

ANDRZEJ BURGHARDT

ZAGADNIENIE DYSPERSJI WZDŁUŻNEJ W CIĄGŁYCH REAKTORACH PRZEPŁYWOWYCH

POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYT NAUKOWY Nr 144 – GLIWICE 1965

SPIS TREŚCI

~

		Str.
PRZE	EDMOWA	3
Ozna	czenia i wymiary ważniejszych wielkości	5
I.	Wstęp	9
II.	Ciągłe reaktory idealne	11
III.	Przepływ nieidealny i jego modele matematyczne .	12
IV.	Stopień konwersji w reaktorach o przepływie nieidealnym	22
V.	Wpływ dyspersji wzdłużnej na stopień przereagowania dla przepływu przez reaktor mikropłynu	32
	1. Rodzaje reakcji chemicznych wchodzących w zakres ni- niejszej analizy	32
	 Wpływ dyspersji wzdłużnej na stopień przereagowania przy dużych liczbach Pecleta (małe współczynniki dysper- sji wzdłużnej) 	40
	 Wpływ dyspersji wzdłużnej na stopień przereagowania przy małych liczbach Pecleta (duże współczynniki dys- persji wzdłużnej) 	52
VI.	Wpływ dyspersji wzdłużnej na stopień przereagowania dla przepływu przez reaktor makropłynu	69
	1. Wpływ dyspersji wzdłużnej na stopień przereagowania przy dużych liczbach Pecleta	71
	 Wpływ dyspersji wzdłużnej na stopień przereagowania przy małych liczbach Pecleta 	83
VII.	Zestawienie wyników	97
VIII.	Porównanie wyprowadzonych zależności z dostępnymi roz- wiązaniami analitycznymi i numerycznymi	97
	1. Reakcja zerowego rzędu — mikropłyn	97
	2. Reakcja nieodwracalna pierwszego rzędu — mikropłyn	100
	3. Reakcie nieodwracalne n-tego rzedu ($n \neq 1$) — mikropłyn	109
IX.	Przybliżona metoda interpolacii .	125
x.	Możliwości praktycznego zastosowania wyprowadzonych za-	120
	leżności	131
Litera	atura	136

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE Nr 144

ANDRZEJ BURGHARDT



ZAGADNIENIE DYSPERSJI WZDŁUŻNEJ W CIĄGŁYCH REAKTORACH PRZEPŁYWOWYCH P.334565

PRACA HABILITACYJNA Nr 47

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 22. VI. 1965 r.

GLIWICE 1965

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

REDAKTOR DZIAŁU

Iwo Pollo

SEKRETARZ REDAKCJI

Tadeusz Matula

Dział Nauki — Sekcja Wydawnictw Naukowych — Politechniki Śląskiej Gliwice, ul. Konarskiego 23

 Nakl. 100+185
 Ark. wyd. 5,7
 Ark. druk. 8,10
 Papier offsetowy kl. V, 70x100, 70 g

 Oddano do druku 17.7. 1965
 Podpis. do druku 31
 9. 1965
 Druk ukoń. w październ. 1965

 Zamówienie nr 1224
 19. 7. 1965
 F-17
 Cena zł 7,20

Skład, druk i oprawe

wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

PRZEDMOWA

Zasadnicze studia, które dały podstawę niniejszej pracy przeprowadzono w roku 1964 podczas pobytu szkoleniowego w "Im-perial College of Science and Technology" w Londynie. Wyrażam głęboką wdzięczność Profesorowi F. Hornowi za za-proponowanie tematu niniejszej pracy, żywe nią zainteresowanie

oraz za cenne dyskusje.

Dziękuję również Ministerstwu Szkolnictwa Wyższego i Władzom Politechniki Śląskiej za przyznanie mi stypendium zagra-nicznego, wyrażenie zgody na mój wyjazd do Wielkiej Brytanii, jak również za udzielenie stypendium naukowego w roku 1965 po mym powrocie z zagranicy.

Oznaczenia i wymiary ważniejszych wielkości

$$C_{A} = \text{koncentracja składnika A, kmol/m3}$$

$$J = \text{współczynnik dyfuzji molekularnej, m2/h}$$

$$D_{1} = \text{współczynnik dyspersji wzdłużnej, m2/h}$$

$$d = \text{średnica reaktora, m}$$

$$d_{w} = \text{średnica wypełnienia, m}$$

$$E(t) = \text{funkcja rozkładu czasu przebywania, \frac{1}{h}}$$

$$\text{erfc} = 1 - \text{erf} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\infty} \exp(-\eta^{2}) d\eta \text{ funkcja błędów}$$

$$F(t) = \text{funkcja rozkładu czasu przebywania}$$

$$P(R) = n (n - 1) R \Gamma_{0}^{n-2}$$

$$f(\Gamma) = \frac{r_{A}T}{C_{Ap}}$$

$$f = \text{powierzchnia przekroju reaktora, m2}$$

$$f = \text{powierzchnia przekroju reaktora, m2}$$

$$f = \text{stała szybkości reakcji $\left[\frac{1}{m^{2}}\right]^{1-n} \frac{1}{h}$

$$L = długość reaktora, m$$

$$m' = \text{masa, kmol}$$

$$n = rząd reakcji$$

$$Pe_{1} = \frac{w_{m}L}{D_{L}} - zmodyfikowana liczba Pecleta$$$$

Pe' ₁ = -	^{m d} - liczba Pecleta
₽	$=\frac{\mathrm{Pe}_{1}}{2}$
rA	- szybkość reakcji składnika A, kmol
$\mathbf{R} = \mathbf{k} \boldsymbol{\tau}$	
$Re = \frac{m}{2}$	- liczba Reynoldsa
q = (s	Pe1) ^{1/2}
S	- zmienna zespolona
$Sc = \frac{\gamma}{D}$	- liczba Schmidta
t	- czas, h
V	- objętość, m ³
vx	- objętościowe natężenie przepływu, m ³ /h
W	- wektor prędkości, m/h
Wm	- średnia prędkości objętościowa, m/h
x	- współrzędna wzdłuż osi reaktora, m
Z = 1	- współrzędna bezwymiarowa
œi	- wartość własna funkcji F(t) danej szeregiem nieskoń- czonym
$\beta =$	2
Pel	+ 1
$\Gamma = \frac{C_A}{C_{AD}}$	- bezwymiarowa koncentracja składnika A
y	- gęstość, kg/m ³
∆C _A (t)	$= C_A(t) - C_{AD}$
m	m AD
P =	A - 11czba postępu reakcji, kmol A

 $\eta_{A} = \frac{G'_{Ap} - G'_{A}}{G'_{Ap}} - \text{stopień konwersji składnika A}$ $\theta = \frac{t}{\tau}$ $\gamma - \text{kinematyczny współczynnik lepkości, m²/h}$ $\tau = \frac{V}{V^{X}} - \text{średni czas przebywania płynu w reaktorze}$ $\varphi(z) - \text{funkcja zaburzająca}$ $\psi(z) - \text{funkcja zaburzająca}$

Indeksy

P	odnosi	si ę	do	wlotu do	reaktora		
k	odnosi	się	do	wylotu z	reaktora		
0	odnosi	się	đo	idealnego	reaktora	zbiornikowego	$(Pe_1 = 0)$
~	odnosi	się	do	idealnego	reaktora	rurowego (Pe ₁	±∞)

I. WSTEP

Gdy strumień płynu przepływa w sposób ustalony przez aparat typu rury lub zbiornika, w którym podlega on określonym przemianom fizycznym i chemicznym, jak np. reakcja chemiczna, wymiana ciepła lub masy itp., czyni się zazwyczaj przy obliczaniu tych aparatów jedno z następujących założeń odnośnie charakteru przepływu:

a) Płyn w aparacie znajduje się w stanie idealnego wymieszania, tak że jego własności są jednolite w całym aparacie i równe własnościom strumienia opuszczającego aparat. Założenie to czynione jest przy obliczaniu ciągłych reaktorów zbiornikowych zaopatrzonych w mieszadła i półek kolumn rektyfikacyjnych.

b) Cząstki płynu, które weszły do aparatu w tym samym momencie poruszają się w nim z jednakową stałą prędkością po drogach równoległych i opuszczają go w tym samym momencie. Ponadto zakłade się brak jakichkolwiek zjawisk mieszania płynu (nawet dyfuzji) w trakcie jego przepływu przez reaktor. Ten typ przepływu nazywany jest "przepływem tłokowym" i zakładany jest zazwyczaj przy rozpatrywaniu zagadnień związanych z wymiennikami ciepła, reaktorami wypełnionymi katalizatorem, kolumnami z wypełnieniem itp.

Oczywistym jest, że tego typu założenia ułatwiają w znacznym stopniu tok obliczeń wspomnianych wyżej aparatów, wyniki obliczeń jednak obarczone są błędami zależnymi oczywiście od stopnia zbliżenia charakteru przepływu płynu w określonym apa-racie do przytoczonych wyżej warunków przepływów idealnych "a" i "b". Musimy bowiem zdać sobie sprawę z tego, że w aparatach typu rurowego jak wymienniki ciepła, kolumny z wypełnieniem, reaktory rurowe, wystąpi w mniejszym lub większym stopniu zjawisko mieszania płynu w kierunku zgodnym z kierunkiem jego przepływu zwane dyspersją wzdłużną lub osiową. Nie wnikając na razie szczegółowo w istotę tego zjawiska można jednak stwierdzić, że będzie ono niewątpliwie funkcją typu aparatu rodzaju czynnika i charakteru przepływu. Również w aparatach typu zbionika zaopatrzonego w mieszadło nie zawsze będzie można osiągnąć stan zbliżony maksymalnie do stanu idealnego określonego warunkami "a". O ile w przypadku idealnym "b" zjawisko nazwane dyspersją wzdłużną w ogóle nie występuje to w przypadku "a" osiąga ono maksymalnie możliwy stopień intensywności. W związ-ku z tym przepływy idealne określone warunkami "a" i "b" stanowią granice interwalu, do którego zostaną zaszeregowane aparaty przemysłowe wspomnianych wyżej typów.

Zjawisko dyspersji wzdłużnej, którego istotą jest mieszanie płynu w kierunku zgodnym z kierunkiem jego przepływu będzie miało zatem wpływ na rozkład stężeń składników mieszaniny przepływającej przez aparat, w którym zachodzi proces wymiany masy lub ma miejsce reakcja chemiczna. Ostatnio ukazało się kilka prac (szczególnie z dziedziny reaktorów chemicznych) starajacych się uwzględnić wpływ dyspersji wzdłużnej na wydajność re-aktorów chemicznych [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Są to jednak prace sta-nowiące jedynie fragmentaryczne rozwiązania omówionego problemu, gdyż każda z nich omawia jakiś ściśle zdefiniowany szcze-gółowy przypadek. Autorzy prac [3] i [4] rozwiązują to zagad-nienie dla liniowej kinetyki reakcji chemicznej (reakcja pier-wszego rzędu) natomiast w pracach [5] i [6] posłużono się numerycznymi metodami celem scałkowania równań różniczkowych opisujących proces, rozpatrując jedynie reakcje chemiczne rzędu n = 2 i n = 1/2. Z przytoczonych prac wynika, że zagadnienie to jest jeszcze dalekie od ujęcia ogólnego a główne trudności napotykane przy rozwiązywaniu tego problemu to złożoność apara-tu matematycznego stosowanego przy rozwiązywaniu uzyskanych równań różniczkowych opisujących proces jak i brak odpowiedniej ilości danych doświadczalnych.

Należy podkreślić, że w niektórych typach reaktorów chemicznych wpływ dyspersji wzdłużnej na stopien przereagowania (konwersji) składników mieszaniny może być dość znaczny. Z przytoczonych uprzednio prac wynika bowiem, że nawet przy stosunkowo nieznacznej intensywności dyspersji wzdłużnej lecz przy wysokich stopniach konwersji (rzędu 0,99-0,999) wymagana wielkość reaktora może wzrosnąć prawie dwukrotnie w stosunku do wielkości reaktora o przepływie tłokowym. Fakt taki może zaistnieć w przypadku szybkiej reakcji katalitycznej zachodzącej w fazie gazowej w reaktorze o stosunkowo niedużej wysokości złoża katalizatora. Przy dokonywaniu doświadczeń w ciągłych reaktorach rurowych (z wypełnieniem lub bez), których celem jest ilościowe określenie kinetyki reakcji chemicznej, uwzględnienie dyspersji wzdłużnej staje się nieodzowne dla uzyskania poprawnych wyników.

Dlatego też w pracy niniejszej starano się określić zależności, które pozwalałyby na uwzględnienie wpływu dyspersji wzdłużnej na wydajność reaktora chemicznego nie ograniczając się do szczegółowego typu reakcji chemicznej ale rozwiązując to zagadnienie dla ogólnej kinetyki reakcji pojedynczej. Napotkane trudności matematyczne spowodowały jednak, iż zakres intensywności dyspersji, który udało się uwzględnić w wyprowadzonych wzorach, ograniczył się do małych stopni intensywności dyspersji (w pobliżu przepływu tłokowego) i dużych stopni intensywności (w pobliżu przepływu idealnie wymieszanego). Zagadnienie to przy podanych powyżej ograniczeniach rozwiazano tak dla przepływu przez reaktor mikropłynu (mieszanie w skali molekularnej) jak i makropłynu (przepływ usegregowany). W 0parciu o wyprowadzone zależności zaproponowano przybliżoną metodę pozwalającą na ekstrapolację wpływu dyspersji na obszar pośrednich stopni intensywności (między małymi i dużymi).

II. CIAGLE REAKTORY IDEALNE

Ponieważ w pracy tej punktem odniesienia przy uwzględnianiu wpływu dyspersji wzdłużnej na wydajność reaktora chemicznego będą reaktory idealne dlatego w rozdziale tym podano ich krótką charakterystykę oraz bilanse wykorzystywane niejednokrotnie w dalszej części pracy.

W idealnym reaktorze rurowym przepływ płynu jest przepływem tłokowym. Własności płynu jak ciśnienie, temperatura i skład zmieniają się jedynie wzdłuż osi reaktora przyjmując wzdłuż okreslonego przekroju poprzecznego reaktora wartości stałe. Bilans masowy przeprowadzony dla składnika odniesienia (A) pozwala na obliczenie koniecznej pojemności reaktora dla określonego stopnia konwersji:

n

$$\mathbf{V} = \mathbf{G}'_{\mathbf{A}\mathbf{p}} \int_{\gamma_{\mathbf{A}\mathbf{p}}} \frac{\mathbf{d}\,\gamma_{\mathbf{A}}}{\mathbf{r}_{\mathbf{A}}} \qquad (II-1)$$

We wzorze tym jak i w całej pracy szybkość reakcji składnika A rozumiana jest jako ilość kmoli składnika A, które uległy zużyciu w wyniku reakcji chemicznej w jednostce czasu oraz na jednostkę objętości. W przypadku niezmienności gęstości płynu wzdłuż reaktora ($\gamma = \text{const}$) wzór (II-1) da się przekształcićdo formy zawierającej koncentracje:

$$\overline{c} = \frac{\overline{v}}{\overline{v}^{\overline{x}}} = -\int_{C_{Ap}}^{C_{Ak}} \frac{dC_{A}}{\overline{r}_{A}}$$
(II-2)

gdzie 7 jest czasem przebywania płynu w reaktorze.

W idealnym reaktorze zbiornikowym własności płynu wskutek idealnego wymieszania są jednolite w całym aparacie i tym samym równe własnościom płynu opuszczającego aparat. Bilans masowy dla tego reaktora pozwalający na obliczenie jęgo objętości przedstawia się następująco:

$$\mathbf{V} = \mathbf{G}'_{\mathbf{A}\mathbf{p}} - \frac{\gamma_{\mathbf{A}\mathbf{k}} - \gamma_{\mathbf{A}\mathbf{p}}}{\mathbf{r}_{\mathbf{A}\mathbf{k}}}$$
(II-3)

W przypadku niezmiennej gęstości płynu ($\gamma = \text{const}$) wzór przyjmuje formę:

$$= \frac{\nabla}{\nabla \mathbf{x}} = \frac{C_{AD} - C_{Ak}}{\mathbf{r}_{Ak}}$$
(II-

4)

III. PRZEPŁYW NIEIDEALNY I JEGO MODELE MATEMATYCZNE

Ilościowe ujęcie mieszania wzdłużnego występującego w reaktorach rzeczywistych (o przepływie nieidealnym) konieczne jest dla uwzględnienia wpływu tego zjawiska na stopień przereagowania w tych aparatach. Przeprowadzone w tym celu badania doświadczalne jak i czynione próby ujęć teoretycznych dotyczą aparatów typu reaktorów, w których nie zachodzi jednak żadna reakcja chemiczna a badany jest jedynie charakter przepływu i związane z nim zjawisko mieszania wzdłużnego.

Jak stwierdzonc, dla scharakteryzowania rodzaju przepływu ważną staje się znajomość czasów przebywania w reaktorze poszczególnych elementów płynu. Funkcja podająca czasy przebywania w reaktorze poszczególnych części strumienia opuszczającego reaktor zwana funkcją rozkładu czasu przebywania jest więc wielkością wysoce charakterystyczną dla typu reaktora i rodzaju przepływu. Krzywa rozkładu czasu przebywania E(t) zwana również "widmem" czasu przebywania zdefiniowana jest w ten sposób, że wartość E(t)dt podaje udział objętościowy strumienia opuszczającego reaktor o czasie przebywania w reaktorze zawartym w interwale t i t + dt [1]. Oczywistym jest, że dla tak zdefiniowanej funkcji rozkładu czasu przebywania musi obowiązywać zależność:

 $\int_{0}^{\infty} E(t)dt = 1$ (III-1)

Drugim typem funkcji charakteryzującej strumień płynu na wylocie z reaktora pod względem czasów przebywania jest funkcja F(t) (zwana też często rozkładem czasu przebywania). Wartość tej funkcji dla czasu t podaje udział objętościowy strumienia opuszczającego reaktor o czasie przebywania w reaktorze zawartym w interwale 0 + t [2]. Wynikająca z definicji zależność między obu funkcjami jest następująca:

$$F(t) = \int_{0}^{t} E(t) dt \qquad (III-2)$$

Celem wyznaczania podanych wyżej funkcji dla różnych typów reaktorów rozwineła się ostatnio specjalna technika eksperymentalna stosująca metodę "bodziec - odpowiedź". Bodźcem w tych doświadczeniach jest odpowiednio dobrana substancja, której określona ilość wstrzykiwana jest w nieskończenie krótkim czasie do strumienia płynu na wlocie do reaktora. Rejestracja zmian koncentracji tej substancji jako funkcji czasu na wylocie z reaktora pozwala na wyznaczenie funkcji rozkładu czasu przebywania.

Bodźcem może również być skokowa zmiana koncentracji z wartości zero na wartość C_{AD} na wlocie do reaktora.

Zarejestrowane u wylotu z reaktora wartości koncentracji substancji - bodźca związane są z podanymi powyżej funkcjami czasu przebywania następującymi relacjami:

 $\frac{C_{Ak} V}{m'_{A}} = E(t)\tau \quad dla \ bodźca \ impulsowego \ (III-3)$ $- m'_{A}$

oraz

 $\frac{C_{Ak}}{C_{AD}} = F(t)$ dla schodkowej funkcji (III-4) zmiany koncentracji

Na wykresach rys. III-1 i III-2 podano przykładowo rozkłady czasu przebywania dla idealnego reaktora rurowego, idealnego reaktora zbiornikowego i reaktora o przepływie nieidealnym. Należy podkreślić, że w opisanych uprzednio doświadczeniach

substancja zwana bodźcem musi być tak dobrana, aby w trakcie przepływu przez reaktór nie brała ona udziału w żadnych procesach powodujących jej zużycie (jak reakcja chemiczna, adsorpcja, absorpcja itp.).

W celu ilościowego scharakteryzowania uzyskanych w wyniku doświadczeń funkcji rozkładu czasu przebywania koniecznym jest stworzenie modelu procesu, którego matematyczne sformułowanie pozwalałoby na przewidywanie tych funkcji w zgodzie z doświad-czeniem. Większość proponowanych w literaturze modeli [7], [8] nie uwzględnia efektów wlotowych i wylotowych reaktora, jak również traktuje reaktor jako quasi-homogeniczny z punktu wi-dzenia zachodzących w nim procesów mieszania, to znaczy wyklu-cza istnienie w reaktorze stref martwych jak i strumieni bypas-sujących reaktor lub jego część. Przy tego typu założeniach sformułowanie matematyczne najbardziej ogólnego modelu:

$$\frac{\partial \mathbf{C}_{\mathbf{A}}}{\partial \mathbf{t}} = -\nabla \cdot (\mathbf{w} \ \mathbf{C}_{\mathbf{A}}) + \nabla \cdot (\mathcal{D} \ \nabla \mathbf{C}_{\mathbf{A}}) \qquad (\text{III}-5)$$



Rys.III-1. Rozkłady czasu przebywania w różnych typach reaktorów



torów

stwierdza, że zmiana koncentracji substancji – bodźca w określonym punkcie reaktora spowodowana jest dopływem tego składnika na drodze konwekcji oraz na drodze dyfuzji molekularnej.

Sciśle rzecz biorąc równanie (III-5) jest równaniem ciagłości składnika A w mieszaninie dwuskładnikowej [9]. W oparciu o definicyjne równanie dyfuzji Maxwella i Stefana [10],[11] można udcwodnić, że równanie to jest słuszne również dla mie-szanin wieloskładnikowych jeśli współczynniki dyfuzji DAJ

(j = B, C, D ... N) są sobie równe lub różnia sie nieznacznie¹⁾. Jeśli warunki te nie są spełnione stanowi ono dla mie-

szanin wieloskładnikowych jedynie wyrażenie przybliżone. Rozwiązanie tego równania możliwe jest jedynie wówczas gdy znane są funkcje

> $\mathbf{W} = \mathbf{W} (\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ (III-6) $\mathcal{D} = \mathcal{D}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$

Nieznajomość profilu prędkości wymaga rozwiązywania równania (III-5) łącznie z ogólnym równaniem ciągłości i równaniem

Navier-Stokesa komplikując o wiele bardziej zagadnienie. Z punktu widzenia ściśle teoretycznego scałkowanie równania (III-5) przy odpowiednich warunkach brzegowych i początkowych (bodžiec w postaci impulsu lub funkcji schodkowej w momencie czasu t = 0) i wyznaczenie następnie średniej koncentracji na wylocie z reaktora prowadzi do funkcji E(t) lub F(t) zgod-nie z wzorami (III-3) i (III-4). Niestety dotychczas znane są jedynie rozwiązania równania (III-5) dla przepływu laminarne-go i do dla prostych kształtów przewodów (np. rura). Równanie (III-5) obowiązuje również przepływ burzliwy jeże-li występujące w nim wielkości C_A i w będziemy traktowali ja-

ko średnie czasowe. Oczywiście wówczas współczynnik D będzie sumą współczynnika dyfuzji molekularnej i współczynnika dyfuzji burzliwej (zwanego również "wirową dyfuzyjnością masy"). Przy silnie rozwiniętej burzliwości pierwszy z nich może być pomini?ty.

Brak pewnych danych korelacyjnych odnośnie współczynnika dyfuzji burzliwej jak i skomplikowane wzory podające profile pred-kości dla ruchu burzliwego (znane tylko dla rury) nie pozwoliiy dotychczas na scałkowanie równania (III-5) dla tego rodzaju przepływu. W świetle niniejszych faktów model opisany równaniem (III-5) mimo swej ogólności nie znalazł zastosowania praktycznego.

Współczynniki dyfuzji $\mathcal{D}_{A,j}$ zdefiniowane są równaniem Maxwella-Stefana.

