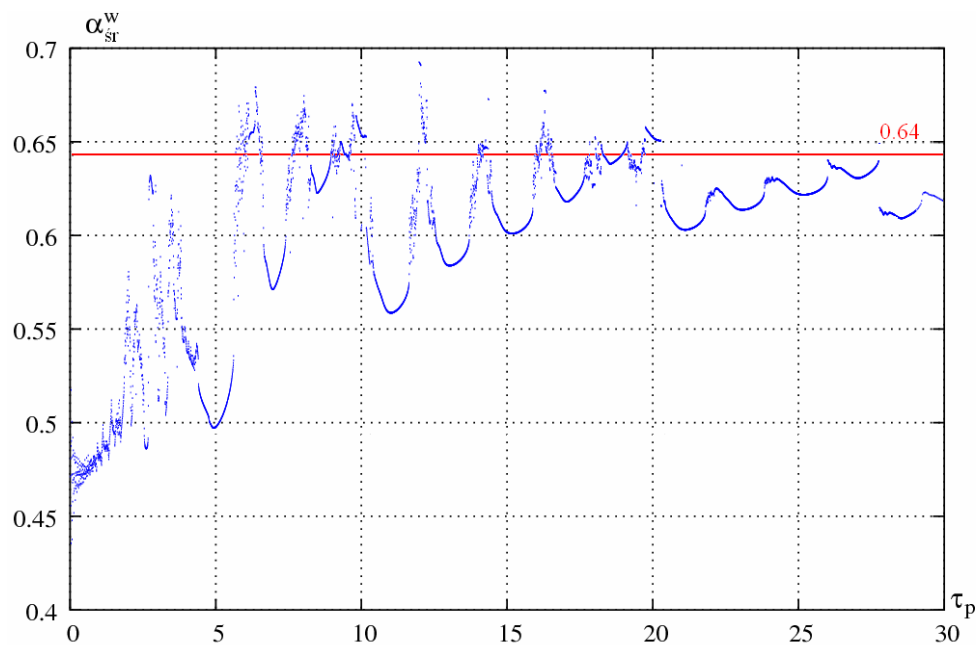
Rys. 5.32 Wrażliwość układu na warunki początkowe - przebiegi czasowe stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej. Ciepłnie sprzężone kaskady, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 2$.

Aby ocenić, jak wprowadzenie przerzutu w kaskadzie zewnętrznej wpłynęło na średnie przereagowanie, przebadano system w szerszym zakresie zmienności τ_p .

Tak jak poprzednio, w wyniku obliczeń uzyskano dwa wykresy, przedstawiające średnie przereagowania dla kaskady zewnętrznej (Rys. 5.33) i dla wewnętrznej (Rys. 5.34). Dla porównania, na poszczególnych wykresach zaznaczono najlepsze uzyskane do tej pory wyniki, tj. otrzymane dla układu, w którym wewnętrzna kaskada pracowała w systemie rewersyjnym z czasem przerzutu $\tau_p = 18.8$.



Rys. 5.33 Porównanie średnich przereagowań uzyskanych dla kaskady zewnętrznej. Linia niebieska: cieplnie sprzężone kaskady - zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym; Linia czerwona: cieplnie sprzężone kaskady - wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 18.8$.



Rys. 5.34 Porównanie średnich przereagowań uzyskanych dla kaskady wewnętrznej. Linia niebieska: ciepnie sprzężone kaskady - zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym; Linia czerwona: ciepnie sprzężone kaskady - wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 18.8$.

Z powyższych wykresów wynika, że przy odpowiednio dobranym czasie τ_p wprowadzenie przerzutu surowca tylko w kaskadzie zewnętrznej może podwyższyć średnie przereagowania systemu w porównaniu z układem, w którym przerzut realizowany był wyłącznie w kaskadzie wewnętrznej.

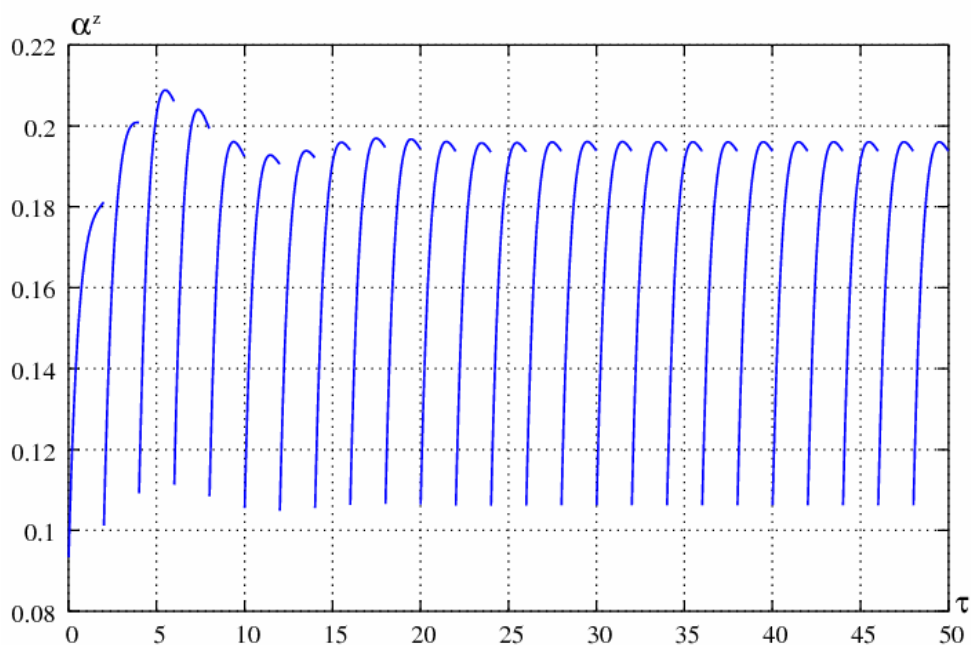
Powyższe wykresy pokazują także, że dla tego przypadku największe średnie przereagowania dla obu kaskad otrzymano dla czasu przełączeń $\tau_p = 12.1$. Wynoszą one odpowiednio: dla kaskady zewnętrznej $\alpha_{sr}^z = 0.495$ i dla kaskady wewnętrznej $\alpha_{sr}^w = 0.692$. Tak więc poszczególne przereagowania wzrosły odpowiednio o 3% i 8%.

5.1.6. Dwie kaskady cieplnie sprzężone obie pracujące w systemie rewersyjnym.

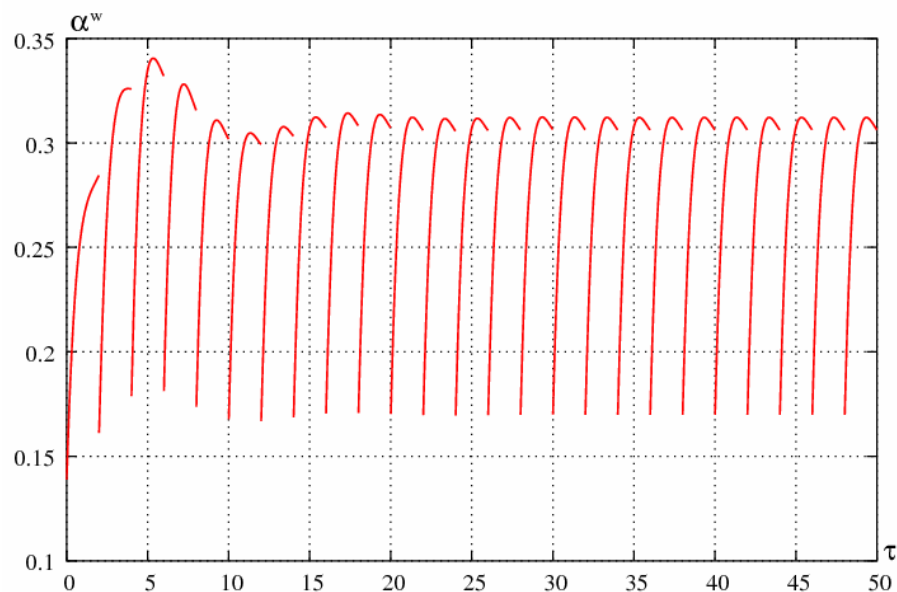
Wariant współprądowy

Dla analizy tego przypadku dokonano numerycznej symulacji układu równań 4.28-4.33. Uwzględniając współprąd w układzie oraz jednocześnie chwile przereagowania surowców w obu kaskadach (co ten sam okres τ_p), wartości zmiennych sterujących IO^z oraz IO^w wyznaczano na bieżąco ze wzoru 4.34.

Zakładając przykładowo $\tau_p = 2$, w wyniku obliczeń otrzymano przebiegi czasowe stopni przereagowań. Na Rys. 5.35 przedstawiono czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej, natomiast na Rys. 5.36 dla kaskady wewnętrznej.

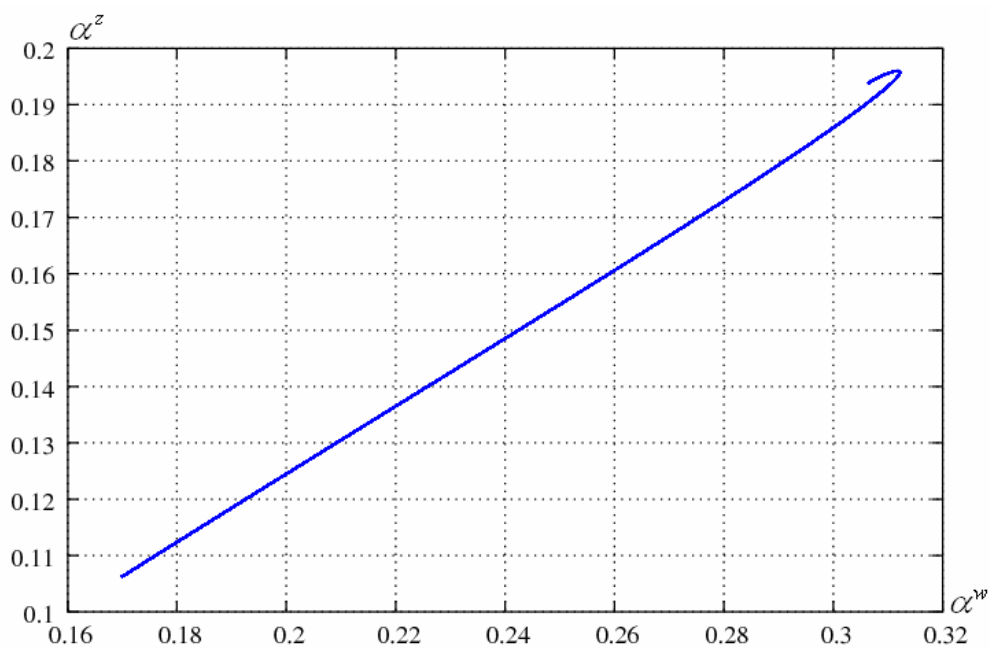


Rys. 5.35 Układ dwóch współprądowych kaskad cieplnie sprzężonych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 2$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



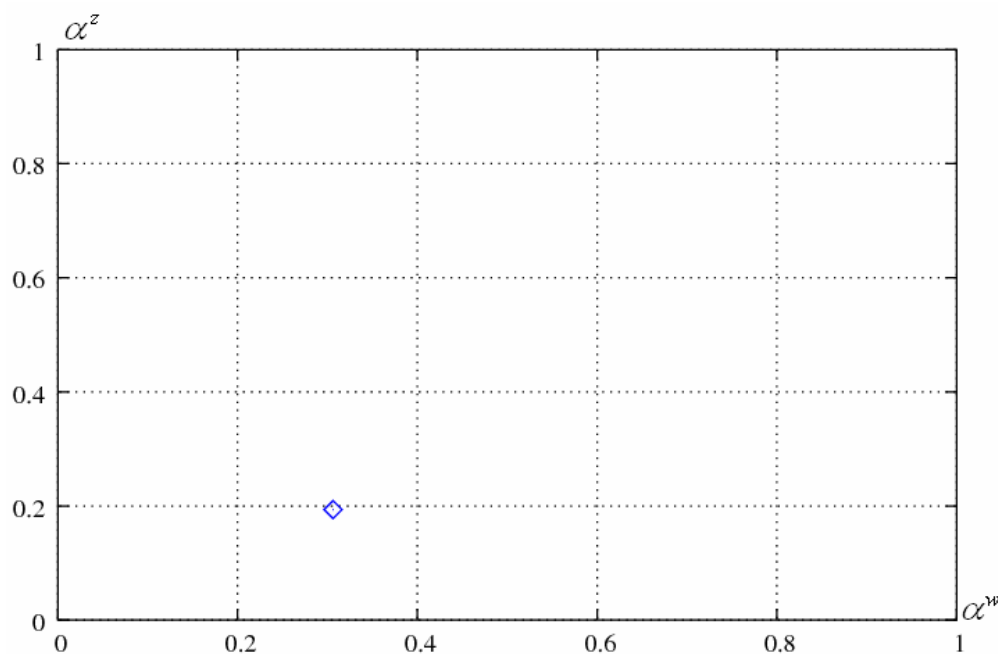
Rys. 5.36 Układ dwóch współprądowych kaskad cieplnie sprzężonych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 2$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

Widoczne na nich oscylacje o okresie τ_p wynikają wyłącznie ze zmian kierunku przepływu strumieni zasilających. Na Rys. 5.37 przedstawiono płaszczyznę fazową tego układu w stanie ustalonym.



Rys. 5.37 Płaszczyzna fazowa. Przereagowania w stanie ustalonym układu kaskad współprądowych, obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 2$.

Dla tego wariantu układu, tj. gdy w obu kaskadach jednocześnie przierzucamy strumienie zasilające, nie ulega zmianie charakter przepływu, tj. układ stale pracuje współprądowo. Natomiast co okres τ_p zmienia się położenie wlotu i wylotu obu kaskad. Stąd, przekrój Poincaré przedstawiony na Rys. 5.38 został zdefiniowany co jedno przełączenie, tzn. wartości zmiennych obserwowane są w chwilach $n\tau_p$, $n \in N$.

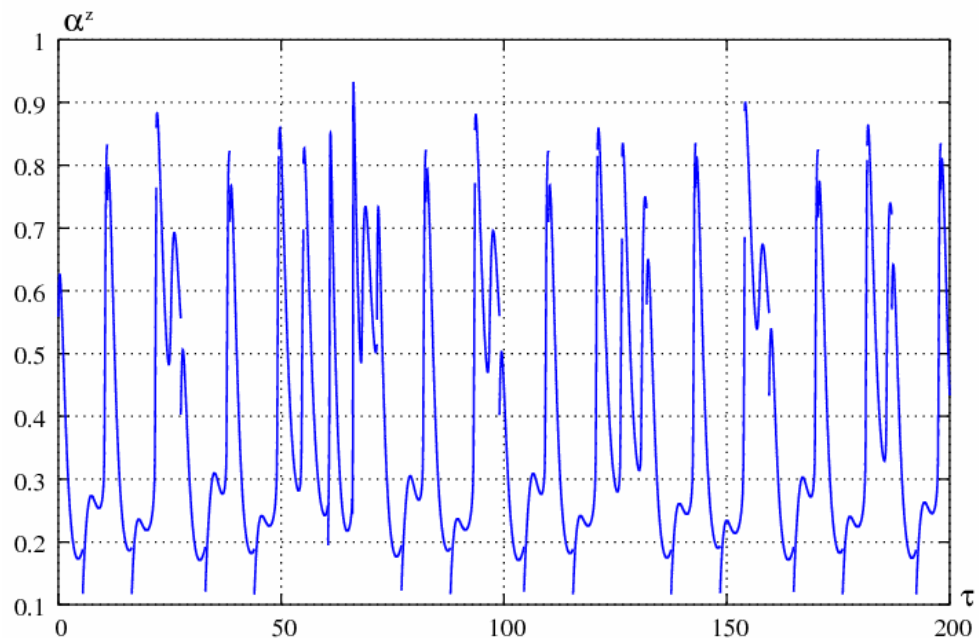


Rys. 5.38 Przekrój Poincaré. Układ cieplnie sprzężonych kaskad współprądowych w stanie ustalonym, obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 2$.

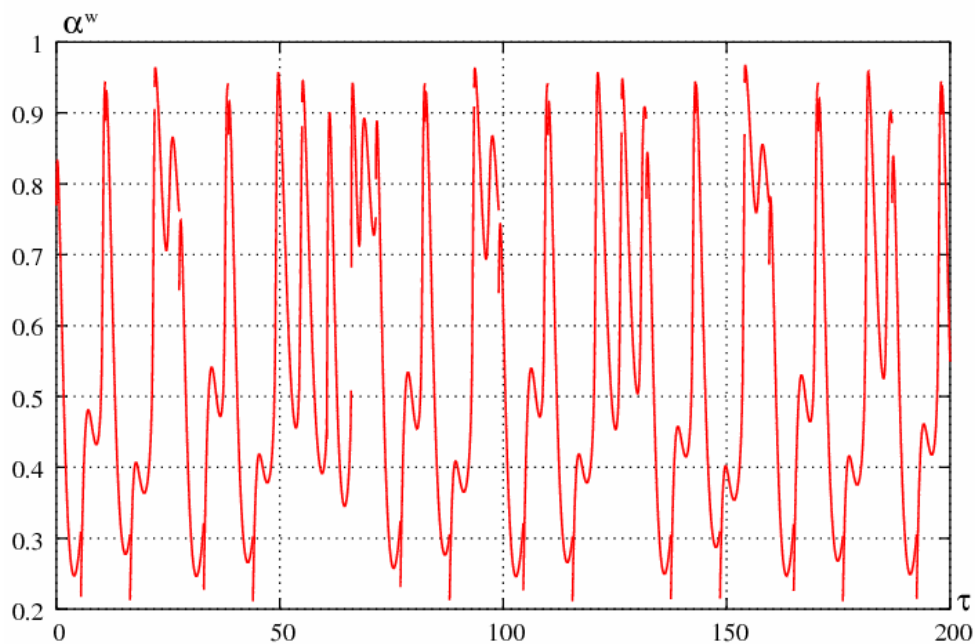
Widoczny na tym wykresie jeden punkt oznacza, że przebieg ma charakter jednookresowy, o okresie oscylacji równym $\tau_p = 2$.

Podobnie jak w poprzednich przypadkach, dla poszerzenia analizy dokonano symulacji numerycznej także dla innej wartości czasu przerzutu.

I tak, zakładając $\tau_p = 5.5$, w wyniku obliczeń otrzymano następujące przebiegi czasowe stopni przereagowania. Na Rys. 5.39 przedstawiono czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej, a na Rys. 5.40 czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

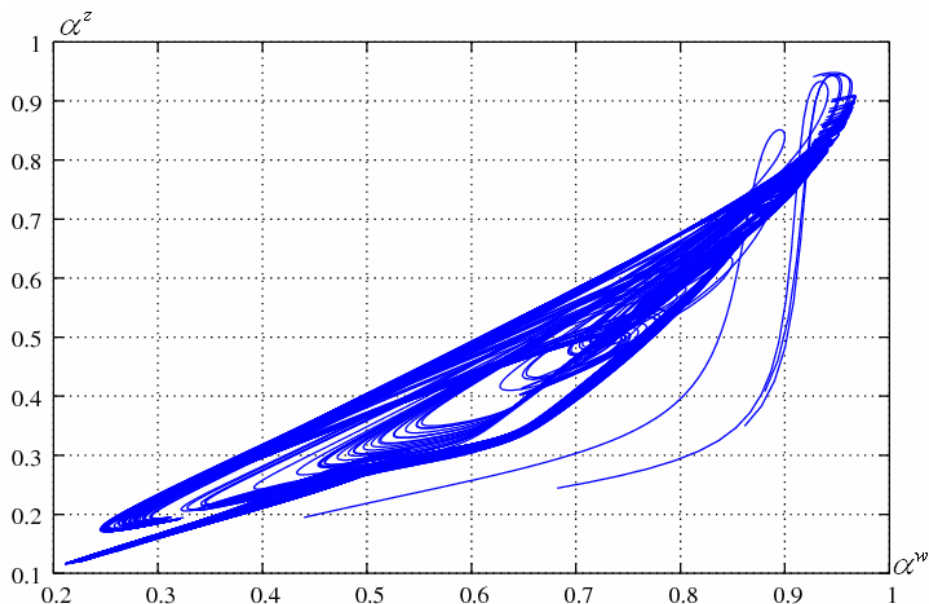


Rys. 5.39 Układ dwóch współprądowych kaskad cieplnie sprzężonych - obie pracują kaskady w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 5.5$. Chaotyczny przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



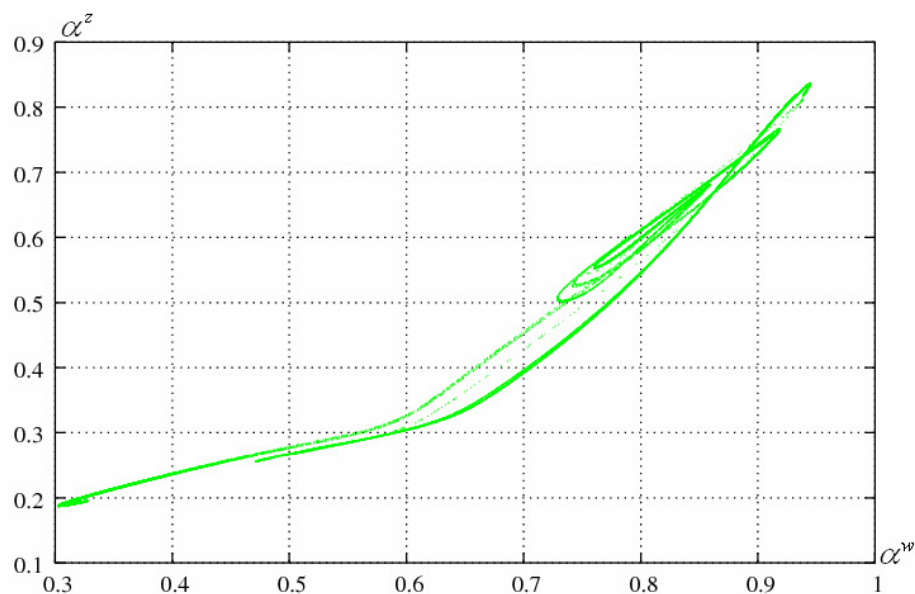
Rys. 5.40 Układ dwóch współprądowych kaskad cieplnie sprzężonych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 5.5$. Chaotyczny przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

Widoczne na tych wykresach skomplikowane oscylacje znajdują odzwierciedlenie na płaszczyźnie fazowej układu w stanie ustalonym i mają chaotyczny charakter (Rys. 5.41).



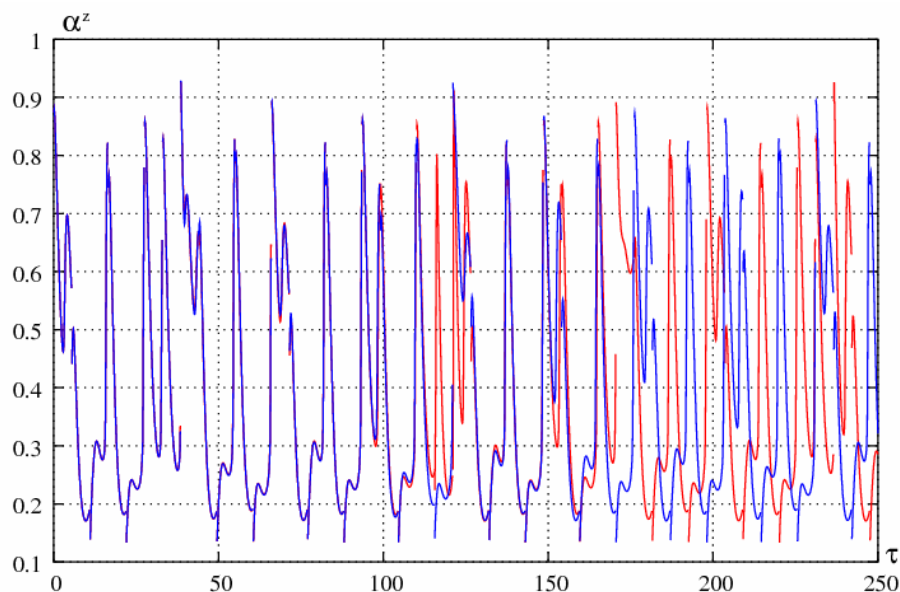
Rys. 5.41 Płaszczyzna fazowa. Przereagowania w stanie ustalonym układu kaskad współrzędnych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 5.5$.

Chmura punktów na przekroju Poincaré, zdefiniowanym co okres $\tau_p = 5.5$, wskazuje na chaotyczny charakter uzyskanego rozwiązania i jest atraktorem Henona (Rys. 5.42).

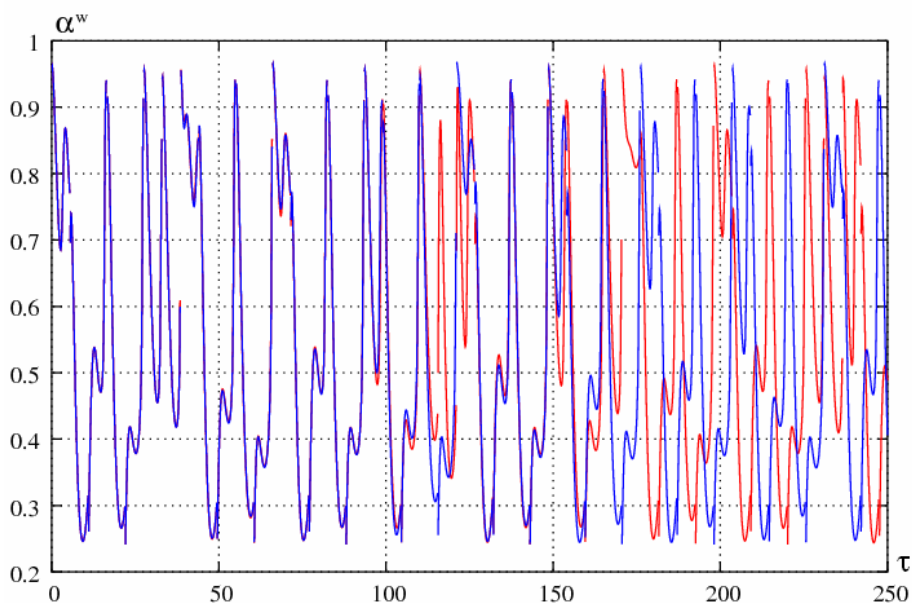


Rys. 5.42 Przekrój Poincaré. Układ cieplnie sprzężonych kaskad współrzędnych pracujących w systemie rewersyjnym, $\tau_p = 5.5$.

Aby potwierdzić chaotyczne zachowanie rozważanego wariantu sprawdzono wrażliwość układu na zmianę warunków początkowych. Na Rys. 5.43 przedstawiono wpływ niewielkiego zaburzenia na przebieg czasowy na wylocie kaskady zewnętrznej, natomiast na Rys. 5.44 na wylocie kaskady wewnętrznej.



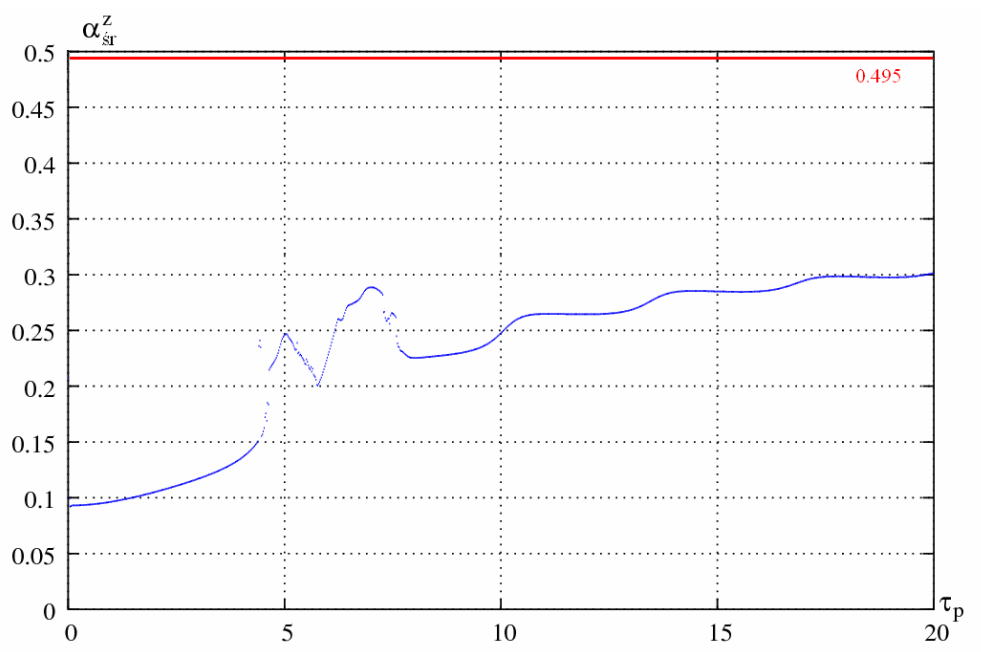
Rys. 5.43 Wrażliwość układu na warunki początkowe - przebiegi czasowe stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej. Ciepłnie sprzężone kaskady, obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 5.5$.



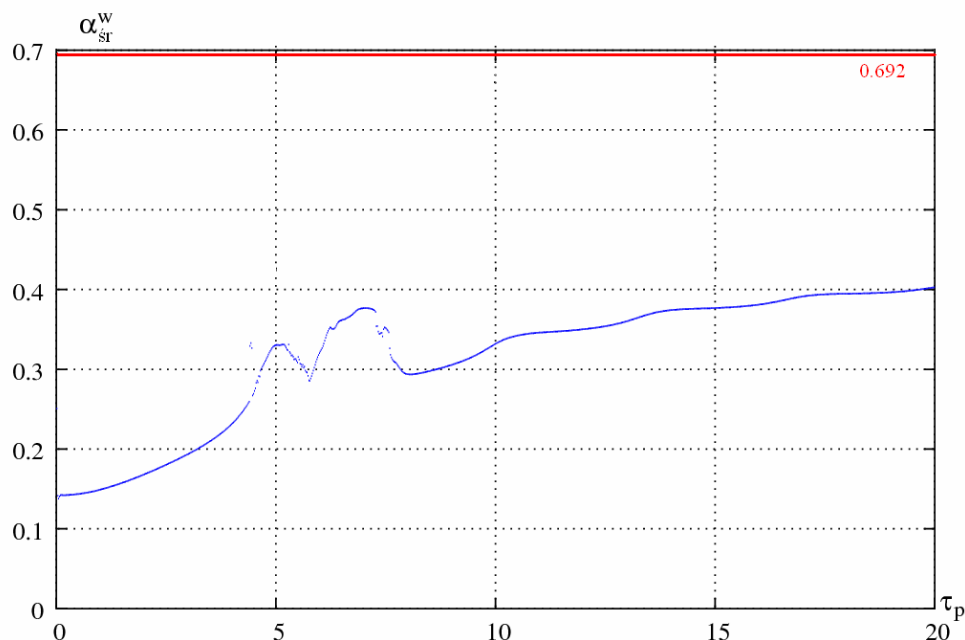
Rys. 5.44 Wrażliwość układu na warunki początkowe - przebiegi czasowe stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej. Ciepłnie sprzężone kaskady, obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 5.5$.

Aby ocenić, w jaki sposób system rewersyjny wprowadzony równocześnie do obu kaskad pracujących współprądowo wpłynął na średnie przereagowania rozważanego układu, przebadano szerszy zakres zmienności τ_p .

Podobnie jak dla poprzednich przypadków, także i tu zaprezentowano dwa wykresy przedstawiające średnie przereagowania dla kaskady zewnętrznej (Rys. 5.45) i dla wewnętrznej (Rys. 5.46). Dodatkowo na poszczególnych wykresach zaznaczono najlepsze uzyskane do tej pory wyniki, tj. otrzymane dla układu, w którym zewnętrzna kaskada pracowała w systemie rewersyjnym z czasem przerzutu $\tau_p = 12.1$.



Rys. 5.45 Porównanie uzyskanych średnich przereagowań dla kaskady zewnętrznej. Linia niebieska: cieplnie sprzężone kaskady współprądowe pracujące w systemie rewersyjnym; Linia czerwona: cieplnie sprzężone kaskady, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 12.1$.



Rys. 5.46 Porównanie uzyskanych średnich przereagowań dla kaskady wewnętrznej. Linia niebieska: cieplnie sprzężone kaskady współprądowe pracujące w systemie rewersyjnym; Linia czerwona: cieplnie sprzężone kaskady, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 12.1$.