Zestawione przez Bischoffa i Levenspiela [8] modele dyspersyjne są w zasadzie pochodnymi modelu zilustrowanego równaniem (III-5) przy wprowadzonych różnego rodzaju uproszczeniach. Znaczenie praktyczne zyskał najprostszy z nich zwany modelem przepływu tłokowego z nałożoną dyspersją wzdłużną. W modelu tym prędkość przepływu płynu zakładana jest jako stała dla całego reaktora i równa średniej objętościowej prędkości przepływu, to znaczy przepływ jest tłokowy. Procesy mieszania w kierunku osiowym, niezależnie od ich istoty, ujmowane są zależnością analogiczną do pierwszego prawa Ficka, do której wprowadzono zmodyfikowany współczynnik dyfuzji zwany współczynnikiem dyspersji wzdłużnej, traktowany jako wartość niezmienna w całym reaktorze. Wielkość ta oczywiście musi być wyznaczona na drodze doświadczalnej. Przy tych założeniach równanie (III-5) upraszcza się do formy:

$$\frac{\partial \mathbf{C}_{\mathbf{A}}}{\partial t} + \mathbf{W}_{\mathbf{m}} \frac{\partial \mathbf{C}_{\mathbf{A}}}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{D}_{\mathbf{1}} \frac{\partial^2 \mathbf{C}_{\mathbf{A}}}{\partial \mathbf{x}^2}$$
(III-7)

Porównanie niniejszego modelu z modelem ogólnym (równanie (III-5)) prowadzi do następujących wniosków odnośnie współczynnika D₁.

Współczynnik ten ujmuje dyspersję wzdłużną, na którą składają się następujące procesy:

a) Mieszanie wzdłużne spowodowane prądami konwekcyjnymi i wirami ruchu burzliwego.

b) Z reguły przy przepływach przez reaktory występują profile prędkości w przekrojach poprzecznych reaktora, w wyniku których cząstki płynu posiadają różne czasy przebywania w reaktorze. Fakt ten oczywiście ma swój udział w krzywej rozkładu czasu przebywania i tym samym we współczynniku dyspersji wzdłunej D_1 .

c) Należy uwzględnić również dyfuzję molekularną, która jednak w większości przypadków jest do pominięcia w porównaniu z efektami "a" i "b".

Analiza tego modelu prowadzi do wniosku, że najbardziej zbliżonym do niego przepływem rzeczywistym jest silnie burzliwy (duże liczby Reynoldsa) przepływ w rurze. Wówczas średni profil prędkości jest względnie płaski a mieszanie wzdłużne powodowane wirami ruchu burzliwego jest dość homogeniczne w całym reaktorze i jako statystyczne w swej naturze może być opisane równaniem analogicznym do prawa Ficka przy odpowiednio zmodyfikowanym współczynniku dyfuzji.

Również przy przepływie płynu przez reaktory z wypełnieniem nieuporządkowanym model zbliża się dość znacznie do warunków panujących w tym aparacie. Sredni profil prędkości bowiem jest stosunkowo płaski a mieszanie wzdłużne wywołane chaotycznym ruchem płynu przy przepływie przez wypełnienie i wynikającymi z tego fluktuacjami prędkości (co do wielkości i kierunku) może być opisane zgodnie 2 "teorią ruchów chaotycznych" równaniem typu dyfuzyjnego.

Jak wynika z niniejszej analizy największych odstępstw od "definiowanego wyżej modelu należy oczekiwać przy przepływie, w którym występuje silna zmienność prędkości w przekroju poprzecznym reaktora a więc np. dla laminarnego przepływu rurą. Teoretyczne rozważania Taylora [12] nad tym przypadkiem wykazują jednak, że nawet dla laminarnego przepływu płynu rurą możliwa jest korelacja pozwalająca na wyznaczenie zmodyfikowanego współczynnika dyspersji wzdłużnej zgodnie z wymaganiami modelu.

Model przepływu tłokowego z nałożoną dyspersją wzdłużną znalazł szerokie zastosowanie praktyczne i dziś już literatura dysponuje dla pewnych typów reaktorów dostateczną ilością danych doświadczalnych pozwalających na stworzenie korelacji uogólnionych dla współczynnika D₁.

K.B. Bischoff i O. Levenspiel [13] zestawiają wyniki doświadczeń dla reaktorów rurowych z wypełnieniem i reaktorów rurowych bez wypełnienia, uzyskując korelację, w których współczynnik dyspersji wzdłużnej D₁ przedstawiony jest jako funkcja liczby Reynoldsa, Schnidta i rodzaju wypełnienia. Hofmann [7] przytacza wyniki doświadczeń i próby ich korelacji dla innych typów aparatów jak rury z wbudowanymi urządzeniami obrotowymi - mieszającymi i pulsacyjnymi, reaktory ze złożem fluidalnym, aparaty z wypełnieniem o przepływie dwufazowym (absorbery, ekstraktory) itp.

Ponieważ rozważania nad wpływem dyspersji wzdłużnej na W.Ydajność reaktorów przeprowadzone w niniejszej pracy oparto na omówionym wyżej modelu opisanym równaniem (III-7), należy na wstępie zastanowić się czy model ten ujmuje cały interwał przepływów nieidealnych między przepływem tłokowym bez dyspersji a przepływem w idealnie wymieszanym reaktorze zbiornikowym. W tym celu przeprowadzono analizę równania (III-7) dla warunków odpowiadających przypadkom granicznym. Dla przepływu tłokowego bez dyspersji mamy $D_1 = 0$ i równanie (III-7) upraszcza sie do formy:

$$\frac{\partial C_{\mathbf{A}}}{\partial t} = - \mathbf{W}_{\mathbf{m}} \quad \frac{\partial C_{\mathbf{A}}}{\partial \mathbf{x}} \tag{III-8}$$

Stosując warunki początkowe i brzegowe odpowiadające bodźcowi w postaci funkcji schodkowej:

$$t = 0 \quad 0 < x \leq L \quad C_A = 0$$

$$t > 0 \quad x = 0 \quad C_A = C_{Ap}$$
(III-9)

rozwiązanie rówannia (III-8) powinno prowadzić do funkcji rozkładu czasu przebywania będącej funkcją schodkową. Stosując przekształcenie Laplace'a równania (III-8) otrzymujemy

$$\int_{0}^{\infty} e^{-st} \frac{\partial C_{A}}{\partial t} dt = -W_{m} \int_{0}^{\infty} e^{-st} \frac{\partial C_{A}}{\partial x} dt \quad (III-10)$$

a stąd po wykorzystaniu warunku początkowego:

$$S\overline{C}_{A} = -W_{m} \frac{dC_{A}}{dx}$$
 (III-11)

Po rozwiązaniu

$$\overline{C}_{A} = Ae^{-\frac{S}{W_{m}}}$$
(III-12)

Wykorzystanie natomiast warunku brzegowego prowadzi do zależności:

$$\bar{C}_{A} = \frac{C_{AD}}{S} e^{-\frac{S}{W_{m}}}$$
(III-13)

Znaleziona w tablicach [14] transformata odwrotna funkcji (III-13) jest rozwiązaniem równania różniczkowego (III-8) przy warunku brzegowym i początkowym (III-9) a mianowicie:

$$C_{A} = C_{Ap} U \left(t - \frac{x}{W_{m}}\right) \qquad (III-14)$$

W równaniu tym U(t-a) jest funkcją schodkową przyjmującą wartość równą zeru dla t<a i równą jedności dla t>a. Podstawiając x = L (wylot z reaktora) otrzymujemy zgodnie ze wzorem (III-4) funkcję rozkładu czasu przebywania:

$$\mathbf{F}(\mathbf{t}) = \frac{C_{Ak}}{C_{Ap}} = \mathbf{U} (\mathbf{t} - \mathbf{w}_{m}^{L}) = \mathbf{U}(\mathbf{t} - \tau) \qquad (III-15)$$

będącą funkcją schodkową (9.e.d.)

Drugi graniczny przypadek, przepływ w reaktorze idealnie wymieszanym otrzymany podstawiając w równaniu (III-7) D₁ - - i uzyskując:

$$\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} = 0 \qquad (III-16)$$

Warunek ten jest spełniony jeśli koncentracja C w całym reaktorze jest wielkością niezależną od x, co odpowiada idealnemu wymieszaniu. Ponieważ dopływ do reaktora posiada stałą koncentrację C_{Ap} a odpływ koncentrację panującą w danej chwili w reaktorze zatem bilans dla substancji bodźca może być napisany w formie:

$$\nabla \frac{dC_{A}}{dt} = \nabla^{X} (C_{Ap} - C_{A})$$
 (III-17)

lub

 $\frac{d C_A}{dt} = \frac{1}{\tau} (C_{Ap} - C_A)$ (III-18)

Warunek początkowy brzmi:

$$t = 0$$
 $C_A = 0$; przy czym $C_{AD} = const$ (III-19)

Funkcja rozkładu czasu przebywania uzyskana w wyniku rozwiązania równania (III-18) przy wykorzystaniu warunku (III-19) jest:

$$F(t) = \frac{C_{Ak}}{C_{Ap}} = 1 - e \qquad (III-20)$$

Jest to, jak podaje Kramers [2], funkcja rozkładu czasu przebywania dla idealnie wymieszanego reaktora zbiornikowego. Rozważania niniejsze wskazują, że model zdefiniowany równaniem (III-7) charakteryzuje w zależności od stopnia intensywności dyspersji wzdłużnej, ujmowanej wielkością D_1 , przepływy nieidealne zawarte w interwale między przepływem tłokowym ($D_1 = 0$) a przepływem idealnie wymieszanym ($D_1 - \infty$). Rozwiązanie równania (III-7) przy określonych warunkach brzegowych i początkowych (bodziec w postaci impulsu lub funkcji schodkowej) i wyznaczenie wartości C_{Ak} dla x = L prowadzi do znalezienia funkcji rozkładu czasu przebywania E(t) lub F(t).

W celu określenia modułów podobieństwa, których równość będzie decydowała o idetyczności krzywych rozkładu czasu przebywania przekształcono równanie (III-7) do formy bezwymiarowej przez wprowadzenie następujących zmiennych bezwymiarowych:

$$Z = \frac{\mathbf{x}}{\mathbf{L}}; \qquad \Theta = \frac{\mathbf{t}}{\tau}; \qquad \Gamma = \frac{\mathbf{C}_{\mathbf{A}}}{\mathbf{C}_{\mathbf{A}\mathbf{p}}} \qquad (\text{III-21})$$

Podstawienie do równania (III-7) zależności:

$$\frac{\partial C_{A}}{\partial t} = \frac{\partial C_{A}}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \frac{\partial C_{A}}{\partial \theta}$$

$$\frac{\partial C_{A}}{\partial x} = \frac{\partial C_{A}}{\partial \Sigma} \frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{1}{L} \frac{\partial C_{A}}{\partial \Sigma}$$
(III-22)
$$\frac{2 C_{A}}{\partial x^{2}} = \frac{1}{L} \frac{\partial^{2} C_{A}}{\partial x^{2}} \frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{1}{L^{2}} \frac{\partial^{2} C_{A}}{\partial x^{2}}$$

prowadzi do wyrażenia:

$$\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial \theta} + \frac{\mathbf{w_m}}{\mathbf{L}} \frac{\partial \Gamma}{\partial \mathbf{Z}} = \frac{\mathbf{D_1}}{\mathbf{L}^2} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \mathbf{Z}^2} \qquad (\mathbf{III}-23)$$

Porieważ średni czas przebywania płynu w reaktorze wynosi:

$$\tau = \frac{L}{W_{m}}$$
 zatem ostatecznie:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \Theta} + \frac{\partial \Gamma}{\partial \mathbf{Z}} = \frac{\mathbf{D}_{\mathbf{I}}}{\mathbf{W}_{\mathbf{n}}\mathbf{L}} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \sigma^2}$$
(III-24)



Rys.III-3. Krzywe E(θ) dla różnych stopni intensywności dyspersji wzdłużnej



Rys.III-4. Krzywe F(θ) dla różnych stopni intensywności dyspersji wzdłużnej

Moduł bezwymiarowy

jest zmodyfikowaną liczbą Pacleta¹⁾.

której wielkość jest miarą intensywności dyspersji wzdłużnej w reaktorze. Z równania (III-24) wynika, że parametrem decydującym o kształcie krzywej rozkładu czasu przebywania $F(\theta) =$ = $\Gamma(Z = 1)$ jest liczba Pecleta. Jest to zatem wielkość charakteryzująca stopień intensywności dyspersji wzdłużnej w reaktorze i w związku z tym w dalszych rozważaniach wpływ dyspersji wzdłużnej na wydajność reaktora chemicznego będzie ujmowany wyłacznie jako funkcja tego modułu bezwymiarowego.

mowany wyłącznie jako funkcja tego modułu bezwymiarowego. Kształty krzywych E(θ) i F(θ) w zależności od wartości liczby Pecleta podają przykładowo rysunki III-3 i III-4 [2]. Przytoczone powyżej wnioski wynikające z dyskusji modelu przepływu tłokowego z nałożoną dyspersją wzdłużną pozwalają w powiązaniu z badeniami eksperymentalnymi omowionymi na wstępie niniejszego rozdziału na wyznaczenie liczby Pecleta dla określonych typów reaktorów i rodzajów przepływu. W tym celu uzyskaną na podstawie doświadczeń krzywą rozkła-

W tym celu uzyskaną na podstawie doświadczeń krzywą rozkładu czasu przebywania porównuje się z dostępnymi rozwiązaniami równania (III-24), danymi w postaci krzywych F(0, Pe.). Zgodność krzywej doświadczalnej i teoretycznej (wynikającej z modelu) określa jednoznacznie wielkość libzby Pacleta charakteryzującej dyspersję wzdłużną w badanym reaktorze.

IV. STOPIEN KONWERSJI W REAKTORACH O PRZEPŁYWIE NIEIDEALNYM

Przed wykorzystaniem informacji poprzedniego rozdziału przy obliczaniu stopnia konwersji w reaktorach o przepływie nieidealnym przeprowadźmy następujące rozumowanie, które obrazuje w sposób bardzo uproszczony i schematyczny zjawiska mieszania w powiązaniu z reakcją chemiczną w reaktorze.

W tym celu weźny pod uwagę dwa elementy płynu o równych objętościach V lecz o różnych koncentracjach C_A'i C_A' wynikłych z różnych czasów przebywania w reaktorze. Obliczny szybkość reakcji dla przypadku, gdy elementy te nie ulegną wzajemnemu wymieszaniu i dla przypadku, gdy wymieszanie to nastąpi. Zakładając reakcję n-tego rzędu ze względu na A w pierwszym przypadku otrzymuje się:

$$\mathbf{r}_{A_{1}} = \mathbf{k} \nabla \left[(C_{A}')^{n} + (C_{A}'')^{n} \right] = 2 \mathbf{k} \nabla \overline{C_{A}}^{n} \qquad (\mathbf{I} \nabla - 1)$$

Zazwyczaj w liczbie Pecleta występuje wymiar poprzeczny przewodu (np. średnica) a nie jego długość. w drugim natomiast

$$r_{A_2} = 2 kV \left(\frac{C_A' + C_A''}{2}\right) = 2 kV (\bar{C}_A)^n$$
 (IV-2)

Wzory te stana sie identyczne wówczas

$$\operatorname{gdy} (\overline{C}_{A})^{n} = \overline{C_{A}^{n}} \qquad (IV-3)$$

Jak wiadomo równość ta jest możliwa jedynie gdy n = 1.

Jeżeli
$$n > 1$$
 $C_{\underline{A}} > (\overline{C}_{\underline{A}})^{\underline{n}}$ (IV-4)

i odwrotnie jeśli n < 1

$$\overline{c_{A}^{n}} < (\overline{c}_{A})^{n}$$
 (IV-5)

Jeśli zatem nastąpi w reaktorze wymieszanie między elementami plynu o różnych koncentracjach (wynikłych z różnego czasu po-bytu) to szybkość reakcji zmniejszy się jeśli rząd reakcji jest większy od 1 i zwiększy, gdy jest on mniejszy od 1. To proste rozważanie nasuwa wniosek, że rozkład czasu prze-

bywania charakteryzujący dyspersję wzdłużną w danym typie reaktora jest informacją niewystarczającą dla obliczenia końcowego stopnia konwersji dla reakcji rzędu różnego od 1.

Dla poprawnego określenia stopnia konwersji w reaktorze nieidealnym konieczna jest, ogólnie rzecz biorąc, znajomość nie tylko krzywej rozkładu czasu przebywania, podającej jedynie intensywność procesu mieszania wzdłużnego, ale również istoty zjawisk mieszania.

W tym celu wprowadzono pojęcia dwu różnych rodzajów płynów

i związanych z nimi sposobów mieszapia [16]. Pierwszym typem jest tak zwany mikropłyn, w którym indywidualne molekuły posiadają całkowitą swobode poruszania zderzając się i mieszając z innymi molekułami płynu. Ten typ mieszania nazwano mieszaniem molekularnym,

Drugi typ płynu nazwany makropłynem, składa się z dużej ilo-ści oddzielnych elementów płynu, z których każdy zawiera bardzo duże ilości molekuł. Założono ponadto, że powierzchnia graniczna każdego z tych agregatów molekuł jest obojętną chemicznie, tak že każdy agregat nie posiadając zdolności wzajemnego wymieszania z innymi agregatami zachowuje swą odrębność podczas przepływu przez reaktor. Ten typ przepływu nazwano przepływem usegregowanym.

Zrozumiałym jest, że jako mikropłyn zachowują się wszystkie substancje jednorodne. Częściowa segregacja mogłaby wystąpić u cieczy wyjątkowo lepkich lub gdy zachodząca reakcja jest wyjątkowo szybka.

Przykładem makropłynu jest zawiesina ciała stałego w cieczy lub gazie, ponieważ każda cząsteczka ciała stałego jest oddzielnym agregatem molekuł zachodującym swą odrębność w czasie pobytu w reaktorze. Inny przykład stanowi emulsja w układzie ciecz-ciecz, przy założeniu że częstotliwość koalescencji kropel jest mała w porównaniu ze średnim czasem przebywania płynu w reaktorze. Najbardziej charakterystycznym przykładem przepływu usegregowanego byłby laminarny przepływ w rurze, gdzie elementy płynu poruszają się po równoległych liniach prądu, gdyby współczynnik dyfuzji molekularnej równał się zero.

Każdej wartości liczby Pecleta i związanej z nią fukcji rozkładu czasu przebywania odpowiadają zatem dwie graniczne wartości konwersji zależne od rodzaju płynu przepływającego przez reaktor.

W przypadku mikropłynu dyspersja wzdłużna charakteryzowana określoną liczbą Pecleta powoduje mieszanie molekuł w przypadku makropłynu mieszaniu wzdłużnemu ulegają agregaty molekuł.

Należy jednak zdać sobie sprawę z tego, że zdefiniowane tu dwa sposoby mieszania są przypadkami granicznymi, płyny rzeczy-wiste mogą jedynie zbliżać się mniej lub więcej do tych stanów. Niewątpliwie zasiesina ciała stałego w płynie będzie najbardziej zbliżona w swym zachowaniu do stanu usegregowanego, emulsja ciecz-ciecz natomiast może odbiegać znacznie od tego stanu jeśli częstotliwość koalescencji kropel, w wyniku której następuje wymieszanie zawartości kropel jest duža w trakcie przepływu przez reaktor. Tym samym rosnąca częstotliwość koalescencji kropel (i następnie rozdzielania) zbliża przepływ do przepływu mikropłynu. W literaturze napotkano na próbę uwzględnienia wpływu częstotliwości koalescencji kropel w emulsji na stopień konwersji [15], praca ta jednak nie wyszła poza rozważania czysto teoretyczne nie oferując żadnych wniosków odnośnie obliczeń praktycznych.

Na rys. IV-1 zilustrowano schematycznie obszar obejmujący reaktory o przepływie nieidealnym.

Liniami granicznymi obszaru są linie dla $Pe_1 = 0$ i $Pe_1 = \infty$ oraz linie odpowiadające mieszaniu molekularnemu (mikropłyn)

i przepływowi usegregowanemu (makropłyn). W pracy niniejszej rozpatrzono jedynie dwa stany graniczne,

a to wpływ dyspersji wzdłużnej na stopień konwersji w przypadku makropłynu i mikropłynu przy uwzględnieniu zakresów liczb Pecleta w pobliżu zera i nieskończoności.

Przechodząc obecnie do wyznaczenia stopnia przereagowania składnika odniesienia (A) na wylocie z reaktora w przypadku przepływu usegregowanego wiemy, iż każdy element płynu w trak-



Rys.IV-1. Schemat obszaru obejmującego reaktory o przepływie nieidealnym

cie przepływu przez reaktor nie podlega żadnym procesom wymieszania z otaczającymi go elementami. W związku z tym koncentracja składnika A w tym elemencie jest jedynie funkcją czasu pobytu tego elementu w reaktorze - $C_A(t)$.