Z wykresów tych wynika, że w średnie przereagowania, uzyskane w omawianym wariancie, są znacząco niższe od tych, które otrzymano poprzednio, tj. w układzie dwóch kaskad cieplnie sprzężonych z przerzutem surowca w zewnętrznej kaskadzie.

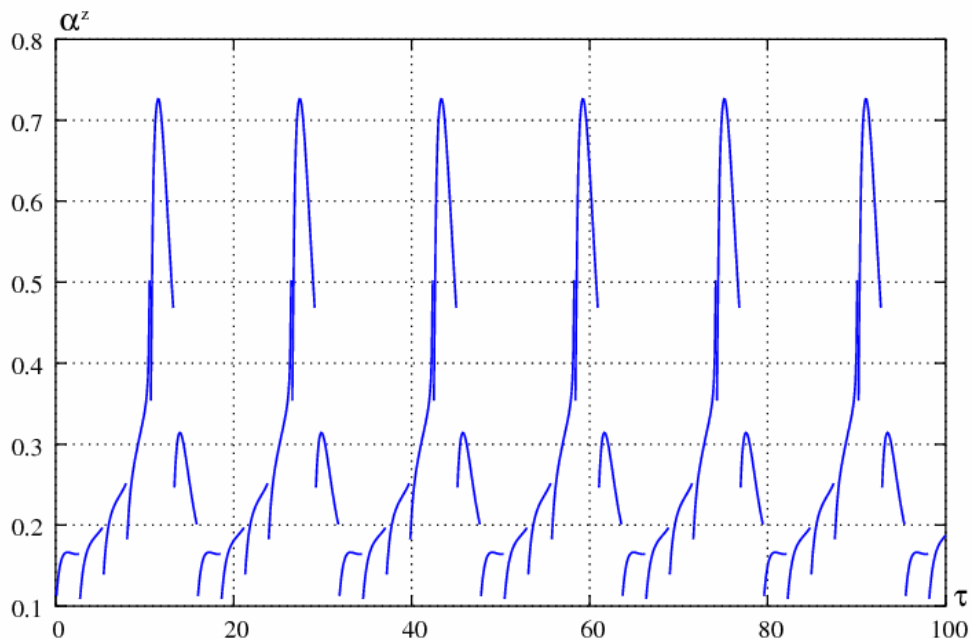
Tak więc zastosowanie obecnego rozwiązania pogorszyło średnie przereagowanie w całym przyjętym zakresie zmienności τ_p .

Wariant przeciwprądowy

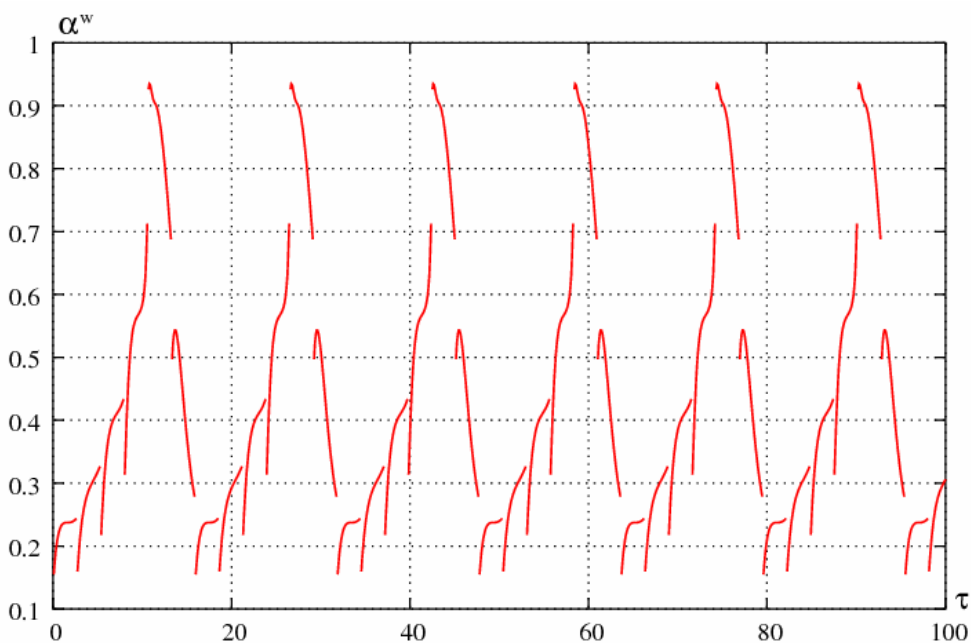
Dla analizy tego przypadku dokonano numerycznej symulacji układu równań 4.28-4.33. Uwzględniając przeciwprąd w układzie oraz jednocześnie przerzuty surowców w obu kaskadach co ten sam okres τ_p , wartość zmiennej IO^z wyliczono ze wzoru 4.34, natomiast IO^w ze wzoru 4.35.

Zakładając przykładowo $\tau_p = 2.65$, w wyniku obliczeń numerycznych otrzymano przebiegi czasowe stopni przereagowań. Na Rys. 5.47 przedstawiono

czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej, natomiast na Rys. 5.48 dla kaskady wewnętrznej.

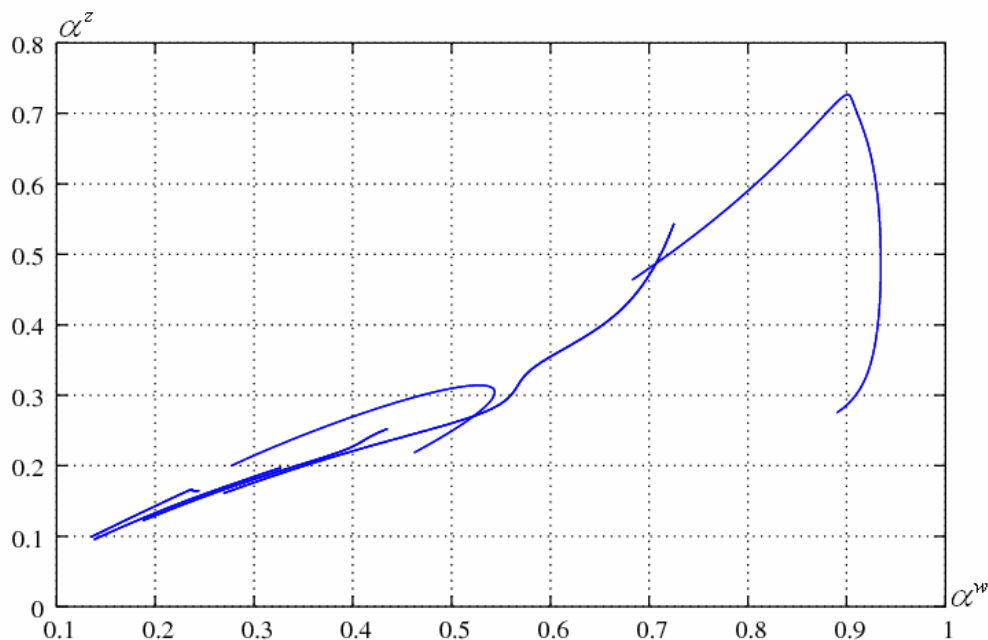


Rys. 5.47 Układ dwóch przeciwnaowych kaskad cieplnie sprzeczonych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 2.65$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



Rys. 5.48 Układ dwóch przeciwnaowych kaskad cieplnie sprzeczonych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 2.65$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

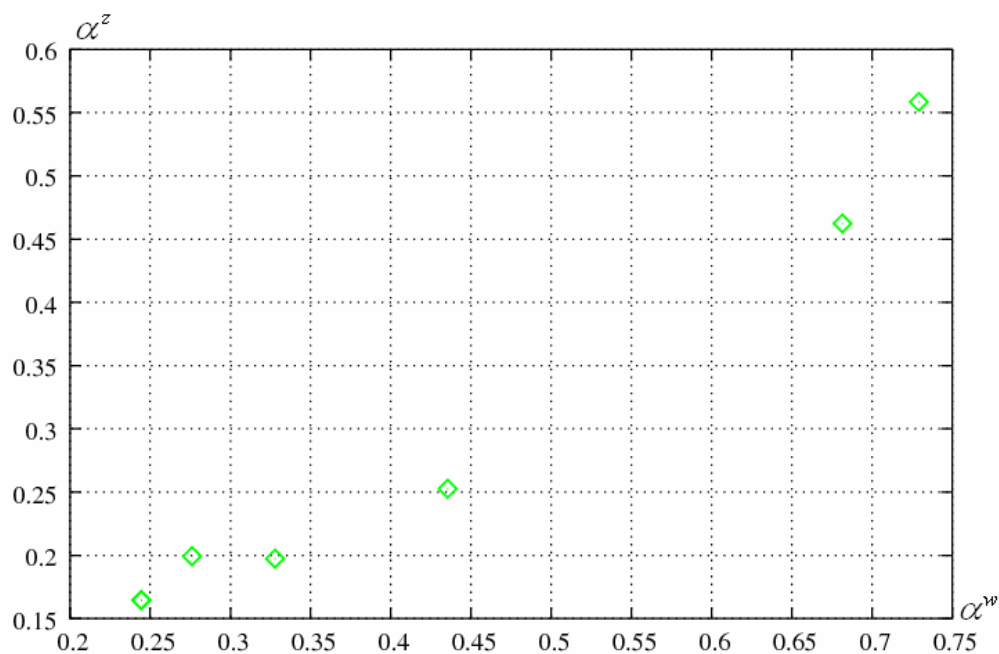
Widoczne są na nich oscylacje o okresie równym $6\tau_p$. Potwierdzeniem tego jest płaszczyzna fazowa pokazana na Rys. 5.49.



Rys. 5.49 Płaszczyzna fazowa. Przereagowania w stanie ustalonym układu kaskad przeciwwądowych, obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 2.65$.

Jak wspomniano już w poprzednim przypadku, zastosowanie systemu rewersyjnego w obu kaskadach równocześnie nie wpływa na charakter przepływu, tj. układ stale pracuje w tym przypadku przeciwwądowo. Natomiast co czas przerzutu τ_p zmienia się położenie wlotu i wylotu obu kaskad, czego konsekwencją jest brak ciągłości linii na powyższych wykresach.

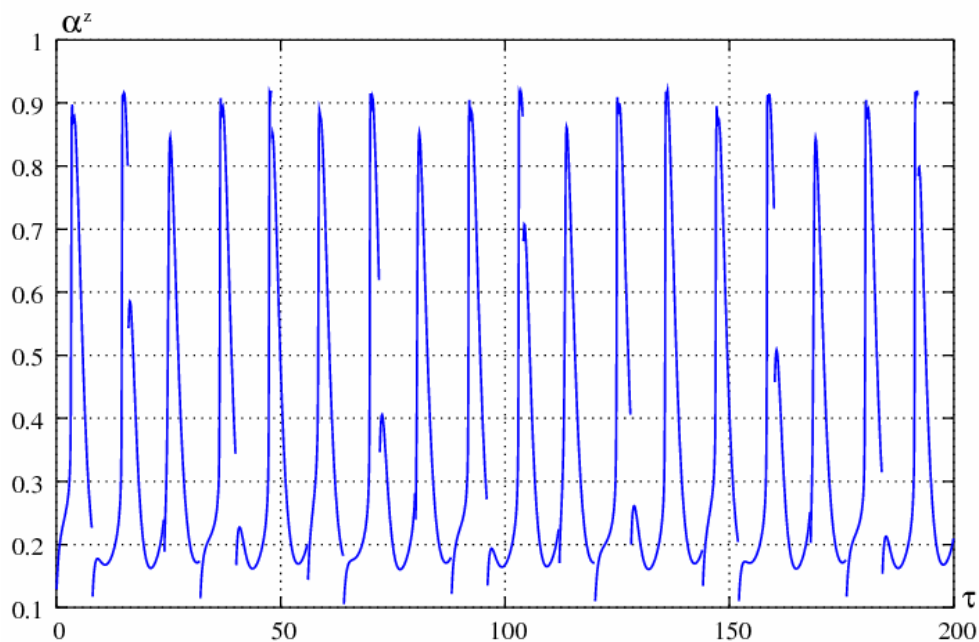
Na Rys. 5.50 przedstawiono przekrój Poincaré, zdefiniowany dla układu co jedno przełączenie (obserwacja zmiennych co okres $\tau_p = 2.65$). Widoczne na nim punkty potwierdzają 6-okresowość rozwiązania.



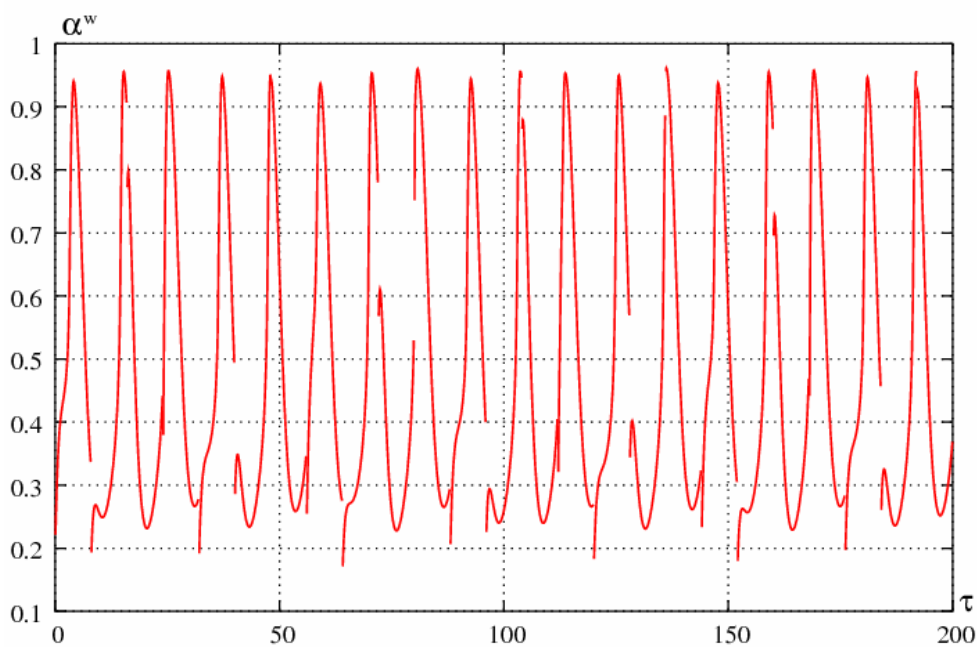
Rys. 5.50 Przekrój Poincaré. Układ cieplnie sprzężonych kaskad przeciwpądowych pracujących w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 2.65$.

Dla poszerzenia analizy dokonano symulacji numerycznej także dla innej wartości czasu przerzutu.

I tak, zakładając $\tau_p = 8.$, w wyniku obliczeń otrzymano następujące przebiegi czasowe stopni przereagowania. Na Rys. 5.51 przedstawiono czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej, a na Rys. 5.52 czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

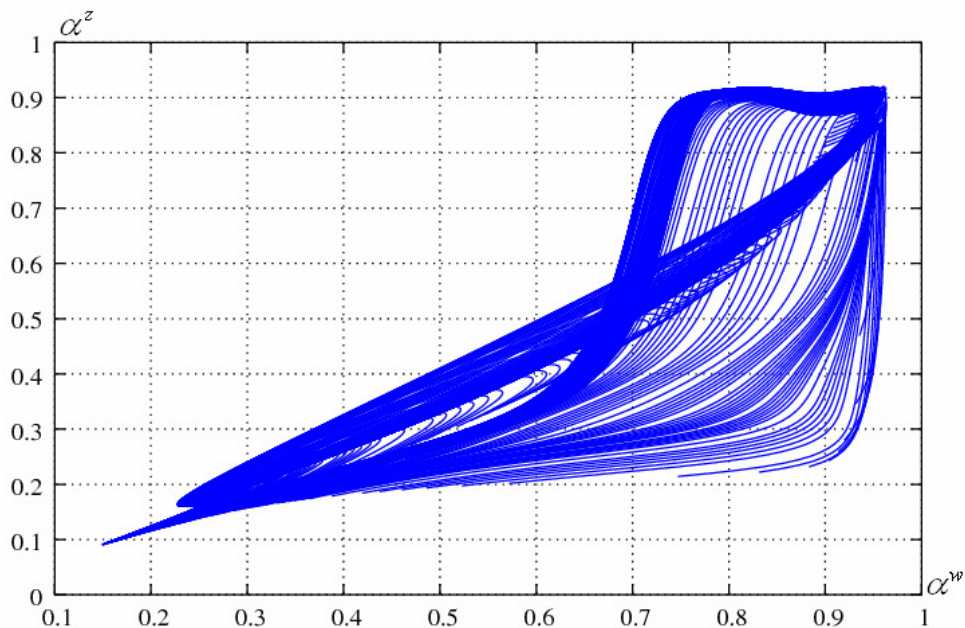


Rys. 5.51 Układ dwóch przeciwnadobych kaskad cieplnie sprzężonych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 8$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



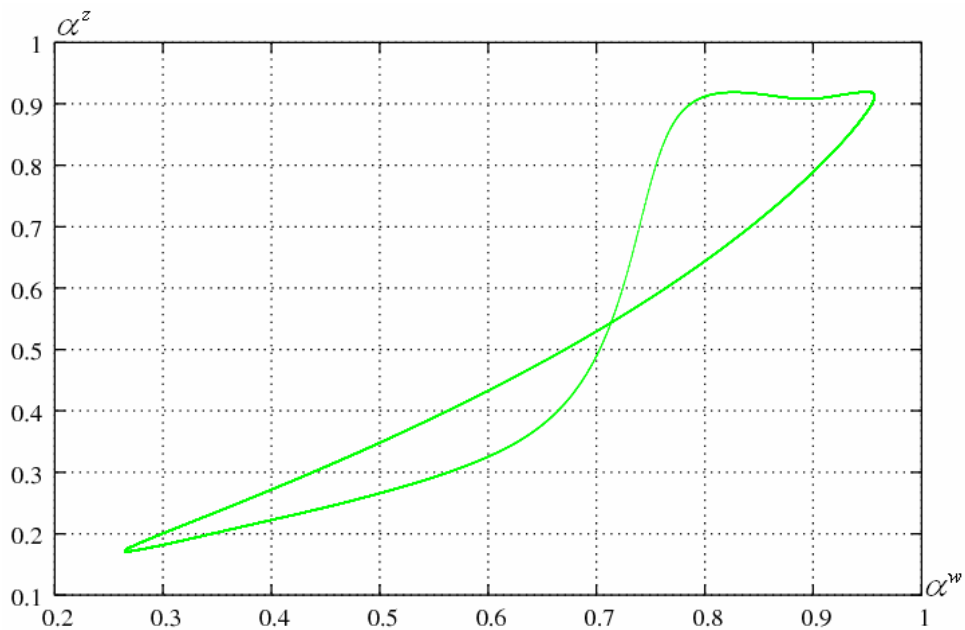
Rys. 5.52 Układ dwóch przeciwnadobych kaskad cieplnie sprzężonych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 8$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

Widoczne na tych wykresach nieregularne oscylacje znajdują odzwierciedlenie na płaszczyźnie fazowej (Rys. 5.53) układu w stanie ustalonym.



Rys. 5.53 Płaszczyzna fazowa. Przereagowania w stanie ustalonym układu kaskad przeciwpądowych, obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 8$.

Dla ustalenia charakteru powyższego rozwiązania skonstruowano przekrój Poincaré, jak na Rys. 5.54.

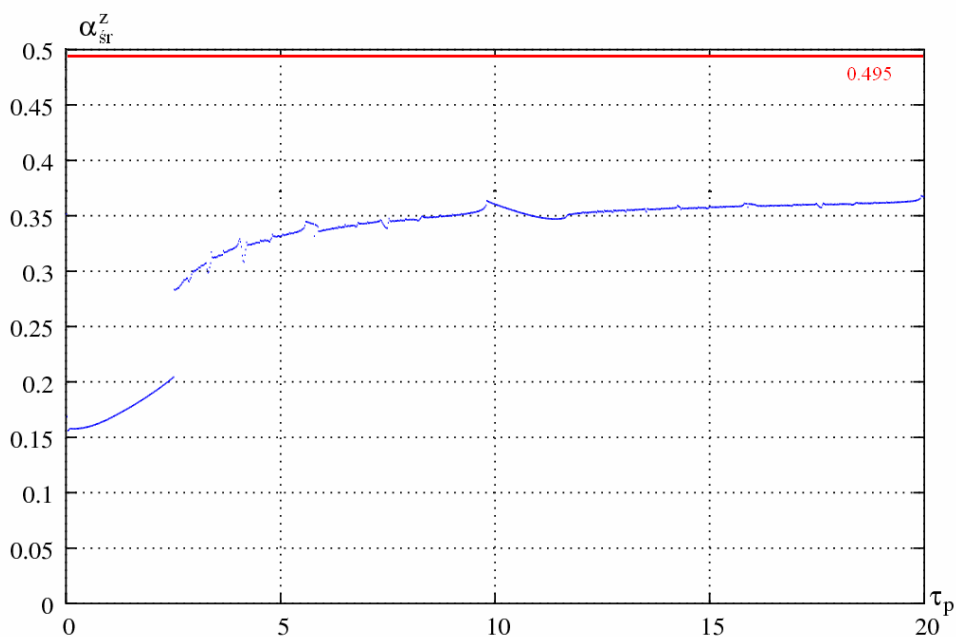


Rys. 5.54 Przekrój Poincaré dla przereagowania w chwili przełączeń, przeciwpądowe kaskady pracujące w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 8$.

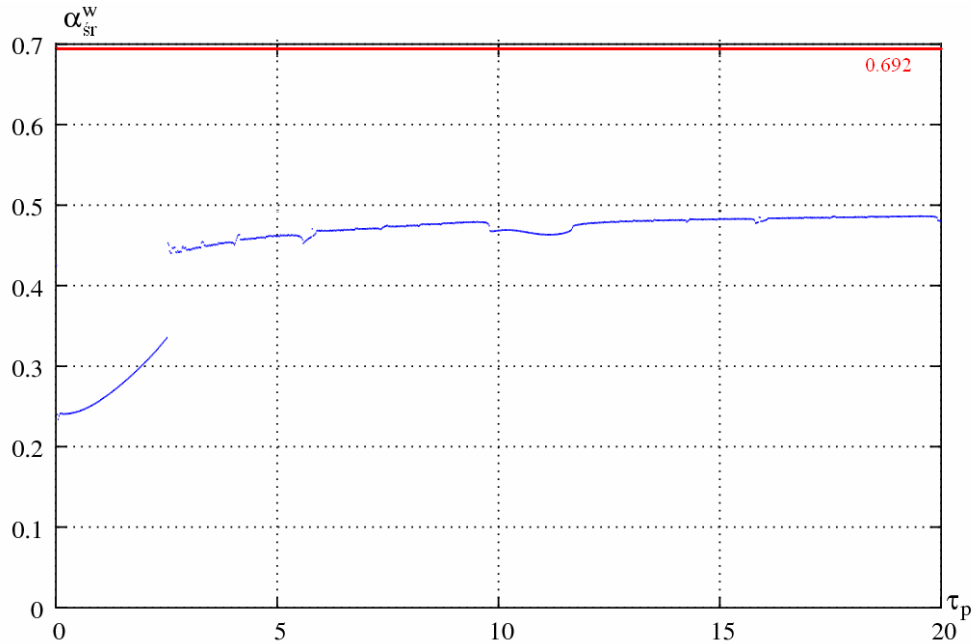
Zaznaczone punkty utworzyły pojedynczą linię, co świadczy o pseudookresowości otrzymanego rozwiązania.

Podobnie jak poprzednio, aby ocenić średnie przereagowania tego wariantu układu przebadano szerszy zakres zmienności τ_p .

W wyniku obliczeń uzyskano dwa wykresy, odpowiednio dla kaskady zewnętrznej na Rys. 5.55 i dla kaskady wewnętrznej na Rys. 5.56. Dodatkowo na poszczególnych wykresach zaznaczono wartości najlepszych uzyskanych do tej pory rezultatów, tj. średnie przereagowania uzyskane z układu, w którym tylko zewnętrzna kaskada pracuje rewersyjnie, z czasem przełączeń $\tau_p = 12.1$.



Rys. 5.55 Porównanie uzyskanych średnich przereagowań dla kaskady zewnętrznej. Linia niebieska: cieplnie sprzężone kaskady przeciwprądowe pracujące w systemie rewersyjnym; Linia czerwona: cieplnie sprzężone kaskady, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 12.1$.

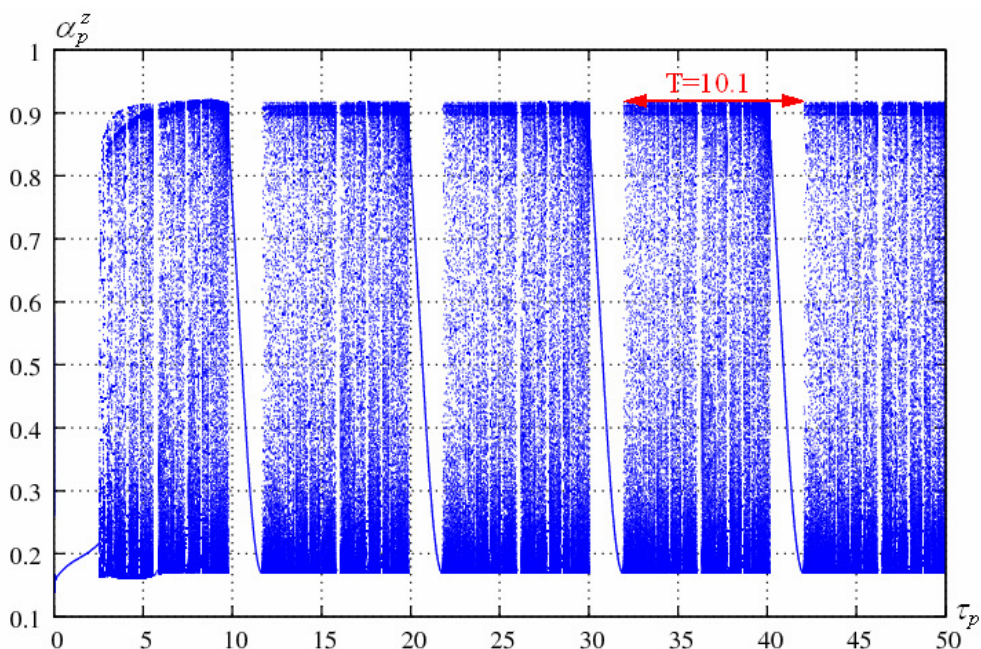


Rys. 5.56 Porównanie uzyskanych średnich przereagowań dla kaskady wewnętrznej. Linia niebieska: cieplnie sprzężone kaskady przeciwprądowe pracujące w systemie rewersyjnym; Linia czerwona: cieplnie sprzężone kaskady, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 12.1$.

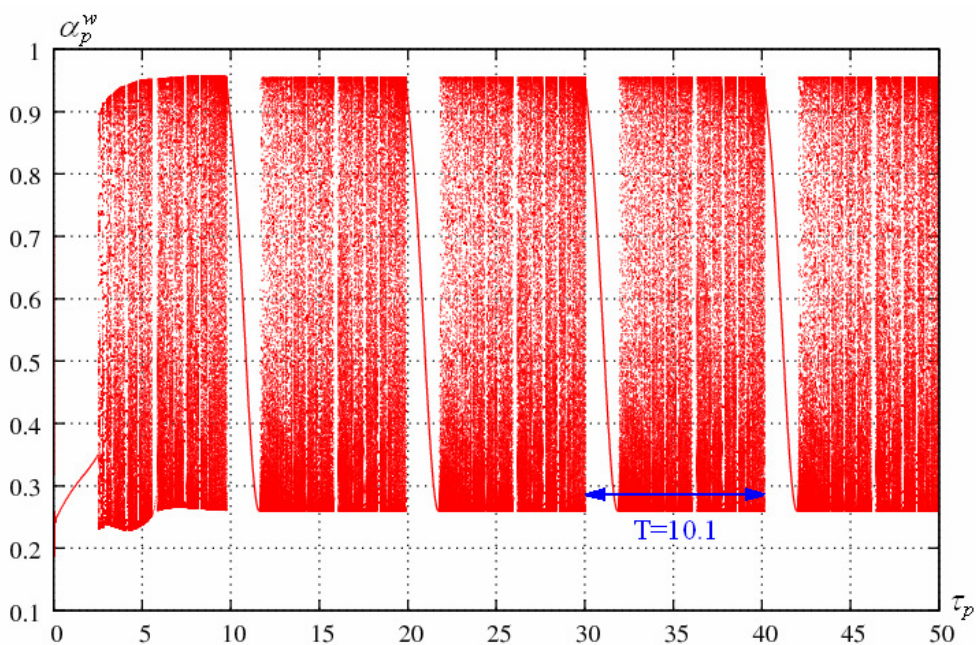
Z wykresów tych wynika, że w całym badanym zakresie zmienności τ_p średnie przereagowania uzyskane w analizowanym obecnie układzie są znacząco niższe od tych najlepszych, tj. uzyskanych w układzie z przerzutem surowca tylko w zewnętrznej kaskadzie, z czasem przerzutu $\tau_p = 12.1$.

Tak więc, jak pokazuje ten i poprzedni wariant, zastosowanie systemu rewersyjnego w obu kaskadach równocześnie, pogorszyło średnie przereagowanie układu w całym zakresie przyjętej zmienności τ_p .

Na przykładzie omawianego tu układu można dodatkowo pokazać ciekawą i przydatną ze względów technologicznych własność dynamiczną systemu rewersyjnego. Sporządzono w tym celu diagramy bifurkacyjne α_p^z i α_p^w w funkcji czasu przełączeń τ_p , gdzie poszczególne zmienne oznaczają stopień przereagowania na wylocie odpowiedniej kaskady w chwilach przerzutu. W rezultacie otrzymano wykresy jak na Rys. 5.57 i Rys. 5.58.

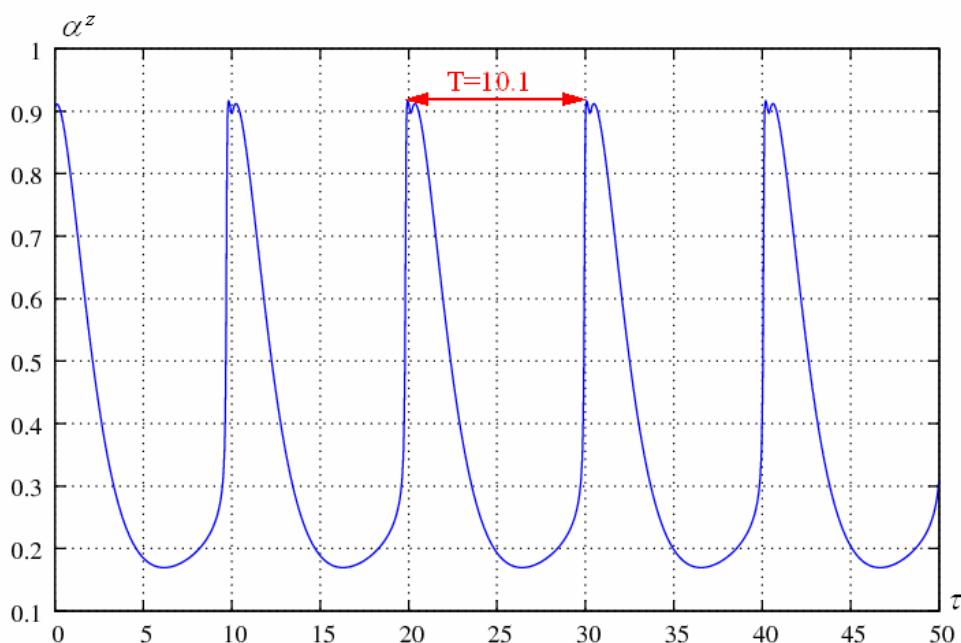


Rys. 5.57 Diagram stanów ustalonych stopnia przereagowania w chwilach przerzutu na wylocie kaskady zewnętrznej. Układ cieplnie sprzężonych kaskad przeciwwradowych, obie pracują w systemie rewersyjnym.

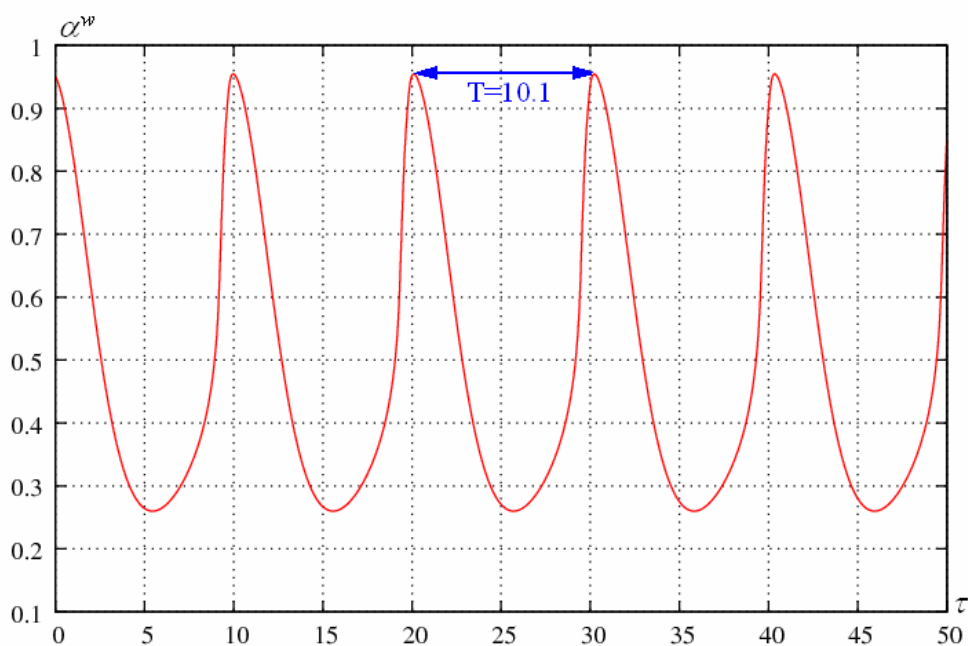


Rys. 5.58 Diagram stanów ustalonych stopnia przereagowania w chwilach przerzutu na wylocie kaskady wewnętrznej. Układ cieplnie sprzężonych kaskad przeciwwradowych, obie pracują w systemie rewersyjnym.

Na powyższych wykresach widać powtarzające się okna chaotyczne oraz okna oscylacji periodycznych. Okres powtarzania wynosi w tym przypadku $T=10.1$ i jest równy okresowi oscylacji zmiennych stanu układu bez przerwania strumienia (Rys. 5.59 i Rys. 5.60).



Rys. 5.59 Układ przeciwprądowy bez przerwania surowca. Przebieg czasowy przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



Rys. 5.60 Układ przeciwprądowy bez przerwania surowca. Przebieg czasowy przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

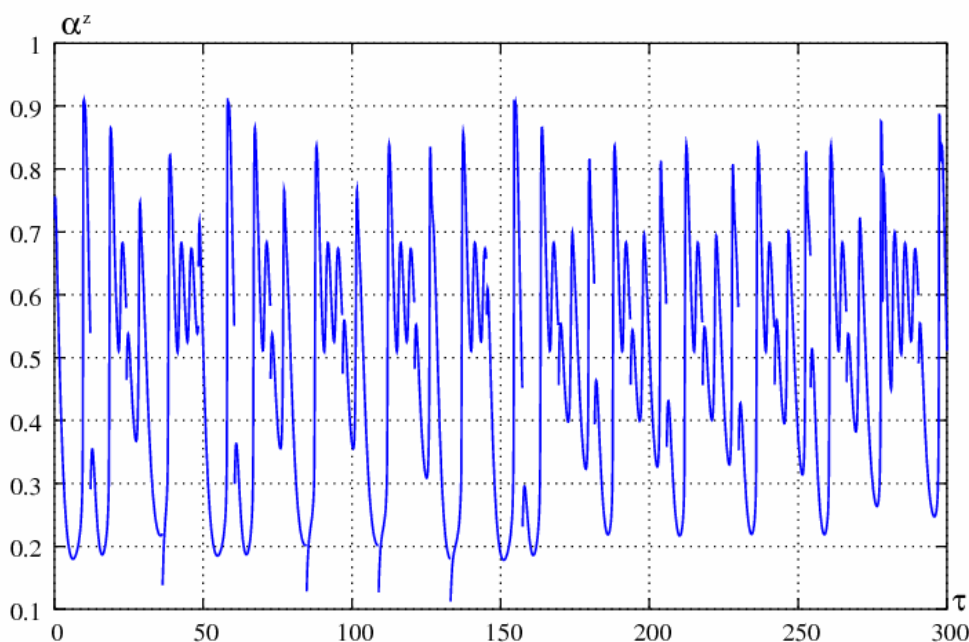
Powyższa własność została zasygnalizowana w pracy Żukowskiego i Berezowskiego (2000). Zjawisko okresowego powtarzania się okien chaotycznych może być przydatne w sterowaniu pracą reaktorów rewersyjnych. Pozwala bowiem na uzyskanie tych samych przereagowań dla różnych z góry ściśle określonych, powtarzających się okresowo, wartości czasów przełączeń τ_p .

Podsumowanie rozdziału

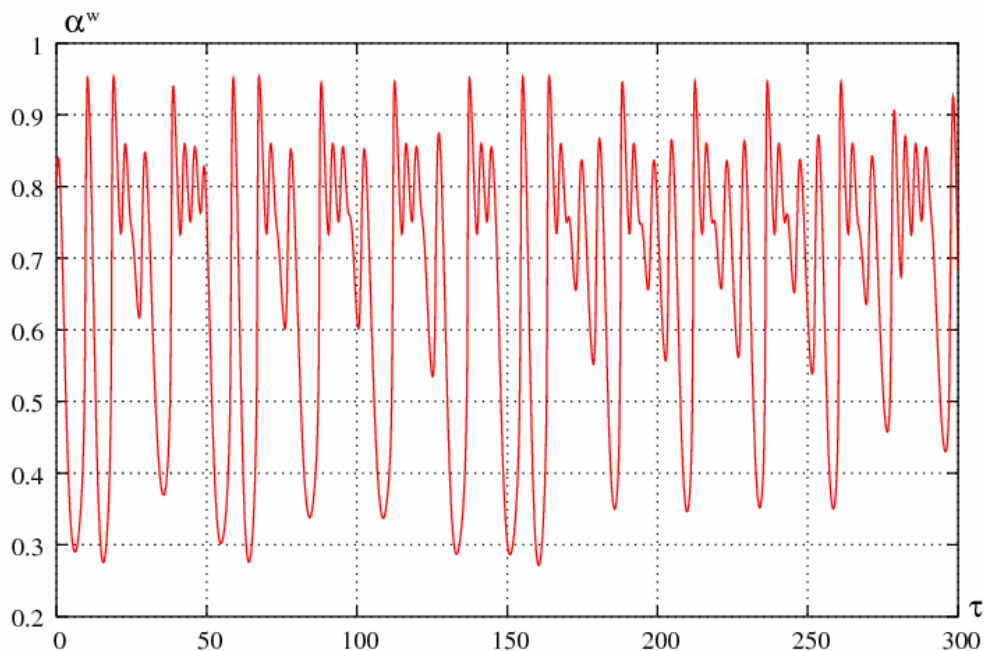
Powyższa analiza wykazała, że dla intensywności średniego przereagowania istotne znaczenie ma zarówno ciepłe sprzężenie kaskad, jak i przerzut strumienia surowca. Dla przykładowych danych poprawę wyników osiągnięto, gdy system rewersyjny zastosowano tylko w jednej z kaskad.

Natomiast dla przykładowych parametrów ruchowym systemu najlepsze przereagowania osiągnięto, gdy przerzut surowca wprowadzono tylko w kaskadzie zewnętrznej dla $\tau_p = 12.1$, uzyskując oscylacje chaotyczne.

Dla zaprezentowania dynamicznego charakteru tego optymalnego rozwiązania zamieszczono poniżej wykresy przebiegów czasowych, płaszczyzn fazowych i przekroi Poincaré. I tak, na Rys. 5.61 przedstawiono czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej, natomiast na Rys. 5.62 dla kaskady wewnętrznej.

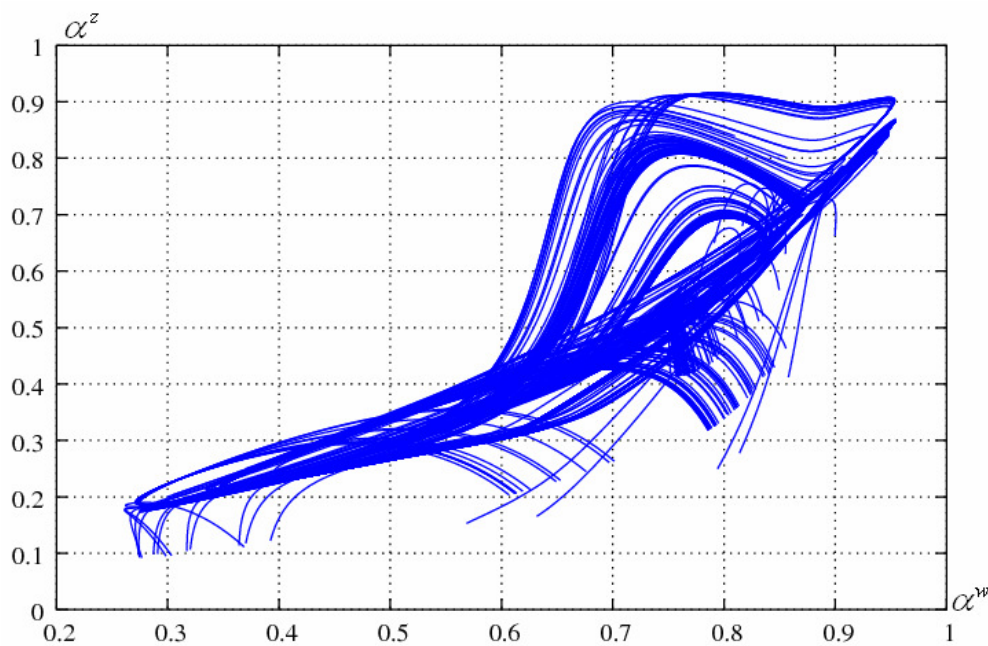


Rys. 5.61 Układ dwóch kaskad ciepłnie sprzężonych - zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 12.1$. Chaotyczny przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



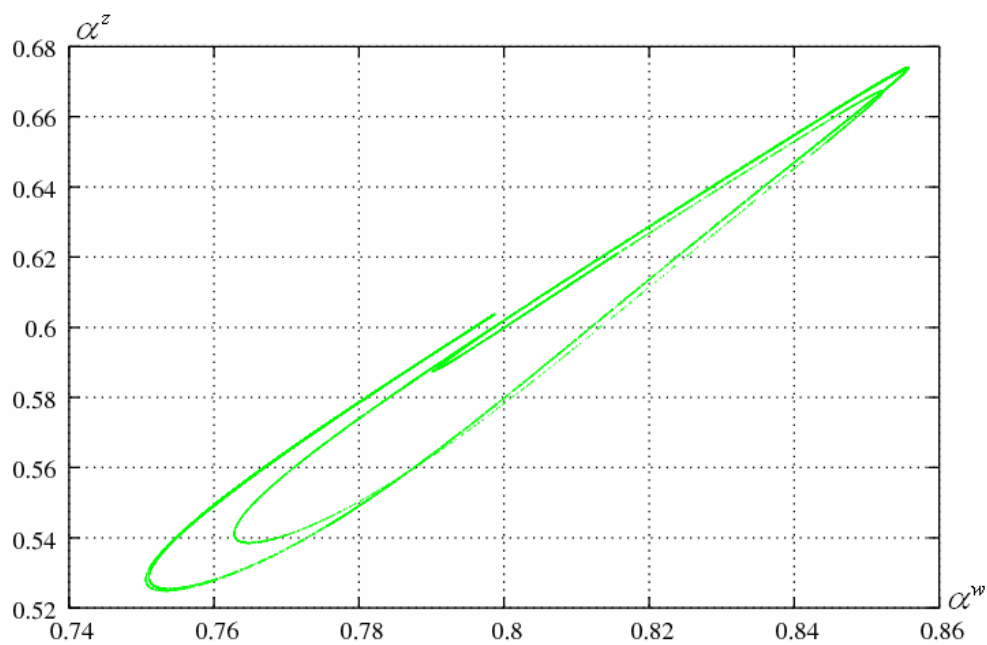
Rys. 5.62 Układ dwóch kaskad ciepłnie sprzężonych - zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 12.1$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

Widoczne tu oscylacje o nieregularnym przebiegu dają skomplikowany charakter przebiegu trajektorii na płaszczyźnie fazowej, typu dziwny atraktor (Rys. 5.63).



Rys. 5.63 Płaszczyzna fazowa. Przereagowania w stanie ustalonym układu ciepłnie sprzężonych kaskad - zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 12.1$.

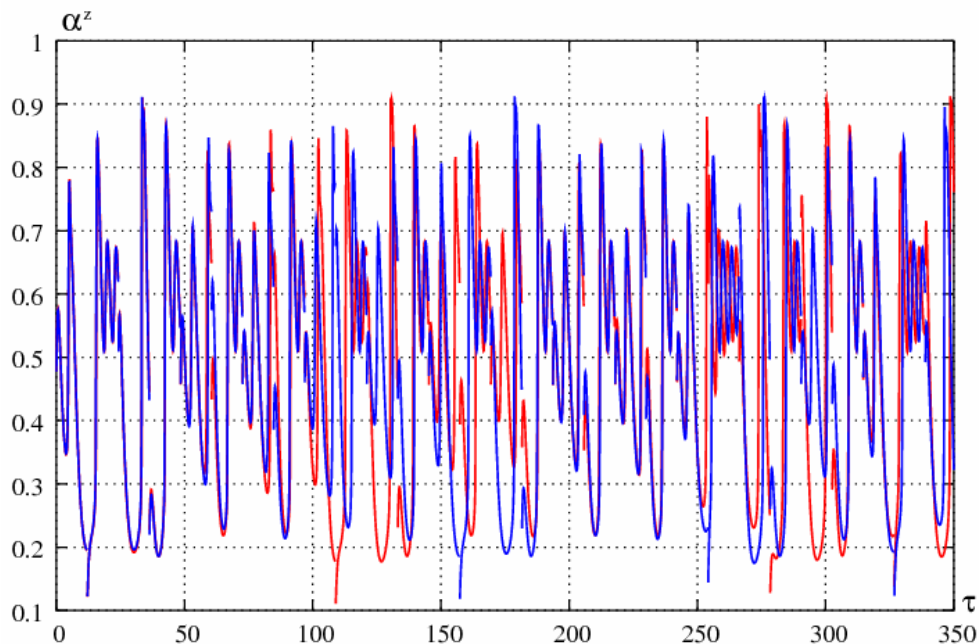
Dla potwierdzenia charakteru rozwiązania skonstruowano przekrój Poincaré, zdefiniowany poprzez obserwację zmiennych co czas $2\tau_p = 24.2$ (Rys. 5.64).



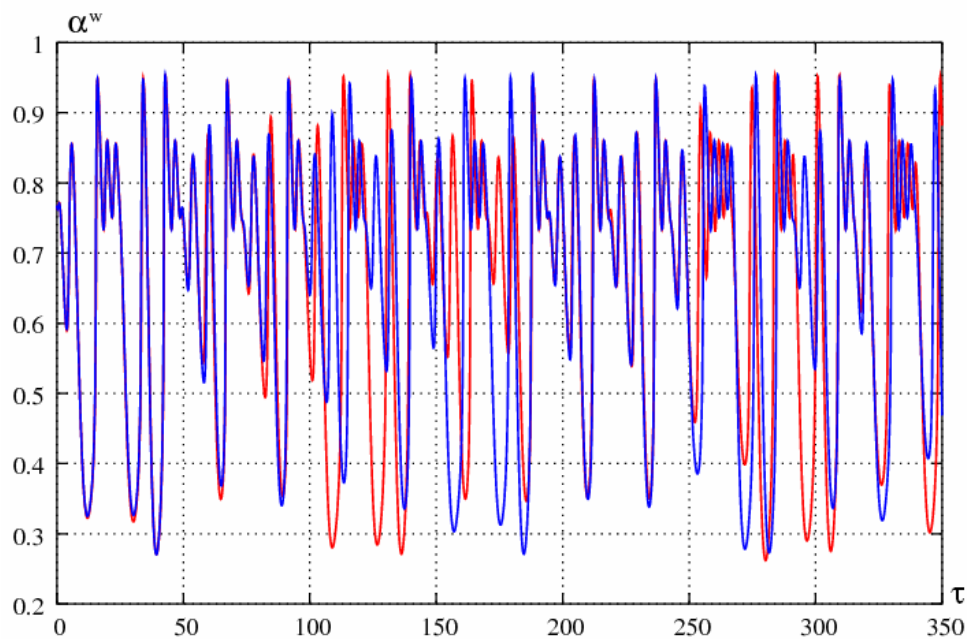
Rys. 5.64 Przekrój Poincaré. Układ cieplnie sprzężonych kaskad - zewnętrzna kaskada pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 12.1$.

Chmura punktów, którą widać na tym wykresie, sugeruje chaotyczność; przekrój ma charakter atraktora Henona.

Aby potwierdzić to zjawisko sprawdzono dodatkowo wrażliwość układu na zmianę warunków początkowych. I tak, na Rys. 5.65 przedstawiono wpływ niewielkiego zaburzenia na przebieg czasowy na wylocie kaskady zewnętrznej, natomiast na Rys. 5.66 na wylocie kaskady wewnętrznej.



Rys. 5.65 Wrażliwość układu na warunki początkowe - przebiegi czasowe stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej. Układ cieplnie sprzężonych kaskad - zewnętrzna kaskada pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 12.1$.



Rys. 5.66 Wrażliwość układu na warunki początkowe - przebiegi czasowe stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej. Układ cieplnie sprzężonych kaskad - zewnętrzna kaskada pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 12.1$.

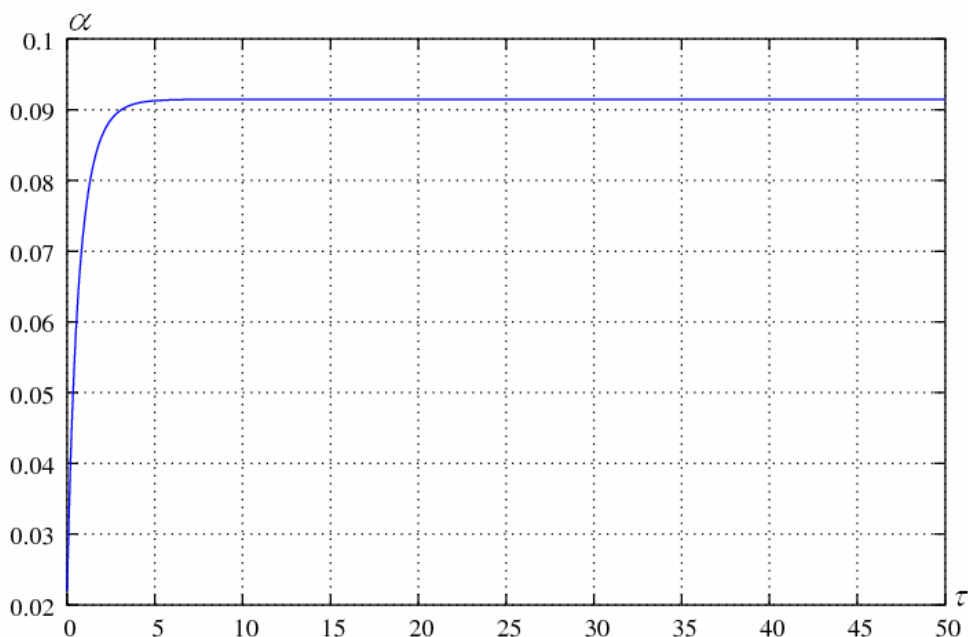
Z wszystkich przedstawionych tu wykresów wynika, że rozwiązanie, dające najlepsze średnie przereagowania omawianych procesów, ma charakter chaotyczny.

5.2. Analiza układu dla $Le=1.1$

W tym wariacie uwzględniono udział pojemności cieplnej zbiorników w procesie dynamicznym systemu (Subramanian i Balakotaiah (1996)).

5.2.1. Pojedyncza kaskada bez przerzutu strumienia surowca

Do przykładowych obliczeń wzięto ponownie bezwymiarowy model pojedynczej kaskady, chłodzonej czynnikiem zewnętrznym o temperaturze θ_H , zapisany równaniami 4.28, 4.29, 4.32, 4.33, gdzie $IO=1$. Zmiana wartości liczby Lewisa, występującej w tych równaniach, nie ma wpływu na wartość przereagowania i temperatury w stanie stacjonarnym. W wyniku numerycznej symulacji powyższych równań otrzymano, podobnie jak dla $Le=1$, ten sam pojedynczy stan stacjonarny (Rys.5.67), dający przereagowanie $\alpha = 0.091$.

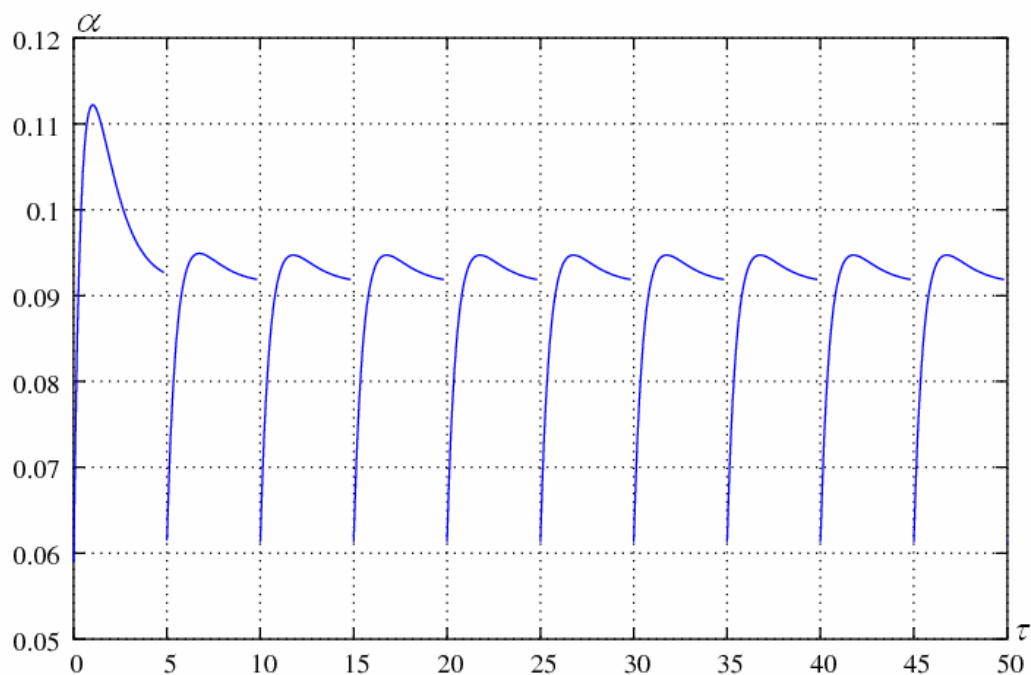


Rys. 5.67 Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady pracującej bez przerzutu strumienia surowca.

5.2.2. Pojedyncza kaskada z przerzutem strumienia surowca

Wprowadzając do modelu cykliczny przerzut strumienia surowca o okresie przerzutu równym τ_p , wartość liczby IO liczono ze wzoru 4.34. W tym przypadku zmiana wartości liczby Le może mieć istotne znaczenie zarówno na rezultaty ilościowe, jak i jakościowe.

Zakładając dla przykładu $\tau_p = 5$, w wyniku symulacji numerycznej otrzymano przebieg czasowy jak na Rys. 5.68. Widoczne oscylacje (o okresie równym τ_p) są konsekwencją przełączania kierunku przepływu strumienia zasilającego.

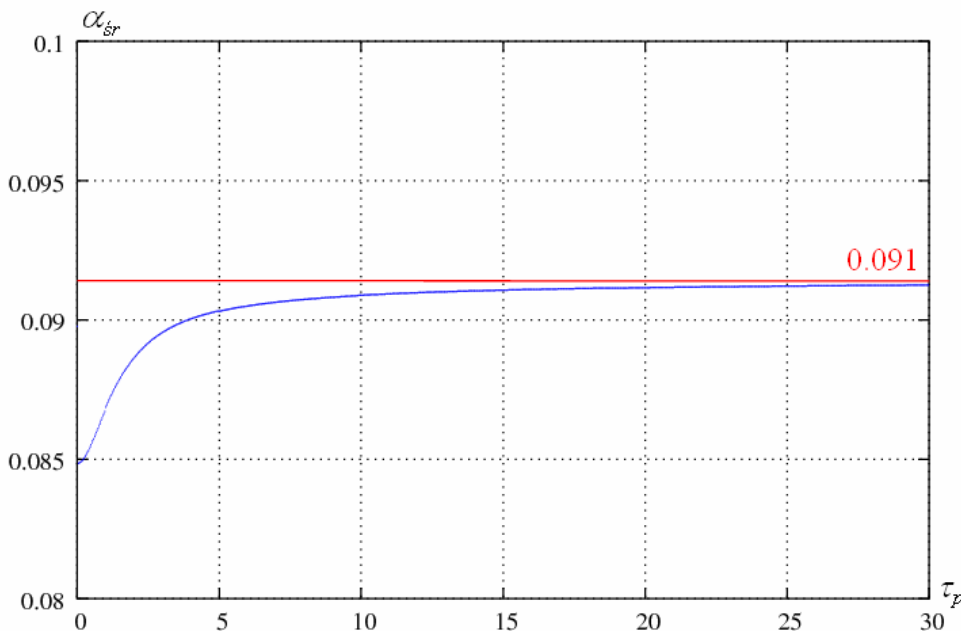


Rys. 5.68 Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie pojedynczej kaskady pracującej w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 5$.

Wyznaczone dla tego przypadku średnie przereagowanie w stanie ustalonym wynosi $\alpha_{sr} = 0.09$, a więc jest niższe od przereagowania uzyskanego w kaskadzie bez przerzutu.

Tak jak w poprzednich omawianych przypadkach, także i tu postanowiono przebadąć szerszy zakres zmienności τ_p dla oceny średniego przereagowania

w stanie ustalonym. W wyniku obliczeń uzyskano wykres, jak na Rys. 5.69, który okazał się identyczny z Rys. 5.3. Tak więc także dla $Le = 1.1$ przereagowanie uzyskane w kaskadzie bez przerzutu strumienia zasilającego (linia czerwona) jest - dla przyjętych danych - wyższe od średniego przereagowania uzyskanego w kaskadzie rewersyjnej (linia niebieska) w całym badanym zakresie zmienności τ_p .

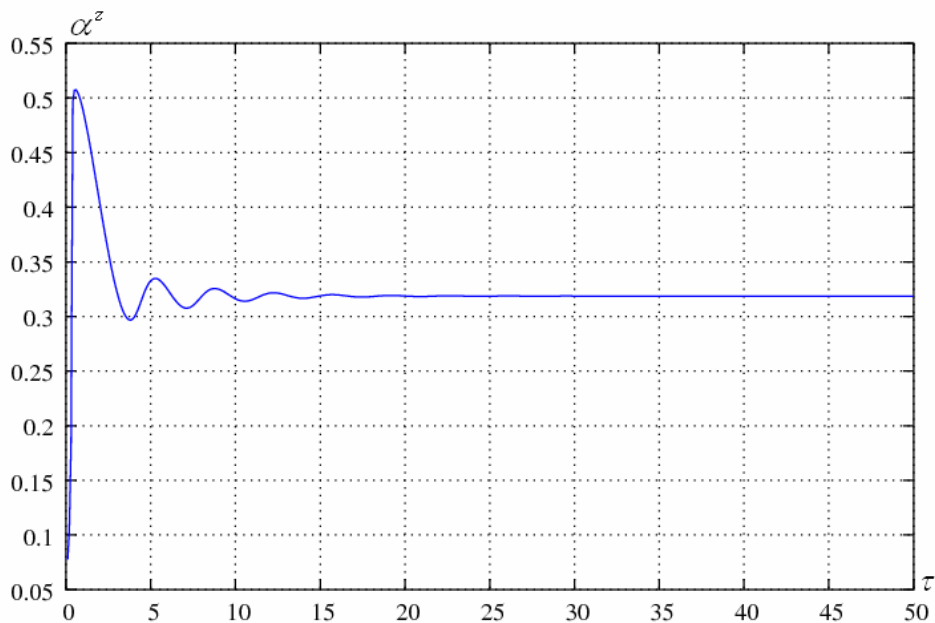


Rys. 5.69 Porównanie uzyskanych przereagowań. Linia niebieska ciągła: kaskada pracująca w systemie rewersyjnym; linia czerwona: kaskada bez przerzutu strumienia surowca.

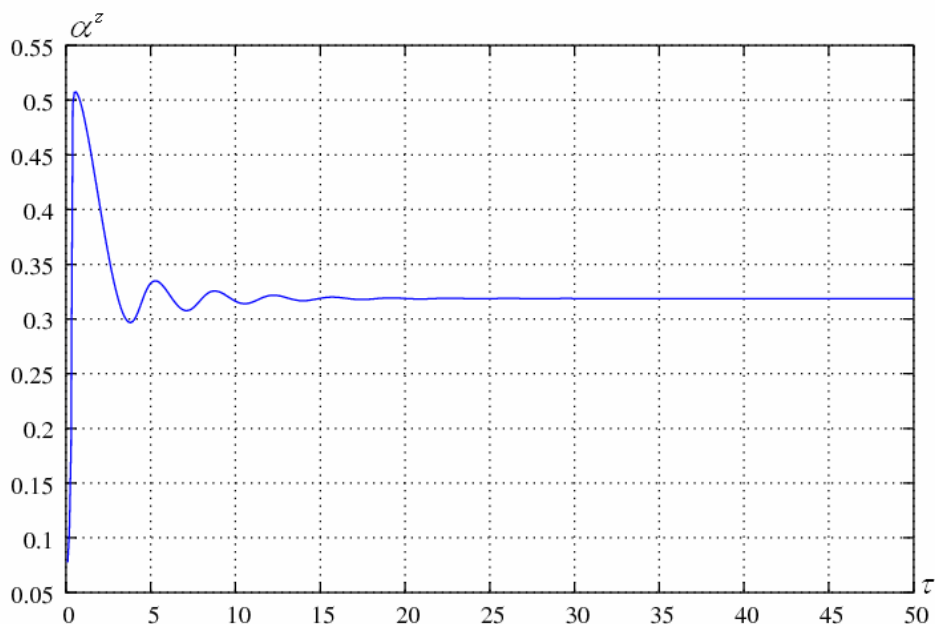
Wynika stąd, że zastosowanie w tym przypadku systemu rewersyjnego pogorszyło przereagowanie w całym badanym zakresie zmienności τ_p .