Czas pobytu natomiast określonego elementu w reaktorze podaje krzywa rozkładu czasu przebywania. W związku z tym średnią koncentrację składnika A w strumie-

W związku z tym średnią koncentrację składnika A w strumieniu płynu na wylocie z reaktora o przepływie usegregowanym otrzymamy przez zsumowanie koncentracji tego składnika we frakcjach strumienia wylotowego o różnych czasach przebywania zgodnie ze wzorem:

po wszystkich

frakcjach

strumienia

wylotewego

Koncentracja średnia składnika A w strumieniu wyletowym z reaktora kencentracja składnika A we frakcji o czasie pobytu między t i t + dt

frakcja strum. wylotowego mająca czas pobytu między t i t + dt

lub

$$C_{Ak} = \int_{0}^{\infty} E(t) C_{A}(t) dt \qquad (IV-6)$$

Konieozna do tego obliczenia funkcja rozkładu czasu przebywania była wyznaczana w wyniku rozwiązania równania (III-24) stosując warunek początkowy odpowiadający schodkowej zmianie koncentracji substancji bodźca, to jest

t = 0 x < 0 $C_A = C_{A_D}$; t = 0 $0 < x \le L$ $C_A = 0$ (IV-7)

W przypadku mikropłynu konieczne jest sporządzenie bilansu masowego składnika A dla nieskończenie małego elementu reaktora. Dla stanu stacjonarnego ilość składnika A wniesiona do elementu na drodze dyspersji wzdłużnej i konwekcji musi się równać ilości zużytej w wyniku reakcji chemicznej, co można zapisać w postaci następującego równania różniczkowego:

$$D_1 \frac{d^2 C_A}{dx^2} - W_m \frac{d C_A}{dx} - r_A = 0 \qquad (IV-8)$$

kozwiązanie tego równania i wyznaczenie wartości C_{Ak} dla **x** = L daje stopień konwersji w reaktorze z dyspersją wzdłużna przy przepływie mikropłynu.

ną przy przepływie mikropłynu. W celu określenia warunków brzegowych koniecznych dla rozwiązania równań (IV-8) jak i (III-7) załóżny, że dyspersja wzdłużna występuje jedynie w samym reaktorze ($0 \le x \le L$) natomiast w sekcji poprzedzającej reaktor (x < 0) i sekcji następującej po nim (x > L) współczynnik dyspersji wzdłużnej równa się zero. Schematycznie założenie to ilustruje rysunek IV-2. W związku z tym ciągłość transportu składnika A wymaga, aby

W związku z tym ciągłość transportu składnika A wymaga, aby strumienie składnika A w sekcji wstępnej i reakcyjnej dla x = 0były sobie równe czyli:

$$W_{m}C_{Ap} = W_{m}C_{A} - D_{1} \frac{dC_{A}}{dx} \quad dla \quad x = 0 \quad (IV-9)$$

Podobna równość musi obowiązywać równość w punkcie x = L:

$$W_m O_A - D_l \frac{dC_A}{dx} = W_m C_{Ak} dla x = L$$
 (IV-10)

Z równania (IV-9) widać, że na skutek wystąpienia dyspersji w sekcji reakcyjnej w punkcie x = 0 krzywa rozkładu koncentracji staje się w tym punkcie nieciągła. Jeśli bowiem D, ma wardC tość skończoną różną od zera - jest mniejsze od zera to a dx z równości (IV-9) wynika iż $C_A < C_{AD}$ dla x = 0. Koncentracja doznaje w tym punkcie skokowej zmiany z C_{Ap} na C_A , jest wynikiem założenia braku dyspersji (D₁ = 0) w sekcjiwstępnej. Przeprowadzając to samo rozumowanie w oparciu o równanie (IV-10) dochodzimy do identycznego wniosku. W tym przypadku jednak przy skończonej wartości D₁ i ujemnym dz $-C_{A1}>C_{A}$ dla x = L, to znaczy koncentracja składnika w sekcji następującej po reaktorze byłaby większa niż u wylotu z sekcji reakcyjnej. Danckwerts [3] określił ten wniosek jako "niezgodny z intuicją fizykalną" i zaproponował następującą zmianę (zresztą też zupełnie intuicyjnie) warunku (IV-10):

$$\frac{dC_A}{dx} = 0 \quad dla \ x = L \quad (IV-11)$$



Rys.IV-2. Schemat ilustrujący założenia dla warunków brzegowych reaktora





Słuszność "intuicyjnego" warunku brzegowego (IV-11) da się udowodnić w opęrciu o rozważania Wehnera i Wilhelma [4]. Autorzy ci podobnie jak Danckwerts rozwiązywali równanie (IV-8) dla reakcji pierwszego rzędu zakładając jednak, iż w sekcjach wstępnej (przed reakcyjną) i końcowej (po reakcyjnej) wstępuje dyspersja wzdłużna róźniąca się jednak intensywnością od dyspersji w sekcji reakcyjnej. Równania różniczkowe opisujące rozkład stężeń w sekcjach wstępnej i końcowej otrzymuje się zrównania (IV-8) przy założeniu $r_{\rm A} = 0$.

nania (IV-8) przy założeniu $r_A = 0$. Przed przystąpieniem do udówodnienia słuszności warunku (IV-11) w oparciu o rozważania Wehnera i Wilhelma przekształcimy równanie (IV-8) do formy bezwymiarowej. Wprowadzając zmienne bezwymiarowe określone równaniami (III-21) oraz zależności (III-22) do równania (IV-8) otrzymujemy:

$$\frac{1}{Pe_1} \frac{d^2 \Gamma}{dz^2} - \frac{d\Gamma}{dz} - \frac{\mathbf{r}_A \mathbf{L}}{\mathbf{W}_m \mathbf{C}_{Ap}} = 0 \qquad (IV-12)$$

Autorzy Ci zatem rozwiązali następujący układ trzech równań dla sekcji wstępnej "a" reakcyjnej "b" i końcowej "c":

$$\frac{1}{\operatorname{Pe}_{10}} \frac{\mathrm{d}^2 \Gamma}{\mathrm{d} Z^2} - \frac{\mathrm{d} \Gamma}{\mathrm{d} Z} = 0 \qquad \text{dla} \quad Z \leq 0$$

 $\frac{1}{\operatorname{Pe}_{1b}} \frac{\mathrm{d}^2 \Gamma}{\mathrm{d} z^2} - \frac{\mathrm{d} \Gamma}{\mathrm{d} z} - \frac{\mathbf{r}_A \mathbf{L}}{\mathbf{W}_m \mathbf{C}_{AD}} = 0 \quad \text{dla} \quad 0 \leq z \leq 1$ (IV-13)

$$\frac{1}{Pe_{12}} \frac{d^2 \Gamma}{dz^2} - \frac{d\Gamma}{dz} = 0 \qquad \text{dla} \quad z \ge 1$$

Warunki brzegowe zastosowane przy rozwiązywaniu powyższego układu równań są:

$$\Gamma(-\infty) = 1$$

$$\Gamma(0 -) - \frac{1}{Pe_{1e}} \frac{d \Gamma(0 -)}{dZ} = \Gamma(0 +) - \frac{1}{Pe_{1b}} \frac{d \Gamma(0 +)}{dZ}$$

$$\Gamma(\mathbf{0} -) = \Gamma(\mathbf{0} +)$$

(IV-14)

$$\Gamma(1 -) - \frac{1}{Pe_{1b}} \frac{d\Gamma(1 -)}{dZ} = \Gamma(1 +) - \frac{1}{Pe_{1c}} \frac{d\Gamma(1 +)}{dZ}$$

 $\Gamma(1 -) = \Gamma(1 +)$

 $\Gamma(+\infty)$ osiąga wartość skończoną

Użyte tu oznaczenia ilustruje rysunek IV-3. Rozwiązanie uzyskane przez Wilhelma i Wehnera dle sekjji reakcyjnej jest identyczne z rozwiązaniem Danckwertsa, dla nas jednak najbardziej interesujące jest rozwiązanie dla sekcji końcowej, gdyż pozwala ono na uzasadnienie słuszności warunku (IV-11).

Rozwiązanie równania różniczkowego dla sekcji końcowej brzmi:

$$\Gamma = \mathbf{A}_5 + \mathbf{A}_6 \exp(\operatorname{Pe}_{10} \mathbb{Z}) \quad d\mathbf{la} \quad \mathbb{Z} \ge 1 \qquad (\mathbf{IV}-15)$$

W celu spełnienia ostatniego z warunków (IV-14) stała A₆ musi przyjąć wartość równą zeru a zatem

$$\Gamma = \Gamma(1 +) = \text{const} \quad \text{dla} \quad Z \ge 1 \quad (IV-16)$$

stad

$$\frac{d\Gamma(1+)}{dZ} = 0 \qquad (IV-17)$$

Korzystając z zależności:

$$\Gamma(1 -) - \frac{1}{Pe_{1b}} \frac{d\Gamma(1 -)}{dZ} = \Gamma(1 +) - \frac{1}{Pe_{1c}} \frac{d\Gamma(1 +)}{dZ}$$

wobec równości

$$\Gamma(1-) = \Gamma(1+)$$

otrzymujemy

$$\frac{d\Gamma(1-)}{dZ} = 0 \qquad (IV-18)$$

a więc w zgodzie z warunkiem Danckwertsa.

Ostatecznie zatem rozpatrując wpływ dyspersji wzdłużnej na wydajność reaktora chemicznego przy przepływie mikropłynu będziemy rozpatrywali następujące równanie różniczkowe:

$$\frac{1}{\operatorname{Pe}_{1}} \frac{\mathrm{d}^{2} \Gamma}{\mathrm{d} z^{2}} - \frac{\mathrm{d} \Gamma}{\mathrm{d} z} - \frac{\mathbf{r}_{A} \tau}{C_{AD}} = 0 \qquad (IV-19)$$

oraz warunki brzegowe:

$$1 = \Gamma - \frac{1}{Pe_1} \frac{d\Gamma}{dZ} \quad dla \quad Z = 0$$

$$\frac{d\Gamma}{dZ} = 0 \qquad dla \quad Z = 1$$
(IV-20)

Analiza tych równań jak i równań dla makropłynu (III-7) i (IV-6) będzie prowadzona jedynie dla warunków izotermicznych a więc równanie ruchu ciepła nie będzie uwzględnione.

V. WPŁYW DYSPERSJI WZDŁUŻNEJ NA STOPIEŃ PRZEREAGOWANIA DIA PRZEPŁYWU PRZEZ REAKTOR MIKROPŁYNU

1. <u>Rodzaje reakcji chemicznych wchodzących w zakres niniej-</u> szej analizy

Rozwiązanie równania różniczkowego (IV-19) przy wykorzystaniu warunków brzegowych (IV-20) prowadzi do znalezienia zależności koncentracji składnika A od współrzędnej "Z" przy czym parametrem niniejszej funkcji jest liczba Pecleta. Wyznaczając następnie wartość koncentracji składnika A na wylocie z reaktora (Z = 1) otrzymujemy stopień przereagowania składnika A jako funkcję liczby Pecleta a więc intensywności dyspersji wzdłużnej przy przepływie przez reaktor mikropłynu.

Rozwiązanie równania (IV-19) będące kombinacją skończonej liczby funkcji elementarnych możliwe jest jedynie dla liniowej kinetyki reakcji chemicznej to jest dla liniowej zależności między r_A i C_A . Zostało ono scałkowane dla reakcji pierwszego rzędu (ze względu na składnik A) przez Danckwertsa [3] oraz Wehnera i Wilbelma [4]. Rozwiazania równania (IV-19) dla róż-

Wehnera i Wilhelma [4]. Rozwiązania równania (IV-19) dla różnych od pierwszego rzędów reakcji dostępne są jedynie w formie numerycznej [5], [6]. Rozwiązania numeryczne podające zależność stopnia przereagowania od liczby Pecleta w formie wykreślonej ograniczają się jednak w większości przypadków do jedy-

nie dwóch wartości średniego czasu przebywania ($\tau = \frac{L}{m_m}$) mie-

szaniny reakcyjnej w reaktorze. Możliwość wykorzystania tych rozwiązań dla innych od uwzględnionych w obliczeniach wielkości reaktorów ogranicza się zatem jedynie do bardzo przybliżonych metod inter- względnie ekstrapolacji.

żonych metod inter- względnie ekstrapolacji. Pasquon i Dente [17] uzyskali rozwiązanie równania różniczkowego (IV-19) dla ogólnej kinetyki reakcji pojedynczej oraz dużych liczb Pecleta (mała dyspersja) stosując metodę zaburzeń (perturbation method).

Rozwiązanie podane przez tych autorów jest jednak błędne, albowiem nie spełnia ono drugiego z warunków brzegowych (IV-20).

Tichacek [18] stosując również metodę zaburzeń dla dużych liczb Pecleta podał rozwiązanie dla reakcji następczej ograniczając się jednak tylko do reakcji drugiego rzędu i upraszczając drugi warunek brzegowy (IV-20).

Zadaniem niniejszej pracy było scałkowanie równania (IV-19) dla ogólnej kinetyki reakcji pojedynczej w przypadku dużych (mała dyspersja) oraz małych (duża dyspersja) liczb Pecleta. Zakładając w równaniu (IV-19) najogólniej $r_A = g(C_A)$ należy

określić rodzaje reakcji chemicznych czyniące zadość powyższej równości. Najprostszym typem reakcji chemicznej, której szybkość jest funkcją jedynie koncentracji składnika A jest reakcja nieodwracalnego rozpadu lub łączenia się molekuł składnika A zgodnie z równaniem stechiometrycznym:

$$v_{A}A + v_{R}R = 0 \qquad (\nabla, 1-1)$$

Rozpatrując reakcję pojedynczą o równaniu stechiometrycznym:

$$v_A A + v_B B + v_C C + v_D D = 0$$
 (V,1-2)

oczywistym jest, że szybkość reakcji składnika A będzie nie tylko funkcją koncentracji tego składnika, ale może w najogólniejszym przypadku zależeć od koncentracji wszystkich pozostałych składników. Dlatego ważnym staje się zbadanie czy istnieje możliwość wyrażenia koncentracji składników B C i D jako funkcji koncentracji składnika A, jeśli reakcja powyższa zachodzi w reaktorze ciągłym z dyspersją wzdłużną.

Równanie ciągłości składnika A w reaktorze ciągłym, w którym występuje zjawisko dyspersji wzdłużnej jest jak przytoczono uprzednio:

$$D_1 \frac{d^2 C_A}{d x^2} - w_m \frac{d C_A}{d x} = r_A \qquad (V, 1-3)$$

Analogiczne równanie opisuje zmienność koncentracji składnika B w reaktorze:

$$D_1 \frac{d^2 C_B}{dx^2} - w_m \frac{d C_B}{dx} = r_B \qquad (V, 1-4)$$

Dzieląc rówananie (V,1-3) i (V,1-4) odpowiednio przez v_A i v_B otrzymano:

$$\frac{D_1 \frac{d^2 C_A}{dx^2} - w_m \frac{d C_A}{dx}}{v_A} = \frac{r_A}{v_A} \qquad (V, 1-5)$$

oraz

$$\frac{1}{v_B} \left(D_1 \frac{d^2 C_B}{dx^2} - w_m \frac{d C_B}{dx} \right) = \frac{r_B}{v_B} \qquad (V, 1-6)$$

Wiadomo jednak iż,

$$\frac{\mathbf{r}_{A}}{\underline{v}_{A}} = \frac{\mathbf{r}_{B}}{\underline{v}_{B}} = \frac{\mathbf{r}_{C}}{\underline{v}_{C}} = \frac{\mathbf{r}_{D}}{\underline{v}_{D}} \qquad (V, 1-7)$$

Na podstawie powyższej równości otrzynujemy zatem:

$$\frac{D_1 \frac{d^2 C_A}{dx^2} - w_m \frac{d C_A}{dx}}{\nu_A} = \frac{D_1 \frac{d^2 C_B}{dx^2} - w_m \frac{d C_B}{dx}}{\nu_B} \qquad (\nabla, 1-8)$$

Calkując obustronnie od x = 0 do "x":

$$\frac{1}{v_{A}} \int_{0}^{x} \left[D_{1} \frac{d^{2}C_{A}}{dx^{2}} - w_{m} \frac{dC_{A}}{dx} \right] dx = \frac{1}{v_{B}} \int_{0}^{x} \left[D_{1} \frac{d^{2}C_{B}}{dx^{2}} - w_{m} \frac{dC_{B}}{dx} \right] dx$$

$$\frac{1}{v_{A}} \left\{ D_{1} \frac{dC_{A}}{dx} - D_{1} \left(\frac{dC_{A}}{dx} \right)_{x=0} - w_{m} \left[C_{A} - (C_{A})_{x=0} \right] \right\} =$$

$$= \frac{1}{v_{B}} \left\{ D_{1} \frac{dC_{B}}{dx} - D_{1} \left(\frac{dC_{B}}{dx} \right)_{x=0} - w_{m} \left[C_{B} - (C_{B})_{x=0} \right] \right\} (V, 1-9)$$

Wykorzystanie warunku brzegowego dla składnika A i B:

w równaniu (V,1-9) prowadzi do równości:

$$\frac{1}{v_{A}} \left[D_{1} \frac{dC_{A}}{dx} - w_{m} (C_{A} - C_{Ap}) \right] =$$

$$= \frac{1}{v_{B}} \left[D_{1} \frac{dC_{B}}{dx} - w_{m} (C_{B} - C_{Bp}) \right] \qquad (V, 1-11)$$

W wyniku dalszych przekształceń otrzymuje się zależność:

$$\frac{C_{AD} - C_A}{v_A} - \frac{D_1}{w_m} \frac{d}{dx} \left(\frac{C_{AD} - C_A}{v_A} \right) =$$
$$= \frac{C_{BD} - C_B}{v_B} - \frac{D_1}{w_m} \frac{d}{dx} \left(\frac{C_{BD} - C_B}{v_B} \right) \qquad (V, 1-12)$$

Ponieważ, jak podkreślono w rozdziale III, rozpatrywanie wpływu mieszania wzdłużnego na wydajność reaktora oparto w niniejszej pracy na modelu przepływu tłokowego z nałożoną dyspersją wzdłużną zatem $D_1 = \text{const i } w_m = \text{const}$, ponadto w niniejszej analizie założono $D_1 = \text{idem}$ dla wszystkich składników mieszaniny reakcyjnej. Definiując zatem

$$\frac{C_{AD} - C_A}{v_A} = f(x) \qquad (v, 1-13)$$

$$\frac{C_{Bp} - C_B}{v_B} = h(\mathbf{x}) \qquad (\forall, 1-14)$$

oraz

$$\mathbf{A} = -\frac{\mathbf{D}_1}{\mathbf{w}_m} \qquad (\mathbf{V}, 1-15)$$

równość (V,1-12) da się zapisać w formie:

$$f(x) + Af'(x) = h(x) + Ah'(x)$$
 (V,1-16)

W celu rozwiązania powyższego równania różniczkowego założono:

$$f(x) - h(x) = y$$
 (V,1-17)

otrzymując równanie różniczkowe

$$\mathbf{y} = -\mathbf{A}\mathbf{y}' \qquad (\nabla, 1-18)$$

którego całka brzmi:

$$-\frac{1}{A} \mathbf{x}$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{A}_1 \mathbf{e} \qquad (\mathbf{V}, 1-19)$$

Przy wykorzystaniu zależności (V,1-17), (V,1-14) i (V,1-13) w relacji (V,1-19) otrzymujemy:

$$\frac{C_{Bp} - C_B}{v_B} = \frac{C_{Ap} - C_A}{v_A} - A_1 e \qquad (V, 1-20)$$

a stąd koncentrację składnika B jako funkcję koncentracji składnika A i współrzędnej "x":

$$C_{B} = C_{Bp} - \frac{C_{AD} \dot{v}_{B}}{\dot{v}_{A}} + \frac{C_{A} \dot{v}_{B}}{\dot{v}_{A}} + A_{1} \dot{v}_{B}^{0} \qquad (V, 1-21)$$

W równaniu tym należy jeszcze określić wartość stałej całkowania A_1 . Wykorzystanie do tego celu warunku brzegowego dla x = o wykazuje, że jest cn spełniony dla dowolnej wartości stałej A_1 . Zgodnie z (V,1-10) bowiem:

$$C_{Bp} = C_{Bp} - \frac{C_{Ap} \dot{\gamma}_{B}}{\dot{\gamma}_{A}} + (C_{A})_{x=0} \frac{\dot{\gamma}_{B}}{\dot{\gamma}_{A}} + A_{1} \dot{\gamma}_{B} + \frac{\dot{\gamma}_{B}}{\dot{\gamma}_{A}} A \left(\frac{dC_{A}}{dx}\right)_{x=0} - \gamma B^{A} \gamma$$
stąd

$$0 = (C_A)_{\mathbf{x}=0} - \frac{D_1}{\mathbf{w}_{\mathbf{m}}} \left(\frac{dC_A}{d\mathbf{x}}\right)_{\mathbf{x}=0} - C_{Ap} \qquad (V, 1-22)$$

Równość powyższa jest warunkiem brzegowym dla składnika A w punkcie x = o czyli zależność (V,1-21) spełnia warunek brzegowy dla x = o przy dowolnej wartości A₁. Wykorzystując natomiast warunek brzegowy dla x = L otrzymujemy:

$$\left(\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}\mathbf{x}}\right)_{\mathbf{x}=\mathrm{L}} = 0 = \frac{v_{\mathrm{E}}}{v_{\mathrm{A}}} \left(\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}\mathbf{x}}\right)_{\mathbf{x}=\mathrm{L}} - \frac{A_{\mathrm{1}}}{A} v_{\mathrm{B}}^{-\frac{1}{A}} \mathbf{L} \quad (v, 1-23)$$

Ponieważ dla $\mathbf{x} = \mathbf{L} \quad \frac{\mathrm{d}C_{A}}{\mathrm{d}\mathbf{x}} = 0$ zatem aby równość powyższa była spełniona A₁ musi być równe zero. Ostatecznie zależność (V,1-21) przedstawi się następująco:

$$C_{B} = C_{Bp} - \frac{C_{Ap}v_{B}}{v_{A}} + \frac{C_{A}v_{B}}{v_{A}},$$
 (V,1-24)

z której wynika, że koncentracja składnika B jest tylko i wyłącznie funkcją koncentracji składnika A; oczywiście przy określonych koncentracjach początkowych C_{AD} i C_{BD} oraz liczbach stechiometrycznych v_A i v_B . Zmienność koncentracji składnika B wzdłuż reaktora określona równością (V,1-24) jest, jak zostanie wykazane poniżej, identyczna z funkcją $C_B = f(C_A)$ wynikającą ze stechiometrii reakcji. Wprowadzając bowiem pojęcie liczby postępu reakcji [19]

$$\xi' = \frac{m'_{A} - m'_{AD}}{v_{A}}$$
 (V, 1-25)

która dla y = const przyjmie postać:

$$\xi = \frac{C_A - C_{AD}}{V_A} \qquad (V, 1-26)$$

i jak wiadomo jest identyczna dla wszystkich składników biorących udział w pojedynczej reakcji chemicznej, możemy napisać

$$C_{\rm B} = C_{\rm BD} + \xi v_{\rm B}$$
 (V, 1-27)

Wykorzystanie natomiast we wzorze (V,1-27) zależności (V, 1-26) prowadzi do funkcji określającej koncentrację składnika B

$$C_{B} = C_{Bp} - \frac{C_{Ap}}{v_{A}} \stackrel{v_{B}}{\to} + \frac{C_{A}v_{B}}{v_{A}} \qquad (v, 1-28)$$

która jest identyczna ze wzorem (V,1-24). Wynik rozumowania przeprowadzonego dla pary składników A i G oraz A i D będzie identyczny. Udowodniono zatem, że jeżeli pojedyncza reakcja chemiczna zachodzi w reaktorze ciągłym, w którym występuje zjawisko dys-

Udowodniono zatem, że jeżeli pojedyncza reakcja chemiczna zachodzi w reaktorze ciągłym, w którym występuje zjawisko dyspersji wzdłużnej i jeżeli znany jest rozkład koncentracji składnika odniesienia (A) wzdłuż reaktora, koncentracje pozostałych składników mogą być wyrażone jako funkcje tylko i wyłącznie koncentracji składnika odniesienia.

Bardzo ważnym jest stwierdzenie, iż zależności te są identyczne z relacjami wynikającymi ze stechiometrii reakcji. Uogólniając pokażemy obecnie typy wyrażeń na szybkość reakcji chemicznej czyniące zadość założeniu $r_{\Lambda} = g(C_{\Lambda})$. Pisząc równanie stechiometryczne dla reakcji pojedynczej w formie:

$$\sum_{i=1}^{i=n} v_i \mathbf{A}_i = 0 \qquad (\mathbf{V}, 1-29)$$

najbardziej ogólna postać wyrażenia na szybkość reakcji składnika "m" da się zapisać w formie:

$$\mathbf{r}_{\mathbf{m}} = \mathbf{k}_{1} \prod_{i=1}^{\mathbf{j} < \mathbf{n}} \mathbf{C}_{i}^{\mathbf{n}_{i}} - \mathbf{k}_{2} \prod_{i=j+1}^{\mathbf{n}} \mathbf{C}_{i}^{\mathbf{n}_{i}}. \quad (\mathbf{v}, 1-30)$$

Przy wykorzystaniu liczby postępu reakcji Loncentracja składnika "i" może być napisana jako:

$$C_{i} = C_{ip} + \xi_{v_{i}} = C_{ip} + \frac{(C_{m} - C_{mp})v_{i}}{v_{m}}$$
 (V, 1-31)

Podstawienie zależności (V,1-31) do (V,1-30) daje:

$$r_{m} = k_{1} \prod_{i=1}^{j < n} (C_{ip} - \frac{C_{mp}}{v_{m}} v_{1} + \frac{C_{m}}{v_{m}} v_{1}^{j})^{n} -$$

+ $k_{2} \prod_{i=j+1}^{n} (C_{ip} - \frac{C_{mp}}{v_{m}} v_{1} + \frac{C_{m}}{v_{m}} v_{1})^{n}$ (V, 1-32)

Wyrażenie powyższe przy określonych koncentracjach początkowych C, jest funkcją tylko koncentracji składnika "m".

$$\mathbf{r}_{\mathrm{m}} = \mathbf{g}(\mathbf{C}_{\mathrm{m}}) \qquad (\mathbf{V}, 1-33)$$

Szybkość reakcji dowolnego składnika "m" biorącego udział w jak najbardziej ogólnej odwracalnej reakcji pojedynczej da się wyrazić jako funkcja koncentracji tylko tego składnika ("m"). Tym samym ten typ reakcji zostaje objęty rozwiązaniem równania (IV-19) uzyskanym przy założeniu $r_A = g(C_A)$.

Wyrażenie (V,1-32) może ulec znacznemu uproszczeniu jeżeli założy się, że koncentracje początkowe substratów odpowiadają stosunkom stechiometrycznym danej reakcji a koncentracje początkowe produktów równają się zero.

Wówczas bowiem dla substratów (od i = 1 do i = j)

 $\frac{c_{1p}}{v_1} = \frac{c_{2p}}{v_2} = \frac{c_{3p}}{v_3} = \dots + \frac{c_{jp}}{v_j}$ (V, 1-34)

$$\frac{C_{mp}}{v_m}$$
 $v_i = C_{ip}$

a dla produktów (od i=j+1 do i=n)

39

czyli

Wzór (V,1-32) da się zatem napisać w formie

$$\mathbf{r}_{\underline{\mathbf{n}}} = \mathbf{k}_{1} \left(\frac{\mathbf{C}_{\underline{\mathbf{m}}}}{\mathbf{v}_{\underline{\mathbf{m}}}} \right)^{1 = 1} \prod_{i=1}^{n} \mathbf{v}_{i} \stackrel{\mathbf{n}_{1}}{-} \mathbf{k}_{2} \prod_{i=j+1}^{n} \left(\frac{\mathbf{C}_{\underline{\mathbf{m}}} \mathbf{v}_{1}}{\mathbf{v}_{\underline{\mathbf{m}}}} - \frac{\mathbf{C}_{\underline{\mathbf{mp}}} \mathbf{v}_{1}}{\mathbf{v}_{\underline{\mathbf{m}}}} \right)^{n_{1}} =$$

$$= \mathbb{K} \mathbb{C}_{\underline{m}}^{\underline{n}} - \mathbb{k}_{2} \prod_{i=j+1}^{\underline{n}} \left(\frac{\mathbb{C}_{\underline{m}} \mathbb{V}_{\underline{i}}}{\mathbb{V}_{\underline{m}}} - \frac{\mathbb{C}_{\underline{m}} \mathbb{V}_{\underline{i}}}{\mathbb{V}_{\underline{m}}} \right)^{\underline{n}} = g(\mathbb{C}_{\underline{m}}) \quad (\overline{v}, 1-35)$$

$$K = \frac{k_1 \prod_{i=1}^{n} v_i^{n_i}}{v_m^{n_i}} \quad a \quad n = \sum_{i=1}^{j} n_j$$

gdzie

Dla reakcji nieodwracalnej ($k_2 = 0$) natomiast wzór (V,1-31) przyjmuje najprostszą postać

$$\mathbf{v}_{\underline{\mathbf{n}}} = \mathbf{K} \mathbf{C}_{\underline{\mathbf{n}}}^{\mathbf{n}} = \mathbf{g}(\mathbf{C}_{\underline{\mathbf{n}}})$$
 (V, 1-36)

gdzie $n = \sum_{i=1}^{j} n_i$ jest rzędem reakcji.

Reakcje, których szybkości określone są wzorami (V,1-32), (V,1-35) i (V,1-36) czynią zatem zadość założeniu $r_A = g(C_A)$ i stanowią tym sanym zbiór reakcji objętych rozwiązaniem równania (IV-19) przy powyższym założeniu.

2. <u>Wpływ dyspersji wzdłużnej na stopień przereagowania przy</u> dużych liczbach Pecleta (małe współczynniki dyspersji wzdłużnej)

Analizując wpływ dyspersji wzdłużnej na stopień przereagowania przy dużych liczbach Pecleta (w sąsiedztwie przepływu tłokowego) posłużono się przybliżoną metodę rozwiązywania zwyczajnych nieliniowych równań różniczkowych tak zwaną metodą zaburzeń (perturbation method). Metoda ta znalazła. szczególnie szerokie zastosowanie przy rozwiązywaniu problemów związanych z ruchem masy w warstwach granicznych powstających przy opływie ciał stałych [20], będąc również kilkakrotnie stosowaną, jak wspomniano w poprzednim rozdziale, w teorii reaktorow chemicznych. U podstaw tej metody leży założenie, że rozwiązanie (oczywiście przybliżone) równania różniczkowego nieliniowego może, w pewnych określonych warunkach, być rozpatrywane jako superr zycja dwóch rozwiązań, a mianowicie rozwiązania odpowiadającego stanowi niezaburzonemu i rozwiązania odpowiadającego procesowi zaburzającemu. Jak wiadomo rozkład koncentracji składnika A wzdłuż reakto-

ra może być opisany następującym równaniem różniczkowym:

$$\frac{1}{Pe_1}\frac{d^2\Gamma}{dz^2} - \frac{d\Gamma}{dz} - \frac{r_A r}{C_{Ap}} = 0 \qquad (IV-19)$$

Ponieważ zostało ono wyprowadzone w oparciu o model przepływu tłokowego z nałożoną dyspersją wzdłużną zatem średnia prędkość w_m jak i współczynnik dyspersji wzdłużnej D₁ traktowane są jako riezmienne wzdłuż reaktora. Zgodnie z rozważaniami poprzedniego rozdziału przyjmując $r_A = g(C_A)$, możemy napisać:

$$\frac{\mathbf{r}_{\mathbf{A}}^{\tau}}{C_{\mathbf{A}\mathbf{p}}} = \frac{\mathbf{g}(C_{\mathbf{A}})\tau}{C_{\mathbf{A}\mathbf{p}}} = \mathbf{f}(\Gamma) \qquad (\mathbf{V}, 2-1)$$

Ostatecznie równanie (IV-19) napiszemy w formie:

$$\frac{1}{\operatorname{Pe}_1} \frac{\mathrm{d}^2 \Gamma}{\mathrm{d} z^2} - \frac{\mathrm{d} \Gamma}{\mathrm{d} z} - f(\Gamma) = 0 \qquad (\mathbf{V}, 2-2)$$

Natomiast warunki brzegowe:

$$1 = \Gamma - \frac{1}{Pe_1} \frac{d\Gamma}{dZ} \qquad dla \quad Z = 0$$

$$(V, 2-3)$$

$$\frac{d\Gamma}{dZ} = 0 \qquad dla \quad Z = 1$$

Rozwiązanie równanie (V,2-2) przy wykorzystaniu warunków brze-gowych (V,2-3) przedstawia rozkład koncentracji składnika A wzdłuż reaktora jako funkcję bezwymiarowej zmiennej "Z" i licz-

by Pecleta, która charakteryzuje nałożoną dyspersję wzdłużną, to znaczy:

$$\Gamma = \Gamma (Z, Pe_1)$$
 (V,2-4)

Dla $D_1 = 0$, współczynnik przy drugiej pochodnej równania (V,2-2) staje się równy zero (Pennieskończenie wielka) i równanie (V,2-2) upraszcza się do rormy:

$$\frac{d\Gamma_{\infty}}{dZ} = -f(\Gamma_{\infty}) \qquad (\forall, 2-5)$$

Wyrażenie (V,2-5) jest identyczne z równaniem różniczkowym dla idealnego reaktora rurowego (o przepływie tłokowym), co można łatwo wykazać przez przekształcenie go do formy opisanej równaniem (II-2). Scałkowanie równania (V,2-5) prowadzi do uzyskania rozkładu koncentracji składnika A wzdłuż reaktora w przypadku przepływu tłokowego ($\text{Pe}_1 \rightarrow \infty$):

$$\Gamma_{\infty}(\mathbf{Z}) = 1 - \int_{0}^{\mathbf{Z}} \mathbf{f}(\Gamma_{\infty}) \, \mathrm{d}\mathbf{Z} \qquad (\nabla, 2-6)$$

W dalszych rozważaniach będzie zakładane, że rozkład koncentracji (Γ_{∞}) dla idealnego reaktora rurowego jest znany i dany równością (V,2-6).

Na podstawie powyższego rozumowania nasuwa się odrazu wniosek, że przez stan niezaburzony w naszym przypadku będziemy rozumieli przepływ tłokowy w reaktorze i odpowiadające mu równanie różniczkowe (V,2-5), zaburzeniem natomiast jest dyspersja

wzdłużna opisana w wyrażeniu (V,2-2) członem $\frac{1}{Pe_1} \frac{d^{-1}}{dz^2}$

Ponieważ interesuje nas jedynie rozwiązanie równania różniczkowego (V,2-2) dla dużych liczb Pecleta możemy w tym przypadku założyć, że rzeczywisty rozkład koncentracji $\Gamma(Z, Pe_1)$ będzie sumą rozkładu koncentracji dla Pe₁ nieskończenie wielkiej (przepływ tłokowy) oraz wyrażenia zaburzającego proporcjonalnego do $\frac{1}{22}$, czyli:

$$\Gamma(\mathbf{Z}, \mathbf{Pe_1}) = \Gamma = \Gamma_{\infty} + \frac{1}{\mathbf{Pe_1}} \psi(\mathbf{Z}) + 0 \left[\frac{1}{\mathbf{Pe_1}}\right]^2 \quad (\nabla, 2-7)$$

Poniewaź w przypadku dużych liczb Pecleta różnica między Γ a Γ_{∞} będzie bardzo mała można zatem funkcję f(Γ) rozwinąć w szereg Taylora wokół punktu Γ_{∞} ograniczając się do pierwszych dwóch wyrazów:

$$\mathbf{f}(\Gamma) = \mathbf{f}(\Gamma_{\infty}) + \frac{1}{\mathbf{Pe}_{1}} \psi(\mathbf{Z}) \mathbf{f}'(\Gamma_{\infty}) + 0 \left[\frac{1}{\mathbf{Pe}_{1}}\right]^{2} \quad (\mathbf{V}, 2-8)$$

W celu wprowadzenia wyrażenia (V,2-7) do równania (V,2-2) należało wyznaczyć następujące pochodne:

$$\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}Z} = \frac{\mathrm{d}\Gamma_{\infty}}{\mathrm{d}Z} + \frac{1}{\mathrm{Pe}_{1}} \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}Z} + 0 \left[\frac{1}{\mathrm{Pe}_{1}}\right]^{2} \qquad (\nabla, 2-9)$$

$$\frac{d^2 \Gamma}{dz^2} = \frac{d^2 \Gamma_{\infty}}{dz^2} + \frac{1}{Pe_1} \frac{d^2 \psi}{dz^2} + 0 \left[\frac{1}{Pe_1}\right]^2 \qquad (v, 2-10)$$

Podstawiając (V,2-9), (V,2-10) i (V,2-8) do (V,2-2) otrzymamy:

$$\frac{1}{\operatorname{Pe}_{1}} \left(\frac{\mathrm{d}^{2}\Gamma_{\infty}}{\mathrm{d}z^{2}} + \frac{1}{\operatorname{Pe}_{1}} \frac{\mathrm{d}^{2}\psi}{\mathrm{d}z^{2}} \right) - \frac{\mathrm{d}\Gamma_{\infty}}{\mathrm{d}z} - \frac{1}{\operatorname{Pe}_{1}} \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}z} - f(\Gamma_{\infty}) - \frac{1}{\operatorname{Pe}_{1}} \psi(Z) f'(\Gamma_{\infty}) = 0 \qquad (\forall, 2-11)$$

a po uporządkowaniu według rzędu wielkości:

$$\frac{1}{\operatorname{Pe}_{1}^{2}} \frac{d^{2} \psi}{dz^{2}} + \frac{1}{\operatorname{Pe}_{1}} \left[\frac{d^{2} \Gamma_{\infty}}{dz^{2}} - \frac{d \psi}{dz} - \psi(z) f'(\Gamma_{\omega}) \right] - \frac{d \Gamma_{\omega}}{dz} - f(\Gamma_{\omega}) = 0 \qquad (\nabla, 2-12)$$

W wyrażeniu powyższym zaniedbujemy wielkości małe rzędu wyższego niż $\frac{1}{Pe_1}$ a zatem:

$$\frac{1}{\operatorname{Pe}_{1}^{2}} \frac{\mathrm{d}^{2} \psi}{\mathrm{d} z^{2}} \cong 0 \qquad (\mathbb{V}, 2-13)$$

Aby wyrażenie (V,2-12) było spełnione dla dowolnej (oczywiście odpowiednio dużej) wartości liczby Pecleta, muszą zajść następujące dwie równości wynikające z warunków identyczności:

$$\frac{\mathrm{d}\Gamma_{\infty}}{\mathrm{d}Z} = -f(\Gamma_{\infty}) \qquad (\forall, 2-14)$$

oraz

$$\frac{\mathrm{d}^2 \Gamma_{\infty}}{\mathrm{d} z^2} - \frac{\mathrm{d} \psi}{\mathrm{d} z} - \psi(z) \, f'(\Gamma_{\infty}) = 0 \qquad (\mathbf{V}, 2-15)$$

Równość (V,2-14) jest identyczna z zależnością (V,2-5) i jak już podkreślono uprzednio opisuje zachowanie się idealnego reaktora rurowego. Wyrażenie (V,2-15) jest równaniem różniczkowym określającym funkcję zaburzającą $\psi(Z)$ zdefiniowaną za pomocą (V,2-7)

Ponieważ $\frac{d^2 \Gamma_{\infty}}{dZ^2}$ i f'(Γ_{∞}) są to funkcje bezwymiarowej zmiennej

"Z" zatem równanie różniczkowe (V,2-15) jest równaniem liniowym pierwszego rzędu. Przed rozwiązaniem równania (V,2-15) wyznaczono na podstawie relacji (V,2-14) następujące dwie zależności:

$$\frac{d^2 \Gamma_{\infty}}{dZ^2} = -\frac{df(\Gamma_{\infty})}{dZ} \qquad (V, 2-16)$$

oraz

$$f'(\Gamma_{\infty}) = \frac{df(\Gamma_{\infty})}{dZ} \frac{dZ}{d\Gamma_{\infty}} = -\frac{df(\Gamma_{\infty})}{dZ} \frac{1}{f(\Gamma_{\infty})} \qquad (\forall, 2-17)$$

Podstawiając powyższe zależności do równania (V,2-15) otrzymujemy:

$$-\frac{\mathrm{d}\mathbf{f}(\Gamma_{\infty})}{\mathrm{d}\mathbf{Z}} - \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\psi}}{\mathrm{d}\mathbf{Z}} + \boldsymbol{\psi} \frac{\mathrm{d}\mathbf{f}(\Gamma_{\infty})}{\mathrm{d}\mathbf{Z}} \frac{1}{\mathbf{f}(\Gamma_{\infty})} = 0$$

a po uporządkowaniu

$$\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}z} - \psi \frac{\mathrm{d}\mathbf{f}(\Gamma_{\infty})}{\mathrm{d}z} \frac{1}{\mathbf{f}(\Gamma_{\infty})} = -\frac{\mathrm{d}\mathbf{f}(\Gamma_{\infty})}{\mathrm{d}z} \qquad (\nabla, 2-18)$$

Całką niniejszego równania jest:

$$\psi = \exp\left[\int \frac{d\mathbf{f}(\Gamma_{\infty})}{d\mathbf{Z}} \frac{1}{\mathbf{f}(\Gamma_{\infty})} d\mathbf{z}\right]$$

$$\left\{-\int \frac{d\mathbf{f}(\Gamma_{\infty})}{d\mathbf{Z}} \exp\left[-\int \frac{d\mathbf{f}(\Gamma_{\infty})}{d\mathbf{Z}} \frac{1}{\mathbf{f}(\Gamma_{\infty})} d\mathbf{z}\right] d\mathbf{z} + \mathbf{A}_{1}\right\}^{1}$$

$$\psi = \exp\left[\int d\ln\mathbf{f}(\Gamma_{\infty})\right] \left\{-\int \exp\left[-\int d\ln\mathbf{f}(\Gamma_{\infty})\right] d\mathbf{f}(\Gamma_{\infty}) + \mathbf{A}_{1}\right\}$$

$$\psi = \mathbf{f}(\Gamma_{\infty}) \left[-\int \frac{d\mathbf{f}(\Gamma_{\infty})}{\mathbf{f}(\Gamma_{\infty})} + \mathbf{A}_{1}\right]$$

oraz ostatecznie:

$$\psi(Z) = f(\Gamma_{\infty}) \left[- \ln f(\Gamma_{\infty}) + A_{1} \right] \qquad (V, 2-19)$$

Celem wyznaczenia stałej całkowania A wykorzystujemy warunek brzegowy (V.2-3) dla Z = 0. Wartość Γ dla Z = 0, zgodnie ze wzorem (V,2-7), wynosi:

$$\Gamma(0) = \Gamma_{\infty}(0) + \frac{1}{Pe_1} \psi(0) \qquad (\forall, 2-20)$$

1) W przypadku skomplikowanych wyrażeń posługiwano się równoważną formą zapisu $e^{\mathbf{x}} = \exp(\mathbf{x})$. Koncentracja składnika A dla Z = 0 w przypadku idealnego reaktora rurowego równa się C_{AD} czyli

$$\Gamma_{\infty}(0) = \frac{C_{Ap}}{C_{Ap}} = 1$$
 (V,2-21)

▲ a stąd

$$\Gamma(0) = 1 + \frac{1}{Pe_1} \psi(0)$$
 (V,2-22)

Podstawiając zatem do warunku (V,2-3) zależność (V,2-22) oraz (V,2-9) wyznaczoną w punkcie z = 0 otrzymujemy:

$$1 = 1 + \frac{1}{Pe_{1}} \psi(0) - \frac{1}{Pe_{1}} \left(\frac{dr_{\infty}}{dZ}\right)_{Z=0} - \frac{1}{Pe_{1}^{2}} \left(\frac{d\psi}{dZ}\right)_{Z=0} (\Psi, 2-23)$$

Pomijając wyrażenia małe rzędu wyższego niż 1 i redukując otrzymujemy jako pierwszy warunek brzegowy:

$$\psi(0) = \left(\frac{\mathrm{d}\Gamma_{\infty}}{\mathrm{d}Z}\right)_{Z=0} \qquad (\forall, 2-24)$$

zgodnie jednak z (V,2-14)

$$p(0) = -f[T_{\infty}(Z = 0)]$$
 (V,2-25)

Ponieważ $\Gamma_{(Z = 0)} = 1$ zatem ostatecznie

$$\psi(0) = -f(1)$$
 (V,2-26)

Wartość funkcji zaburzającej $\psi(Z)$ w punkcie z = 0 wyznaczymy w oparciu o wyrażenie (V,2-19) przy wykorzystaniu zależności (V,2-21):

$$\psi(0) = f(1) \left[-\ln f(1) + A_1 \right] = -f(1) \quad (V; 2-27)$$

stąd

$$A_1 = \ln f(1) - 1$$
 (V,2-28)

Podstawiając stałą całkowania A₁ do wyrażenia (V,2-19) otrzymamy funkcję zaburzającą jako:

$$\psi(Z) = f(\Gamma_{\infty}) \left[\ln \frac{f(1)}{f(\Gamma_{\infty})} - 1 \right] \qquad (\nabla, 2-29)$$

a stąd rozkład koncentracji Γ :

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} + \frac{1}{\operatorname{Pe}_{1}} f(\Gamma_{\infty}) \left[\ln \frac{f(1)}{f(\Gamma_{\infty})} - 1 \right] \qquad (\nabla, 2-30)$$

Rozwiązanie równania różniczkowego (V,2-2) będącego równaniem zwyczajnym drugiego rzędu winno posiadać dwie stałe całkowania, których wartości szczegółowe określone są przez warunki brzegowe (V,2-3).

runki brzegowe (V,2-3). W wyniku wyżej przeprowadzonego rozumowania uzyskano tylko jedną stałą całkowania, której wartość obliczono wykorzystując warunek brzegowy dla Z = 0. W związku z tym rozkład koncentracji dany równaniem (V,2-30) spełnia tylko warunek brzegowy dotyczący wlotu do reaktora (Z = 0) i jak łatwo wykazać nie spełnia on drugiego warunku brzegowego dotyczącego wylotu z reaktora (Z = 1). Pierwsza pochodna Γ_{∞} wynosi bowiem:

$$\frac{d\Gamma}{dZ} = \frac{d\Gamma_{\infty}}{dZ} - \frac{1}{Pe_1} f(\Gamma_{\infty}) \left[\ln \frac{f(1)}{f(\Gamma_{\infty})} - 2 \right] f'(\Gamma_{\infty}) \qquad (\nabla, 2-31)$$

Pierwsza pochodna $\frac{d\Gamma_{\infty}}{dZ}$ przyjnuje wartości różne od zera dla Z = 1. Drugi człon wyrażenia (V,2-31) natomiast jest wielkością małą wyższego rzędu w porćwnaniu z $\frac{d\Gamma_{\infty}}{dZ}$ i tym samym nie może w wyniku sumy dać wartość zero.

Aby określić interesujący nas stopień przereagowania składnika A, konieczna jest znajomość rozkładu koncentracji tego składnika u wylotu z reaktora (Z = 1), gdzie oczywiście rozkład ten winien spełniać drugi warunek brzegowy (V,2-3). W tym celu rozpatrzymy równanie różniczkowe (V, 2-2) w bezpośrednim sąsiedztwie punktu Z = 1.

Jeżeli wielkość reaktora jest tak dobrana, że zachodząca w nim reakcja znajduje się na wyłocie z reaktora blisko stanu równowagi (reakcja odwracalna) lub stopień konwersji składnika A jest bliski jedności (reakcja nieodwracalna) wówczas szybkości reakcji w obszarze bardzo bliskim punktu Z = 1 będą prawie niezmienne na skutek bardzo małej zmienności koncentracji składników. Wartość $f(\Gamma)$ w równaniu (V,2-2) może być wówczas w tym obszarze uważana jako w przybliżeniu stała.

Z drugiej strony na podstawie drugiego warunku brzegowego $(\frac{d\Gamma}{dZ} = 0 \text{ dla } Z = 1)$ można twierdzić, iż w bezpośrednim sąsiedztwie punktu Z = 1 zmienia Γ będzie tak mała, że założenie $f(\Gamma) = \text{const}$ jest uzasadnione.

Resumując zakładamy, że w bezpośrednim sąsiedztwie punktu Z = 1 można zawsze znaleźć obszar o dowolnie małej szerokości ε tak dobranej aby wartość $f(\Gamma)$ w tym obszarze była prawie niezmienna.

Przy tym założeniu (V,2-2) staje się w bezpośrednim sąsiedztwie punktu Z = 1 równaniem liniowym niejednorodnym:

$$\frac{1}{\text{Pe}_1} \frac{d^2 \Gamma}{dz^2} - \frac{d\Gamma}{dz} = \text{const} \qquad (V, 2-32)$$

o równaniu charakterystycznym:

$$\frac{1}{Pe_1} m^2 - m = 0 \qquad (V, 2-33)$$

Pierwiastkami równania charakterystycznego są:

$$\mathbf{m}_1 = 0; \quad \mathbf{m}_2 = \mathbf{Pe}_1 \quad (V, 2-34)$$

Całką szczególną zatem rówania jednorodnego odpowiadającego (V,2-32) jest:

$$Pe_1Z - Pe_1(1-Z)$$

 $I_2 = A_2e = A_2e$ (V,2-35)

Jak łatwo stwierdzić wyrażenie powyższe, przy branych pod uwagę tylko dużych liczbach Pecleta, odgrywa jedynie rolę w pobliżu punktu Z = 1 malejąc szybko do zera dla malejących wartości Z. Schematycznie funkcję tę przedstawia rysunek V-1.