5.2.3. Dwie kaskady cieplnie sprzężone bez przerzutu strumieni zasilających. Wariant współprądowy

Dla analizy tego przypadku dokonano numerycznej symulacji układu równań 4.28-4.33, przy liczbie IO równej 1 dla obu kaskad. W wyniku obliczeń otrzymano przebiegi czasowe stopni przereagowań jak na Rys. 5.70 i Rys. 5.71. Na Rys. 5.70 przedstawiono czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej, natomiast na Rys. 5.71 czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

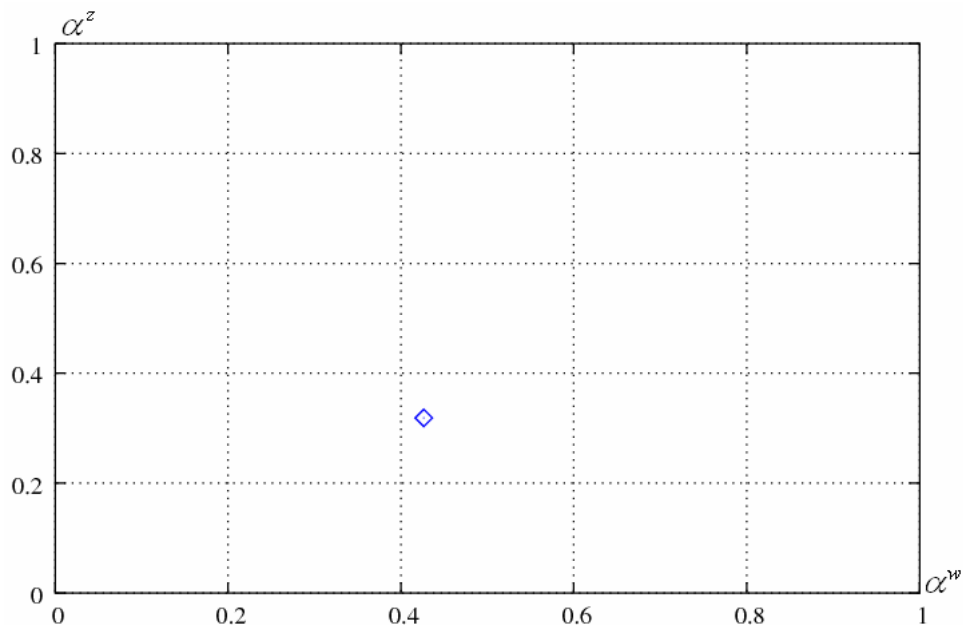


Rys. 5.70 Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad pracujących współprądowo bez przerzutu strumienia surowca. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



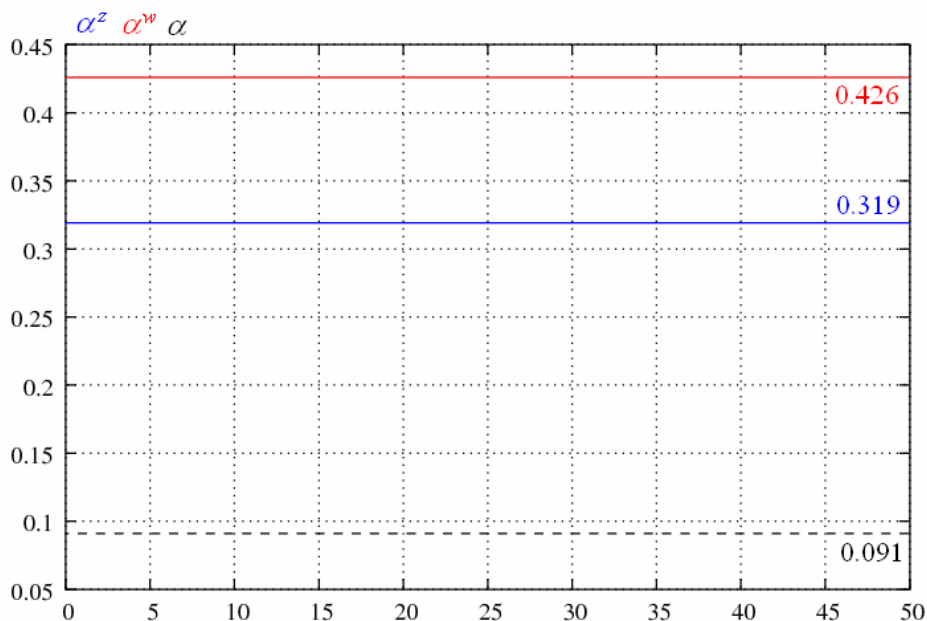
Rys. 5.71 Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad pracujących współprądowo bez przerzutu strumienia surowca. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

Rozwiązania te mają charakter ogniska stabilnego, co oznacza, że dojście do stanu ustalonego, który - podobnie jak dla $Le=1$ - ma wartość $\alpha^z = 0.319$ i $\alpha^w = 0.426$, następuje poprzez oscylacje gasnące. Reprezentacją tego rozwiązania na płaszczyźnie fazowej w stanie ustalonym jest punkt, co pokazano na Rys. 5.72.



Rys. 5.72 Płaszczyzna fazowa. Przereagowania w stanie ustalonym układu cieplnie sprzężonych kaskad pracujących we współprądzie bez przerzutu strumienia zasilającego.

Na Rys. 5.73 przedstawiono porównanie otrzymanych do tej pory wartości stopni przereagowań dla $Le = 1.1$.



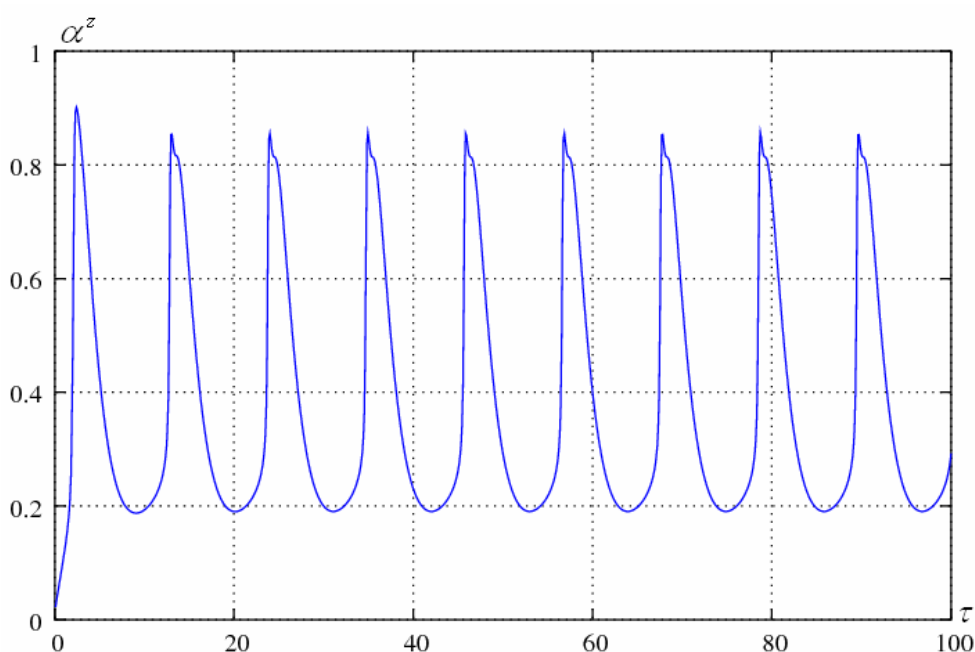
Rys. 5.73 Porównanie uzyskanych przereagowań. Linia czarna przerywana: pojedyncza kaskada bez przerzutu surowca; linia niebieska: zewnętrzna kaskada układu cieplnie sprzężonego bez przerzutu surowca; linia czerwona: wewnętrzna kaskada układu cieplnie sprzężonego bez przerzutu surowca.

Wynika z niego, że dla obu sprzężonych kaskad pracujących współprądowo osiągnięte stopnie przereagowania są znacząco wyższe od stopnia przereagowania otrzymanego w pojedynczej kaskadzie.

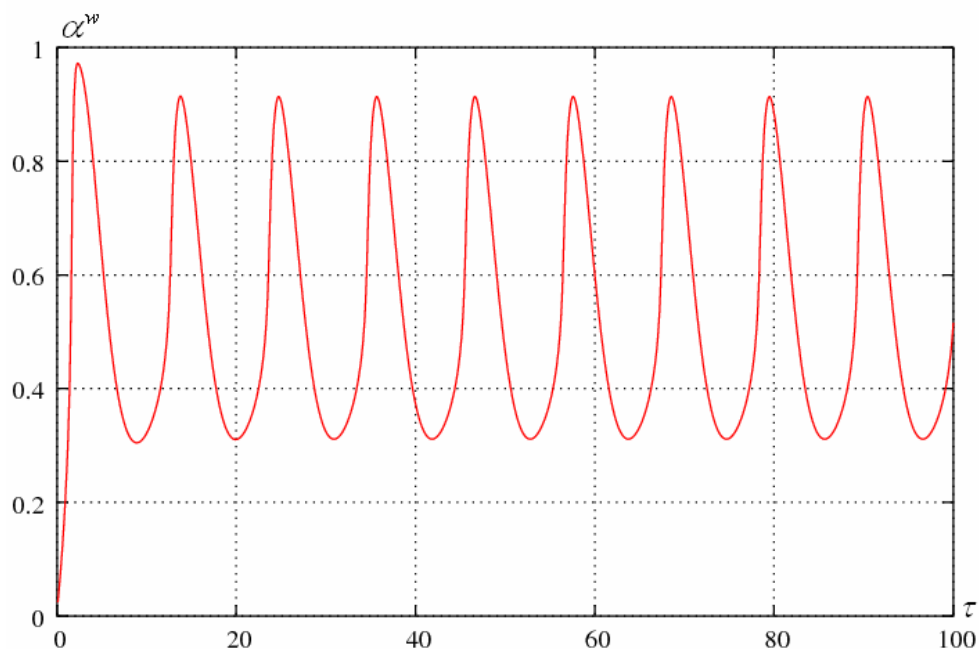
W kaskadzie zewnętrznej przereagowanie wzrosło o 251%, natomiast w wewnętrznej o 368% w stosunku do przereagowania uzyskanego w pojedynczej kaskadzie bez przerzutu.

5.2.4. Dwie kaskady cieplnie sprzężone bez przerzutu strumieni zasilających. Wariant przeciwprądowy

Dla analizy tego przypadku dokonano numerycznej symulacji układu równań 4.28-4.33, przy $IO^z = 1$ i $IO^w = 0$. W wyniku obliczeń otrzymano przebiegi czasowe stopni przereagowania przedstawione na poniższych rysunkach. Zmiana czasowa przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej została pokazana na Rys. 5.74, natomiast na wylocie kaskady wewnętrznej na Rys. 5.75.

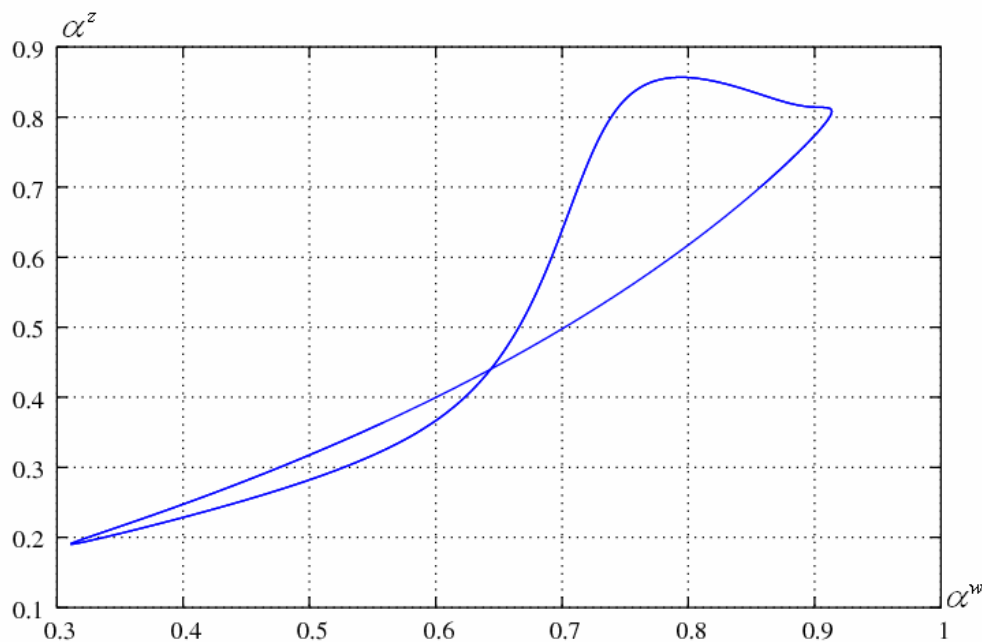


Rys. 5.74 Układ dwóch kaskad cieplnie sprzężonych pracujących przeciwprądowo bez przerzutu strumienia surowca. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



Rys. 5.75 Układ dwóch kaskad ciepłnie sprzężonych pracujących przeciwprądowo bez przerwania strumienia surowca. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

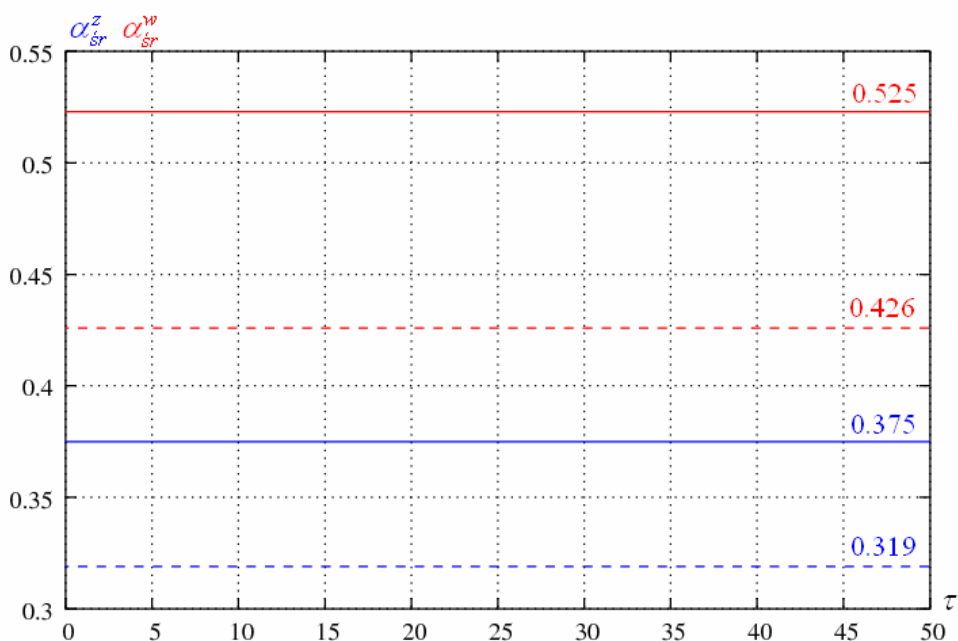
Widoczne tu oscylacje mają w stanie ustalonym charakter okresowy, co potwierdzono sporządzając płaszczyznę fazową jak na Rys. 5.76.



Rys. 5.76 Płaszczyzna fazowa. Cykl graniczny stopni przemiany układu ciepłnie sprzężonych kaskad pracujących w przeciwprądzie bez przerwania strumienia surowca.

Średnie wartości przereagowań w stanie ustalonym wynoszą odpowiednio: dla kaskady zewnętrznej $\alpha_{sr}^z = 0.375$, dla kaskady wewnętrznej $\alpha_{sr}^w = 0.525$.

Dla oceny uzyskanych rezultatów na Rys. 5.77 zamieszczono otrzymane w tym wariancie wyniki i porównano je z najlepszymi do tej pory uzyskanymi dla $Le = 1.1$, tj. z rezultatami obliczeń dla cieplnie sprzężonych kaskad pracujących współprądowo.



Rys. 5.77 Porównanie uzyskanych średnich przereagowań. Kolor niebieski: kaskada zewnętrzna; kolor czerwony: kaskada wewnętrzna. Linia przerywana: układ współprądowy; linia ciągła: układ przeciwproudowy.

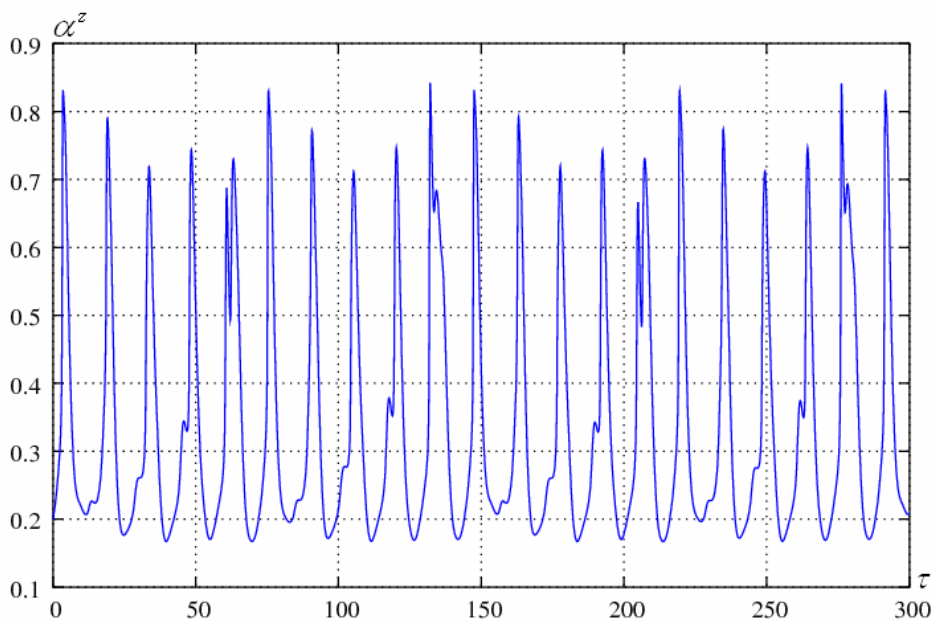
Z wykresu tego wynika, że zastosowanie przeciwproudu zamiast współprądu spowodowało poprawę stopni przereagowań zarówno w kaskadzie zewnętrznej, jak i wewnętrznej. I tak, dla kaskady zewnętrznej średnie przereagowanie wzrosło o 18%, natomiast w kaskadzie wewnętrznej o 23%.

5.2.5. Dwie kaskady cieplnie sprzężone z przerzutem strumienia surowca w jednej z nich.

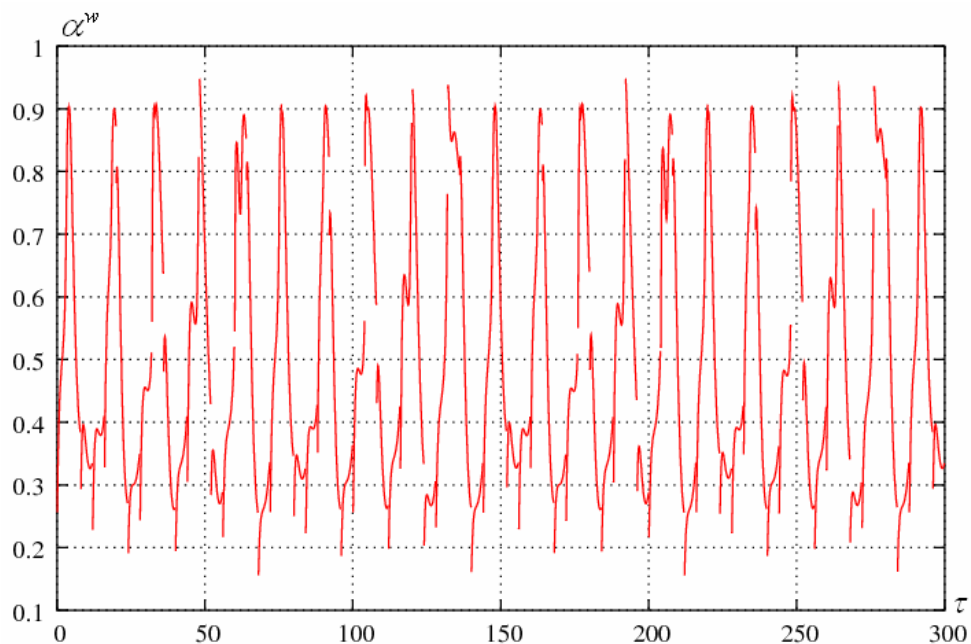
Przerzut w kaskadzie wewnętrznej

Wprowadzając do modelu opisanego równaniami 4.28-4.33 przerzut strumienia zasilającego tylko w kaskadzie wewnętrznej (o cyklu przerzutu τ_p), wartość IO^w liczono ze wzoru 4.34, natomiast IO^z przyjęto stałe równe 1.

Zakładając przykładowo $\tau_p = 4$, w wyniku numerycznej symulacji otrzymano przebiegi czasowe stopni przereagowania, pokazane na poniższych wykresach. Na Rys. 5.78 przedstawiono czasową zmianę przereagowania w kaskadzie zewnętrznej, natomiast na Rys. 5.79 w kaskadzie wewnętrznej.

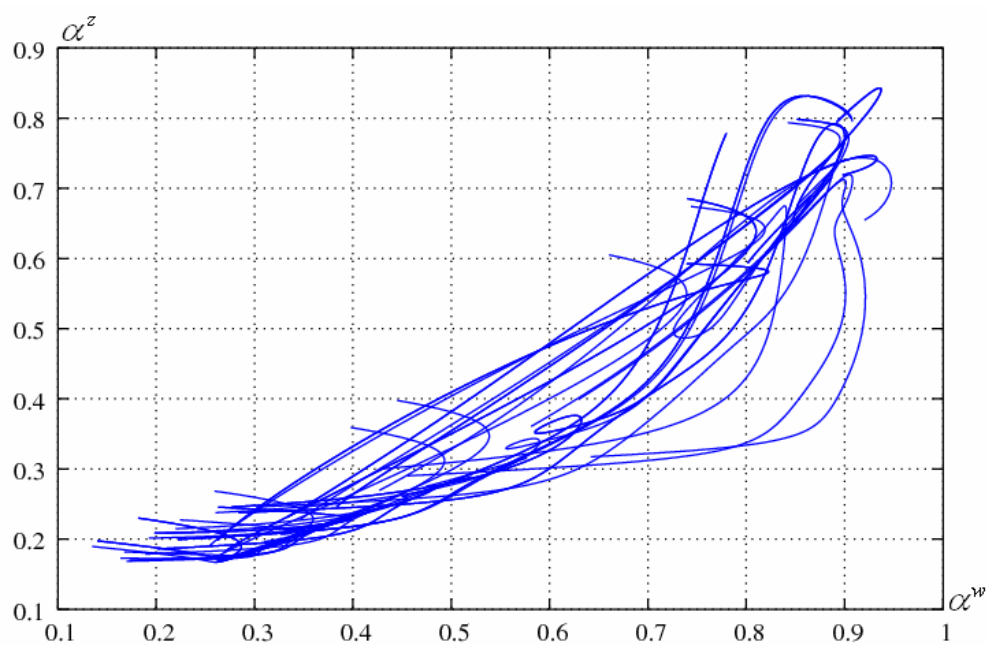


Rys. 5.78 Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad; wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 4$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



Rys. 5.79 Układ dwóch ciepłnie sprzężonych kaskad; wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 4$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

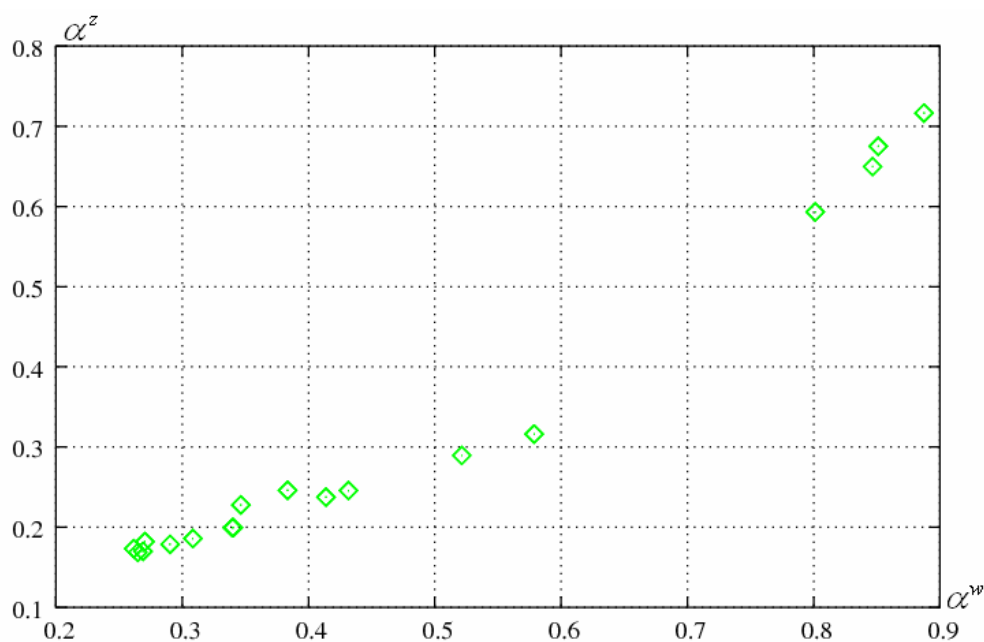
Widoczne tu oscylacje o skomplikowanym przebiegu zostały przedstawione na płaszczyźnie fazowej, pokazanej na Rys. 5.80.



Rys. 5.80 Płaszczyzna fazowa. Cykl graniczny stopni przereagowań układu ciepłnie sprzężonych kaskad; kaskada wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 4$.

Widoczne na powyższych wykresach nieciągłości są konsekwencją zastosowania w kaskadzie wewnętrznej cyklicznego przerzutu surowca. Zmiana kierunku przepływu strumienia zasilającego tylko w jednej kaskadzie (tu w wewnętrznej) powoduje w chwilach przełączeń (czyli co okres τ_p) zmianę położenia jej wlotu oraz charakteru przepływu w układzie (ze współprądowego na przeciwprądowy i odwrotnie). Natomiast dwa kolejne przełączenia, czyli czas $2\tau_p$, stanowią pełny cykl pracy układu.

Na Rys. 5.81 przedstawiono przekrój Poincaré, zdefiniowany w ten sposób, że na wykresie widoczne są wyniki otrzymane co okres $2\tau_p = 8$.

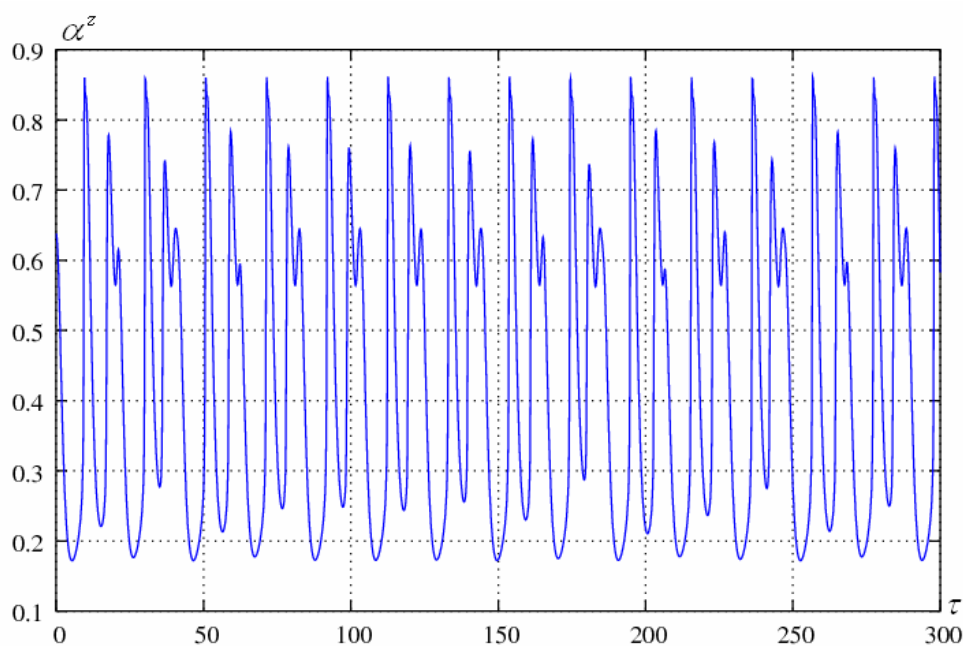


Rys. 5.81 Przekrój Poincaré. Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad; wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 4$.

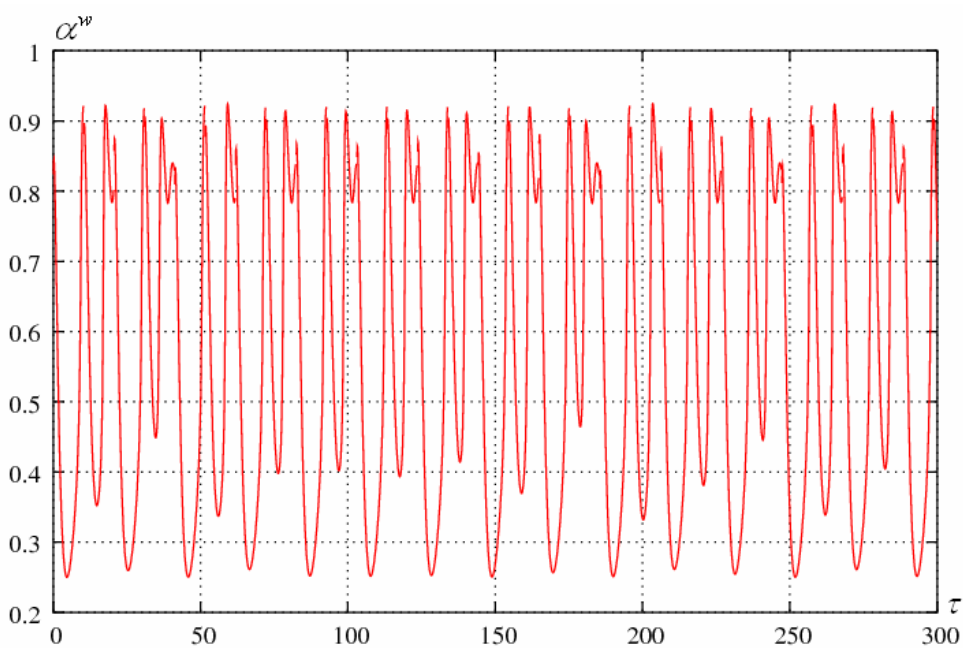
Widać tu 17 punktów, które przedstawiają wartości stopni przereagowania w stanie ustalonym układu w chwilach $2n\tau_p$, $n \in N$ i świadczą o 17-okresowości otrzymanego rozwiązania.

Dla poszerzenia analizy wykonano obliczenia także dla innej wartości czasu przerzutu strumienia. I tak, zakładając $\tau_p = 10.3$, w wyniku symulacji numerycznej otrzymano przebiegi czasowe stopni przereagowania, które mają tym razem charakter pseudookresowy.

Na Rys. 5.82 przedstawiono czasową zmianę stopnia przemiany na wylocie kaskady zewnętrznej, a na Rys. 5.83 czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

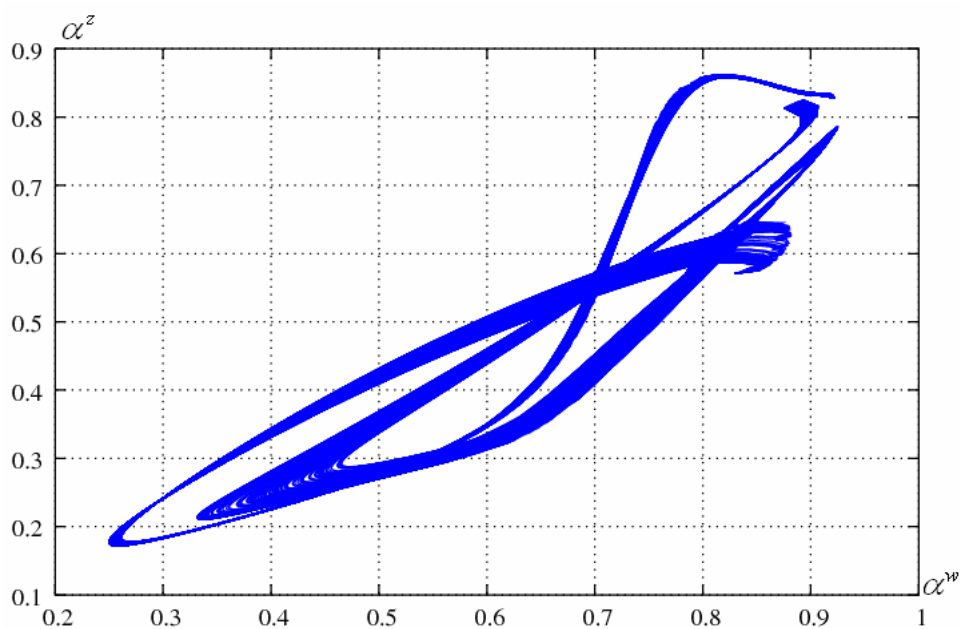


Rys. 5.82 Układ dwóch ciepnie sprzężonych kaskad; wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 10.3$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



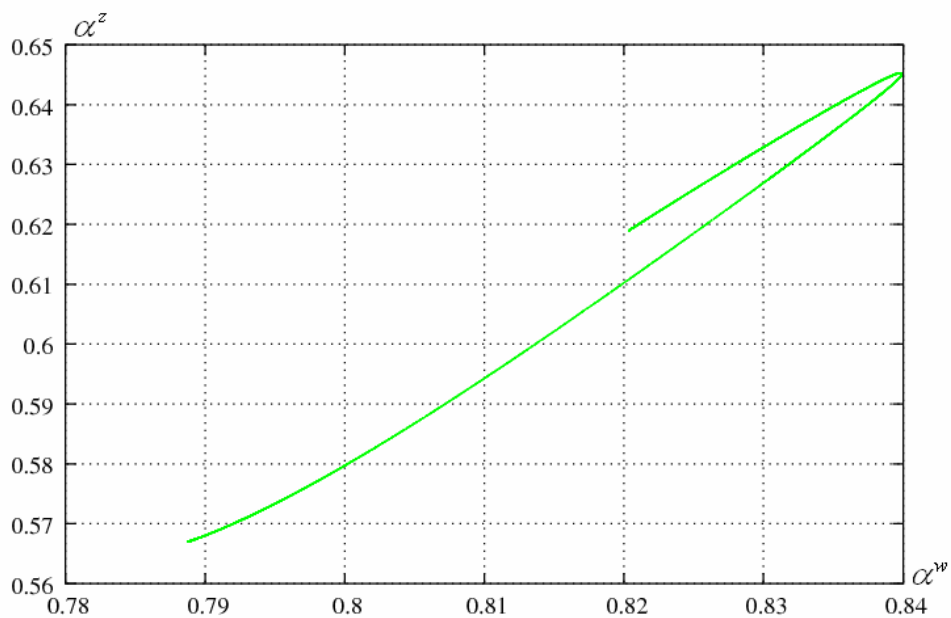
Rys. 5.83 Układ dwóch ciepnie sprzężonych kaskad, wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 10.3$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

Widoczne tu oscylacje o nieregularnym przebiegu dają skomplikowany charakter przebiegu trajektorii na płaszczyźnie fazowej, pokazanej na Rys. 5.84.