Rys.V-1. Przebieg funkcji I₂ [V,2 - 35]

Zależność (V,2-30) jest całką szczególną równania (V,2-2) obowiązującą cały zakres wartości Z, a zatem spełnia ona również to równanie różniczkowe w obszarze o szerokości ε (w pobliżu punktu Z = 1), gdzie $f(\Gamma)$ może być traktowane jako stałe.

W związku z tym, zgodnie z teorią liniowych równań różniczkowych, sumując całkę szczególną równania niejednorodnego i całkę szczególną równania jednorodnego otrzymujemy nową całkę szczególną równania niejednorodnego czyli:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} + \frac{1}{\operatorname{Pe}_{1}} f(\Gamma_{\infty}) \left[\ln \frac{f(1)}{f(\Gamma_{\infty})} - 1 \right] + \frac{-\operatorname{Pe}_{1}(1-Z)}{+ \frac{1}{\operatorname{Pe}_{1}} A_{2} e} \qquad (\nabla, 2)$$

Równanie to pozwala na wprowadzenie drugiego warunku brzegowego, obowiązuje ono bowiem w otszarze o szerokości c w bezpośrednim sąsiedztwie punktu Z = 1.

-36)

Różniczkując (V.2-36) otrzymujemy:

$$\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}Z} = \frac{\mathrm{d}\Gamma_{\infty}}{\mathrm{d}Z} + \frac{1}{\mathrm{Pe}_1} \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}Z} + \frac{A_2\mathrm{e}}{\mathrm{Pe}_2\mathrm{e}} \qquad (V, 2-37)$$

Dla punktu Z = 1 natomiast

$$0 = \left(\frac{dI_{\infty}}{DZ}\right)_{Z=1} + \frac{1}{Pe_1} \left(\frac{dp}{dZ}\right)_{Z=1} + A_2 \qquad (v, 2-38)$$

Zaniedbując wyrażenia małe wyższych rzędów otrzymujemy wa-runek na stałą A₂:

$$A_2 = -\left(\frac{d\Gamma_{so}}{dZ}\right)_{Z=1}$$
 (V,2-39)

a zgodnie z (V_2-5)

$$\mathbf{A}_{2} = \mathbf{f} \left[\Gamma_{\infty}(\mathbb{Z}=1) \right] \qquad (\nabla, 2-40)$$

Rozkład koncentracji zatem w obszarze o szerokości & w bez-pośrednim sąsiedztwie punktu Z = 1 przedstawi się następujaco:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} + \frac{1}{\operatorname{Pe}_{1}} f(\Gamma_{\infty}) \left[\ln \frac{f(1)}{f(\Gamma_{\infty})} - 1 \right] + \frac{1}{\operatorname{Pe}_{1}} f\left[\Gamma_{\infty}(Z=1) \right] e^{-\operatorname{Pe}_{1}(1-Z)} \quad (\forall, 2-41)$$

Jak widać z równania (V,2-41) trzeci człon tego wyrażenia od-grywa jedynie rolę w obszarze bliskim wylotu z reaktora (Z=1). Dla malejących wartości "Z" człon ten staje się bardzo mały w porównaniu z innymi ponieważ rozpatrywany jest zakres jedynie dużych liczb Pecleta. Dlatego też nie ma on absolutnie żadnego wpływu na wartość

stałej wyznaczonej dla punktu Z = 0.

Koncentrację na wylocie z reaktora uzyskujemy podstawiając w wyrażeniu (V,2-41) Z = 1 czyli:

$$\Gamma_{k} = \Gamma_{\infty} (Z = 1) + \frac{1}{\operatorname{Pe}_{1}} f \left[\Gamma_{\infty}(Z=1)\right] \cdot \left\{\ln \frac{f(1)}{f \left[\Gamma_{\infty}(Z=1)\right]} - 1\right\} + \frac{1}{\operatorname{Pe}_{1}} f \left[\Gamma_{\infty}(Z=1)\right]$$

 $\Gamma_{\mathbf{k}} = \Gamma_{\infty} (\mathbf{Z}=1) + \frac{1}{\operatorname{Pe}_{1}} \mathbf{f} \left[\Gamma_{\infty} (\mathbf{Z}=1) \right] \ln \frac{\mathbf{I}(1)}{\mathbf{f} \left[\Gamma_{\infty} (\mathbf{Z}=1) \right]} \quad (\nabla, 2-42)$

Podstawiając zgodnie z (V,2-1)

$$f(\Gamma) = \frac{\mathbf{r}_{\mathbf{A}}\tau}{C_{\mathbf{A}\mathbf{p}}}$$

oraz biorąc pod uwagę fakt, że dla punktu Z = 1 czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w idealnym reaktorze rurowym równa się $\tau = \frac{L}{w}$ otrzymamy

$$\Gamma_{\mathbf{k}} = \frac{C_{\mathbf{A}\mathbf{k}}}{C_{\mathbf{A}\mathbf{p}}} = \frac{C_{\mathbf{A}}(\tau, \mathbf{Pe}_{\mathbf{1}})}{C_{\mathbf{A}\mathbf{p}}} = \frac{C_{\mathbf{A}^{\infty}}(\tau)}{C_{\mathbf{A}\mathbf{p}}} + \frac{1}{\mathbf{Pe}_{\mathbf{1}}} \frac{\tau \mathbf{r}_{\mathbf{A}} \left[C_{\mathbf{A}^{\infty}}(\tau)\right]}{C_{\mathbf{A}\mathbf{p}}} \ln \frac{\mathbf{r}_{\mathbf{A}}(C_{\mathbf{A}\mathbf{p}})}{\mathbf{r}_{\mathbf{A}} \left[C_{\mathbf{A}^{\infty}}(\tau)\right]} \qquad (\nabla, 2-43)$$

Wielkość † jest również średnim czasem przebywania dla reaktora nieidealnego (z dyspersją wzdłużną). Wyrażenie (V,2-43) podaje odchylenie stopnia przereagowania

Wyrażenie (V,2-43) podaje odchylenie stopnia przereagowania w reaktorze nieidealnym od stopnia przereagowania w idealnym reaktorze rurowym jako funkcje liczby Pecleta, charakteryzującej stopień dyspersji wzdłużnej w reaktorze. Oczywiście zależność ta jest ważna jedynie dla dużych liczb Pecleta. Przy wyznaczaniu funkcji zaburzających wyższych rzędów (np.

Przy wyznaczaniu funkcji zaburzających wyższych rzędów (np. o współczynniku $\begin{bmatrix} 1 \\ D_{2} \end{bmatrix}^{2}$) uzyskuje się równania różniczkowe w

których każda następna funkcja zaburzająca wyrażona jest przez poprzednie. Ponieważ tak f(Γ_{ω}) jak i $\psi(Z)$ nie są wyrażnymi funkcjami zmiennej "Z" napotyka się przy całkowaniu na trudności nie pozwalające na uzyskanie zależności podobnych do (V, 2-43). Dlatego w tym przypadku zaniechano dalszej aproksymacji.

3. Wpływ dyspersji wzdłużnej na storień przereagowania przy małych liczbach Pecleta (duże współczynniki dyspersji wzdłużnej)

Równanie różniczkowe (V,2-2) oraz warunki brzegowe (V,2-3) przekształcono do formy wygodniejszej przy rozpatrywaniu niniejszego przypadku a mianowicie:

$$\frac{d^2\Gamma}{dz^2} = \operatorname{Pe}_1 \left[\frac{d\Gamma}{dz} + f(\Gamma) \right] \qquad (V, 3-1)$$

oraz

$$\begin{array}{c}
\operatorname{Pe}_{1}(\Gamma-1) = \frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}Z} & \operatorname{dla} & Z=0 \\
\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}Z} = 0 & \operatorname{dla} & Z=1
\end{array}$$
(V,3-2)

Zakładając w równaniu (V,3-1) Pe₁ = 0 (nieskończenie wielki współczynnik dyspersji wzdłużnej) otrzymujemy

$$\frac{\mathrm{d}^2\Gamma}{\mathrm{d}z^2} = 0 \qquad (\forall, 3-3)$$

Warunki brzegowe natomiast upraszczają się dc formy:

$$\frac{d\Gamma}{dZ} = 0 \quad dla \quad Z = 0$$

$$\frac{d\Gamma}{dZ} = 0 \quad dla \quad Z = 1$$
(V,3-4)

Jak łatwo stwierdzić rozwiązaniem równania (V,3-3) przy warunkach brzegowych (V,3-4) jest $\Gamma = \text{const}$ a zatem koncentracja składnika "A" staje się w tym przypadku (Pe₁ = 0) niezależna od be zymiarowej długości reaktora "Z". Równanie (V,3-1) opisuje zatem dla (Pe₁ = 0) rozkład koncentracji w idealnym reaktorze zbiornikowym czyli:

$$\Gamma(0,Z) = \Gamma_0 = \text{const} \qquad (\nabla, 3-5)$$

Dla małych, lecz nie równych zero liczb Pecleta możemy założyć, że rozkład koncentracji składnika A będzie różnił się od rozkładu dla idealnego reaktora zbiornikowego o wyrażenie zaburzające proporcjonalne do liczby Pecleta:

$$\Gamma(Z, Pe_1) = \Gamma = \Gamma_0 + Pe_1 \psi(Z) + 0 [Pe_1]^2 \quad (V, 3-6)$$

Rozwijając funkcję f(Γ) w szereg Taylora wokół punktu Γ_0 otrzymujemy:

$$f(\Gamma) = f(\Gamma_0) + f'(\Gamma_0) \operatorname{Pe}_{1} \psi + O \left[\operatorname{Pe}_{1}\right]^2 \qquad (\nabla, 3-7)$$

przy ograniczeniu się jedynie do dwóch pierwszych wyrazów szeregu ze względu na małe różnice między ľa

Pierwsza i druga pochodna funkcji (V,3-6) wynosi:

$$\frac{d\Gamma}{dZ} = \operatorname{Pe}_{1} \frac{d\psi}{dZ} \qquad (V, 3-8)$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 \Gamma}{\mathrm{d}z^2} = \operatorname{Pe}_1 \frac{\mathrm{d}^2 \psi}{\mathrm{d}z^2} \qquad (\nabla, 3-9)$$

Podstawiając zależności (V.3-8), (V,3-9) oraz (V,3-7) do równania różniczkowego (V,3-1) otrzymujemy:

$$Pe_{1} \frac{d^{2}\psi}{dz^{2}} = Pe_{1} \left[Pe_{1} \frac{d\psi}{dz} + f(\Gamma_{0}) + f'(\Gamma_{0}) \psi Pe_{1} \right]$$

$$Pe_{1} \frac{d^{2}\psi}{dz^{2}} = Pe_{1}^{2} \left[\frac{d\psi}{dz} + f'(\Gamma_{0})\psi \right] + Pe_{1} f(\Gamma_{0}) \quad (\forall, 3-10)$$

oraz

Zaniedbując wyrażenia małe wyższych rzędów niż [Pe₁], równanie (V,3-10) upraszcza się do formy:

$$\frac{d^2 \psi}{dz^2} = f(v_0) \qquad (v, 3-11)$$

Funkcję zaburzającą otrzymuje się całkując równanie (V,3-11) a mianowicie:

$$\psi = f(F_0) \frac{Z^2}{2} + A_1 Z + A_2$$
 (V,3-12)

Wykorzystując w warunku brzegowym (V,3-2) dla Z=O zależność (V,3-6) oraz (V,3-8) otrzymujemy:

$$\operatorname{Pe}_{1}\left[\mathcal{V}_{0} + \operatorname{Pe}_{1}\mathcal{V}(0) - 1\right] = \operatorname{Pe}_{1}\left(\frac{\mathrm{d}\mathcal{V}}{\mathrm{d}\mathcal{Z}}\right)_{Z=0}$$

a po wymnożeniu i zapiedbaniu wartości małych wyższych rzędów:

$$\Gamma_{0} - 1 = \left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}Z}\right)_{Z=0} \qquad (\nabla, 3-13)$$

Różniczkując (V, 3-12)

$$\frac{1\nu}{12} = f(\Gamma_0) Z + A_1 \qquad (\nabla, 3-14)$$

dla Z=0 natomiast:

Stad na podstawie (V,3-13)

$$A_1 = \Gamma_0 - 1$$
 (V, 3-16)

Przy użyciu stałej A₁ funkcja zaburzająca może być napisana jako:

$$\psi = f(l_0) \frac{z^2}{2} + (\Gamma_0 - 1) z + A_2$$
 (V,3-17)

Drugi warunek brzegowy (V,3-2) dla Z=1 w połączeniu z (V,3-8) stwierdza:

$$\left(\frac{day}{dz}\right)_{Z=1} = 0 \qquad (v, 3-18)$$

Różniczkując (V,3-17) i podstawiając Z=1 uzyskujemy:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}z}\right)_{Z=1} = f(\Gamma_0) + (\Gamma_0 - 1) \qquad (\forall, 3-19)$$

$$\begin{pmatrix} \frac{dw}{dz} \\ \frac{dz}{z=1} \end{pmatrix} = f(\Gamma_0) + (\Gamma_0 - 1)$$
 (V,3-19)

Aby wykazać, że wyrażenie (V,3-19) równa się zero należy przeprowadzić bilans masowy idealnego reaktora zbiornikowego. W tym celu skorzystamy z równania (II-4) będącego bilansem dla idealnego reaktora zbiornikowego przy γ= const:

$$\mathbf{r}_{\mathbf{A}}(\mathbf{C}_{\mathbf{A}\mathbf{O}}) \tau = \mathbf{C}_{\mathbf{A}\mathbf{D}} - \mathbf{C}_{\mathbf{A}\mathbf{O}} \qquad (\mathbf{V}, \mathbf{3}-2\mathbf{O})$$

Dzieląc równanie powyższe przez CAp:

$$\frac{r_{A}(C_{AO})\tau}{C_{AD}} = 1 - \Gamma_{O}$$
 (V,3-21)

Zgodnie z definicją (V,2-1)

$$\frac{\mathbf{r}_{A}(C_{AO})\tau}{C_{Ap}} = \mathbf{f}(P_{O})$$

równanie (V.3-21) ostatecznie wyraża się jako:

$$f(\Gamma_0) = 1 - \Gamma_0$$
 (V,3-22)

Zależność powyższa w konfrontacji z relacją (V,3-19) wykazuje, iż drugi warunek brzegowy (V,3-2) dla Z = 1 jest spełniony przez funkcję zaburzającą (V,3-17) przy dowolnej wartości stałej A. Aby wyznaczyć stałą A należy zatem wykorzystać inne zależności. W tym celu przeprowadzimy bilans masowy na składnik odniesienia (A) dla całego reaktora nieidealnego zakładając znajomość rzeczywistego rozkładu koncentracji $V(Z, Pe_1)$. Wówczas otrzymamy:

$$\mathbf{v}^* (\mathbf{C}_{\mathbf{A}\mathbf{p}} - \mathbf{C}_{\mathbf{A}\mathbf{k}}) = \int_{\mathbf{0}}^{\mathbf{L}} \mathbf{r}_{\mathbf{A}}(\mathbf{C}_{\mathbf{A}}) \mathbf{f} \, \mathbf{d}\mathbf{x}$$
 (V,3-23)

Dzieląc powyższe wyrażenie przez C_{Ap} i wprowadzając zmienną bezwymiarową Z = z uzyskujemy:

$$\frac{\mathbf{v}}{\mathbf{f}} (1 - \mathbf{F}_{\mathbf{k}}) = \mathbf{L} \int_{\mathbf{O}} \frac{\mathbf{r}_{\mathbf{A}}(\mathbf{C}_{\mathbf{A}}) d\mathbf{Z}}{\mathbf{C}_{\mathbf{A}\mathbf{p}}} \qquad (\mathbf{v}, \mathbf{3}-24)$$

a stad

$$1 - \Gamma_{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{L}}{\mathbf{w}_{\mathbf{m}} \mathbf{C}_{\mathbf{A}\mathbf{p}}} \int_{\mathbf{0}}^{1} \mathbf{r}_{\mathbf{A}} (\mathbf{C}_{\mathbf{A}}) d\mathbf{Z} = \int_{\mathbf{0}}^{1} \frac{\tau \mathbf{r}_{\mathbf{A}} (\mathbf{C}_{\mathbf{A}})}{\mathbf{C}_{\mathbf{A}\mathbf{p}}} d\mathbf{Z} (\mathbf{V}, 3-25)$$

Ponieważ

$$\frac{\tau_{\mathbf{r}}}{C_{\mathbf{A}\mathbf{p}}} = \mathbf{f}(\Gamma) \quad \text{zatem}$$

$$1 - \Gamma_{\mathbf{k}} = \int_{0}^{1} \mathbf{f}(\Gamma) \, \mathrm{d}\mathbf{Z} \qquad (\nabla, 3-26)$$

Wartość koncentracji składnika A dla Z=1 obliczona na podstawie wzoru (V,3-6) wynosi:

$$\Gamma_{\rm k} = \Gamma_{\rm 0} + {\rm Pe}_1 \psi(1)$$
 (V, 3-27)

Podstawienie powyższej zależności oraz relacji (V,3-7) do wzoru (V,3-26) prowadzi do równości:

$$1 - \Gamma_{0} - Pe_{1} \psi(1) = \int_{0}^{1} f(\Gamma_{0}) dZ + \int_{0}^{1} f'(\Gamma_{0}) \psi Pe_{1} dZ$$

a stąd

$$1 - \Gamma_{0} - Pe_{1}\psi(1) = f(\Gamma_{0}) + f'(\Gamma_{0}) Pe_{1} \int_{0}^{1} \psi dZ \quad (\Psi, 3-28)$$

poniewaź $f(\Gamma_0)$ i f'(Γ_0) są to wartości stałe. Wykorzystując w powyższym wyrażeniu zależność (V,3-22) redukujemy je do formy:

$$\psi(1) = -f'(\Gamma_0) \int_{0}^{1} \psi dZ$$
 (V,3-29)

Wartość funkcji zaburzającej dla Z=1 uzyskujemy na podstawie relacji (V,3-17) a mianowicie:

$$\psi(1) = \frac{f(r_0)}{2} + (r_0 - 1) + A_2$$

przy czym. skorzystanie z zależności (V,3-22) pozwala ostatecznie na napisanie:

 $\psi(1) = \frac{\Gamma_0 - 1}{2} + \Lambda_2$ (V,3-30)

Występującą w wyrażeniu (V,3-29) całkę obliczymy podstawiając w miejsce w zależność (V,3-17)

$$\int_{0}^{3} \psi \, dZ = \int_{0}^{3} \left[f(F_{0}) \frac{Z^{2}}{2} + (F_{0} - 1) Z + A_{2} \right] dZ$$

$$\int_{0}^{3} \psi \, dZ = \frac{f(F_{0})}{6} + \frac{F_{0} - 1}{2} + A_{2} \qquad (\nabla, 3 - 31)$$

Ponowne wykorzystanie równości (V,3-22) prowadzi do następującego wyniku:

$$\int_{3}^{1} \psi dZ = \frac{\Gamma_{0} - 1}{3} + A_{2} \qquad (V, 3-32)$$

Podstawienie zależności (V,3-30) i (V,3-32) do równości (V,3-29) daje:

$$\frac{\Gamma_0 - 1}{2} + A_2 = -\left[\left(\frac{\Gamma_0 - 1}{3}\right) + A_2\right] \mathbf{f}'(\Gamma_0) \qquad (\nabla, 3-33)$$

Z relacji powyższej obliczona wartość stałej A, wynosi:

$$A_{2} = -\frac{\Gamma_{0} - 1}{2} \frac{\frac{2}{3} f'(\Gamma_{0}) + 1}{f'(\Gamma_{0}) + 1}$$
 (V,3-34)

Wykorzystując obliczoną powyżej wartość stałej A₂ w równaniu (V,3-30) jesteśmy w stanie wyznaczyć wartość funkcji zaburzającej dla wylotu z reaktora (Z=1)

$$\psi(1) = \frac{\Gamma_0 - 1}{2} - \frac{\Gamma_0 - 1}{2} \frac{\frac{2}{3}f'(\Gamma_0) + 1}{f'(\Gamma_0) + 1}$$

W wyniku dalszych przekształceń algebraicznych uzyskujemy:

$$P(1) = \frac{\Gamma_0 - 1}{6} \frac{f'(\Gamma_0)}{1 + f'(\Gamma_0)}$$
(V,3-35)

Koncentracja składnika A na wylocie z reaktora wyniesie zatem zgodnie ze wzorem (V,3-6)

$$\Gamma_{k} = \Gamma_{0} + Pe_{1} \frac{\Gamma_{0} - 1}{6} \frac{f'(\Gamma_{0})}{1 + f'(\Gamma_{0})}$$
 (V,3-36)

Zgodnie z definicją (V,2-1)

$$f(\Gamma) = \frac{r_A \tau}{C_{Ap}}$$

czyli

$$\frac{d\mathbf{f}(\Gamma)}{d\Gamma} = \frac{d\mathbf{r}_{A}}{dC_{A}} \frac{dC_{A}}{d\Gamma} \frac{\tau}{C_{Ap}} = \frac{\mathbf{r}_{A}(C_{A})\tau}{C_{Ap}} \frac{dC_{A}}{d\Gamma} \qquad (V, 3-37)$$

Ponieważ

zatem

a stad

 $\frac{dC_A}{d\Gamma} = C_{Ap}$

 $\Gamma = \frac{C_{A}}{C_{Ap}}$

(V,3-38)

Na podstawie (V,3-37) i (V,3-38)

$$f'(\Gamma_{o}) = \frac{r'_{A} (C_{Ao})\tau}{C_{Ap}} C_{Ap}$$

 $\mathbf{f}'(\Gamma_{o}) = \mathbf{r}_{A}(C_{Ao})\tau$

(V.3-39)

Wykorzystując powyższą zależność oraz definicję bezwymiarowej koncentracji F możemy wzór (V,3-36) przekształcić do formy:

$$\Gamma_{k} = \frac{C_{Ak}}{C_{Ap}} = \frac{C_{A}(\tau_{1} Pe_{1})}{C_{Ap}} = \frac{C_{Ao}(\tau)}{C_{Ap}} + \frac{Pe_{1}}{6} \frac{C_{Ao}(\tau) - C_{Ap}}{C_{Ap}} \frac{r'_{A}[C_{Ao}(\tau)]\tau}{r'_{A}[C_{Ao}(\tau)]\tau + 1}$$
(V, 3-40)

Zależność powyższa, ważna jedynie dla małych liczb Pecleta, podaje odchylenie stopnia przereagowaria w neaktorze nieidealnym od stopnia przereagowania w idea.nym reaktorze zbiornikowym.

Ponieważ w niniejszym przypadku funkcja zaburzająca $\psi(Z)$ dana zależnością (V,3-17) jest wyraźną funkcją zmiennej bezwymiarowej "Z", istnieje możliwość rozszerzenia zakresu aproksymacji przez wyznaczenie następnej funkcji zaburzającej o współczynniku [Pe₁]².

W tym celu założono, że rozkład koncentracji w reaktorze, charakteryzującym się małymi liczbami Pecleta dany jest zależnością:

$$\Gamma(Z, Pe_1) = \Gamma = \Gamma_c + Pe_1 \psi(Z) + Pe_1^2 \psi(Z) + 0 Pe_1^3 (V, 3-41)$$

Rozwijając natomiast funkcję $f(\Gamma)$ w szereg Taylora wokóż punktu Γ_0 uzyskano:

$$f(I') = f(\Gamma_0) + (Pe_1\psi + Pe_1^2\psi) \frac{f'(\Gamma_0)}{11} + (Pe_1\psi + Pe_1^2\psi)^2 \frac{f''(\Gamma_0)}{21}$$

Pominięcie w powyższym wzorze wartości małych wyższego rzędu niż [Pe₁]² prowadzi do zależności:

$$f(\Gamma) = f(\Gamma_0) + f'(\Gamma_0) (Pe_1\psi + Pe_1^2\psi) + \frac{f''(\Gamma_0)}{2} Pe_1^2\psi^2$$
(V,3-42)

Pochodne funkcji / natomiast wyniosą:

$$\frac{d\Gamma}{dZ} = Pe_1 \frac{d\psi}{dZ} + Pe_1^2 \frac{d\psi}{dZ} \qquad (V, 3-43)$$

oraz

$$\frac{d^2r}{dz^2} = Pe_1 \frac{d^2\psi}{dz^2} + Pe_1^2 \frac{d^2\psi}{dz^2}$$
 (V,3-44)

Podstawienie wzorów (V,3-42), (V,3-43) i (V,3-44) do równania różniczkowego (V,3-1) daje:

$$Pe_{1} \frac{d^{2}\psi}{dz^{2}} + Pe_{1}^{2} \frac{d^{2}\psi}{dz^{2}} = Pe_{1} \left[Pe_{1} \frac{d\psi}{dz} + Pe_{1}^{2} \frac{d\psi}{dz} + f(\Gamma_{0}) + f'(\Gamma_{0}) (Pe_{1}\psi + Pe_{1}^{2}\psi) + \frac{f'(\Gamma_{0})}{2} Pe_{1}^{2}\psi^{2} \right] \qquad (V, 3-45)$$

Pominięcie wartości małych wyższego rzędu niż [Pel]² i uporządkowanie prowadzi do zależności:

$$\operatorname{Po}_{1}\left[\frac{d^{2}\psi}{dz^{2}} - f(\Gamma_{0})\right] + \operatorname{Po}_{1}^{2}\left[\frac{d^{2}\psi}{dz^{2}} - \frac{d\psi}{dz} - f'(\Gamma_{0})\psi\right] = 0 \quad (\Psi, 3-46)$$

z której na zasadzie identyczności wynikają dwie relacje określające funkcje zaburzające ψ i φ:

$$\frac{\mathrm{d}^2 w}{\mathrm{d} z^2} = \mathbf{f}(\Gamma_0) \qquad (\nabla, 3-47)$$

$$\frac{d^2\varphi}{dZ^2} = \frac{d\psi}{dZ} + f'(\Gamma_0)\psi \qquad (\nabla, 3-48)$$

Całką pierwszego z powyższyh dwu równań jest:

$$\varphi(z) = f(\Gamma_0) \frac{z^2}{2} + A_1 z + A_2 \qquad (V, 3-49)$$

a drugiego

$$\varphi(Z) = \int \varphi dZ + f'(\Gamma_0) \int (\int \psi dZ) dZ + A_3 Z + A_4 \quad (V, 3-50)$$

61

oraz

Wykorzystanie we wzorze (V,3-50) zależności (V,3-49) prowadzi do określenia drugiej funkcji zaburzającej w formie:

$$\varphi(Z) = f(\Gamma_0) f'(\Gamma_0) \frac{Z^4}{24} + \left[f(\Gamma_0) + A_1 f'(\Gamma_0)\right] \frac{Z^3}{6} + \left[A_1 + A_2 f'(\Gamma_0)\right] \frac{Z^2}{2} + (A_3 + A_2) Z + A_4 \qquad (V, 3-51)$$

Warunek brzegowy (V,3-2) dla Z=0 przekształci się przy skorzystaniu z zależności (V,3-41) oraz (V,3-43) do postaci:

$$Pe_{1} \left[\Gamma_{o} + Pe_{1} \psi(0) + Pe_{1}^{2} \psi(0) - 1 \right] =$$

$$= Pe_{1} \left(\frac{d\psi}{dZ} \right)_{Z=0} + Pe_{1}^{2} \left(\frac{d\psi}{dZ} \right)_{Z=0}$$
(V,3-52)

z której wynikają następujące relacje pozwalające na określenie wartości stałych całkowania:

$$\Gamma_{0} - 1 = \left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}z}\right)_{Z=0} \qquad (\forall, 3-53)$$

oraz

+

$$\varphi(0) = \left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z}\right)_{z=0} \qquad (\nabla, 3-54)$$

Na podstawie równości (V,3-49) oraz (V,3-53) uzyskano:

$$\Gamma_0 - 1 = A_1$$

a po uwzględnieniu zależności (V,3-22)

$$A_1 = \Gamma_0 - 1 = -f(\Gamma_0)$$
 (V,3-55)

Potrzebna w wyrażeniu (V, 5-54) wartość $\psi(0)$ wynosi:

$$\psi(0) = A_2$$

pochodna $\frac{d\varphi}{dZ}$ natomiast:

$$\frac{d\varphi}{dZ} = f(\Gamma_0) f'(\Gamma_0) \frac{Z^3}{6} + [f(\Gamma_0) + A_1 f'(\Gamma_0)] \frac{Z^2}{2} + [A_1 + A_2 f'(\Gamma_0)] Z + A_3 + A_2 \qquad (\nabla, 3-56)$$

Dla Z=O wyrażenie powyższe przyjmuje wartość:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z}\right)_{z=0} = \mathbf{A}_2 + \mathbf{A}_3 \qquad (\mathbf{V}, 3-57)$$

Zgodnie z (V, 3-54)

A2 = A2 + A3

e stad

 $\mathbf{A}_3 = \mathbf{0} \qquad (\mathbf{\nabla}, 3-58)$

Obliczone powyżej wartości stałych pozwalają na zapisanie zależności (V,3-49) i (V,3-51) w postaci:

$$\psi = f(r_0) \frac{z^2}{2} - f(r_0) z + A_2$$
 (V,3-59)

oraz

$$\varphi = \mathbf{f}'(\Gamma_0) \mathbf{f}(\Gamma_0) \frac{\mathbf{z}^4}{\mathbf{z}\mathbf{4}} + \left[\mathbf{f}(\Gamma_0) - \mathbf{f}(\Gamma_0) \mathbf{f}'(\Gamma_0)\right] \frac{\mathbf{z}^3}{\mathbf{5}} + \left[-\mathbf{f}(\Gamma_0) + \mathbf{A}_2\mathbf{f}'(\Gamma_0)\right] \frac{\mathbf{z}^2}{\mathbf{z}} + \mathbf{A}_2 \mathbf{z} + \mathbf{A}_4 \qquad (\mathbf{V}, \mathbf{3}-\mathbf{60})$$

Drugi warunek brzegowy (V,3-2) dla Z=1 można zapisać przy wykorzystaniu wzoru (V,3-43) jako:

$$\operatorname{Pe}_{1} \left(\frac{\mathrm{d} \psi}{\mathrm{d} z} \right)_{Z=1} + \operatorname{Pe}_{1}^{2} \left(\frac{\mathrm{d} \psi}{\mathrm{d} z} \right)_{Z=1} = 0 \qquad (\forall, 3-61)$$

Pochodna funkcji v zgodnie ze wzorem (V,3-59) wynosi:

$$\frac{d\psi}{dZ} = f(\Gamma_0) Z - f(\Gamma_0) \qquad (V, 3-62)$$

przyjmując dla Z=1 wartość równą zero. Z warunku (V,3-61) wynika zatem:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}Z}\right)_{Z=1} = 0 \qquad (\nabla, 3-63)$$

Zróżniczkowanie zależności (V,3-60) oraz podstawienie Z=1 daje w wyniku:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z}\right)_{Z=1} = \frac{\mathbf{f}'(\Gamma_{0})\mathbf{f}(\Gamma_{0})}{6} + \frac{\mathbf{f}(\Gamma_{0})}{2} - \frac{\mathbf{f}(\Gamma_{0})\mathbf{f}'(\Gamma_{0})}{2} - \mathbf{f}(\Gamma_{0}) +$$

+
$$A_2 f'(\Gamma_0) + A_2$$

Obliczona na podstawie powyższej zależności wartość stałej A₂ wynosi:

$$A_{2} = \frac{f(\Gamma_{0})}{2} \frac{\frac{2}{3}f'(\Gamma_{0}) + 1}{f'(\Gamma_{0}) + 1}$$
 (V,3-64)

Porównanie wzorów (V,3-59) i (V,3-17) oraz (V,3-64) i (V,3-34) prowadzi do wniosku, iż uzyskana w wyniku powyższych rozważań funkcja zaburzająca ψ (Z) (o współczynniku Pe₁) jest identyczna z funkcją zaburzającą wyznaczoną uprzednio dla aproksymacji liniowej.

Celem wyznaczenia wartości stałej A₄ skorzystano z relacji (V,3-26) pisząc:

$$1 - \Gamma_{o} - \psi(1) \operatorname{Pe}_{1} - \psi(1) \operatorname{Pe}_{1}^{2} = \int_{0}^{1} \left[f(\Gamma_{o}) + f'(\Gamma_{o}) \psi \operatorname{Pe}_{1} + f'(\Gamma_{o}) \operatorname{Pe}_{1}^{2} \psi + \frac{f''(\Gamma_{o})}{2} \psi^{2} \operatorname{Pe}_{1}^{2} \right] dz$$

skąd

$$1 - \Gamma_{0} - \psi(1) \operatorname{Pe}_{1} - \psi(1) \operatorname{Pe}_{1}^{2} = f(\Gamma_{0}) +$$

$$+ f'(\Gamma_{0}) \operatorname{Pe}_{1} \int_{0}^{1} \psi dZ + \operatorname{Pe}_{1}^{2} \left[f'(\Gamma_{0}) \int_{0}^{1} \psi dZ + \frac{f''(\Gamma_{0})}{2} \int_{0}^{1} \psi^{2} dZ \right]$$

Wykorzystanie w powyższej zależności relacji (V,3-22) oraz (V,3-29) pozwala na uzyskanie następującego warunku dla określenia stałej A_{μ} :

$$-\varphi(1) = f'(\Gamma_0) \int_{0}^{1} \psi \, dz + \frac{f''(\Gamma_0)}{2} \int_{0}^{1} \psi^2 \, dz \qquad (v, 3-65)$$

Wartość funkcji φ dla Z=1 obliczona ze wzoru (V,3-60) wynosi:

$$\varphi(1) = -\frac{1}{8} f(\Gamma_0) f'(\Gamma_0) - \frac{1}{3} f(\Gamma_0) + \frac{A_2}{2} \left[f'(\Gamma_0) + 2 \right] + A_4$$

Podstawienie natomiast stałej A₂ zgodnie ze wzorem (V,3-64) do powyższej zależności i dokonanie szeregu przekształceń prowadzi do równania:

$$\varphi(1) = \frac{f(\Gamma_0)}{24[f'(\Gamma_0) + 1]} \left\{ [f'(\Gamma_0)]^2 + 3 f'(\Gamma_0) + 4 \right\} + A_4 \qquad (V, 3-66)$$

Przy obliczaniu pierwszej z występujących w wyrażeniu (V, 3-65) całek skorzystano z zależności (V,3-60) otrzymując:

$$\int_{0}^{1} \varphi dZ = -\frac{1}{30} f(\Gamma_{0}) f'(\Gamma_{0}) - \frac{1}{8} f(\Gamma_{0}) + \frac{A_{2}}{6} [f'(\Gamma_{0}) + 3] + A_{4}$$

a po wykorzystaniu zależności określającej stałą Ap

$$\int_{0}^{1} \varphi dZ = \frac{f(r_{o})}{360[f'(r_{o}) + 1]} \left\{ 8[f'(r_{o})]^{2} + 33f'(r_{o}) + 45 \right\} + A_{4} \qquad (\sqrt{3}-67)$$

Przy wyznaczaniu drugiej całki obliczono kwadrat funkcji danej wzorem (V,3-49) otrzymując:

$$\psi^{2} = \left[f(\Gamma_{0})\right]^{2} \frac{\pi^{4}}{4} + A_{1} z^{2} + A_{2} z^{4} + A_{2} z^{4} + A_{3} z^{4} + A_{$$

Wartość całki natomiast:

$$\int_{0}^{1} \psi^{2} dz = \frac{\left[f(\Gamma_{0})\right]^{2}}{20} + \frac{A_{1}^{2}}{3} + \frac{A_{2}^{2}}{3} + \frac{A_{2}^{2}}{4} + \frac{f(\Gamma_{0})}{4} + \frac{f(\Gamma_{0})}{3} + \frac{A_{1}A_{2}}{3} + \frac{A_{1}A_{2}}{3}$$

a podstawienie stałych A_1 i A_2 zgodnie ze wzorami (V,3-55) i (V,3-64) prowadzi do wzoru:

$$\int_{0}^{1} \psi^{2} dZ = \frac{[f(\Gamma_{0})]^{2}}{180 [f'(\Gamma_{0}) + 1]^{2}} \left\{ 4[f'(\Gamma_{0})]^{2} + 8 f'(\Gamma_{0}) + 9 \right\}$$
 (V,3-68)

Podstawiając (V,3-66), (V,3-67) i (V,3-68) do (V,3-65) otrzymano:

$$\frac{-f(\Gamma_{0})}{24 [f'(\Gamma_{0}) + 1]} \left\{ [f'(\Gamma_{0})]^{2} + 3f'(\Gamma_{0}) + 4 \right\} - A_{4} =$$

$$= \frac{f(\Gamma_{0})f'(\Gamma_{0})}{360 f'(\Gamma_{0}) + 1} \left\{ 8[f'(\Gamma_{0})]^{2} + 33f'(\Gamma_{0}) + 45 \right\} + A_{4}f'(\Gamma_{0}) +$$

$$+ \frac{f''(\Gamma_{0})[f(\Gamma_{0})]^{2}}{360[f'(\Gamma_{0}) + 1]^{2}} \left\{ 4[f'(\Gamma_{0})]^{2} + 8f'(\Gamma_{0}) + 9 \right\}$$

Ekąd wartość stałej A₄:

$$\mathbf{A}_{4} = -\frac{\mathbf{f}(\Gamma_{0})}{360[\mathbf{f}'(\Gamma_{0}) + 1]^{2}} \left\{ 8[\mathbf{f}'(\Gamma_{0})]^{3} + 48[\mathbf{f}'(\Gamma_{0})]^{2} + 90 \mathbf{f}'(\Gamma_{0}) + 60 \right\} + -\frac{\mathbf{f}''(\Gamma_{0})[\mathbf{f}(\Gamma_{0})]^{2}}{360[\mathbf{f}'(\Gamma_{0}) + 1]^{3}} \left\{ 4[\mathbf{f}(\Gamma_{0})]^{2} + 8 \mathbf{f}'(\Gamma_{0}) + 9 \right\}$$
(V,3-69)

Wykorzystanie stałej A₄ we wzorze (V,3-66) pozwala na obliczenie wartości funkcji zaburzającej dla Z=1

$$\varphi(1) = \frac{f(\Gamma_0) f'(\Gamma_0)}{360 [f'(\Gamma_0) + 1]^2} \left\{ 7 [f'(\Gamma_0)]^2 + 12 f'(\Gamma_0) + 15 \right\} + f''(\Gamma_0) [f(\Gamma_0)]^2 \left\{ r [f'(\Gamma_0)]^2 - r [f'(\Gamma_0)]^2 - r [f'(\Gamma_0)]^2 \right\} \right\}$$

$$\frac{1}{360[f'(\Gamma_0) + 1]^3} \left\{ 4[f'(\Gamma_0)] + 8 f'(\Gamma_0) + 9 \right\}$$
 (V,3-70)

W związku z tym w oparciu o wzór (V,3-41) przy wykorzystaniu zależności (V,3-35) i (V,3-70) koncentracja składnika A na wylocie z reaktora wyniesie:

$$\Gamma_{\mathbf{k}} = \Gamma_{0} - \frac{Pe_{1}}{6} (1 - \Gamma_{0}) \frac{\mathbf{f}'(\Gamma_{0})}{1 + \mathbf{f}'(\Gamma_{0})} + \frac{Pe_{1}^{2}}{360} \frac{1 - \Gamma_{0}}{[\mathbf{f}'(\Gamma_{0}) + 1]^{2}} \left\{ \mathbf{f}'(\Gamma_{0}) \left[7\mathbf{f}'(\Gamma_{0}) + 12\mathbf{f}'(\Gamma_{0}) + 15 \right] - \frac{\mathbf{f}''(\Gamma_{0}) (1 - \Gamma_{0})}{\mathbf{f}'(\Gamma_{0}) + 1} \left[4 \mathbf{f}'^{2}(\Gamma_{0}) + 8 \mathbf{f}'(\Gamma_{0}) + 9 \right] \right\}$$
 (V,3-71)

Ponieważ zgodnie ze wzcrem (V,3-39)

$$\mathbf{f}'(\Gamma) = \mathbf{r}_{\mathbf{A}}(C_{\mathbf{A}})\tau$$

zatem

$$\mathbf{f}^{\prime\prime}(\Gamma) = \mathbf{r}^{\prime\prime}(\mathbf{C}_{\underline{A}})\tau \frac{\mathbf{d}\mathbf{C}_{\underline{A}}}{\mathbf{d}\Gamma} = \mathbf{r}^{\prime\prime}(\mathbf{C}_{\underline{A}})\tau \mathbf{C}_{\underline{A}\mathbf{p}} \qquad (\nabla, 3-72)$$

czyli

$$\mathbf{f}''(\Gamma_{o}) = \mathbf{r}''(\mathbf{C}_{Ao}) \tau \mathbf{C}_{Ap} \qquad (\nabla, 3-73)$$

Podstawiając (V,3-39) i (V,3-73) do (V,3-71) otrzymujemy:

$$\Gamma_{\rm R} = \Gamma_{\rm 0} - \frac{{\rm Pe}_{\rm 1}}{6} (1 - \Gamma_{\rm 0}) \frac{{\rm r}_{\rm A}^{2}({\rm C}_{\rm AO})\tau}{1 + {\rm r}_{\rm A}^{2}({\rm C}_{\rm AO})\tau} + \frac{{\rm Pe}_{\rm 1}^{2}}{1 - \Gamma_{\rm 0}} \frac{1 - \Gamma_{\rm 0}}{[{\rm r}_{\rm A}^{2}({\rm C}_{\rm AO})\tau + 1]^{2}} \left\{ {\rm r}_{\rm A}^{2}({\rm C}_{\rm AO})\tau [7{\rm r}_{\rm A}^{2}({\rm C}_{\rm AO})\tau^{2} + 12 {\rm r}_{\rm A}^{2}({\rm C}_{\rm AO})\tau + 15] - \frac{{\rm r}_{\rm A}^{\prime\prime\prime}({\rm C}_{\rm AO})\tau {\rm C}_{\rm AD}}{{\rm r}_{\rm A}^{\prime\prime\prime}({\rm C}_{\rm AO})\tau + 1} (1 - \Gamma_{\rm 0}) \left[4 {\rm r}_{\rm A}^{2} ({\rm C}_{\rm AO})\tau^{2} + 8 {\rm r}_{\rm A}^{2}({\rm C}_{\rm AO})\tau + 9] \right\}$$

$$(\nabla, 3 - 74)$$

jako wielkość koncentracji składnika A na wylocie z reaktora charakteryzującego się małymi liczbami Pecleta.

VI. WPŁYW DYSPERSJI WZDŁUŻNEJ NA STOPIEN PRZEREAGOWANIA DLA PRZEPŁYWU PRZEZ REAKTOR MAKROPŁYNU

Jak wykazano w rozdziale IV średnią koncentrację składnika A na wylocie z reaktora w przypadku przepływu całkowicie usegregowanego (makropłynu) określa wzór (IV-6)

 $C_{Ak} = \int_{0}^{\infty} E(t)C_{A}(t) dt \qquad (IV-6)$

Konieczną do tego obliczenia funkcję rozkładu czasu przebywania E(t) wyznacza się w oparciu o istniejące rozwiązania równania różniczkowego (III-24), które jest matematycznym sformułowaniem modelu przepływu tłokowego z nałożoną dyspersją wzdłużną. Warunkiem koniecznym istnienia całki (IV-6) jest aby zależność koncentracji od czasu $C_A(t)$ jak i funkcja rozkładu czasu przebywania E(t) były określone i ograniczone w obszarze $0 \le t < \infty$ a ponadto aby

$$\lim_{t \to \infty} E(t) C_{A}(t) = 0 \qquad (IV-1)$$

Wyznaczenie funkcji rozkładu czasu przebywania sprowadza się do rozwiązania następującego równania różniczkowego przy uwzględnieniu przytoczonych poniżej warunków brzegowych i początkowych:

Równanie różniczkowe:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \theta} + \frac{\partial \Gamma}{\partial z} = \frac{1}{\text{Pe}_{\tau}} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial z^2} \qquad (VI-2)$$

o warunkach brzegowych:

$$1 = \Gamma - \frac{1}{Pe_1} \frac{\partial \Gamma}{\partial Z} \quad dla \quad Z = 0$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial Z} = 0 \qquad dla \quad Z = 1$$

$$\theta > 0 \quad (VI-3)$$

i warunku początkowym:

$$\Gamma = 1$$
 dla $\theta = 0$, $Z < 0$
(VI-4)
 $\Gamma = 0$ dla $\theta = 0$, $0 < Z \leq 1$

Ponieważ jako warunek początkowy przyjęto schodkowa funkcję rozkładu koncentracji, zatem zgodnie ze wzorem (III-4) w wyniku rozwiązania powyższego równania różniczkowe otrzymamy dla Z = 1 funkcję rozkładu czasu przebywania F(t). Potrzebną we wzorze (IV-6) funkcję E(t) można wyznaczyć na podstawie wzoru (III-2).

W pracy niniejszej przeprowadzono rozważania nad wpływem dyspersji wzdłużnej na stopień przereagowania jedynie dla dużych i małych liczb Pecleta. Dlatego też w oparciu o przytoczone powyżej równanie różniczkowe oraz warunki brzegowe i początkowe starano się znaleźć w dalszym toku rozważań wzory asymptotyczne określające funkcje rozkładu czasu przebywania dla małych i dużych liczb Pecleta.

1. Wpływ dyspersji wzdłużnej na stopień przereagowania przy dużych liczbach Pecleta

W niniejszym przypadku interesuje nas rozwiązanie asymptotyczne równania (VI-2) obowiązujące jedynie dla dużych liczb Pecleta.

Crank [21], w rozważaniach swych nad rozwiązaniem równania różniczkowego dyfuzji stwierdza, iż posiada ono zazwyczaj dwie standardowe formy. Pierwszą z nich jest szereg nieskończony funkcji trygonometrycznych (lub innych funkcji ortogonalnych) drugą szereg nieskończony składający się z funkcji błędów lub związanych z tą funkcją całek.

Pierwsza forma jest szybko zbieżna dla dużych wartości czasów dyfuzji i dlatego może przy znacznym uproszczeniu być użyta jako wzór asymptotyczny w tym zakresie czasów. Druga natomiast nadaje się szczególnie do śledzenia procesu dyfuzji w jegc początkowym stadium a więc dla małych czasów dyfuzji dając tym samym odpowiednio prosty wzór asymptotyczny dla tego zakresu.

Fozwiązanie równania różniczkowego dyfuzji w formie szeregu funkcji błędów uzyskuje się, jak podaje Crank [21], w wyniku zastosowania transformacji Laplece'a oraz rozwinięcia uzyskanego rozwiązania w polu zespolonym w szereg o funkcjach wykładniczych z ujemną potęgą zmiennej zespolonej. Transformacja odwrotna prowadzi następnie, jak łatwo wykazać w oparciu o tablice transformat Laplace'a, do odpowiedniego szeregu funkcji błędów. Tak Crank [21] jak i Carslaw i Jaeger [22] wykazują na szeregu przykładach, że w celu uzyskania rozwiązania asymptotycznego dla małych czasów wystarcza jedynie uwzględnienie tych wyrazów szeregu, które odpowiadają zachowaniu się ciała nieskończonego lub półnieskończcnego.