Rys. 5.84 Płaszczyzna fazowa. Przereagowania w stanie ustalonym układu cieplnie sprzężonych kaskad; wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 10.3$.

Na pseudookresowy charakter uzyskanego rezultatu wskazuje przekrój Poincaré (Rys. 5.85), na którym zaznaczone punkty utworzyły pojedynczą linię.

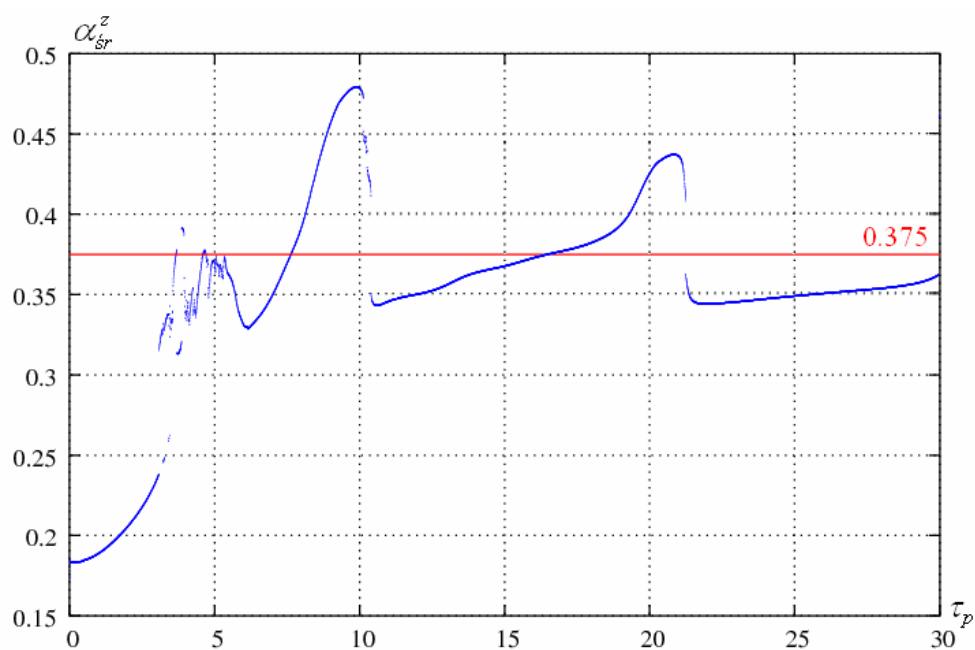


Rys. 5.85 Przekrój Poincaré. Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad, wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 10.3$.

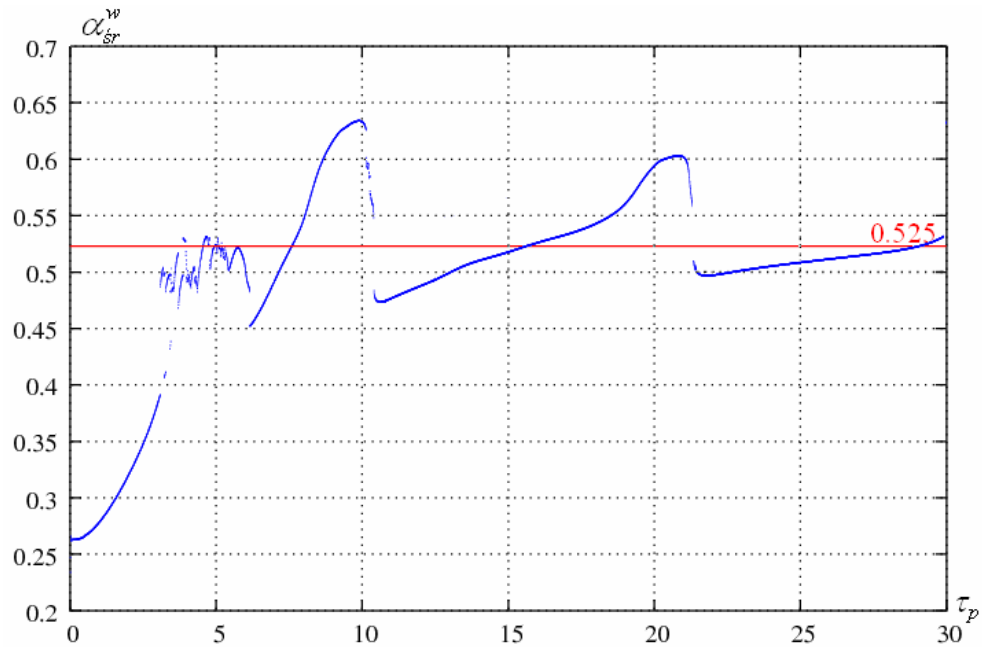
Aby ocenić średnie stopnie przereagowania uzyskane przez układ z przerzutem surowca w wewnętrznej kaskadzie, przebadano szerszy zakres zmienności τ_p .

W wyniku obliczeń otrzymano dwa poniższe wykresy. Dodatkowo zaznaczono na nich najlepsze wyniki, jakie do tej pory odnotowano dla $Le = 1.1$, tj. dla układu pracującego przeciwprądowo bez przerzutu.

Na Rys. 5.86 przedstawiono porównanie dla kaskady zewnętrznej, natomiast na Rys. 5.87 dla kaskady wewnętrznej.



Rys. 5.86 Porównanie uzyskanych średnich przereagowań dla kaskady zewnętrznej. Linia niebieska: cieplnie sprzężone kaskady - wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym; linia czerwona: przeciwprądowe kaskady cieplnie sprzężone bez przerzutu strumienia.



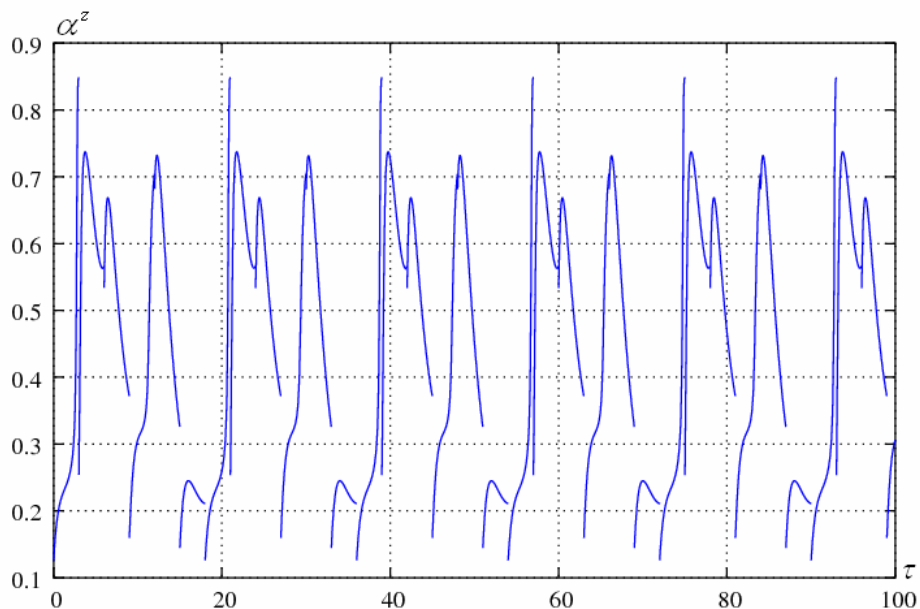
Rys. 5.87 Porównanie uzyskanych średnich przereagowań dla kaskady wewnętrznej. Linia niebieska: cieplnie sprzężone kaskady - wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym; linia czerwona: przeciwnieprądowe kaskady cieplnie sprzężone bez przerwania strumienia.

Wynika z nich, że zastosowanie przerzutu surowca w kaskadzie wewnętrznej może znacząco podwyższyć średnie przereagowania w całym układzie. Największe średnie przereagowania dla obu kaskad w badanym zakresie zmienności τ_p uzyskano dla czasu przełączeń $\tau_p = 9.9$ i wynoszą one odpowiednio: dla kaskady zewnętrznej $\alpha_{sr}^z = 0.479$ i dla kaskady wewnętrznej $\alpha_{sr}^w = 0.634$. Porównując te wyniki z najlepszymi dotychczas uzyskanymi wartościami stopni przemiany dla $Le = 1.1$, otrzymano, że średnie przereagowanie dla kaskady zewnętrznej wzrosło o 28%, a dla kaskady wewnętrznej o 21%.

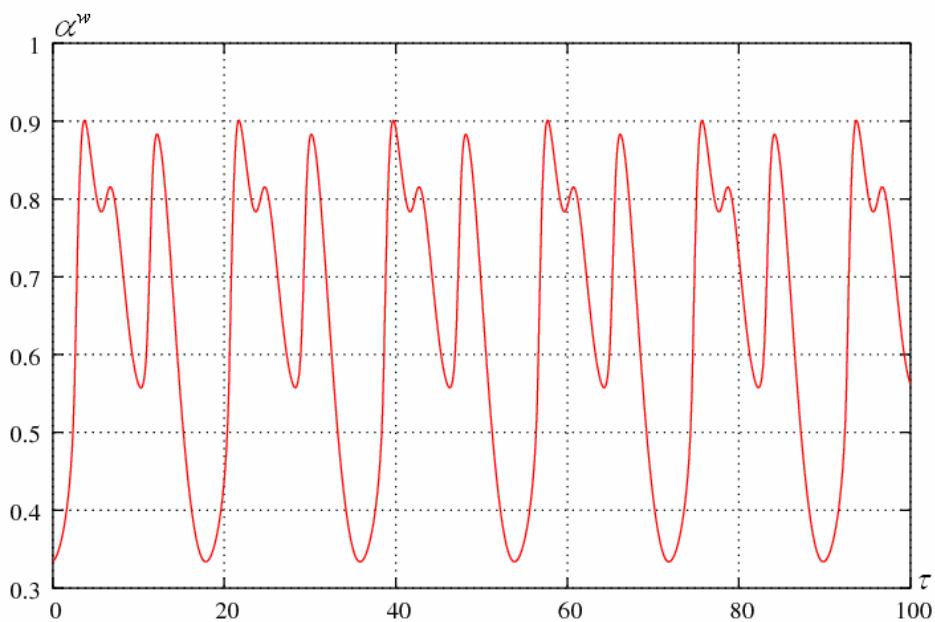
Przerzut w kaskadzie zewnętrznej

Wprowadzając do modelu opisanego równaniami 4.28-4.33 przerzut strumienia zasilającego o cyklu przerzutu τ_p tylko w kaskadzie zewnętrznej, przyjęto, że $IO^w = 1$, natomiast zmienną IO^z wyznaczano ze wzoru 4.34.

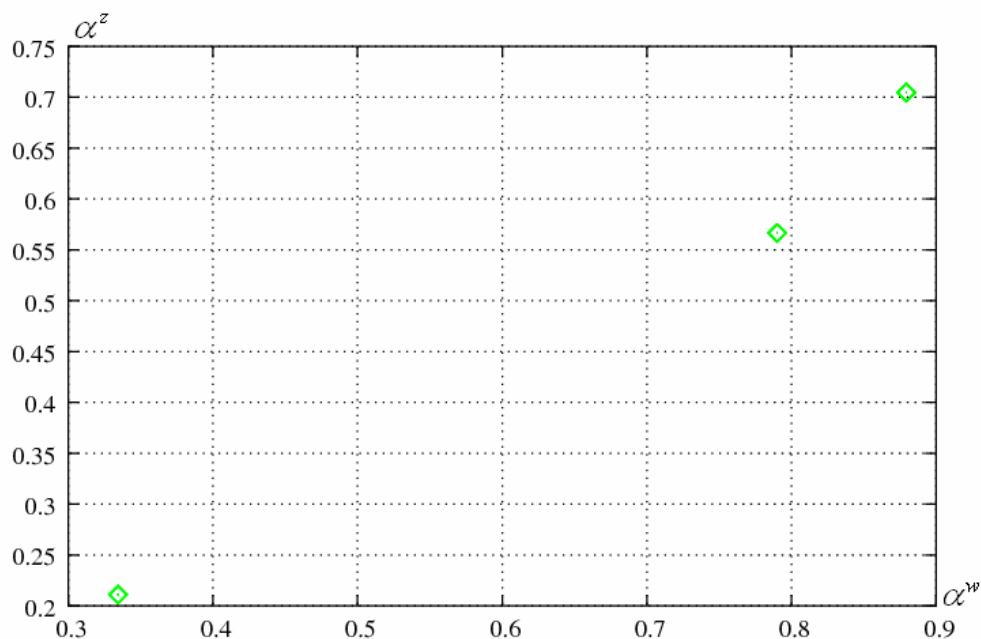
Zakładając przykładowo $\tau_p = 3$, w wyniku numerycznej symulacji otrzymano przebiegi czasowe stopnia przereagowania jak na poniższych rysunkach. Na Rys. 5.88 przedstawiono czasową zmianę przereagowania w kaskadzie zewnętrznej, natomiast na Rys. 5.89 w kaskadzie wewnętrznej.



Rys. 5.88 Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 3$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



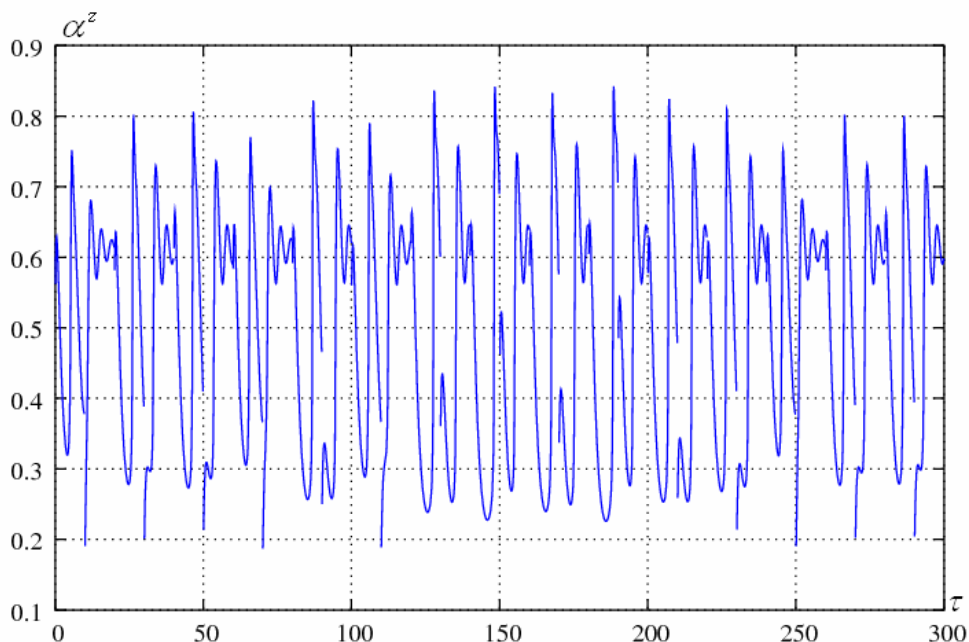
Rys. 5.89 Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 3$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.



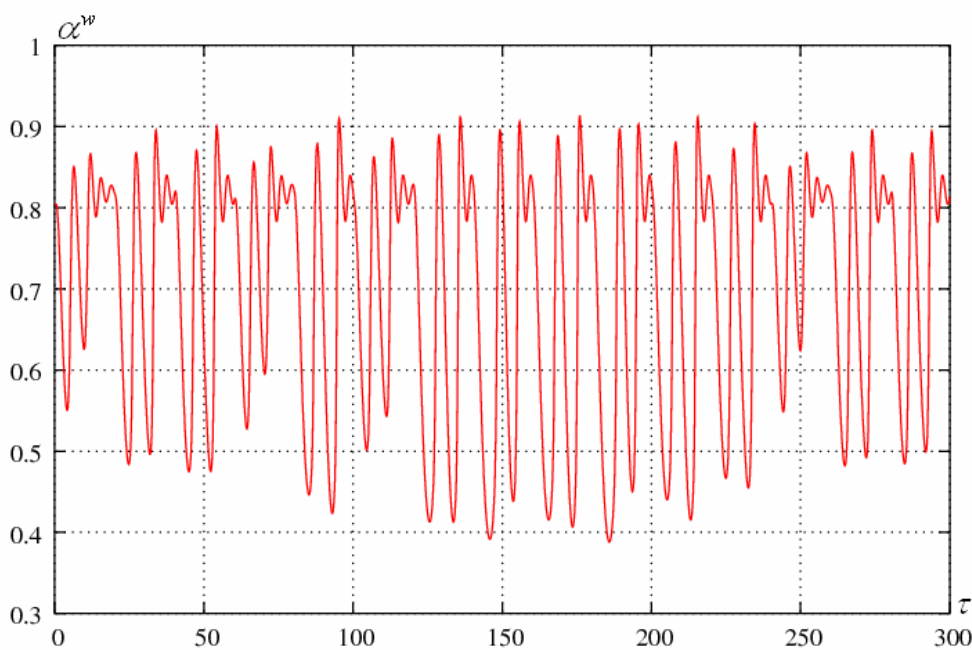
Rys. 5.91 Przekrój Poincaré. Układ dwóch ciepłnie sprzężonych kaskad, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 3$.

Widoczne tu 3 punkty przedstawiają wartości stopni przereagowania w stanie ustalonym układu w chwilach $2n\tau_p$, $n \in N$ i świadczą o 3-okresowości rozwiązania.

Dla poszerzenia analizy dokonano również obliczeń dla innej wartości czasu przerzutu. I tak, zakładając $\tau_p = 10$, w wyniku symulacji numerycznej otrzymano przebiegi czasowe stopni przereagowania. Na Rys. 5.92 przedstawiono czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej, a na Rys. 5.93 czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

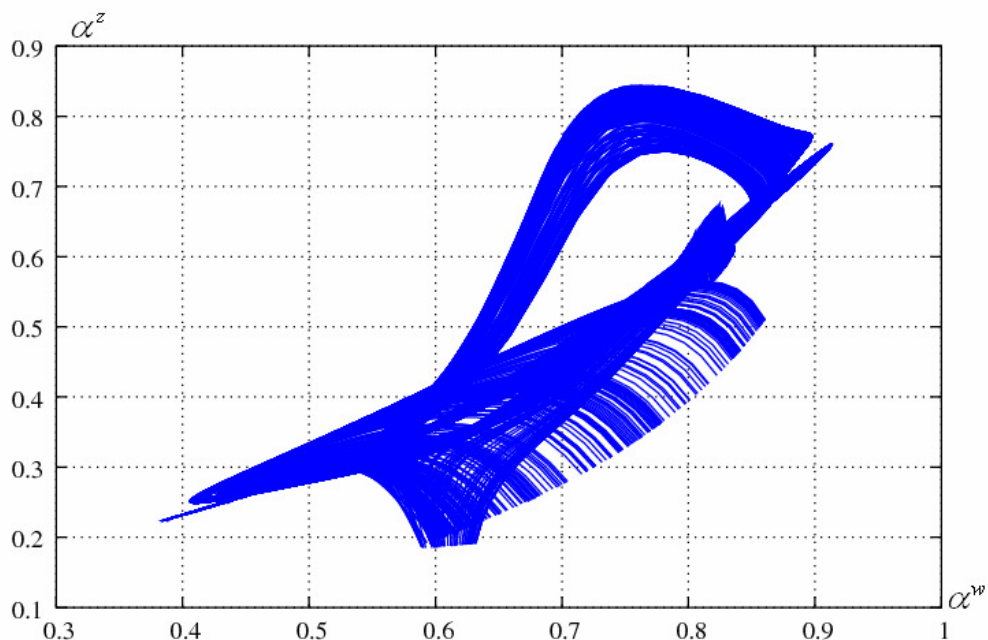


Rys. 5.92 Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad - zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 10$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



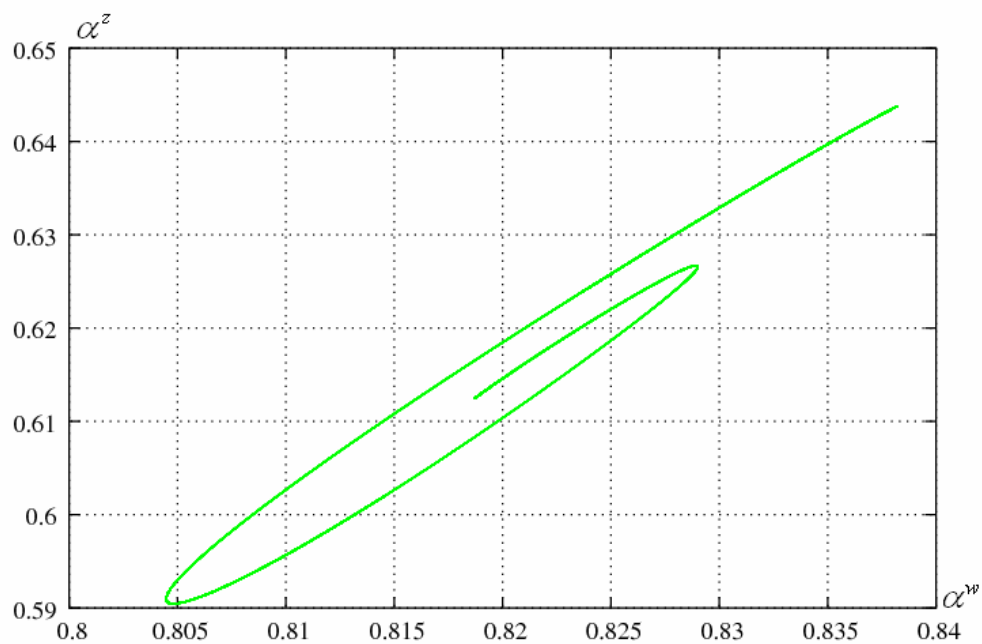
Rys. 5.93 Układ dwóch cieplnie sprzężonych kaskad, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 10$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

Widoczne na tych wykresach nieregularne oscylacje znajdują odzwierciedlenie na płaszczyźnie fazowej (Rys. 5.94) układu w stanie ustalonym.



Rys. 5.94 Płaszczyzna fazowa. Przereagowania w stanie ustalonym układu cieplnie sprzężonych kaskad, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 10$.

Dla ustalenia charakteru powyższego rozwiązania skonstruowano przekrój Poincaré, jak na Rys. 5.95.

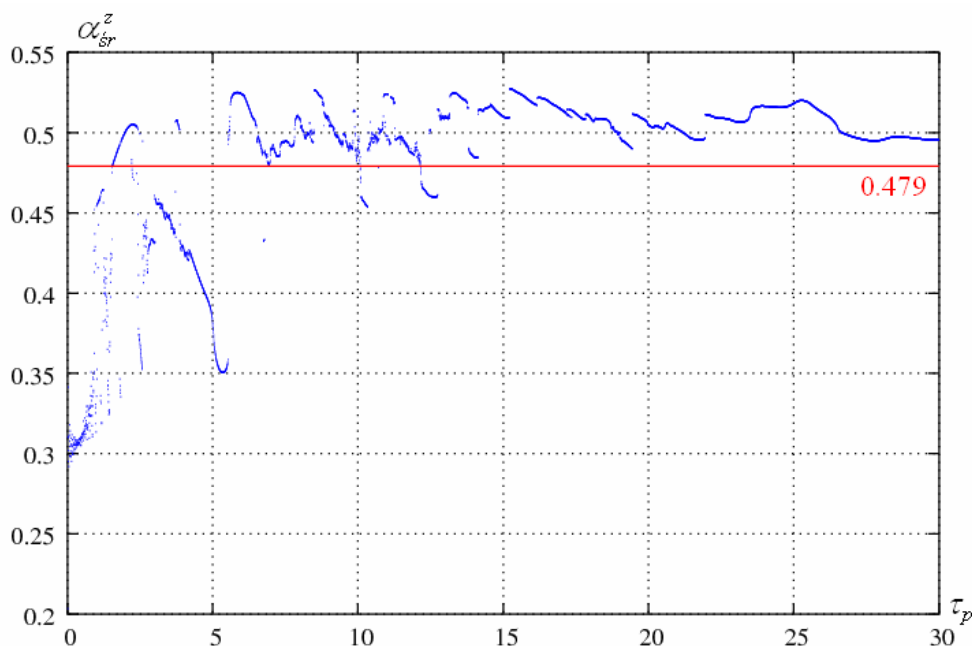


Rys. 5.95 Przekrój Poincaré. Układ cieplnie sprzężonych kaskad, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 10$.

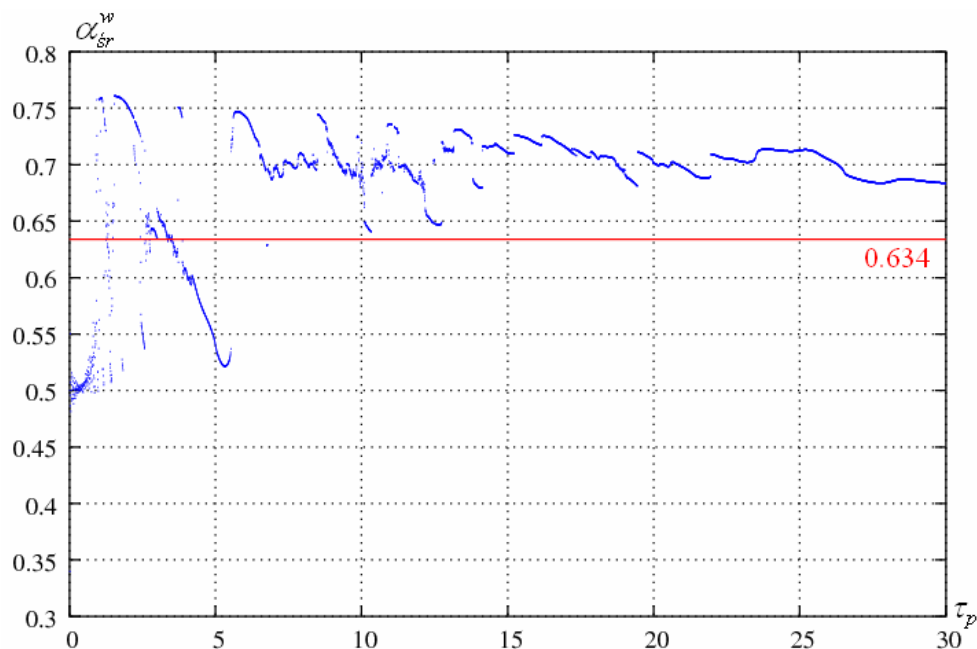
Zaznaczone punkty utworzyły pojedynczą linię, co świadczy o pseudookresowym charakterze otrzymanego rozwiązania.

Aby ocenić jak wprowadzenie cyklicznego przerzutu w kaskadzie zewnętrznej wpłynęło na średnie przereagowanie, przebadano system w szerszym zakresie zmienności τ_p .

Tak jak poprzednio, w wyniku obliczeń uzyskano dwa wykresy, przedstawiające średnie przereagowania dla kaskady zewnętrznej (Rys. 5.96) i dla wewnętrznej (Rys. 5.97). Dla porównania, na poszczególnych wykresach zaznaczono najlepsze uzyskane do tej pory rezultaty dla $Le=1.1$, tj. z układu, w którym tylko wewnętrzna kaskada pracowała w systemie rewersyjnym z czasem przerzutu $\tau_p = 9.9$.



Rys. 5.96 Porównanie średnich przereagowań uzyskanych dla kaskady zewnętrznej. Linia niebieska: ciepłnie sprężone kaskady - zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym; Linia czerwona: ciepłnie sprężone kaskady - wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 9.9$.



Rys. 5.97 Porównanie średnich przereagowań uzyskanych dla kaskady wewnętrznej. Linia niebieska: cieplnie sprzężone kaskady - zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym; Linia czerwona: cieplnie sprzężone kaskady - wewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 9.9$.

Z powyższych wykresów wynika, że przy odpowiednio dobranym czasie τ_p zastosowanie przerzutu surowca tylko w kaskadzie zewnętrznej może podwyższyć średnie przereagowania systemu, w porównaniu z układem, w którym przerzut realizowany był wyłącznie w kaskadzie wewnętrznej. To samo stwierdzono dla $Le = 1$.

Jednak ustalenie najlepszego rozwiązania jest bardziej skomplikowane niż dotychczas. Największe średnie przereagowanie dla kaskady zewnętrznej $\alpha_{sr}^z = 0.525$ otrzymano dla czasów: $\tau_p = 5.8$, $\tau_p = 8.5$ i $\tau_p = 15.3$. Wówczas średnie przereagowanie w kaskadzie wewnętrznej wynosi $\alpha_{sr}^w = 0.747$ dla czasów $\tau_p = 5.8$ i $\tau_p = 8.5$, zaś dla $\tau_p = 15.3$ $\alpha_{sr}^w = 0.726$. Natomiast największe średnie przereagowanie dla kaskady wewnętrznej to $\alpha_{sr}^w = 0.761$ dla $\tau_p = 1.6$. Jednak średnie przereagowanie dla kaskady zewnętrznej wynosi wówczas zaledwie $\alpha_{sr}^z = 0.482$.

Jako kryterium wyboru najlepszego wyniku wzięto średnią z wielkości uzyskanych dla danego czasu przereagowania. I tak, średnie te wynoszą:

$$- \text{ dla } \tau_p = 5.8 \text{ i } \tau_p = 8.5 \quad \alpha_{sr} = \frac{0.525 + 0.747}{2} = 0.636,$$

$$- \text{ dla } \tau_p = 15.3 \quad \alpha_{sr} = \frac{0.525 + 0.726}{2} = 0.6255,$$

$$- \text{ dla } \tau_p = 1.6 \quad \alpha_{sr} = \frac{0.761 + 0.482}{2} = 0.6215.$$

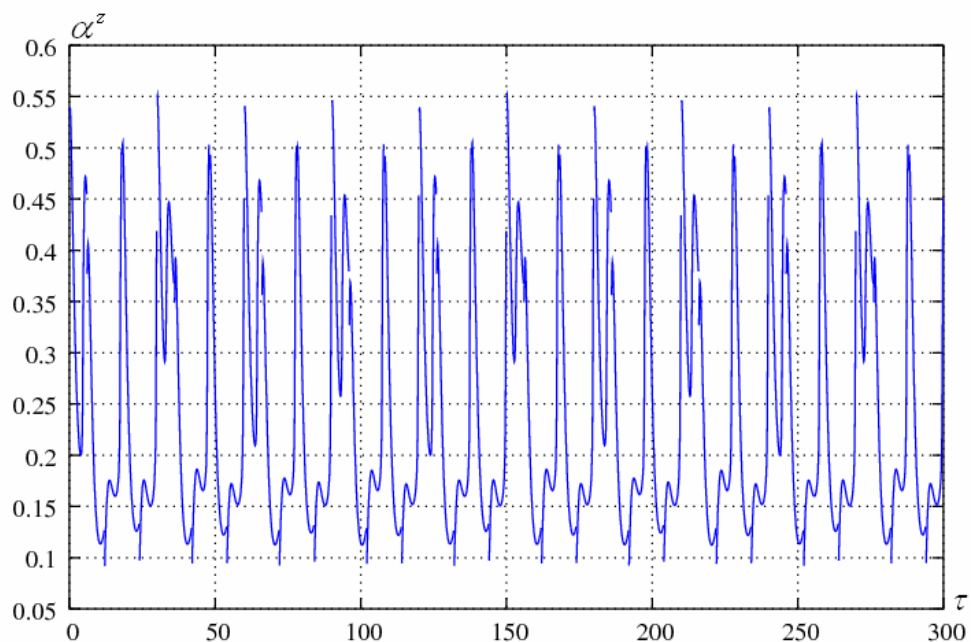
Optymalnym rozwiązaniem jest zatem okres przełączeń $\tau_p = 8.5$ (ze względów technologicznych korzystniejszy od czasu $\tau_p = 5.8$). Przereagowania wynoszą wówczas: dla kaskady zewnętrznej $\alpha_{sr}^z = 0.525$ oraz dla kaskady wewnętrznej $\alpha_{sr}^w = 0.747$. Wartości te są wyższe od przereagowań z poprzedniego wariantu odpowiednio o 10% i 18%.