W celu uzyskania funkcji rozkładu czasu przebywania F(t) będącej rozwiązaniem asymptotycznym dla dużych liczb Pecleta posłużono się opisaną powyżej metodą podaną przez Cranka oraz Carslawa i Jaegera.

Aby sprowadzić równanie (VI-2) do równania analogicznego do II prawa Ficka zwanego często równaniem dyfuzji dokonano podstawienia:

 $\Gamma = \Phi(\mathbf{Z}, \theta) \mathbf{e}^{\mathbf{z} - \mathbf{b} \operatorname{Pe}_{\mathbf{l}} \theta}$ (VI, 1-1)

przy czym stałe a i b należy dobrać w ten sposób aby uzyskane w wyniku podstawienia zależności (VI,1-1) do (VI-2) równanie różniczkowe posiadało formę równania dyfuzji. W tym celu wyznaczono:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \theta} = \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \exp \left(a \operatorname{Pe}_{1} Z - b \operatorname{Pe}_{1} \theta \right) - \Phi b \operatorname{Pe}_{1} \exp \left(a \operatorname{Pe}_{1} Z - b \operatorname{Pe}_{1} \theta \right)^{1}$$
(VI,1-2)

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial Z} = \frac{\partial \Phi}{\partial Z} \exp \left(a \operatorname{Pe}_{1} Z - b \operatorname{Pe}_{1} \theta \right) + \Phi a \operatorname{Pe}_{1} \exp \left(a \operatorname{Pe}_{1} Z - b \operatorname{Pe}_{1} \theta \right)$$
(VI,1-3)

$$\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \exp (a \operatorname{Pe}_1 z - b \operatorname{Pe}_1 \theta) + 2a \operatorname{Pe}_1 \frac{\partial \Phi}{\partial z} \exp (a \operatorname{Pe}_1 z - b \operatorname{Pe}_1 \theta) + \phi a^2 \operatorname{Pe}_1^2 \exp (a \operatorname{Pe}_1 z - b \operatorname{Pe}_1 \theta)$$
(VI,1-4)

Podstawienie powyższych zależności do równania różniczkowego (VI-2) pozwala na określenie następujących relacji dla wyznaczenia stałych a i b.

	2 a = 1	
oraz	$\mathbf{a} - \mathbf{b} - \mathbf{a}^2 = 0$	
stąd	$a = \frac{1}{2}; b = \frac{1}{4};$	

 W przypadku skomplikowanych wyrażeń posługiwano sie równoważną formą zapisu funkcji wykładniczej: e^x = exp(x).
czyli zależność (VI,1-1) przedstawi się następująco

$$\Gamma = \Phi(Z,\theta) \exp\left(\frac{\operatorname{Pe}_1 Z}{2} - \frac{\operatorname{Pe}_1 \theta}{4}\right) \qquad (VI,1-5)$$

a równanie różniczkowe (VI-2) upraszcza się do formy:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \theta} = \frac{1}{\mathbf{Pe}_1} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{Z}^2} \qquad (VI, 1-6)$$

Warunki brzegowe natomiast są:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial Z} - \frac{1}{2} \operatorname{Pe}_{1} \Phi = -\operatorname{Pe}_{1} \exp\left(\frac{\operatorname{Pe}_{1} \theta}{4}\right) \operatorname{dla} Z = 0$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial Z} + \frac{1}{2} \operatorname{Pe}_{1} \Phi = 0 \qquad \operatorname{dla} Z = 1$$

$$\theta > 0 \quad (\forall I, 1-7)$$

Warunek początkowy:

$$\tilde{\varphi}(0,Z) = 0 \quad \text{dla} \quad 0 < Z \leq 1 \quad (\forall I, 1-8)$$

Transformacja Laplace'a równania (VI,1-6) przy wykorzystaniu warunku początkowego (VI,1-8) prowadzi do równania różniczkowego zwyczajnego:

$$\frac{1}{\operatorname{Pe}_{1}} \frac{\mathrm{d}^{2}\bar{\Phi}}{\mathrm{d}z^{2}} = s\bar{\Phi} \qquad (\forall I, 1-9)$$

którego całką jest:

$$\overline{\Phi} = A_1 \exp (q Z) + A_2 \exp (-q Z) \qquad (\forall I, 1-10)$$

r

$$q = (sPe_1)$$
 (VI, 1-11)

przy czym

Wykorzystanie warunków brzegowych (VI,1-7) pozwala na wyznaczenie stałych całkowania \mathbb{A}_1 i \mathbb{A}_2 jako:

$$A_{1} = \frac{Pe_{1}^{2} \exp(-2q)}{\left(q + \frac{Pe_{1}}{2}\right)^{3}} \frac{1}{1 - \left(\frac{q - \frac{Pe_{1}}{2}}{q + \frac{Pe_{1}}{2}}\right)^{2} \exp(-2q)}$$
(VI, 1-12)

$$A_{2} = \frac{\frac{Pe_{1}^{2}}{\left(q + \frac{Pe_{1}}{2}\right)^{2} \left(q - \frac{Pe_{1}}{2}\right)} \frac{1}{1 - \left(\frac{q - \frac{Pe_{1}}{2}}{q + \frac{Pe_{1}}{2}}\right)^{2} \exp(-2q)}$$
(VI, 1-13)

W związku z tym całką równania (VI,1-6) w polu zespolonym jest

$$\bar{\Phi} = \frac{\frac{Pe_1^2}{\left(q + \frac{Pe_1}{2}\right)^2 \left(q - \frac{Pe_1}{2}\right)} \frac{1}{1 - K^2 \exp(-2q)} \exp(-qZ) + \frac{Pe_1^2}{\left(q + \frac{Pe_1}{2}\right)^3} \frac{1}{1 - K^2 \exp(-2q)} \exp\left[-q(2 - Z)\right] \quad (VI, 1-14)$$

przy czym

$$K = \frac{q - \frac{Pe_1}{2}}{q + \frac{Pe_1}{2}}$$
 (VI, 1-15)

W celu przedstawienia powyższego rozwiązania w formie szeregu funkcji wykładniczych o ujemnych potęgach q podstawiono:

$$\left[1 - K^2 \exp(-2q)\right]^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} K^{2n} \exp(-2qn)$$
 (VI,1-16)

uzyskując:

$$\bar{\phi} = \frac{\frac{Pe_1^2}{\left(q + \frac{Pe_1}{2}\right)^2 \left(q - \frac{Pe_1}{2}\right)}}{\left(q + \frac{Pe_1^2}{2}\right)^2 \left(q - \frac{Pe_1}{2}\right)} \sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{x}^{2n} \exp\left[-q(2n+2)\right] + \frac{Pe_1^2}{\left(q + \frac{Pe_1^2}{2}\right)^3} \sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{x}^{2n} \exp\left[-q(2n+2-2)\right] \quad (\forall I, 1-17)$$

Na podstawie tablic transformat Laplace'a [22] można wysnuć wniosek, że powyższa zależność będzie przedstawiała w polu rzeczywistym odpowiednio skomplikowany szereg funkcji błędów o rosnących argumentach 2n + Z oraz 2n + 2 - Z, którego dokładne wyznaczenie w całości może napotkać na znaczne trudności o ile w ogóle będzie możliwe. Ponieważ interesuje nas jedynie rozwiązanie asymptotyczne dla dużych liczb Pecleta zatem zgodnie z zaleceniami Cranka [21] wyznaczono transformatę odwrotną jedynie pierwszego wyrazu o n = 0:

$$\bar{\Phi} \cong \frac{1}{2} \exp\left(\frac{Pe_1\theta}{4}\right) \left\{ \exp\left(-\frac{Pe_1Z}{2}\right) \operatorname{erfc}\left[\sqrt{\frac{Pe_1}{4}} \frac{Z-\theta}{\sqrt{\theta}}\right] + \exp\left(\frac{Pe_1Z}{2}\right) \operatorname{erfc}\left[\sqrt{\frac{Pe_1}{4}} \frac{Z+\theta}{\sqrt{\theta}}\right] \right\}$$
(VI,1-18)

gdzie:

erfc
$$\sharp = 1 - \text{erf} \, \xi = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{0} \exp(-\eta^2) d\eta$$
 (VI:1-19)

a stąd zgodnie ze wzorem (VI,1-5):

$$\Gamma \cong \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left[\sqrt{\frac{\operatorname{Pe}_{1}}{4}} \frac{\mathrm{Z} - \theta}{\sqrt{\theta}} \right] + \exp \left(\operatorname{Pe}_{1} \mathrm{Z} \right) \operatorname{erfc} \left[\sqrt{\frac{\operatorname{Pe}_{1}}{4}} \frac{\mathrm{Z} + \theta}{\sqrt{\theta}} \right] \right\}$$

Podstawiając Z = 1 i wykorzystując zależność (III-4) uzyskujemy funkcję rozkładu czasu przebywania F(t) dla dużych liczb Pecleta:

$$\mathbf{F}(t) \cong \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left[\sqrt{\frac{\operatorname{Pe}_{1}}{4}} \, \frac{1 - \theta}{\sqrt{\theta}} \right] + \exp(\operatorname{Pe}_{1}) \operatorname{erfc} \left[\sqrt{\frac{\operatorname{Pe}_{1}}{4}} \, \frac{1 + \theta}{\sqrt{\theta}} \right] \right\} \quad (VI, 1-20)$$

Analizując wzór (VI,1-20) należy podkreślić fakt. że występująca w drugim członie tego wzoru funkcja erfc $\left[\sqrt{\frac{Pe_1}{4}} \frac{1+\theta}{\sqrt{\theta}}\right]$ będzie przyjmowała, ze względu na duże liczby Pecleta niezależnie od wartości czasu θ wielkości prawie równe zerc. Ponieważ jak łatwo wykazać:

$$\lim_{Pe_1} e \quad erfc (A \ \sqrt{Pe_1}) = 0 \quad dla \quad A \ge 1$$
$$Pe_1 \rightarrow \infty$$

zatem udział tego wyrazu w całym wyrażeniu (VI,1-20) będzie nieznaczny i wyraz ten może być pominięty. Ostatecznie dla dużych liczb Pecleta funkcja rozkładu czasu przebywania przedstawi się następującym wzorem asymptotycznym:

$$\mathbf{P}(t) \cong \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\sqrt{\frac{\operatorname{Pe}_1}{4}} \quad \frac{1-\theta}{\sqrt{\theta}} \right] \qquad (\forall \mathbf{I}, 1-21)$$

Do identycznego wyniku doszedł Danckwerts traktując przy rozwiązywaniu równania (VI-2) reaktor jako ciała nieskończenie wielkie. Zgodność ta była do przewidzenia w oparciu o przytoczone rozważania Cranka [21] i Carslaw Jaegera [22]. Aby uzyskać funkcję E(t) skorzystano z zależności (III-2) na podstawie której:

$$E(t) = \frac{dF}{d\theta} \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\tau} \frac{dF}{d\theta}$$
(VI-1-22)

Przed różniczkowaniem zależności (VI,1-21) należy zwrócić uwagę na jeszcze jeden szczegół dotyczący tej funkcji. Otóż dla $\theta < 1$ wartość funkcji $F(\theta)$ jest wobec dużych wartości Pel bliska zero, natomiast dla $\theta > 1$ przyjmuje wartości bliskie jedności. Jedynie w pobliżu punktu $\theta = 1$ wartości tej funkcji są różne od zera i różne od 1, w tym obszarze natomiast $\forall \theta$ ma minimalny wpływ na wartość funkcji. Biorąc powyższe pod uwagę napiszemy:

$$\mathbf{F}(t) \cong \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\sqrt{\frac{\operatorname{Pe}_1}{4}} \left(1 - \theta \right) \right]$$

a po zróżniczkowaniu i uporządkowaniu:

$$E(t) \cong \frac{\sqrt{Pe_1}}{2\tau} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{Pe_1}{4} \frac{(t-\tau)^2}{\tau^2}\right] \quad (VI, 1-23)$$

Funkcja rozkładu czasu przebywania E(t) dla dużych liczb Pecleta określona jest zatem przez rozkład normalny Gaussa. Levenspiel [23] uzyskał identyczną zależność rozwiązując równanie (VI-2) dla reaktora nieskończenie wielkiego stosując jako początkowy rozkład koncentracji impuls określonej ilości składnika A w czasie t = 0.

Podstawiając w wyrażeniu (VI,1-23)

$$\frac{\sqrt{Pe_1}}{2\tau} = a \qquad (VI, 1-24)$$

uproszczono zapis funkcji rozkładu czasu przebywania do formy:

$$\mathbf{E}(t) \cong \frac{\mathbf{a}}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-\mathbf{a}^2 (t-\tau)^2\right] \qquad (VI, 1-25)$$

Funkcja powyższa może obecnie być wykorzystana we wzorzedla obliczenia koncentracji składnika · A na wylocie z reaktora jeżeli tylko znana jest zależność $C_{A}(t)$. Tu należy podkreslić że dla nieskończenie dużej liczby Pecleta (D. = 0) przepływ makropłynu przez reaktor jest przepływem tłokowym, gdzie szczególne elementy płynu posiadeją ten sam czas pobytu w poreaktorze. W związku z tym średnia koncentracja na wylocie z reaktora o przepływie usegregowanym w przypadku 👘 nieskończenie wielkiej liczby Pecleta jest identyczna z koncentracją dla idealnego reaktora rurowego. Ponieważ jak wynika ze wzoru (VI, 1-25) oraz wykresu rys. III-3 rozrzut czasów przebywania w reaktorze poszczególnych elementów płynu jest dla dużych liczb Pecleta nieznaczny, koncentracja składnika A w poszczególnych frakcjach strumienia opuszczającego reaktor będzie różniła się jedynie nieznacznie od koncentracji dla średniego czasu pobytu $t = \tau$, będącego zarazem czasem pobytu dla idealnego reaktora rurowego. W związku z tym koncentrację składnika A w odpowiednim elemencie płynu o czasie pobytu w reaktorze równym t można wyrazić przez rozwinięcie funkcji $C_{A}(t)$ w szereg Taylora wokół punktu $t = \tau$:

$$C_{\mathbf{A}}(\mathbf{t}) = C_{\mathbf{A}\infty}(\tau) + C_{\mathbf{A}\infty}(\tau)(\mathbf{t}-\tau) + \frac{C_{\mathbf{A}\infty}}{2!} (\mathbf{t}-\tau)^{2}$$
(VI,1-26)

Podstawiając (VI,1-26) i (VI,1-25) do (IV-6) uzyskujemy:

$$C_{AK} = C_{A^{\infty}}(\tau) \int_{0}^{\infty} \frac{a}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-a^{2}(t-\tau)^{2}\right] dt + C_{A^{\infty}}(\tau) \int_{0}^{\infty} \frac{a}{\sqrt{\pi}} (t-\tau) \exp\left[-a^{2}(t-\tau)^{2}\right] dt + C_{A^{\infty}}(\tau) \int_{0}^{\infty} \frac{a}{\sqrt{\pi}} (t-\tau)^{2} \exp\left[-a^{2}(t-\tau)^{2}\right] dt + C_{A^{\infty}}(\tau) \int_{0}^{\infty} \frac{a}{\sqrt{\pi}} (t-\tau)^{2} \exp\left[-a^{2}(t-\tau)^{2}\right] dt \quad (\forall I, 1-27)$$

Wprowadzając zmianę zmiennych:

$$t - \tau = \eta$$

$$dt = d\eta$$

$$(VI, 1-28)$$

otrzymujemy

$$C_{AK} = C_{A^{\infty}}(\tau) \int_{-\tau}^{\infty} \frac{a}{\sqrt{\pi}} \exp(-a^2 \eta^2) d\eta + + C_{A^{\infty}}(\tau) \int_{\tau}^{\infty} \frac{a}{\sqrt{\pi}} \eta \exp(-a^2 \eta^2) d\eta + + \frac{C_{A^{\infty}}'(\tau)}{2} \int_{\tau}^{\infty} \frac{a}{\sqrt{\pi}} \eta^2 \exp(-a^2 \eta^2) d\eta$$
(VI,1-29)

Ponieważ krzywa rozkładu czasu przebywania E(t) jest dla dużych liczb Pecleta bardzo stroma w sąsiedztwie punktu $t = \tau$ i funkcja ta bardzo szybko spada do zera dla czasów t leżących blisko $t = \tau$, w związku z tym całkowanie może być dokonane w granicach od - ∞ do + ∞ zamiast od - τ do ∞ . Dokonana powyżej zmiana granic całkowania jest bez wpływu na wartość całki. W związku z tym wartość pierwszej całki:

$$I_{1} = C_{A^{\infty}}(\tau) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{a}{\sqrt{\pi}} \exp(-a^{2}\eta^{2}) d\eta = C_{A^{\infty}}(\tau) \quad (\forall I, 1-30)$$

Funkcja podcałkowa drugiej całki jest iloczynem funkcji parzystej [exp (- a² η^2)] oraz nieparzystej (η), który to iloczyn jak wiadomo przedstawia funkcję nieparzystą. Całka funkcji nieparzystej natomiast w granicach od - ∞ do + ∞ równa się zero. Czyli:

$$I_2 = C'_{A^{\infty}}(\tau) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{a}{\sqrt{\pi}} \eta \exp(-a^2 \eta^2) d\eta = 0$$
 (VI, 1-31)

Trzecia całka natomiast wynosi:

$$I_{3} = \frac{C_{A^{\infty}}^{"}(\tau)}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{a}{\sqrt{\pi}} \eta^{2} \exp((-a^{2}\eta^{2})d\eta) = \frac{C_{A^{\infty}}^{"}(\tau)}{2} \frac{a}{\sqrt{\pi}} \frac{2\sqrt{\pi}}{4a^{2}} = \frac{C_{A^{\infty}}^{"}(\tau)}{4a^{2}}$$
(VI, 1-32)

W związku z tym koncentracja na wylocie z reaktora wyniesie zgodnie z (VI,1-29):

$$C_{Ak} = C_{A\infty} (\tau) + \frac{C_{A\infty}^{"}(\tau)}{4 a^2}$$
 (VI, 1-33)

a podstawienie zależności (VI, 1-24) prowadzi do wzoru:

$$C_{Ak} = C_{A\infty}(\tau) + \frac{C'_{A\infty}(\tau)\tau^2}{Pe_1}$$
 (VI,1-34)

Druga pochodna ze względu na czas zależności $C_{A^{\infty}}$ (t) może być wyrażona przez szybkość reakcji jak następuje:

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = -r_{\mathrm{A}}(C_{\mathrm{A}})$$

różniczkując jeszcze raz otrzymujemy:

$$\frac{\mathrm{d}^2 \mathrm{C}_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d} \mathrm{t}^2} = - \frac{\mathrm{d} \mathrm{r}_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d} \mathrm{C}_{\mathrm{A}}} \frac{\mathrm{d} \mathrm{C}_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d} \mathrm{t}} = \mathrm{r}_{\mathrm{A}}'(\mathrm{C}_{\mathrm{A}}) \mathrm{r}_{\mathrm{A}}'(\mathrm{C}_{\mathrm{A}})$$

czyli

$$\mathbf{C}_{\mathbf{A}^{\infty}}^{"}(\tau) = \mathbf{r}_{\mathbf{A}}^{*} \begin{bmatrix} \mathbf{C}_{\mathbf{A}^{\infty}}(\tau) \end{bmatrix} \mathbf{r}_{\mathbf{A}} \begin{bmatrix} \mathbf{C}_{\mathbf{A}^{\infty}}(\tau) \end{bmatrix} \qquad (\forall \mathbf{I}, 1-35)$$

wprowadzając (VI,1-35) do (VI,1-34) uzyskujemy zależność określającą koncentrację składnika A na wylocie z reaktora dla przepływu całkowicie usegregowanego przy dużych liczbach Pecleta:

$$C_{Ak} = C_{A}(\tau, Pe_{1}) = C_{A\infty}(\tau) +$$

$$+ \frac{\tau^{2}}{Pe_{1}} r_{A}' [C_{A\infty}(\tau)] r_{A}[(C_{A\infty}(\tau)] \qquad (VI, 1-36)$$

Wzór (VI,1-26) określający koncentrację składnika A w elemencie płynu o czawie pobytu t można rozszerzyć o dalsze wyrazy szeregu Taylora uzyskując:

$$C_{\underline{A}}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_{\underline{A}^{\infty}}^{(n)}(\tau) (t-\tau)^{n}}{n!} 1$$

Podstawienie powyższej zależności do wzoru (IV-6) podającego koncentrację składnika A na wylocie z reaktora doprowadza do szeregu nieskończonego, którego n-ty wyraz dany jest wzorem:

$$\mathbf{a}_{n} = \int_{0}^{\infty} \frac{c_{n}^{(n)}(\tau)(t-\tau)^{n}}{n!} \frac{a}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-a^{2}(t-\tau)^{2}\right] dt \quad (\forall \mathbf{I}, 1-37)$$

Dokonanie zmiany zmiennych żgodnie ze wzorem (VI,1-28) przekształca zależność (VI,1-37) do postaci:

$$a_{n} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{C_{A^{\infty}}^{(n)}(\tau) \eta^{n}}{n!} \frac{a}{\sqrt{\pi}} \exp(-a^{2} \eta^{2}) d\eta \qquad (VI, 1-38)$$

Funkcje podcałkowe dla których n jest nieparzyste są funkcjami nieparzystymi i całki tych wyrażeń równają się zero. W szeregu powyższych pozostaną zatem jedynie wyrazy o parzystych "n" w związku z czym n-ty wyraz szeregu przedstawi się obecnie następująco:

$$\mathbf{a_n} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathbf{C}_{\mathbf{A}^{\infty}}^{(2\mathbf{n})}(\tau) \ \eta^{2\mathbf{n}}}{(2\mathbf{n})!} \frac{\mathbf{a}}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\mathbf{a}^2 \ \eta^2\right) d\eta \quad (\mathbf{VI}, 1-39)$$

1) (n) - oznacza tu n-tą pochodną funkcji $C_{A^{\infty}}(\tau)$.

Po scałkowaniu natomiast:

$$a_{n} = \frac{C_{A^{\infty}}^{(2n)}(\tau)}{(2n)!} \frac{a}{\sqrt{\pi}} 2 \frac{1.3.5.\ldots(2n-1)}{2^{n+1}a^{2n+1}} \sqrt[n]{\pi}$$

i uproszczeniu:

$$a_{n} = \frac{C_{A^{\infty}}^{(2n)}(\tau)}{(2n)!} \frac{1.3.5.\dots(2n-1)}{2^{n} a^{2n}} \qquad (\forall I, 1-40)$$

Rozwijając występującą w mianowniku wielkość (2n)! dochodzimy do wzoru:

$$a_{n} = \frac{C_{A^{\infty}}^{(2n)}(\tau)}{2^{n} a^{2n}} \frac{1.3.5.\ldots(2n-1)}{1.2.3.\ldots(2n-2)(2n-1)(2n-1)}$$

który po zredukowaniu da się zapisać w postaci:

$$\mathbf{a_n} = \frac{C_{\mathbf{A}^{\infty}}^{(2n)}(\tau)}{2^n a^{2n}} \frac{1}{2.4.\ldots(2n-4)(2n-2) 2n}$$

Podstawiając zgounie ze wzorem (VI, 1-24)

$$a^{2n} = \frac{Pe_1^n}{4^n \tau^{2n}} = \frac{Pe_1^n}{2^{2n} \tau^{2n}}$$

uzyskujemy:

$$\mathbf{a}_{n} = \frac{C_{\mathbf{A}^{\infty}}^{(2n)}(\tau) \tau^{2n}}{2^{n} Pe_{1}^{n}} \frac{2^{2n}}{2.4. \dots (2n-4) (2n-2)2n}$$

a po uproszczeniu:

$$a_{n} = \frac{C_{A^{\infty}}^{(2n)}(\tau) \tau^{2n}}{Pe_{1}^{n}} \frac{2^{n}}{2n(2n-2)(2n-4)\dots4.2.}$$

Fonieważ iloczyn 2n(2n - 2) (2n - 4) 4.2. posiadan -- czynników zatem po podzieleniu go przez 2ⁿ otrzymany:

$$a_{n} = \frac{C_{A\infty}^{(2n)}(\tau) \tau^{2n}}{Pe_{1}^{n}} \frac{1}{n(n-1)(n-2) \cdots 2.1} = \frac{C_{A\infty}^{(2n)}(\tau) \tau^{2n}}{n! Pe_{1}^{n}}$$

Koncentracja na wylocie z reaktora dana będzie zatem zależnością:

$$C_{Ak} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_{A^{\infty}}^{(2n)}(\tau) \tau^{2n}}{n! \operatorname{Pe}_{1}^{n}} =$$

$$= c_{A^{\infty}}(\tau) + \frac{c_{A^{\infty}}(\tau)^{2}}{Pe_{1}} + \frac{c_{A^{\infty}}(\tau)\tau^{4}}{2!Pe_{1}^{2}} + \dots \quad (VI, 1-41)$$

Nie należy zapominać o tym, iż wzór powyższy jest również wzorem asymptotycznym dla dużych liczb Pecleta, albowiem przy calkowaniu użyto funkcji rozkładu czasu przebywania E(t) będącej słuszną jedynie dla dużych liczb Pecleta.