5.2.6. Dwie kaskady cieplnie sprzężone obie pracujące w systemie rewersyjnym.

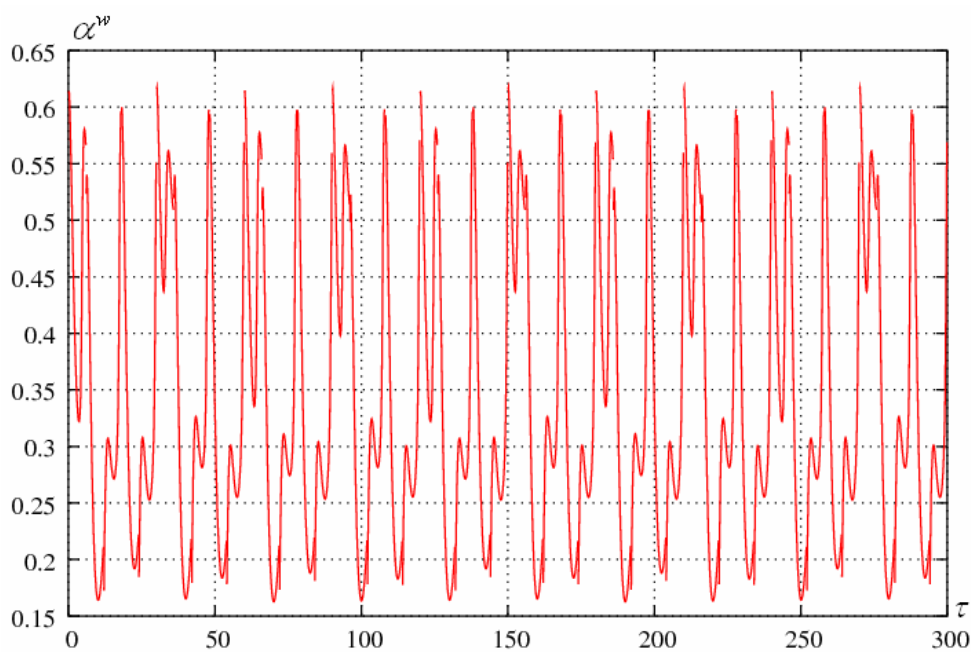
Wariant współprądowy

Dla analizy tego przypadku dokonano numerycznej symulacji układu równań 4.28-4.33. Uwzględniając ten sam okres przereagowania w obu kaskadach τ_p oraz współprąd w układzie, wartości zmiennych sterujących IO^z oraz IO^w obliczono na bieżąco ze wzoru 4.34.

Zakładając przykładowo $\tau_p = 6$, w wyniku obliczeń otrzymano przebiegi czasowe stopni przereagowań. Na Rys. 5.98 przedstawiono czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej, natomiast na Rys. 5.99 dla kaskady wewnętrznej.

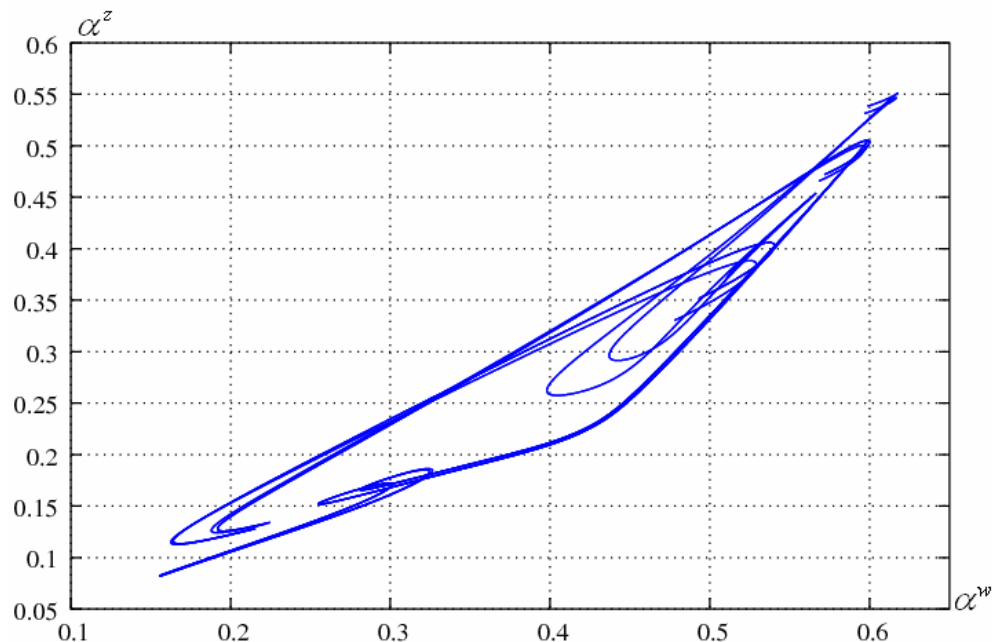


Rys. 5.98 Układ dwóch współprądowych kaskad ciepłnie sprzężonych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 6$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



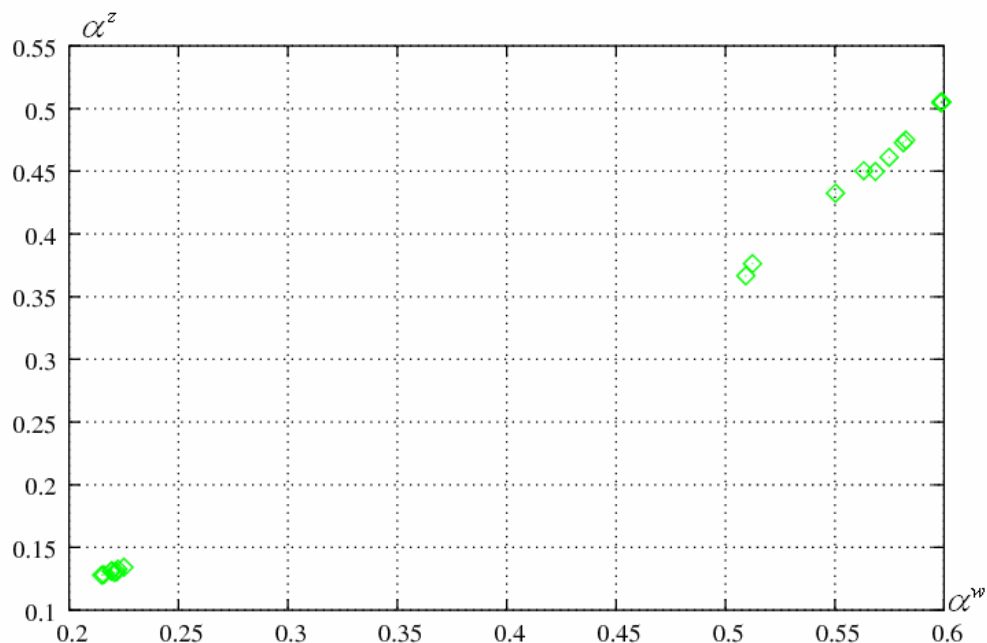
Rys. 5.99 Układ dwóch współprądowych kaskad ciepłnie sprzężonych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 6$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

Widoczne tu oscylacje, mimo, że są skomplikowane, mają charakter okresowy, co potwierdza płaszczyzna fazowa pokazana na Rys. 5.100.



Rys. 5.100 Płaszczyzna fazowa. Przebiegi w stanie ustalonym układu kaskad współprądowych, obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 6$.

Gdy w obu kaskadach jednocześnie przerzucamy strumień zasilający, nie ulega zmianie charakter przepływu, tj. układ stale pracuje współprądowo. Natomiast co okres τ_p zmienia się położenie wlotu i wylotu obu kaskad. Stąd cykl pracy układu stanowi czas między kolejnymi przełączeniami strumienia, czyli okres τ_p . Dlatego też przekrój Poincaré przedstawiony na Rys. 5.101 został zdefiniowany co jedno przełączenie, tzn. wartości zmiennych obserwowane są w chwilach $n\tau_p$, $n \in N$.

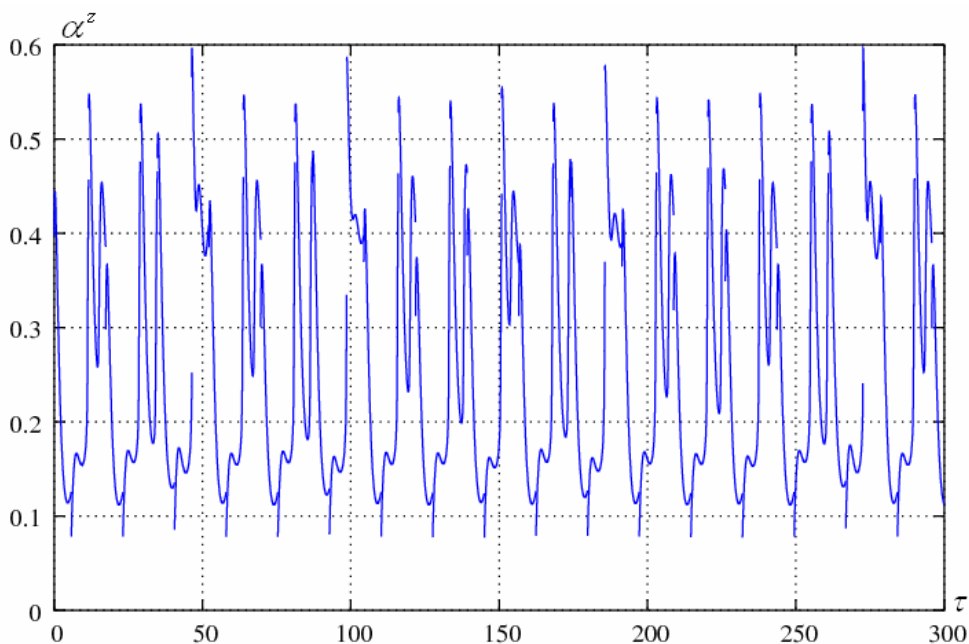


Rys. 5.101 Przekrój Poincaré. Układ cieplnie sprzężonych kaskad współprądowych w stanie ustalonym, obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 6$.

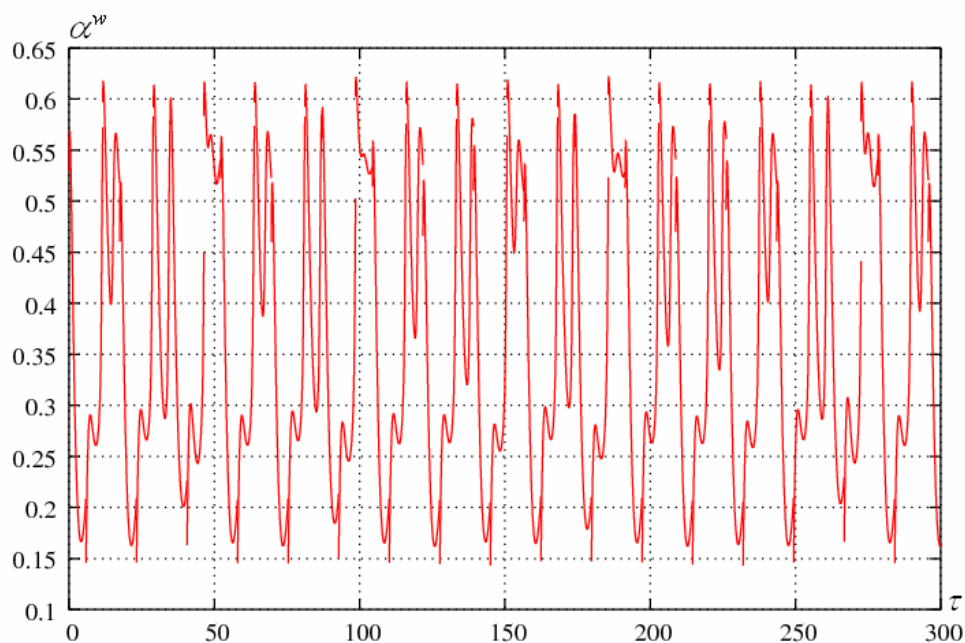
Zaznaczono na nim łącznie 20 punktów, które przedstawiają różne wartości stopni przereagowania w stanie ustalonym układu w chwilach $n\tau_p$, $n \in N$ i świadczą o 20-okresowości rozwiązania.

Dla poszerzenia analizy dokonano również obliczeń dla innej wartości czasu przerzutu. I tak, zakładając $\tau_p = 5.8$, w wyniku symulacji numerycznej otrzymano przebiegi czasowe stopni przereagowania jak na poniższych rysunkach.

Na Rys. 5.102 przedstawiono czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej, a na Rys. 5.103 czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

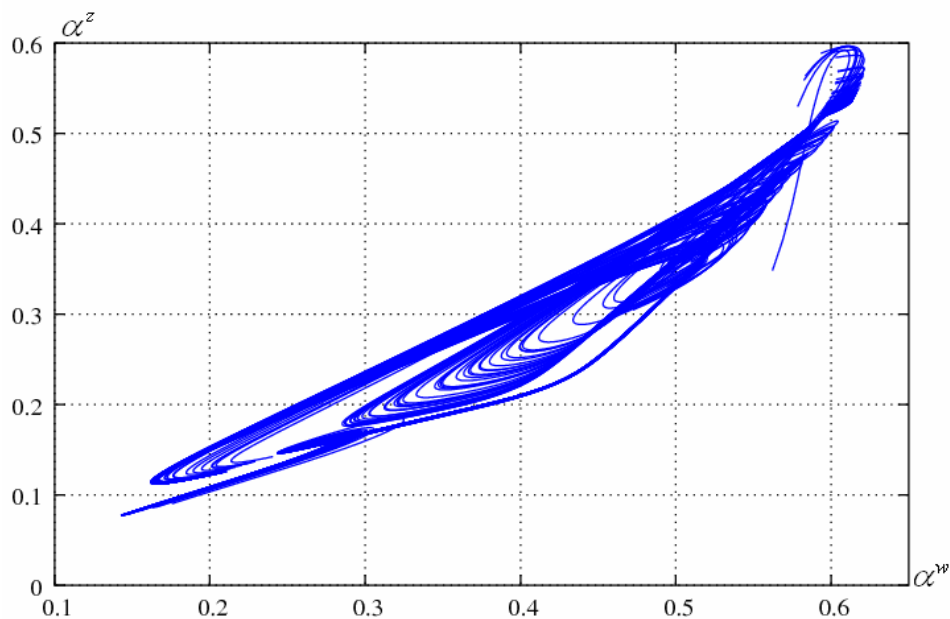


Rys. 5.102 Układ dwóch współprądowych kaskad cieplnie sprzężonych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 5.8$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



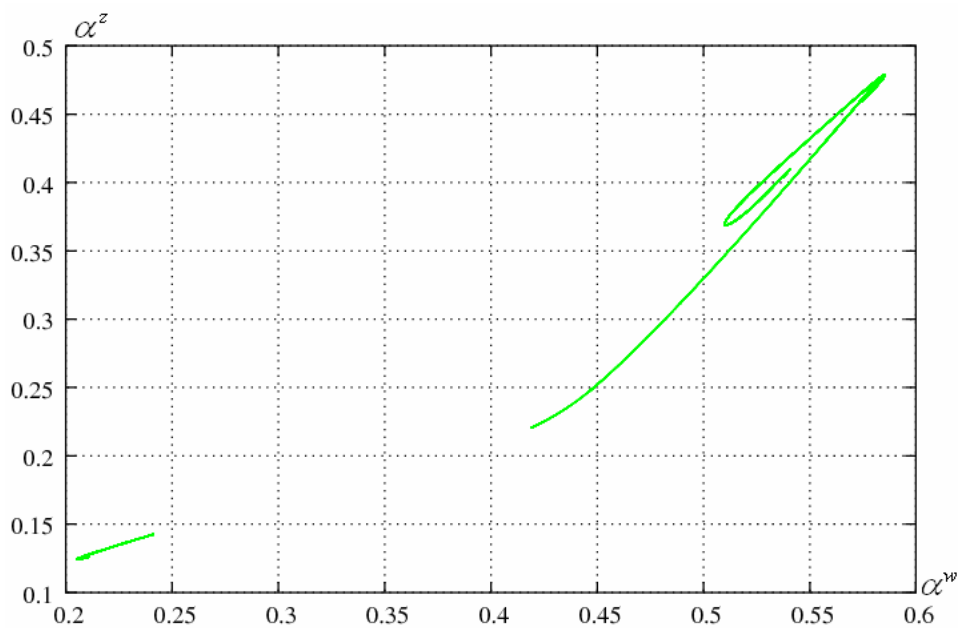
Rys. 5.103 Układ dwóch współprądowych kaskad cieplnie sprzężonych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 5.8$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

Widoczne tu oscylacje o nieregularnym przebiegu dają skomplikowany charakter przebiegu trajektorii na płaszczyźnie fazowej, co pokazano na Rys. 5.104.



Rys. 5.104 Płaszczyzna fazowa. Przereagowania w stanie ustalonym układu kaskad współprądowych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 5.8$.

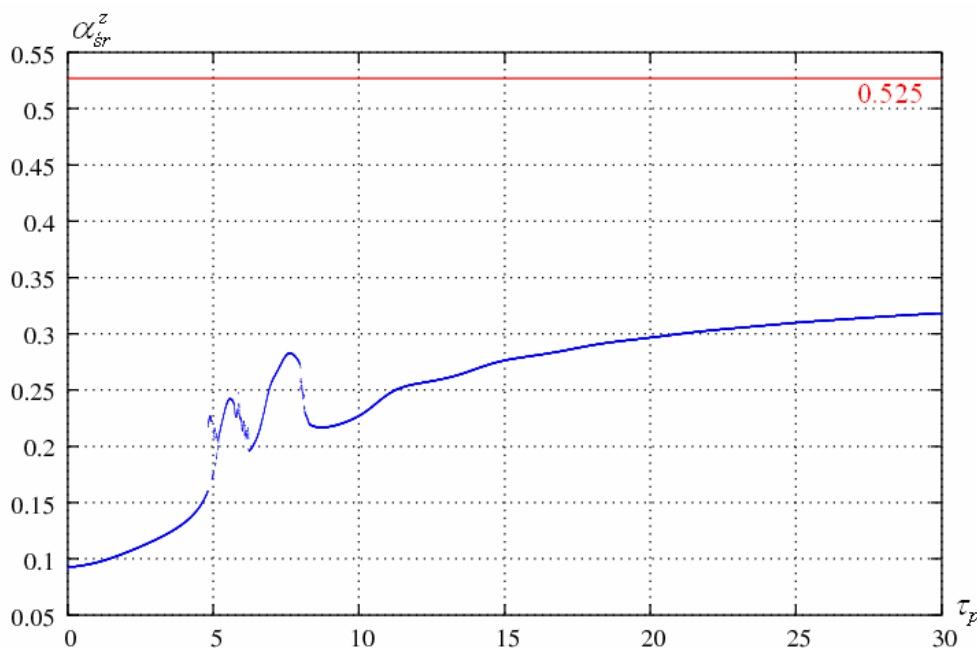
Dla oceny charakteru uzyskanego rozwiązania przygotowano przekrój Poincaré (Rys. 5.105), zdefiniowany poprzez obserwację zmiennych co czas τ_p , który potwierdza pseudookresowość otrzymanego rozwiązania.



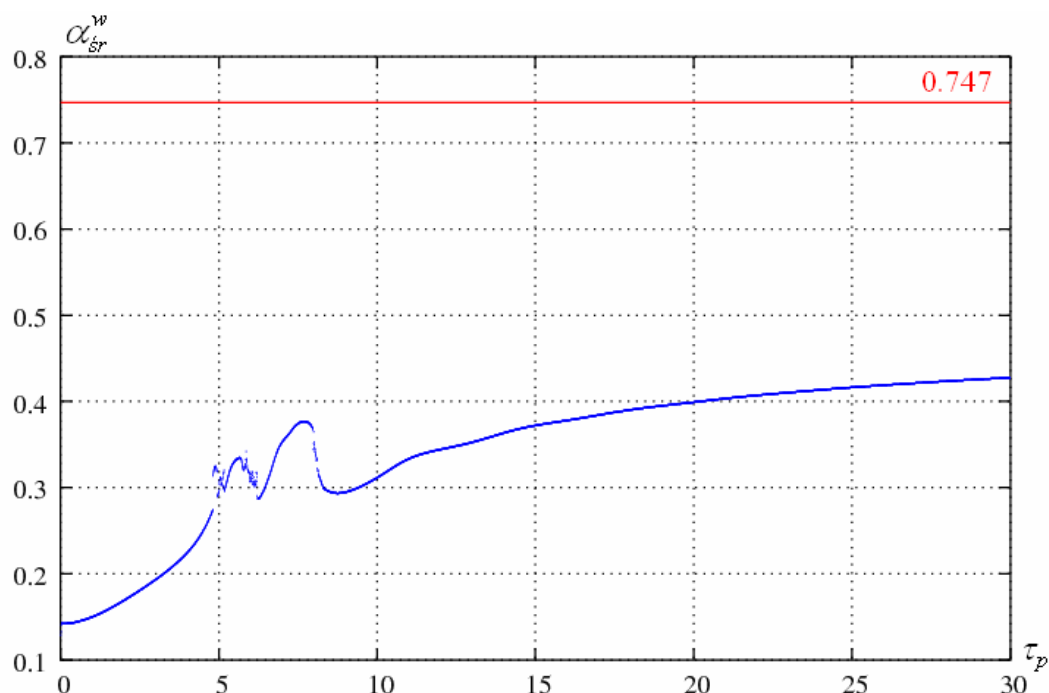
Rys. 5.105 Przekrój Poincaré. Układ cieplnie sprzężonych kaskad współprądowych pracujących w systemie rewersyjnym, $\tau_p = 5.8$.

Podobnie, jak w poprzednich przypadkach, aby ocenić średnie przereagowania tego wariantu układu przebadano szerszy zakres zmienności τ_p .

W wyniku obliczeń uzyskano dwa wykresy, odpowiednio dla kaskady zewnętrznej na Rys. 5.106 i dla kaskady wewnętrznej na Rys. 5.107. Dodatkowo na poszczególnych wykresach zaznaczono najlepsze uzyskane do tej pory rezultaty dla $Le=1.1$, tj. średnie przereagowania uzyskane z układu, w którym tylko zewnętrzna kaskada pracuje rewersyjnie, z czasem przełączeń $\tau_p = 8.5$.



Rys. 5.106 Porównanie uzyskanych średnich przereagowań dla kaskady zewnętrznej. Linia niebieska: cieplnie sprzężone kaskady współprądowe pracujące w systemie rewersyjnym; Linia czerwona: cieplnie sprzężone kaskady, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 8.5$.



Rys. 5.107 Porównanie uzyskanych średnich przereagowań dla kaskady wewnętrznej. Linia niebieska: cieplnie sprzężone kaskady współprądowe pracujące w systemie rewersyjnym; Linia czerwona: cieplnie sprzężone kaskady, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 8.5$.

Z powyższych wykresów wynika, że w całym badanym zakresie zmienności τ_p średnie przereagowania uzyskane w tym układzie są znacząco niższe od tych, otrzymano poprzednio, tj. w układzie z przerzutem surowca tylko w zewnętrznej kaskadzie, z czasem przerzutu $\tau_p = 8.5$.

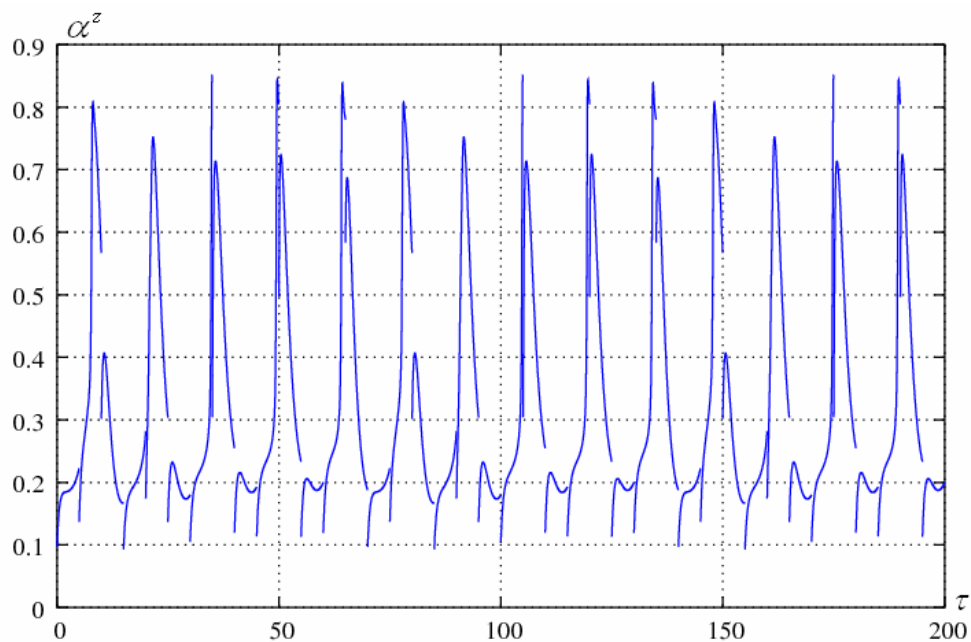
Tak więc, jak pokazuje ten przykład, zastosowanie systemu rewersyjnego w obu kaskadach równocześnie pogorszyło średnie przereagowanie w całym zakresie przyjętej zmienności τ_p .

Wariant przeciwprądowy

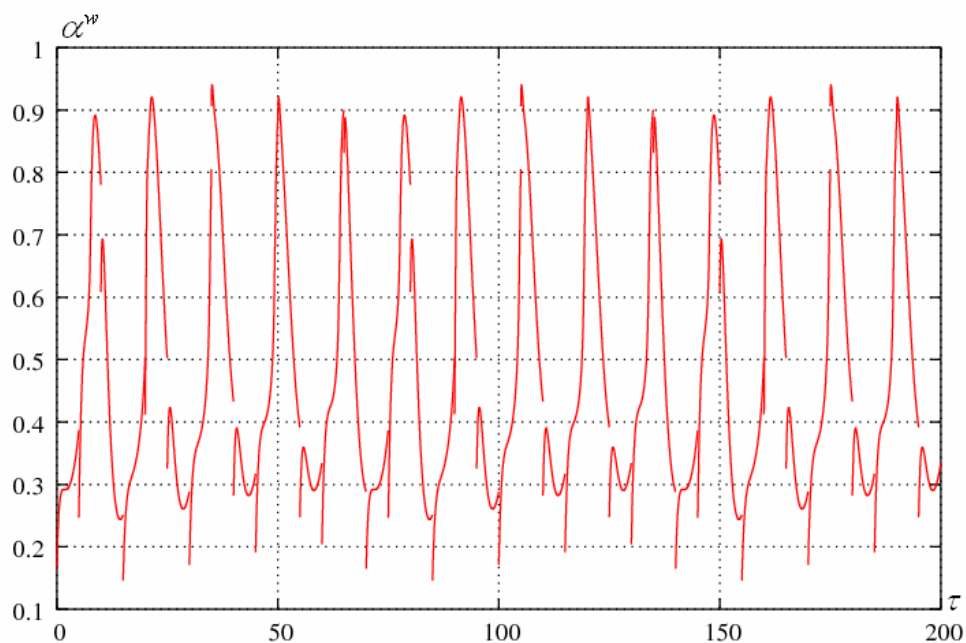
Dla analizy tego przypadku dokonano numerycznej symulacji układu równań 4.28-4.33. Uwzględniając pracę układu w przeciwprądzie oraz jednoczesne przerzuty surowców w obu kaskadach co ten sam okres τ_p , wartość zmiennej IO^z wyznaczano ze wzoru 4.34, natomiast IO^w ze wzoru 4.35.

Zakładając przykładowo $\tau_p = 5$, w wyniku obliczeń numerycznych otrzymano przebiegi czasowe stopni przereagowań, jak na Rys. 5.108 i Rys. 5.109.

Na Rys. 5.108 przedstawiono czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej, natomiast na Rys. 5.109 dla kaskady wewnętrznej.

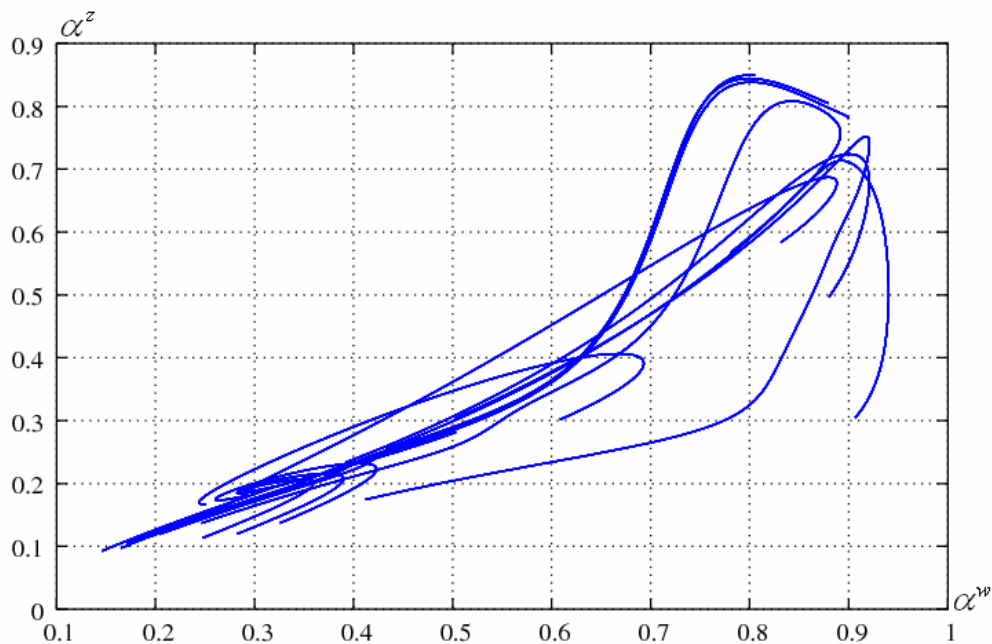


Rys. 5.108 Układ dwóch przeciwwrótowych kaskad cieplnie sprzężonych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 5$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



Rys. 5.109 Układ dwóch przeciwwrótowych kaskad cieplnie sprzężonych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 5$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

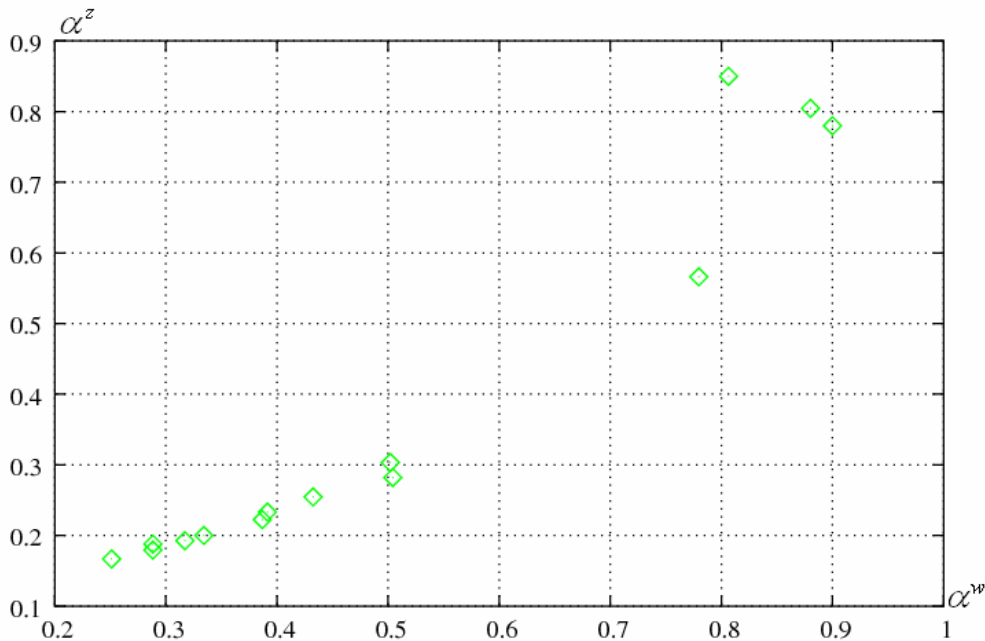
Widoczne są na nich oscylacje o okresie równym $14\tau_p$. Potwierdzeniem tego jest płaszczyzna fazowa przedstawiona na Rys. 5.110.



Rys. 5.110 Płaszczyzna fazowa. Przebiegania w stanie ustalonym układu kaskad przeciwnych, obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 5$.

Jak wspomniano już w poprzednim wariantcie, wprowadzenie systemu rewersyjnego w obu kaskadach równocześnie nie wpływa na charakter przepływu. Natomiast co czas przerzutu τ_p zmienia się jedynie położenie wlotu i wylotu obu kaskad, w wyniku czego na powyższych wykresach widoczny jest brak ciągłości.

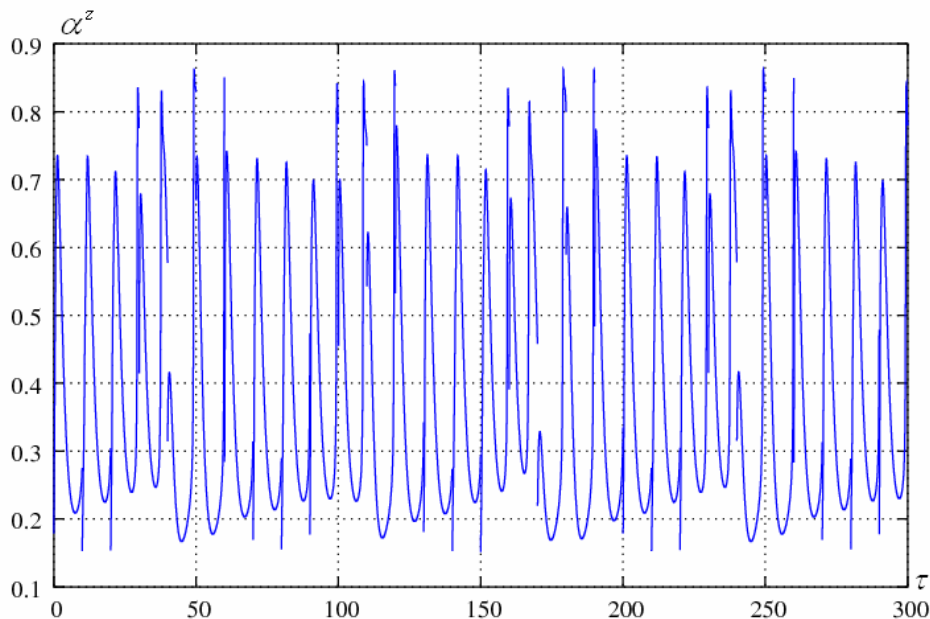
Na Rys. 5.111 przedstawiono przekrój Poincaré, na którym pojawiło się czterdzieści punktów, reprezentujących wartości zmiennych w chwilach przełączeń strumienia. Wykres ten potwierdza 14-okresowość rozwiązania.



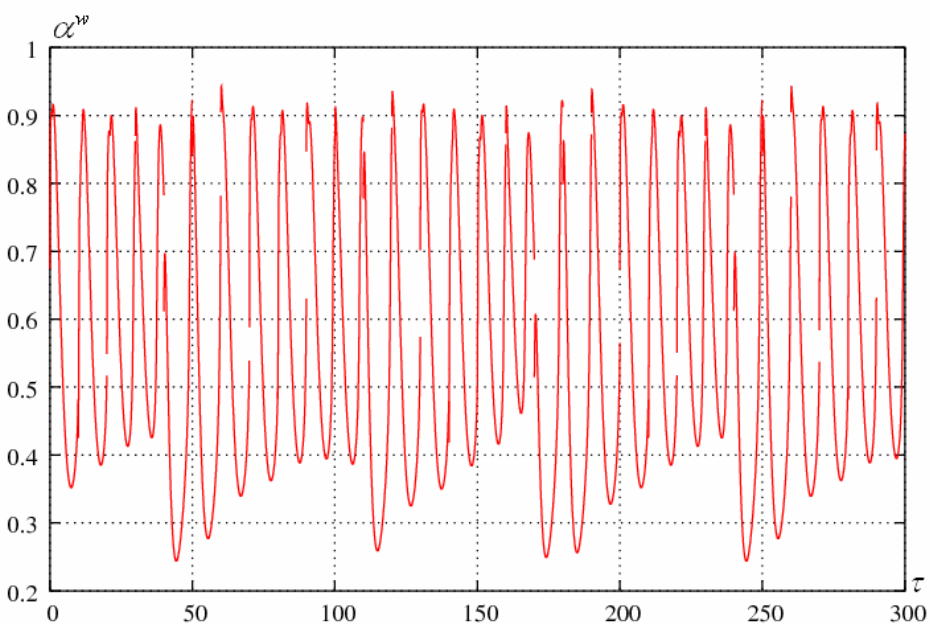
Rys. 5.111 Przekrój Poincaré. Układ cieplnie sprzężonych kaskad przeciwnych, pracujących w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 5$.

Dla poszerzenia analizy dokonano symulacji numerycznej także dla innej wartości czasu przetrzywania surowca w układzie.

I tak, zakładając $\tau_p = 10$, w wyniku obliczeń otrzymano następujące przebiegi czasowe stopni przereagowania. Na Rys. 5.112 przedstawiono czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej, a na Rys. 5.113 czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

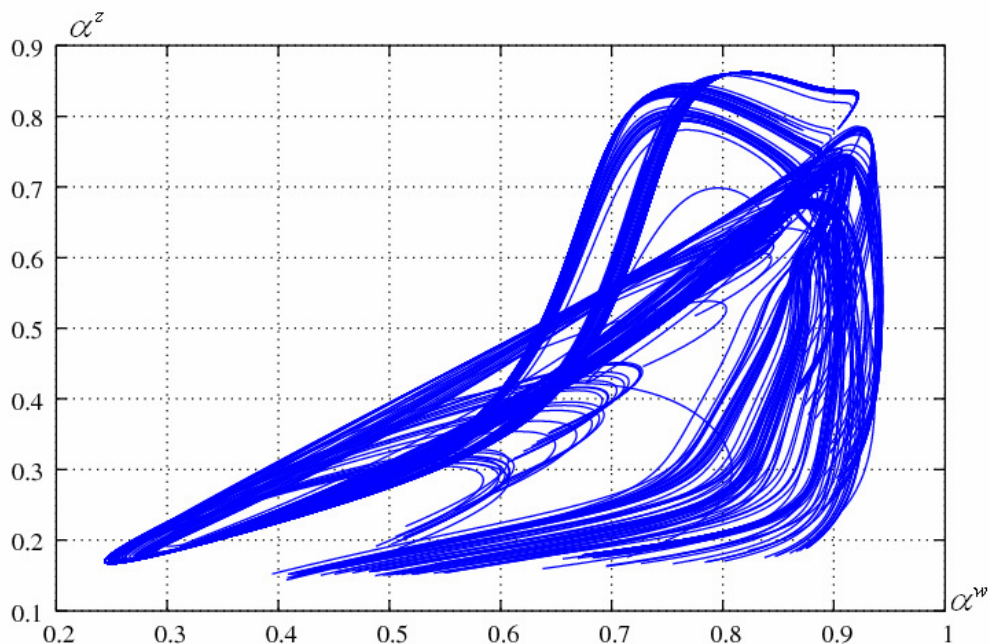


Rys. 5.112 Układ dwóch przeciwrządowych kaskad ciepłnie sprzężonych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 10$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



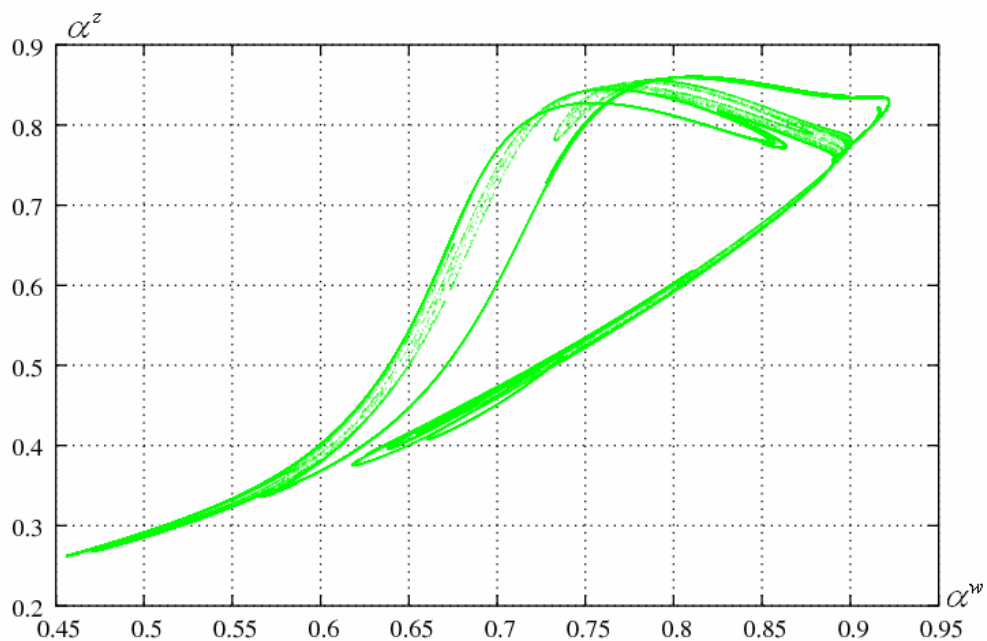
Rys. 5.113 Układ dwóch przeciwrządowych kaskad ciepłnie sprzężonych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 10$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

Widoczne na tych wykresach oscylacje o nieregularnym przebiegu dały skomplikowany charakter przebiegu trajektorii na płaszczyźnie fazowej, przedstawionej na Rys. 5.114 (dziwny atraktor).



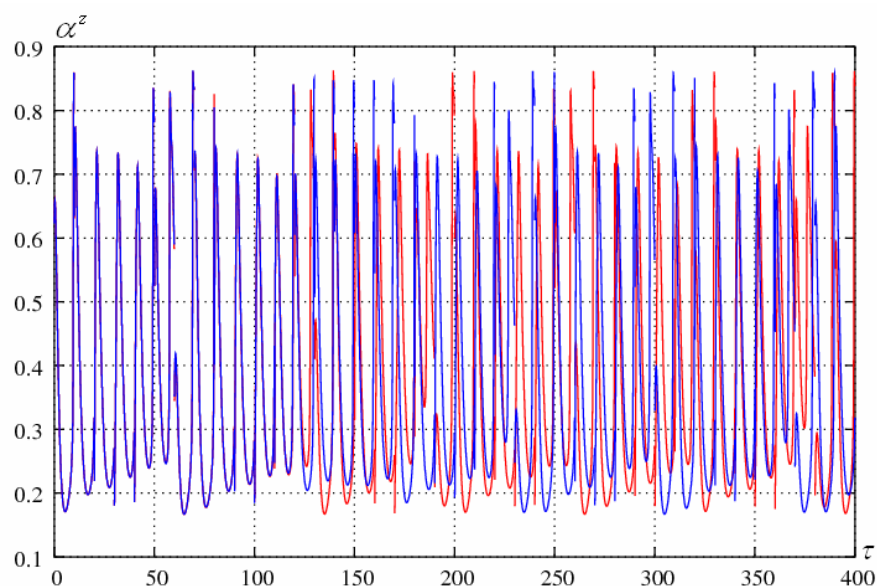
Rys. 5.114 Płaszczyzna fazowa. Przereagowania w stanie ustalonym układu kaskad przeciwnych, obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 10$.

Chmura punktów na przekroju Poincaré przedstawia - typowy dla chaosu - atraktor Henona (Rys. 5.115).

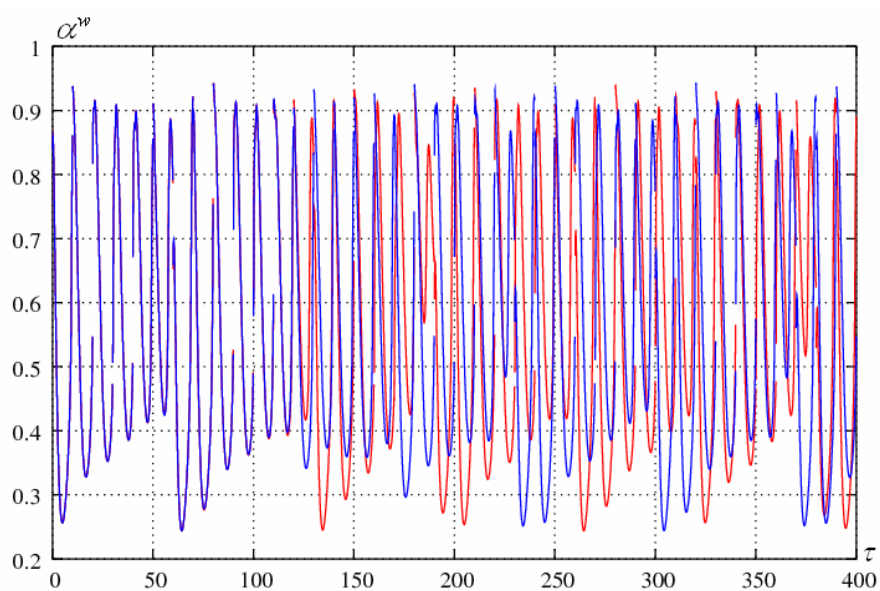


Rys. 5.115 Przekrój Poincaré dla przereagowania w chwili przełączeń, przeciwnych kaskady pracujące w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 10$.

Potwierdzeniem chaotycznego zachowania omawianego wariantu modelu w stanie ustalonym dla czasu przereagowania $\tau_p = 10$ jest także wrażliwość układu na zmianę warunków początkowych. Na Rys. 5.116 przedstawiono, jak niewielkie zaburzenie wpływa na przebieg czasowy na wylocie kaskady zewnętrznej, natomiast na Rys. 5.117 na wylocie kaskady wewnętrznej.



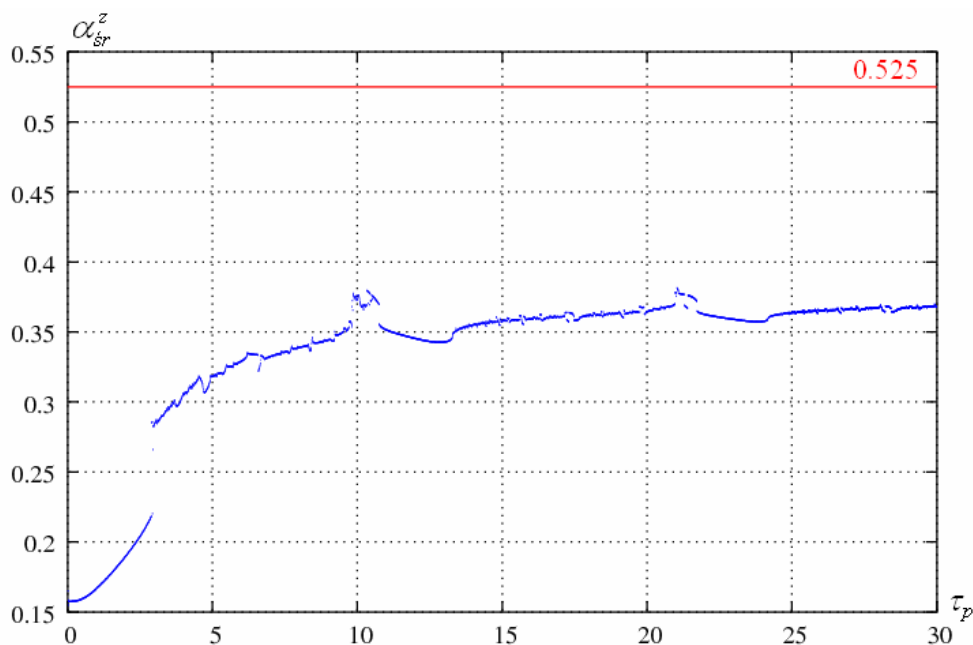
Rys. 5.116 Wrażliwość układu na warunki początkowe - przebiegi czasowe stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej. Układ dwóch przeciwnieprądowych kaskad cieplnie sprzężonych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 10$.



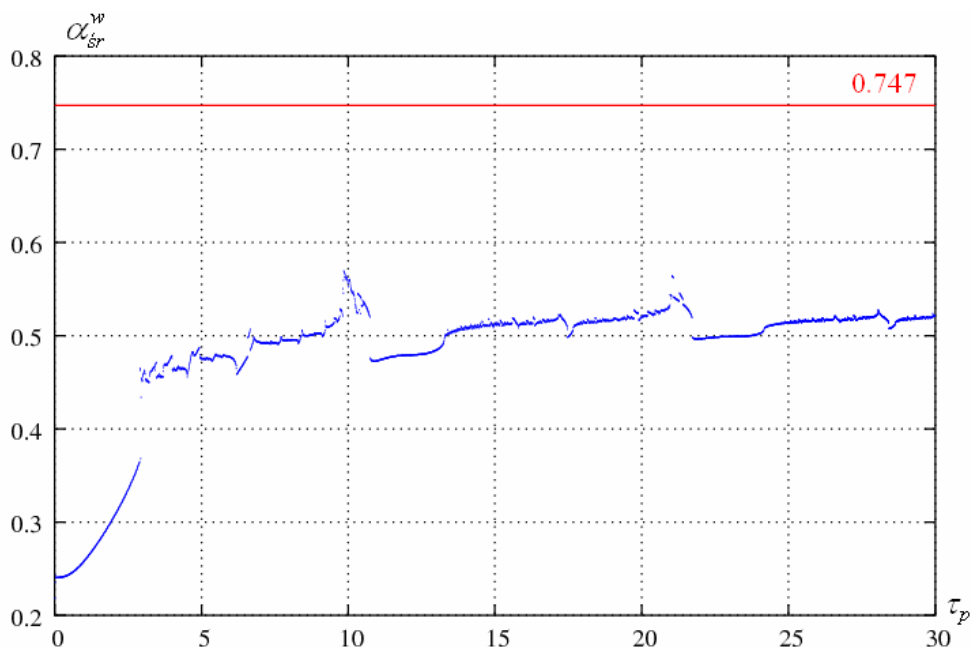
Rys. 5.117 Wrażliwość układu na warunki początkowe - przebiegi czasowe stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej. Układ dwóch przeciwnieprądowych kaskad cieplnie sprzężonych - obie pracują w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 10$.

Podobnie jak w poprzednich przypadkach, aby ocenić średnie przereagowania tego wariantu układu przebadano szerszy zakres zmienności τ_p .

W wyniku obliczeń uzyskano dwa wykresy, przedstawiające średnie przereagowanie w stanie ustalonym; odpowiednio: dla kaskady zewnętrznej na Rys. 5.118 i dla kaskady wewnętrznej na Rys. 5.119. Dodatkowo na poszczególnych wykresach zaznaczono wartości najlepszych uzyskanych do tej pory rezultatów, tj. średnie przereagowania uzyskane z układu, w którym tylko zewnętrzna kaskada pracuje rewersyjnie, z czasem przełączeń $\tau_p = 8.5$.



Rys. 5.118 Porównanie uzyskanych średnich przereagowań dla kaskady zewnętrznej. Linia niebieska: ciepnie sprężone kaskady przeciwprądowe pracujące w systemie rewersyjnym; Linia czerwona: ciepnie sprężone kaskady, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 8.5$.

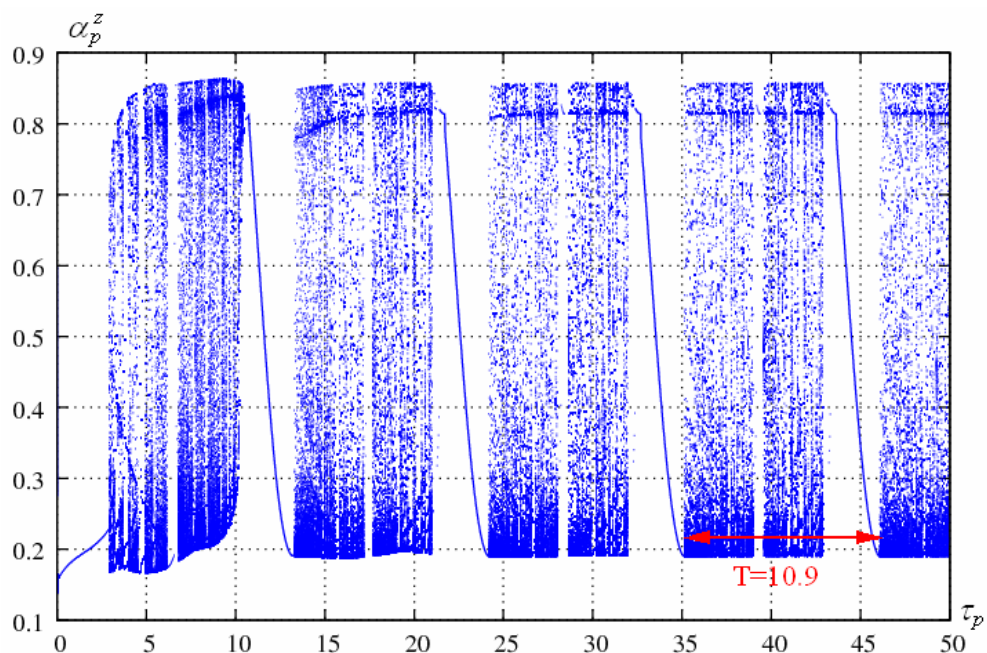


Rys. 5.119 Porównanie uzyskanych średnich przereagowań dla kaskady wewnętrznej. Linia niebieska: cieplnie sprzężone kaskady przeciwwradowe pracujące w systemie rewersyjnym; Linia czerwona: cieplnie sprzężone kaskady, zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 8.5$.

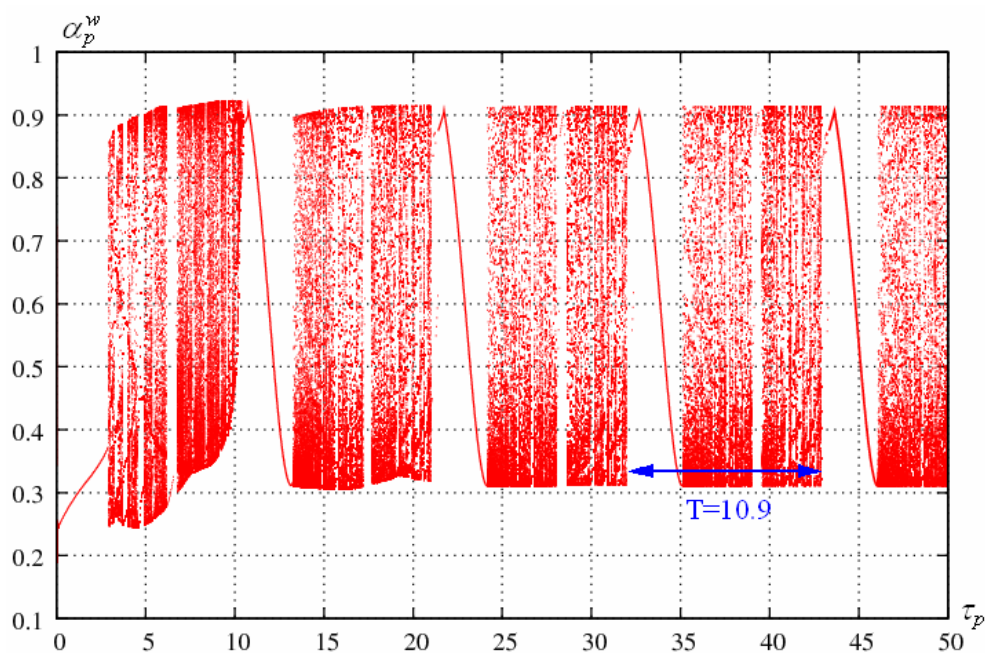
Z wykresów tych wynika, że w całym badanym zakresie zmienności τ_p średnie przereagowania uzyskane w analizowanym tu układzie są znacząco niższe od tych najlepszych, tj. które uzyskano w układzie z przerzutem surowca tylko w zewnętrznej kaskadzie, z czasem przerzutu $\tau_p = 8.5$.

Tak więc, jak pokazuje ten i poprzedni wariant, wprowadzenie systemu rewersyjnego w obu kaskadach jednocześnie pogorszyło średnie przereagowanie układu w całym zakresie przyjętej zmienności τ_p .

Na koniec sprawdzono, czy zjawisko powtarzania się okien chaotycznych, odnotowane w rozdziale 5.1.6. dla $Le = 1$, ma miejsce również dla $Le = 1.1$. W tym celu ponownie sporządzono diagramy bifurkacyjne α_p^z i α_p^w w funkcji czasu przerzutu τ_p , jak na Rys. 5.120 i Rys. 5.121. Tak jak poprzednio, poszczególne zmienne oznaczają stopień przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej lub wewnętrznej w chwilach przełączeń strumieni.

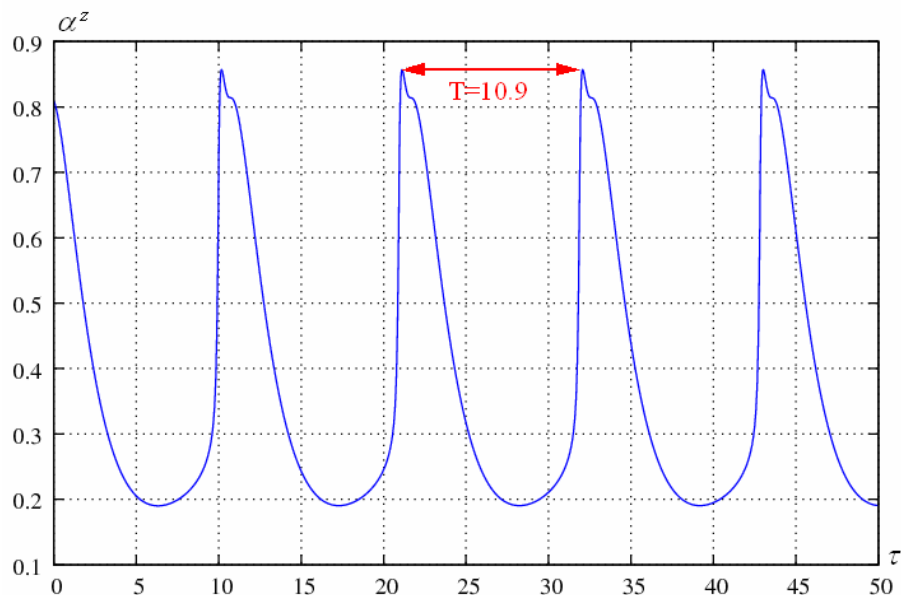


Rys. 5.120 Diagram stanów ustalonych stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej. Układ cieplnie sprzężonych kaskad przeciwpływowych, obie pracują w systemie rewersyjnym.

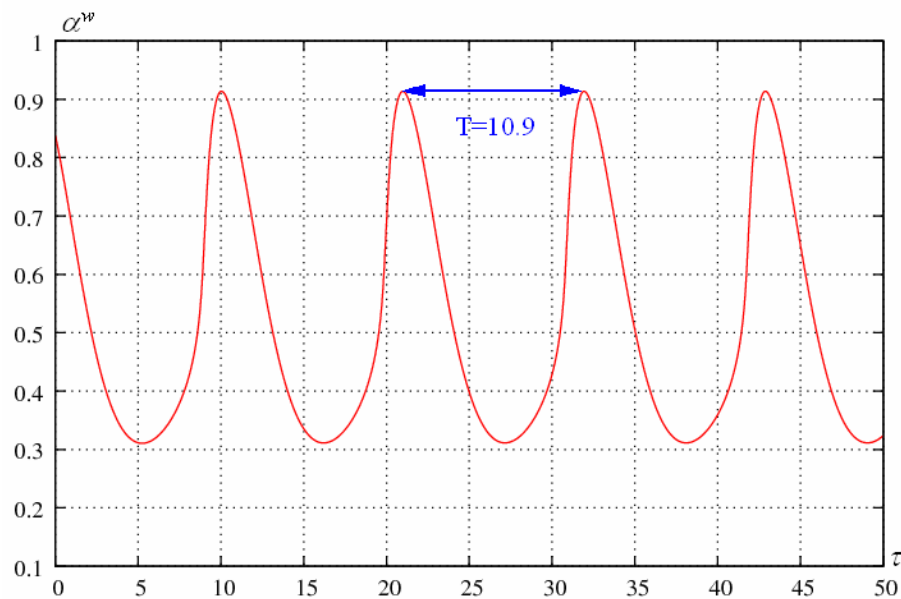


Rys. 5.121 Diagram stanów ustalonych stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej. Układ cieplnie sprzężonych kaskad przeciwpływowych, obie pracują w systemie rewersyjnym.

Jak widać, wspomniane zjawisko pojawia się także dla $Le=1.1$. Z powyższych wykresów można odczytać, że dla odpowiednio dużych wartości τ_p okna chaotyczne oraz okna periodycznych oscylacji powtarzają się okresowo. Okres powtarzania wynosi w tym przypadku $T=10.9$ i jest równy okresowi oscylacji zmiennych stanu układu bez przerwania strumienia (Rys. 5.122 i Rys. 5.123).



Rys. 5.122 Przebieg czasowy przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej. Układ przeciuprądowych kaskad pracujących bez przerwania surowca.



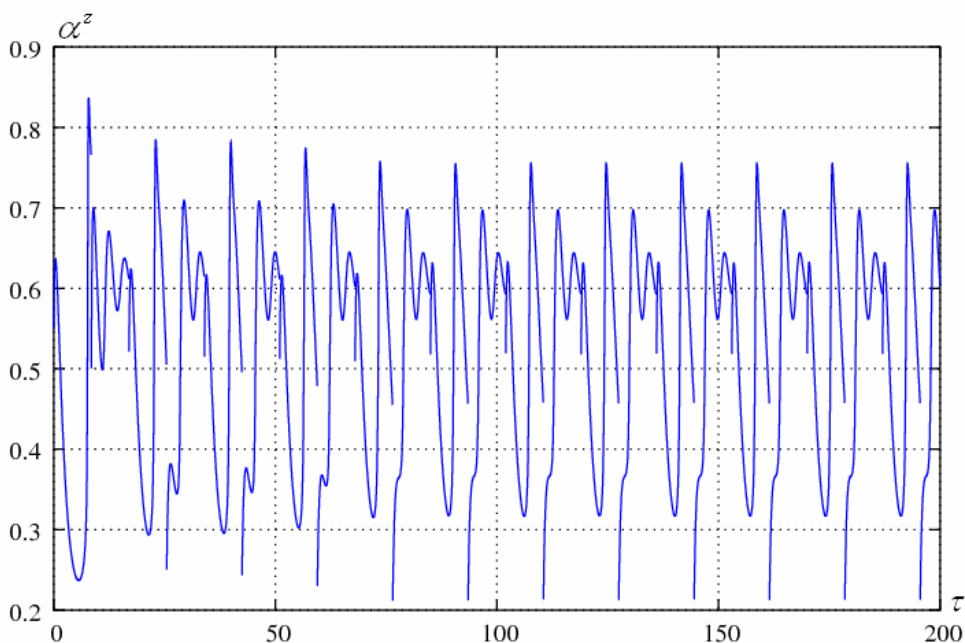
Rys. 5.123 Przebieg czasowy przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej. Układ przeciuprądowych kaskad pracujących bez przerwania surowca.

Podsumowanie rozdziału

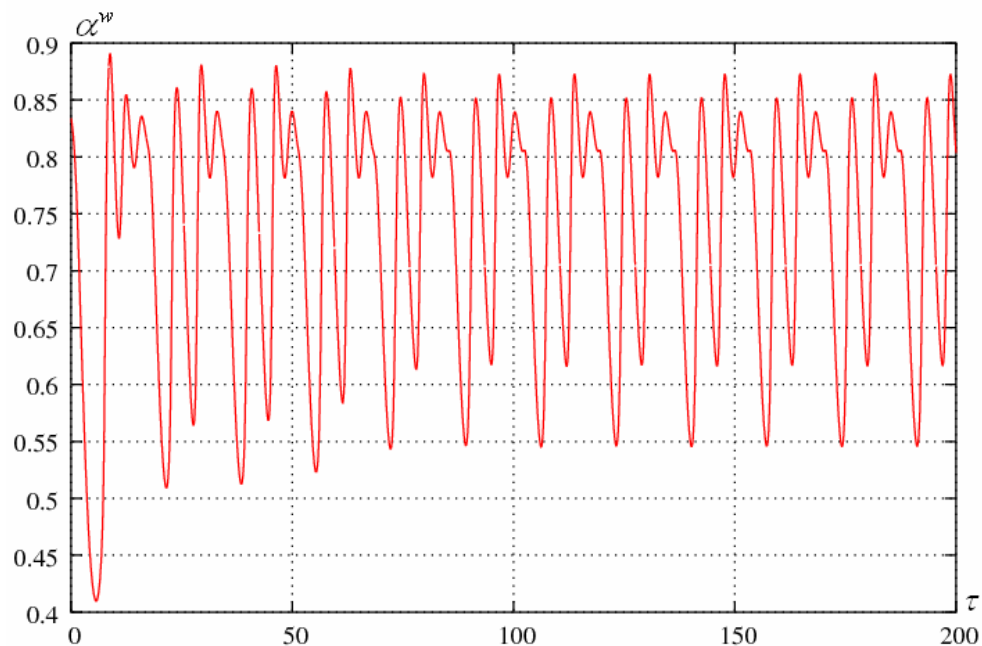
Powyższa analiza ponownie pokazała, że poprawę wyników osiąga się, gdy w cieplnie sprzężonym układzie przerzut stosuje się tylko w jednej z kaskad. Natomiast najlepsze przereagowania uzyskano, gdy przerzut surowca zastosowano w kaskadzie zewnętrznej, z czasem przełączeń $\tau_p = 8.5$.

Dla zaprezentowania dynamicznego charakteru tego optymalnego rozwiązania, zamieszczono poniższe wykresy: przebiegów czasowych, płaszczyzn fazowych i przekroi Poincaré.

I tak, na Rys. 5.124 przedstawiono czasową zmianę przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej, natomiast na Rys. 5.125 dla kaskady wewnętrznej.

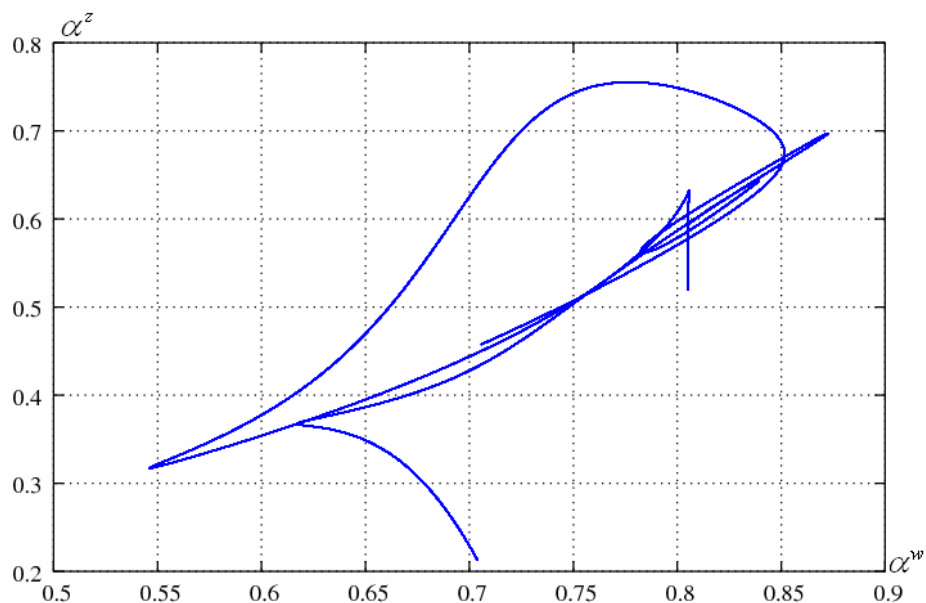


Rys. 5.124 Układ dwóch kaskad cieplnie sprzężonych - zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 8.5$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady zewnętrznej.



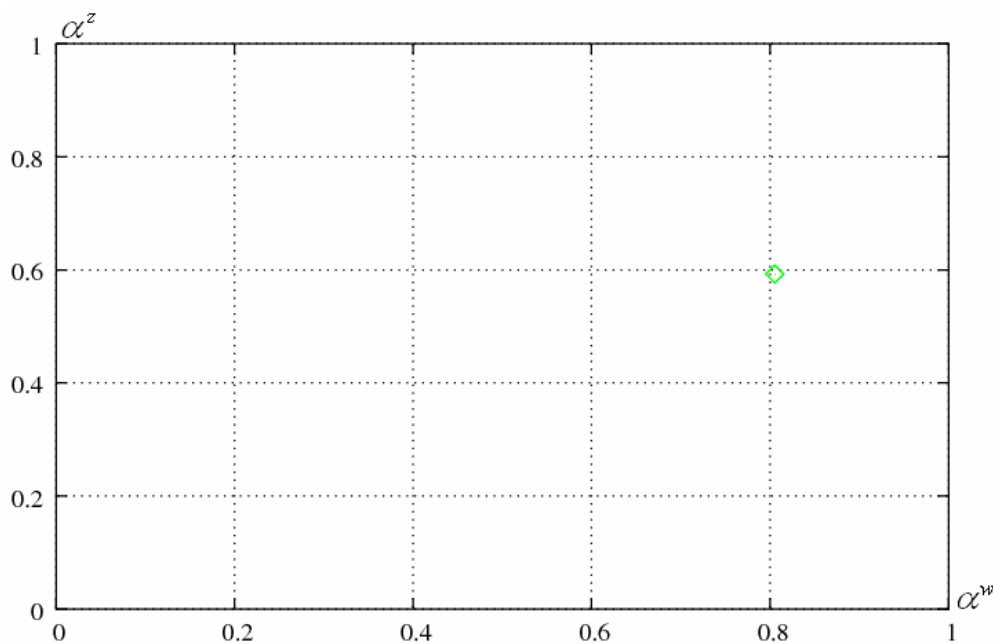
Rys. 5.125 Układ dwóch kaskad ciepnie sprzężonych - zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 8.5$. Przebieg czasowy stopnia przereagowania na wylocie kaskady wewnętrznej.

Widoczne tu nieregularne oscylacje wynikają z przełączania kierunku strumienia zasilającego w kaskadzie zewnętrznej, a co za tym idzie - z cyklicznych zmian wlotu i wylotu tej kaskady. Potwierdzeniem okresowości rozwiązania jest płaszczyzna fazowa przedstawiona na Rys. 5.126.



Rys. 5.126 Płaszczyzna fazowa. Przereagowania w stanie ustalonym układu ciepnie sprzężonych kaskad - zewnętrzna pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 8.5$.

Dla oceny charakteru rozwiązania, skonstruowano przekrój Poincaré, zdefiniowany poprzez obserwację zmiennych co czas $2\tau_p = 17$ (Rys. 5.127).



Rys. 5.127 Przekrój Poincaré. Układ cieplnie sprzężonych kaskad - zewnętrzna kaskada pracuje w systemie rewersyjnym: $\tau_p = 8.5$.

W stanie ustalonym na wykresie tym widać tylko jeden punkt, co potwierdza, że uzyskano 1-okresowe rozwiązanie o okresie równym $2\tau_p = 17$.

Z wszystkich przedstawionych tu wykresów wynika, że otrzymane rozwiązanie, dające najlepsze średnie przereagowania omawianych procesów dla $Le = 1.1$, ma charakter okresowy.

6. Podsumowanie i wnioski

W niniejszej pracy dokonano teoretycznej analizy dynamiki systemu reaktorów chemicznych, opartego na cieplnie sprzężonych kaskadach CSTR-ów z cyklicznym przerzutem strumieni surowców, pod kątem intensywności przereagowania układu. Celem pracy było określenie takiego wariantu systemu, który daje najwyższe średnie przereagowanie.

Dla prostoty obliczeń, która nie zmienia jakości wyników, przyjęto, że poszczególne kaskady składają się z dwóch CSTR-ów, wpływają do nich te same strumienie surowca o tym samym natężeniu i przebiegają w nich te same reakcje chemiczne. Jediną różnicą było to, że kaskada zewnętrzna chłodzona była czynnikiem o stałej temperaturze T_H (w zapisie bezwymiarowym θ_H).

Badania przeprowadzono dla różnych wartości pojemności cieplnych reaktorów, czyli dla różnych wartości liczby Lewisa Le . W pierwszej kolejności przyjęto $Le=1$, a następnie $Le=1.1$. W obu przypadkach wykazano możliwość istnienia stężeniowo-temperaturowych oscylacji okresowych, pseudookresowych lub chaotycznych. Dlatego też dla celów porównawczych wykorzystywano wartość średniego stopnia przereagowania.

Badania rozpoczęto od najprostszego układu, złożonego z kaskady dwóch CSTR-ów, chłodzonych czynnikiem o stałej temperaturze T_H . W pierwszej kolejności sprawdzono zachowanie modelu układu bez przerzutu surowca w stanie ustalonym. Uzyskane w wyniku symulacji numerycznej rozwiązanie przedstawiono na przebiegu czasowym. Następnie w kaskadzie wprowadzono system rewersyjny, tzn. co stały okres czasu τ_p zmieniano kierunek przepływu strumienia zasilającego na przeciwny. Dla przykładowego czasu przerzutu wykonano przebieg czasowy. Widoczne na nim oscylacje wynikały wyłącznie z wprowadzenia systemu rewersyjnego. W dalszej części pracy szczegółowo przebadano wpływ czasu τ_p na wartość przereagowania układu w stanie ustalonym. Uzyskane wyniki przedstawiono na diagramie bifurkacyjnym. Na wykres ten naniesiono także

uzyskaną poprzednio wartość stopnia przereagowania układu pracującego bez przerzutu. Pokazano w ten sposób, że dla rozważanego zestawu parametrów ruchowych układu zastosowanie systemu rewersyjnego nie polepszyło przereagowania kaskady CSTR-ów.

Następnie zmodyfikowano model układu poprzez wprowadzenie do systemu drugiej kaskady CSTR-ów. Założono, że kaskady są cieplnie sprzężone, obie zasilane są niezależnie, a kaskada zewnętrzna nadal chłodzona jest czynnikiem o stałej temperaturze. Rozpatrzono dwa możliwe charaktery przepływu w takim układzie, tj. współprądowy (strumienie w obu kaskadach płyną w tym samym kierunku) oraz przeciwprądowy (kierunki przepływu strumieni w kaskadach są przeciwne). W obu przypadkach zbadano zachowanie systemu bez przerzutu surowca. Uzyskane w wyniku symulacji numerycznej rozwiązania przedstawiono na przebiegach czasowych. Ich charakter w stanie ustalonym zobrazowano na płaszczyznach fazowych. W przypadku współprądu był to punkt obrazujący stan stacjonarny, dla przeciwprądu natomiast pojawił się cykl graniczny.

Uzyskane tu średnie przereagowania zostały porównane zarówno z otrzymanym poprzednio przereagowaniem pojedynczej kaskady, jak i między sobą. Okazało się, że zdecydowanie najlepsze średnie przereagowanie dał wariant przeciwprądowy.

Następnie do układu cieplnie sprzężonych kaskad CSTR-ów wprowadzono system rewersyjny. Ze względu na niezależne zasilanie obu kaskad przerzut surowca w każdej z nich mógł odbywać się niezależnie. A więc system rewersyjny mógł dotyczyć zarówno jednej, jak i obu kaskad równocześnie. Zatem ostatecznie system rewersyjny można było wprowadzić do rozważanego układu na cztery różne sposoby, tj. w kaskadzie wewnętrznej, zewnętrznej, jednocześnie w obu kaskadach pracujących we współprądzie lub jednocześnie w obu kaskadach pracujących w przeciwprądzie. W dalszej części pracy przeanalizowano osobno każdy z tych przypadków według opisanego poniżej schematu. W ten sposób sprawdzono, jak wariantowość systemu rewersyjnego wpłynie na przereagowanie układu.

Na początku sprawdzano zachowanie dynamiczne danego wariantu systemu dla dwóch przykładowych czasów przełączeń τ_p . Uzyskane w wyniku symulacji numerycznych rozwiązania o charakterze wielookresowym, pseudookresowym

bądź chaotycznym przedstawiano na przebiegach czasowych, płaszczyznach fazowych oraz przekrojach Poincaré. Jednak najważniejszą rolę odegrała szczegółowa analiza wpływu okresu między kolejnymi przerzutami surowca na średnie stopnie przereagowania poszczególnych kaskad. Wyniki, uzyskane w wyniku symulacji numerycznych, przedstawiono na wykresach w funkcji czasu τ_p dla obu kaskad. Dodatkowo na diagramy te nanoszono najlepsze uzyskane do tej pory wartości średniego przereagowania. W ten sposób można było ustalić, czy istnieje taki czas τ_p , dla którego układ z tym typem systemu rewersyjnego dodatkowo zwiększy najlepsze średnie przereagowania systemu uzyskane dotychczas. W wyniku takich porównań udało się ustalić, która wersja omawianego układu zapewnia największe średnie przereagowania i jaka jest jego wartość.

Po przeanalizowaniu dla danej liczby Lewisa wszystkich wariantów modelu układu przygotowano krótkie podsumowanie. Przedstawiono w nim krótką charakterystykę dynamiki rozwiązania, dającego najlepsze średnie przereagowanie rozważanych układów. Przygotowano przebiegi czasowe, płaszczyzny fazowe oraz portrety fazowe, pokazujące charakter dynamiczny w stanie ustalonym. W przypadku, gdy liczba Lewisa była równa 1, rozwiązanie miało w stanie ustalonym charakter oscylacji aperiodycznych. Przebadano więc także wrażliwość na warunki początkowe, wykazując chaos. Natomiast w przypadku, gdy liczba Lewisa była równa 1.1, rozwiązanie w stanie ustalonym miało charakter okresowy, przy czym oscylacje wynikały wyłącznie z wprowadzenia do układu systemu rewersyjnego.

Zarówno dla liczby Lewisa $Le=1$, jak i $Le=1.1$ najlepsze średnie przereagowania uzyskano dla układu cieplnie sprzężonych kaskad, gdy system rewersyjny zastosowano tylko w jednej z kaskad układu. W obu przypadkach przerzut strumienia dotyczył kaskady zewnętrznej, ale na tym podobieństwa się kończą. Pierwszą różnicą są okresy między przerzutami strumienia, dla których w układach osiągane jest najlepsze przereagowanie. Dla liczby $Le=1$ wynosił on $\tau_p = 12.1$, natomiast dla $Le=1.1$ $\tau_p = 8.5$. Kolejną wspomnianą już różnicą jest to, że dla $Le=1.1$ rozwiązanie miało charakter chaotyczny i przyjmowało średnie wartości stopnia przereagowania dla kaskady zewnętrznej $\alpha_{sr}^z = 0.495$ i wewnętrznej

$\alpha_{sr}^w = 0.692$. Natomiast dla $Le=1.1$ rozwiązanie miało charakter okresowy i osiągało średnie przereagowania dla kaskady zewnętrznej $\alpha_{sr}^z = 0.525$, a dla wewnętrznej $\alpha_{sr}^w = 0.747$.

Przeprowadzona w niniejszej pracy analiza wykazała, że dla intensywności średniego przereagowania omawianego układu istotne znaczenie mają zarówno cieplne sprzężenie kaskad, wariant systemu rewersyjnego, jak i dobór właściwego czasu przerzutu strumienia.

Wprowadzenie do układu złożonego z pojedynczej kaskady CSTR-ów, zwanej dalej zewnętrzną, dodatkowej wewnętrznej kaskady (sprzężonej cieplnie z zewnętrzną) sprawiło, że otrzymaliśmy znacząco wyższe średnie przereagowania dla obu kaskad układu (w porównaniu z wartością przereagowania uzyskaną poprzednio dla pojedynczej kaskady). Tak więc sprzężenie cieplne dwóch kaskad CSTR-ów było dobrym krokiem w poszukiwaniu najlepszej wartości przereagowania. Warto też odnotować, że dla danych parametrów ruchowych lepsze średnie przereagowanie otrzymano dla kaskad pracujących przeciwprądowo niż dla kaskad pracujących współprądowo.

Także z wykresów przedstawiających zależność średniego przereagowania od czasu przerzutu strumienia można wysnuć kilka wniosków. Pierwszy dotyczy wszystkich omawianych tu przypadków, bez względu na wariant systemu rewersyjnego. Jeżeli przerzuty strumieni będą dokonywane ze zbyt dużą częstotliwością, to w układzie ustali się niekorzystny ze względów produkcyjnych stan z niskim średnim przereagowaniem. Osiągnięcie korzystnego przereagowania w układzie w systemie rewersyjnym jest więc ściśle związane z doбором odpowiedniego czasu przerzutu. A wybór właściwego czasu przerzutu jest ułatwiony, jeżeli możemy skorzystać z omówionych tu wykresów porównawczych.

Wybór wariantu systemu rewersyjnego również znacząco wpływa na przereagowania osiągane przez układ. W rozważanym systemie zastosowanie przerzutu strumienia - przy odpowiednio dobranym τ_p - tylko w jednej z kaskad pozwoliło uzyskać większe średnie przereagowania dla obu kaskad w stosunku do układu bez przerzutu. Uzyskanie najlepszego wyniku wiązało się z wprowadzeniem systemu rewersyjnego w kaskadzie zewnętrznej. Natomiast

wprowadzenie przerzutu strumieni jednocześnie w obu kaskadach układu pogorszyło średnie przereagowania układu w stosunku do najlepszego przereagowania, które można osiągnąć w układzie z przerzutem surowca w jednej kaskadzie. Tak więc wprowadzenie systemu w obu kaskadach jest nie tylko trudniejsze technologicznie, ale i - jak pokazano w tej pracy - może być zupełnie niekorzystne ze względu na wydajność procesów.

W zakończeniu należy zaznaczyć, że podobnych rezultatów intensyfikacyjnych i dynamicznych można spodziewać się także przy zastosowaniu w systemie dyspersyjnych reaktorów rurowych z przerzutem strumieni zasilających (rura w rurze). Reaktory takie modelować bowiem można kaskadą reaktorów zbiornikowych. W analizie takiego modelu, złożonego z kilkuset CSTR-ów, pojawiają się jednak zasadnicze numeryczne problemy obliczeniowe. Problemu nie stanowią pojedyncze symulacje, ale tworzenie diagramów stanów ustalonych, na których umieszcza się dziesiątki tysięcy punktów obliczeniowych. Albowiem komputerowy czas tworzenia takiego diagramu na obecnych PC-tach może być rzędu kilku tygodni.

7. Spis literatury

1. Abashar M.E.E., Judd M.R. (1998). *Synchronization of chaotic nonlinear oscillators: study of two coupled CSTRs*. Chemical Engineering Science 53, 3741-3750.
2. Aubé F., Sapoundjiev H. (2000). *Mathematical model and numerical simulations of catalytic flow reversal reactors for industrial applications*. Computers & Chemical Engineering 24, 2623-2632.
3. Balaji S., Lakshminarayanan S., Krantz W.B. (2008). *Scaling and sensitivity analysis of a reverse flow reactor*. Chemical Engineering Science 63, 342-355.
4. Berezowski M. (2000). *Spatio-temporal chaos in tubular chemical reactors with the recycle of mass*. Chaos, Solitons & Fractals 11, 1197-1204.
5. Berezowski M., Burghardt A. (1995). *Exact uniqueness and multiplicity criteria for a first-order reversible reaction in a CSTR*. Chemical Engineering Science 50, 2189-2192.
6. Berezowski M., Grabski A. (2001). *Wielokrotne stany stacjonarne w układzie cieplnie sprzężonych heterogenicznych przeciwprądowych reaktorów rurowych*. Inżynieria i Aparatura Chemiczna 3, 13-15.
7. Berezowski M., Grabski A. (2004). *Dynamika heterogenicznych chemicznych reaktorów rurowych z cieplnym sprzężeniem zwrotnym realizowanym w zewnętrznym wymienniku rurowym*. Inżynieria Chemiczna i Procesowa 25, 697-702.
8. Berezowski M., Ptaszek P., Jacobsen E.W. (2000). *Dynamics of heat-integrated pseudohomogeneous tubular reactors with axial dispersion*. Chemical Engineering & Processing 39, 181-188.
9. Bhatia S.K. (1991). *Analysis of catalytic reactor operation with periodic flow reversal*. Chemical Engineering Science 46, 361-367.
10. Blanks R.F., Wittrig T.S., Peterson D.A. (1990). *Bidirectional adiabatic synthesis gas generator*. Chemical Engineering Science 45, 2407-2413.
11. Bobrova L.N., Slavinskaya E.M., Noskov A.S., Matros Y.S. (1988). *Unsteady-state performance of NO_x catalytic reduction by NH_3* . Reaction Kinetics & Catalysis Letters 37, 267-272.

12. Borekov G.K., Matros Y.S. (1983). *Unsteady-state performance of heterogeneous catalytic reactions*. Catalysis Reviews: Science & Engineering 25, 551-590.
13. Borekov G.K., Matros Y.S., Kiselev O.V. (1979). *Catalytic processes carried out under nonstationary conditions: Thermal front in a fixed bed of catalyst*. Kinetics & Catalysis 20, 773-780.
14. Bunimovich G.A., Strots V.O., Goldman O.V. *Theory and industrial application of SO₂ oxidation reverse-process for sulphuric acid production*. W: Unsteady-state processes in catalysis. Red. Y. S. Matros. Utrecht-Tokyo, 1990, s. 7-24.
15. Bunimovich G.A., Vernikovskaya N.V, Strots V.O, Balzhinimaev B.S., Matros Y.S. (1995). *SO₂ oxidation in a reverse-flow reactor: Influence of a vanadium catalyst dynamic properties*. Chemical Engineering Science 50, 565-580.
16. Chen C.C., Fu C.C., Tsai C.H. (1996). *Stabilized chaotic dynamics of coupled nonisothermal CSTRs*. Chemical Engineering Science 51, 5159-5169.
17. Cottrell F.G. (1938). *Purifying gases and apparatus therefor*. US Patent 2,121,733.
18. Doedel E.J., Champneys A.R., Fairgrieve T.F., Kuznetsov Y.A., Sandstede B., Wang X. (1997). *AUTO 97: continuation and bifurcation software for ordinary differential equations*.
19. Eigenberger G., Nieken U. (1988). *Catalytic combustion with periodic flow reversal*. Chemical Engineering Science 43, 2109-2115.
20. Elnashaie S.S.E.H., Grace J.R. (2007). *Complexity, bifurcation and chaos in natural and man-made lumped and distributed systems*. Chemical Engineering Science 62, 3295-3325.
21. Frank-Kamenetskii D.A. (1955). *Diffusion and heat exchange in chemical kinetics*. Princeton University Press, Princeton, NJ, USA.
22. Garg R., Garayhi A., Luss D. (2002). *Influence of product adsorption on the operation of a reverse-flow reactor*. AIChE Journal 48, 334-344.
23. Glöckler B., Dieter H., Eigenberger E., Nieken U. (2007). *Efficient reheating of a reverse-flow reformer – An experimental study*. Chemical Engineering Science 62, 5638-5643.
24. Glöckler B., Kolios G., Eigenberger G. (2003). *Analysis of a novel reverse-flow reactor concept for autothermal methane steam reforming*. Chemical Engineering Science 58, 593-601.

25. Gupta V.K., Bhatia S.K. (1991) *Solution of cyclic profiles in catalytic reactor operation with periodic flow reversal*. Computers & Chemical Engineering 15, 229-237.
26. Heinemann R.F., Poore A.B. (1981). *Multiplicity, stability, and oscillatory dynamics of the tubular reactor*. Chemical Engineering Science 36, 1411-1419
27. Hudson J.I., Kevrekidis I.G. (1989). *Dynamic behaviour of nonisothermal continuous stirred tank reactors*. Handbook of Heat and Mass Transfer, Gulf Publishing Company, Houston.
28. Jensen K.F., Ray W.H. (1982). *The bifurcation behavior of tubular reactors*. Chemical Engineering Science 37, 199-222.
29. Jeong Y.O., Luss D. (2003). *Pollutant destruction in a reverse-flow chromatographic reactor*. Chemical Engineering Science 58, 1095-1102.
30. Jiráť J., Štěpánek F., Kubiček M., Marek M. (1999). *Nonstationary operation of a system of catalytic monolithic reactors for selective NO_x reduction*. Chemical Engineering Science 54, 2609-2618.
31. Khinast J., Gurumoorthy A., Luss D. (1998). *Complex dynamic features of a cooled reverse-flow reactor*. AIChE Journal 44, 1128-1140.
32. Khinast J., Jeong Y.O., Luss D. (1999). *Dependence of cooled reverse-flow reactor dynamics on reactor model*. AIChE Journal 45, 299-309.
33. Khinast J., Luss D. (1997). *Mapping regions with different bifurcation diagrams of reverse flow reactor*. AIChE Journal 43, 2034-47.
34. Kienle A., Lauschke G., Gehrke V., Gilles E.D. (1995). *On the dynamics of the circulation loop reactor – numerical methods and analysis*. Chemical Engineering Science 50, 2361-2375.
35. Kolios G., Eigenberger G. (1999). *Styrene synthesis in a reverse-flow reactor*. Chemical Engineering Science 54, 2637-2646.
36. Kolios G., Frauhammer J., Eigenberger G. (2000). *Autothermal fixed-bed reactor concepts*. Chemical Engineering Science 55, 5945-5967.
37. Kubiček M., Hofmann H., Hlaváček V., Sinkule J. (1980). *Multiplicity and stability in a sequence of two nonadiabatic nonisothermal CSTR*. Chemical Engineering Science 35, 987-996.
38. Kumar V.R., Jayaraman V.K., Kulkarni B.D., Doraiswamy L.K. (1983). *Dynamic behaviour of coupled CSTRs operating under different conditions*. Chemical Engineering Science 38, 673-686.

39. Mancusi E., Russo L., Continillo G., Crescitelli S. (2004). *Computation of frequency locking regions for a discontinuous periodically forced reactor*. Computers and Chemical Engineering 28, 187-194.
40. Mankin J.C., Hudson J.L. (1986). *The dynamics of coupled nonisothermal continuous stirred tank reactors*. Chemical Engineering Science 41, 2651-2661.
41. Matros Y.S. *Catalytic processes under unsteady-state conditions*. 1989. Elsevier, Amsterdam
42. Matros Y.S., Bunimovich G. (1996). *Reverse-flow operation in fixed bed catalytic reactors*. Catalysis Reviews. Science & Engineering 38, 1-68.
43. Matros Y.S., Bunimovich G.A., Strots V.O., Mirosh E.A. (1999). *Reversed flow converter for emission control after automotive engines*. Chemical Engineering Science 54, 2889-2898.
44. Matros Y.S., Noskov A.S., Chumachenko V.A. (1993). *Progress in reverse process application to catalytic to catalytic incineration problems*. Chemical Engineering & Processing 32, 89-98.
45. Matros Y.S., Noskov A.S., Chumachenko V.A., Goldman O.V. (1988). *Theory and application of unsteady-state catalytic detoxication of effluent gases from dioxide, nitrogen oxides and organic compounds*. Chemical Engineering Science 43, 2061-2066.
46. Merta H. (2006). *Characteristic time series and operation region of the system of two tank reactors (CSTR) with variable division of recirculation stream*. Chaos, Solitons & Fractals 27, 279-285.
47. Molnár A., Krajčiová M., Markoš J., Jelemenský L. (2004). *Use of bifurcation analysis for identification of a safe CSTR operability*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 17, 489-498.
48. Neophytides S.G., Froment G.F. (1992). *A bench scale study of reversed flow methanol synthesis*. Industrial & Engineering Chemistry Research 31, 1583-1589.
49. Nieken U. Kolios G., Eigenberger. G. (1994). *Fixed-bed reactors with periodic flow reversal: experimental results for catalytic combustion*. Catalysis Today 20, 335-350
50. Pellegrini L., Albertoni S., Biardi G. (1992). *The occurrence of chaos in a tubular reactor with axial diffusion*. Chemical Engineering Science 47, 2463-2468.
51. Planeaux J.B., Jensen K.F. (1986). *Bifurcation phenomena in CSTR dynamics: A system with extraneous thermal capacitance*. Chemical Engineering Science 41, 1497-1523.

52. Řeháček J., Kubiček M., Marek M. (1992). *Modelling of a tubular catalytic reactor with flow reversal*. Chemical Engineering Science 47, 2897-2902
53. Řeháček J., Kubiček M., Marek M. (1998). *Periodic, quasiperiodic and chaotic spatiotemporal patterns in a tubular catalytic reactors with periodic flow reversal*. Computers & Chemical Engineering 22, 283-297.
54. Russo L., Mancusi E., Maffettone P.L., Crescitelli S. (2002). *Symmetry properties and bifurcation analysis of a class of periodically forced chemical reactors*. Chemical Engineering Science 57, 5065-5082.
55. Salinger A.G., Eigenberger G. (1996). *The direct calculation of periodic states of the reverse flow reactor – I. Methodology and propane combustion results*. Chemical Engineering Science 51, 4903-4913.
56. Salinger A.G., Eigenberger G. (1996). *The direct calculation of periodic states of the reverse flow reactor – II. Multiplicity and instability*. Chemical Engineering Science 51, 4915-4922.
57. Sapundzhiev C., Chaouki J., Guy C., Klvana D. (1993). *Catalytic combustion of natural gas in a fixed bed reactor with flow reversal*. Chemical Engineering Communications 125, 171-186.
58. Sapundzhiev C., Grozev G., Elenkov D. (1990). *Influence of geometric and thermophysical properties of reaction layer on sulphur dioxide oxidation in transient conditions*. Chemical Engineering & Technology 13, 131-135.
59. Sapundzhiev C., Grozev G., Elenkov D. (1991). *Non-steady-state catalytic decontamination of waste gases*. Chemical Engineering & Technology 14, 209-212
60. Sheintuch M. (2005). *Analysis of design sensitivity of flow-reversal reactors: Simulations, approximations and oxidation experiments*. Chemical Engineering Science 60, 2991-2998.
61. Sheintuch M., Nekhamkina O. (2004). *Comparison of flow-reversal, internal-recirculation and loop reactors*. Chemical Engineering Science 59, 4065-4072.
62. Snyder J.D., Subramaniam B. (1993). *Numerical simulation of a periodic flow reversal reactor for sulfur dioxide oxidation*. Chemical Engineering Science 48, 4051-4064.
63. Subramanian S., Balakotaiah V. (1996). *Classification of steady-state and dynamic behavior of distributed reactor models*. Chemical Engineering Science 51, 401-421.
64. Svoronos S., Aris R., Stephanopoulos G. (1982). *On the behaviour of two stirred tanks in series*. Chemical Engineering Science 37, 357-366.

65. Thullie J., Burghardt A. (1990). *Application of the flow reversal reactor to the methanol synthesis*. W: Unsteady-state processes in catalysis. Red. Y. S. Matros. Utrecht-Tokyo, 1990, s. 687-692.
66. Tsotsis T.T., Schmitz R.A. (1979). *Exact uniqueness and multiplicity criteria for a positive-order Arrhenius reaction in a lumped system*. Chemical Engineering Science 34, 135-137.
67. Uppal A., Ray W.H., Poore A.B. (1974). *On the dynamic behavior of continuous stirred tank reactors*. Chemical Engineering Science 29, 967-985.
68. Uppal A., Ray W.H., Poore A.B. (1976). *The classification of the dynamic behavior of continuous stirred tank reactors – Influence of reactor residence time*. Chemical Engineering Science 31, 205-214.
69. Van Den Bosch B., Luss D. (1977). *Uniqueness and multiplicity criteria for an nth order chemical reaction*. Chemical Engineering Science 32, 203-212.
70. Vanden Bussche K.M., Neophytides S.N., Zolotarskii I.A., Froment G.F. (1993). *Modelling and simulation of the reversed flow operation of a fixed-bed reactor for methanol synthesis*. Chemical Engineering Science 48, 3335-3345.
71. Watson E.W. (1975). *Method and apparatus for reacting for sulfur dioxide and natural gas*. US Patent 3,865,927.
72. Züfle H., Turek T. (1997). *Catalytic combustion in a reactor with periodic flow reversal. Part 1. Experimental results*. Chemical Engineering & Processing 36, 327-339.
73. Züfle H., Turek T. (1997). *Catalytic combustion in a reactor with periodic flow reversal. Part 2. Steady state reactor model*. Chemical Engineering & Processing 36, 327-339.
74. Żukowski W., Berezowski M. (2000). *Generation of chaotic oscillations in a system with flow reversal*. Chemical Engineering Science 55, 339-343.