2. Wpływ dyspersji wzdłużnej na stopień przereagowania przy małych liczbach Pecleta

Również i w tym przypadku średnia koncentracja składnika A na wylocie z reaktora może być wyznaczona ze wzoru (IV-6) jeżeli dana jest funkcja rozkładu czasu przebywania w postaci wzoru asymptotycznego obowiązującego małe liczby Pecleta.

W celu wyznaczenia wspomnianej wyżej formy rozkładu czasu przebywania dla małych liczb Pecleta posłużono się rozwiązaniem równania (VI-2) przy warunkach brzegowych i początkowych (VI-3) i (VI-4) danym w postaci szeregu nieskończonego funkcji trygonometrycznych. Rozwiązanie w tej postaci podają We-

sterterp i Landaman [24], a wyznaczona na podstawie tego roz-wiązania funkcja rozkładu czasu przebywania brzmi:

$$\mathbf{F}(t) = 1 - 4 \operatorname{pexp}(p) \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-1)^{i+1} \alpha_i^2}{(\alpha_i^2 + p^2) (\alpha_i^2 + p^2 + 2p)}$$
$$\operatorname{exp} \left(-\theta \frac{\alpha_i^2 + p^2}{2p}\right) \quad (\forall i, 2-1)$$

Pe1 gdzie p = a wartości α_i są pierwiastkami następujących 2 równań:

(VI, 2-2)

$$\frac{\alpha_i}{2}$$
 tg $\frac{\alpha_i}{2} = \frac{p}{2}$ dla i = 1,3,5,7 ...

oraz

$$\frac{\alpha_1}{2} \operatorname{ctg} \frac{\alpha_1}{2} = -\frac{p}{2} \quad \text{dla } i = 2,4,6 \quad \dots$$

Opierając się na tym rozwiązaniu przeprowadzono następującą a-nalizę. Otóż dla p dążącego do zera wszystkie pierwiastki tych równań za wyjątkiem pierwszego (α_1) dążą do liczb skoń-czonych różnych od zera. Przykładowo dla p = 0

$$\frac{\alpha_1}{2} = 0, \pi, 2\pi, 3\pi$$
 dla i = 1,3,5,7,

oraz

$$\frac{\alpha_1}{2} = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \dots, \quad \text{dla i} = 2, 4 \dots$$

Jeżeli zatem $\alpha_1 \neq 0$ dla p $\rightarrow 0$ w przypadku i=2,3,4,5 ... to wówczas:

$$\lim_{p \to 0} \frac{\alpha_1^2 + p^2}{2p} = \lim_{p \to 0} \left(\frac{\alpha_1^2}{2p} + \frac{p}{2} \right) - \infty$$

a stąd

$$\lim_{p \to 0} \exp \left(-\theta \frac{{\alpha_i}^2 + p^2}{2p}\right) = 0 \quad dla \quad i = 2,3,4,5 \dots$$

Ż powyższej analizy wynika, iż dla małych liczb Pecleta funkcja rozkładu czasu przebywania może być dana wzorem asymptotycznym uzyskanym z wyrażenia, (VI-2-1) przez pominięcie dalszych wyrazów szeregu nieskończonego a mianowicie:

$$F(t) \cong 1 - 4p \exp(p) \frac{\alpha_1^2}{(\alpha_1^2 + p^2) (\alpha_1^2 + p^2 + 2p)}$$
$$\exp\left(-\theta \frac{\alpha_1^2 + p^2}{2p}\right). \quad (VI, 2-3)$$

W celu wyznaczenia pierwiastka α_1 dla małych wartości p rozwinięto tg $\frac{\alpha_1}{2}$ w szereg Taylora wokół punktu zero i podstawiono do równania (VI,2-2):

$$\alpha_1\left(\frac{\alpha_1}{2}+\frac{\alpha_1^3}{24}\right) \cong p$$
 (VI,2-4)

Z powyższego wyrażenia otrzymuje się jako pierwszą aproksymację:

$$\alpha_1^2 \cong 2p \qquad (VI, 2-5)$$

a podstawienie powyższej zależności do (VI,2-4) daje drugą aproksymację:

$$\frac{\alpha_1^2}{2} + \frac{4p^2}{24} = 1$$

a stad:

$$\alpha_1^2 = 2p - \frac{p^2}{3}$$
 (VI, 2-6)

Podstawienie (VI,2-6) do (VI,2-3) prowadzi do zależności:

$$F(t) \cong 1 - \frac{4 p \exp (p) (2p - \frac{p^2}{3})}{(2p - \frac{p^2}{3} + p^2) (2p - \frac{p^2}{3} + p^2 + 2p)}$$
$$\exp \left(-\theta \frac{2p - \frac{p^2}{3} + p^2}{2p}\right) \qquad (\forall I, 2-7a)$$

Po uporządkowaniu i uproszczeniu dochodzimy do wzoru:

$$F(t) \cong 1 - \frac{\exp(p) \left(1 - \frac{p}{6}\right)}{\left(1 + \frac{p}{3}\right) \left(1 + \frac{p}{6}\right)} \exp\left[-\theta \left(1 + \frac{p}{3}\right)\right] \quad (\forall I, 2-7)$$

Dla małych liczb Pecleta wyrażenie to można zapisać w formie:

$$\mathbb{F}(t) \cong 1 - (1 - \frac{p}{6}) (1 + p) (1 - \frac{p}{3}) (1 - \frac{p}{6}) \exp\left[-\Theta(1 + \frac{p}{3})\right]$$

$$(\mathbb{VI}_{2} - 8)$$

Po wymnożeniu i opuszczeniu wyrazów małych wyższego rzędu niż p otrzymujemy:

$$F(t) \cong 1 - (1 + \frac{p}{3}) \exp \left[-\theta \left(1 + \frac{p}{3}\right)\right]$$
 (VI,2-9)

Jak łatwo stwierdzić wyrażenie powyższe daje dla p = 0 rozkład czasu przebywania dla idealnego reaktora zbiornikowego.

Różniczkując (VI,2-9) po czasie oraz przekształcając otrzymujemy funkcję rozkładu czasu przebywania E(t) konieczną dla obliczenia koncentracji składnika A na wylocie z reaktora w oparciu o wzór (IV-6):

$$E(t) \cong E_{1}(t) = \left[1 + \frac{p}{3} (2 - \theta)\right] \frac{e}{\tau} \qquad (VI, 2-10)$$

-0

Przed wykorzystaniem uzyskanej funkcji E₁(t) we wzorze

(IV-6) należy zwrócić uwagę na fakt, iż powyższy wzór aproksymujący nie oddaje właściwego przebiegu funkcji rozkładu czasu przebywania dla $\theta \rightarrow 0$. Dla $\theta = 0$ bowiem w przypadku dużych nie mniej skończonych wartości współczynnika dyspersji wzdłużnej wartość E(t) równa się zero i dopiero w przypadku nieskończenie wielkiego współczynnika dyspersji E(t) przyjmuje dla $\theta = 0$ wartość różną od zera (1). Przebieg krzywych E(t)

i E₁(t) zilustrowano na rys. VI-1.

Ponieważ koncentracja składnika A dla $\theta \rightarrow 0$ jest bliska C_{Ap}, zatem błąd wynikły z zastosowania wprost zależności (VI, 2-10) we wzorze (IV-6) mógłby być znaczny. Aby tego uniknąć zastosowano we wzorze (IV-6) krzywą rozkładu czasu przebywania E(t) zapisaną w postaci:

 $E(t) = E_1(t) + R(t)$ (VI,2-11)

gdzie $E_1(t)$ jest aproksymacją funkcji E(t) zgodnie ze wzorem (VI,2-10) a R(t) resztą tej aproksymacji, która za wyjątkiem obszaru małych czasów ($\theta \rightarrow 0$) będzie miała znikomy wpływ na wartość funkcji E(t).

Zależność koncentracji składnika A od czasu C_A(t) napiszemy w postaci:

$$C_{A}(t) = C_{AD} + \Delta C_{A}(t) \qquad (\forall I, 2-12)$$

przy czym funkcja $\Delta C_A(t)$ przyjmuje wartość zero dla t = 0 oraz (- C_{AD}) dla $t \to \infty$.



Rys.VI-1. Przebieg krzywych E(t) i E₁(t)

Wyrażenie koncentracji składnika A wzorem (VI,2-12) oraz użycie zależności (VI,2-11) dla rozkładu czasu przebywania pozwala po podstawieniu tych relacji do wzoru (IV-6) na zgrupowanie wyrażeń małych rzędu wyższego niż p i pominięcie ich eliminując przy tym postępowaniu błąd, który powstałby w przypadku bezpośredniego użycia zeleżności (VI,2-10) dla obliczenia koncentracji wlotowej składnika A. W związku z tym:

$$C_{Ak} = \int_{0}^{T} \left[C_{Ap} + \Delta C_{A}(t) \right] \left[E_{1}(t) + R(t) \right] dt =$$

$$= C_{Ap} \int_{0}^{\infty} \left[E_{1}(t) + R(t) \right] dt + \int_{0}^{\infty} \Delta C_{A}(t) E_{1}(t) dt +$$

$$+ \int_{0}^{\infty} \Delta C_{A}(t) R(t) dt \qquad (VI, 2-13)$$

Całka występująca w pierwszym wyrażeniu powyższej zależności równa się zgodnie ze wzorem (III-1) jedności czyli:

$$C_{Ak} = C_{Ap} + \int_{0}^{\infty} \Delta C_{A}(t) E_{1}(t) dt + \int_{0}^{\infty} \Delta C_{A}(t) R(t) dt$$
(VI,2-14)

Obecnie wykażemy, że trzeci człon prawej strony powyższego wyrażenia jest wielkością małą wyższego rzędu niż p i może być zatem pominięty. Po podstawieniu we wspomnianej całce reszty R(t) obliczonej na podstawie wzoru (VI,2-1) otrzymujemy:

$$I = \int_{0}^{\infty} \Delta C_{A}(t) R(t) dt =$$

$$= \int_{0}^{\infty} \sum_{i=2}^{\infty} \frac{(-1)^{i+1} 2 \exp(p) \alpha_{i}^{2}}{(\alpha_{i}^{2} + 2p + p^{2}) \tau} \exp\left(-\theta \frac{\alpha_{i}^{2} + p^{2}}{2p}\right) \Delta C_{A}(t) dt$$

240

Całkowanie przez części prowadzi do zależności:

$$I = \left[-\sum_{i=2}^{\infty} \frac{(-1)^{i+1} 4p \exp(p) \alpha_i^2}{(\alpha_i^2 + p^2 + 2p) (\alpha_i^2 + p^2)} \right]$$
$$\exp \left(-\theta \frac{\alpha_i^2 + p^2}{2p} \right) \Delta C_A(t) \int_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \sum_{i=2}^{\infty} \frac{(-1)^{i+1} 4p \exp(p) \alpha_i^2}{(\alpha_i^2 + 2p + p^2) (\alpha_i^2 + p^2)} \right]$$
$$\exp \left(-\theta \frac{\alpha_i^2 + p^2}{2p} \right) \Delta C'(t) dt \quad (\forall I, 2-15)$$

Dla t = 0 $\Delta C_{A}(t) = C_{A}(t) - C_{AD} = 0$. Dla t $\rightarrow \infty \ \Delta C_{A}(t)$ dąży do wartości skończonej, czyli funkcja $\Delta C_{A}(t)$ jest w obszarze $0 \le t \le \infty$ ograniczona i można znaleźć taką liczbę A, że zachodzi nierówność

 $\Delta C_{A}(t) \leq A$ w obscarze $0 \leq t \leq \infty$

W związku z tym pierwszy człon wyrażenia (VI,2-15) staje się dla obydwu granic całkowania (0,∞) równy zero.

Całkując w dalszym ciągu przez części otrzymujemy:

$$I = \left[-\sum_{i=2}^{\infty} \frac{(-1)^{i+1} 8p^2 \exp(p)}{(\alpha_i^2 + p^2 + 2p)} \frac{\alpha_i^2 \tau}{(\alpha_i^2 + p^2)^2} \right]$$
$$\exp\left(-\theta \frac{\alpha_i^2 + p^2}{2p}\right) \Delta C'_A(t) \int_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \sum_{i=2}^{\infty} \frac{(-1)^{i+1} 8p^2 \exp(p) \alpha_i^2 \tau}{(\alpha_i^2 + p^2 + 2p) (\alpha_i^2 + p^2)^2} \exp\left(-\theta \frac{\alpha_i^2 + p^2}{2p}\right) \Delta C''_A(t) dt$$
$$(VI, 2-16)$$

$$\Delta C_{A}(t) = C_{A}(t) - C_{Ap}$$

Ponieważ

 $\frac{d}{dt} \Delta C_{A}(t) = \frac{d C_{A}(t)}{dt} = - r_{A}$

zatem

Funkcja $\Delta C_A(t)$ jest zatem ograniczona w całym obszarze $0 \le t \le \infty$, odpowiadającemu zakresowi stężen $0 \le C_A \le C_{Ap}$ ponieważ szybkość reakcji (r_A) nie może przyjmować wartości nieskończenie wielkich. Wzór (VI,2-16) redukuje się w związku z tym do postaci:

$$I = p^{2} \sum_{i=2}^{\infty} \frac{(-1)^{i+1} 8 \exp(p) \alpha_{i}^{2} \tau}{(\alpha_{i}^{2} + p^{2} + 2p) (\alpha_{i}^{2} + p^{2})^{2}} \Delta C_{A}^{\prime}(0) + p^{2} \int_{0}^{\infty} \sum_{i=2}^{\infty} \frac{(-1)^{i+1} 8 \exp(p) \alpha_{i}^{2} \tau}{(\alpha_{i}^{2} + p^{2} + 2p) (\alpha_{i}^{2} + p^{2})^{2}} \exp\left(-\theta \frac{\alpha_{i}^{2} + p^{2}}{2p}\right) \Delta C_{A}^{\prime\prime}(t) dt \qquad (\forall I, 2-17)$$

Aby całka powyższego wyrażenia istniała musi zajść równość:

$$\lim_{t \to \infty} \exp \left(- \theta \frac{\alpha_{i}^{2} + p^{2}}{2p}\right) \Delta C_{A}^{\prime}(t) = 0 \qquad (VI, 2-18)$$

która wymaga ograniczoności funkcji $\Delta C''_{A}(t)$ w obszarze $0 \le t \le \infty$. W celu wykazania słuszności wyrażenia (VI,2-18) przeprowadzono następujące rozumowanie: Ponieważ:

$$\frac{d \Delta C_{A}(t)}{dt} = - \mathbf{r}_{A}$$

zatem

$$\frac{\mathrm{d}^2 \Delta C_{\mathbf{A}}(t)}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}_{\mathbf{A}}}{\mathrm{d}C_{\mathbf{A}}} \frac{\mathrm{d}C_{\mathbf{A}}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{r}_{\mathbf{A}}'(C_{\mathbf{A}})\mathbf{r}_{\mathbf{A}}'(C_{\mathbf{A}})$$

Dla szybkości reakcji określonej wzorem.

$$\mathbf{r}_{\mathbf{A}} = \mathbf{k} \, \mathbf{C}_{\mathbf{A}}^{\mathbf{n}} \tag{VI, 2-19}$$

otrzymujemy:

$$\Delta C_{A}^{\prime}(t) = k^{2} n C_{A}^{2n-1} \qquad (VI, 2-20)$$

Zależność koncentracji składnika A od czasu uzyskania w wyniku scałkowania wzoru (VI,2-19) brzmi

$$\frac{C_{A}}{C_{Ap}} = \left[1 + (n - 1) C_{Ap}^{n-1} kt\right]^{\frac{1}{1-n}} dla \quad n \neq 1 (VI, 2-21)$$

oraz dla n = 1

$$\frac{A}{Ap} = e^{-kt}$$

(VI.2-22)

Ze wzorów (VI,2-21) oraz (VI,2-22) wynika, iż dla reakcji rzędu n > 1 zakresowi czasu $0 \le t \le \infty$ odpowiada zakres stężeń $C_{Ap} \ge C_A \ge 0$. W związku z tym w oparciu o wzór (VI,2-20) można twierdzić iż $\Delta C_A^{(*)}(t)$ jest funkcją ograniczoną dla reakcji rzędu n > 1 w obszarze $0 \le t \le \infty$. Rozpatrzenia wymaga jeszcze przypadek rzędów reakcji $0 \le n < 1$. Jak podaje Levenspiel [1] oraz Kramers [2],

Rozpatrzenia wymaga jeszcze przypadek rzędów reakcji $0 \le n < 1$. Jak podaje Levenspiel [1] oraz Kramers [2]. Wzory na szybkość reakcji typu (VI,2-19) o ułamkowych wykładnikach "n" są najczęściej empirycznymi wzorami aproksymacyjnymi opisującymi kinetykę katalitycznych reakcji heterogenicznych. Wzór taki przedstawia w pewnym sensie wypadkową kilku procesów zachodzących szeregowo, jak dyfuzja przez warstwę przyścienną, dyfuzja przez pory katalizatora, adsorpcja, desorpcja i reakcja chemiczna. Levenspiel [1] oraz Rietema [25] podkreślają jednak fakt,iż jeśli nawet w określonym zakresie stężeń reakcja jest zerowego rzędu, co wskazywałoby na to, iż mechanizmem kontrolującym proces jest desorpcja produktów (zgodnie z teoria centr aktywnych) to w miarę spadku koncentracji substratów (C_{A} O) mecha-

nizmami kontrolującymi stają się procesy zależne od koncentracji substratów jak dyfuzja i adsorpcja substratów. Rząd reakcji rosnie osiągając przeważnie dla C. — O wartość równą jedności.

W związku z tym. zgodnie ze wzorem (VI,2-20) również dla tego typu reakcji ΔC_A (t) jest wielkością ograniczoną czyli

$$\Delta C_{A}'(t) \leq A$$
 dla $0 \leq t \leq \infty$

Wobec ograniczoności $\Delta C_{A}^{\prime}(t)$ zostaje spełniona równość (VI,2-18) decydująca o istnieniu całki we wzorze (VI,2-17), a analizując ten wzór dla p dążacych do zera stwierdzamy iż reprezentuje on wielkość rzędu p². Stwierdzenie to upoważnia zatem do pominięcia tego wyrażenia we wzorze (VI,2-14) uzyskując koncentrację na wylocie z reaktora jako:

$$C_{AK} = C_{Ap} + \int_{0}^{\infty} E_{1}(t) \Delta C_{A}(t) dt \qquad (VI, 2-23)$$

Podstawienie do powyższej zależności $E_1(t)$ zgodnie ze wzorem (VI,2-10) oraz $\Delta C_{\underline{A}}(t)$ zgodnie z (VI,2-12) prowadzi do relacji:

$$C_{AK} = C_{Ap} + \int_{0}^{\infty} \left[C_{A}(t) - C_{Ap} \right] \left[1 + \frac{p}{3} \left(2 - \theta \right) \right]_{\overline{\tau}}^{\theta} dt$$

skąd po wymnożeniu uzyskujemy:

$$C_{Ak} = C_{Ap} + \int_{0}^{\infty} C_{A}(t) \frac{e}{\tau} dt - C_{Ap} \int_{0}^{\infty} \frac{e}{\tau} dt + \frac{p}{3} \left[\int_{0}^{\infty} C_{A}(t)(2-\theta) \frac{e}{\tau} dt + \int_{0}^{0} C_{A}(t)(2-\theta) \frac{e}{\tau} dt \right]$$

$$+ \int_{0}^{\infty} C_{Ap}(2-\theta) \frac{e}{\tau} dt \left[(\forall I, 2-24) \right]$$

Koncentracja składnika A na wylocie z idealnego reaktora zbiornikowego w przypadku przepływu usegregowanego (makropłyn) dana jest zależnością:

$$C^*_{Ao}(\tau) = \int_0^\infty C_A(t) \frac{e}{\tau} dt \qquad (\forall I, 2-25)$$

Ponieważ:

Ő

$$\int_{0}^{\infty} \frac{-\theta}{\tau} dt = 1$$

zatem wzór (VI,2-24) upraszcza się do formy:

$$C_{AK} = C_{Ao}(\tau) + \frac{p}{3} \left[\int_{0}^{\infty} C_{A}(t) (2 - \theta) \frac{e}{\tau} dt - \int_{0}^{\infty} C_{Ap} (2 - \theta) \frac{e}{\tau} dt \right] \qquad (\forall I, 2-26)$$

Obliczając pierwszą z całek powyższego równania napiszemy:

$$I_{1} = \int_{0}^{\infty} C_{A}(t) (2 - \theta) \frac{e^{-\theta}}{\tau} dt =$$
$$= 2 \int_{0}^{\infty} C_{A}(t) \frac{e^{-\theta}}{\tau} dt - \int_{0}^{\infty} \frac{C_{A}(t)t e^{-\theta}}{\tau^{2}} dt =$$
$$= 2 C_{A0}^{*}(\tau) - I_{2}$$

Wartość całki I₂ wyznaczymy w oparciu o równanie definiujące koncentrację wylotową dla idealnego reaktora zbiornikowego przy przepływie usegregowanym a mianowicie:

$$c_{Ao}^{*}(\tau) = \int_{0}^{\infty} \frac{c_{A}(t) e^{-\theta}}{\tau} dt$$

Mnożąc powyższą zależność przez τ oraz różniczkując po $\frac{1}{\tau}$ obustronnie otrzymujemy:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{\tau}\right)} \left[\frac{\mathrm{C}_{\mathrm{Ao}}^{*}(\tau)}{\frac{1}{\tau}}\right] = -\int_{0}^{\infty} \mathrm{C}_{\mathrm{A}}(t)t \, \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}} \, \mathrm{d}t$$

Rozwinięcie lewej strony powyższej równości daje:

$$\frac{\frac{1}{\overline{\tau}} \frac{d}{d(\frac{1}{\overline{\tau}})} C^*_{Ao}(\tau) - C^*_{Ao}(\tau)}{\frac{1}{\overline{\tau^2}}} = -\int_{0}^{\infty} C_{A}(t)t e^{-\frac{t}{\overline{\tau}}} dt$$

Ponieważ

$$\frac{\mathrm{d} \ \mathrm{C}^*_{\mathrm{AC}}(\tau)}{\mathrm{d} \ (\frac{1}{\tau})} = \frac{\mathrm{d} \mathrm{C}^*_{\mathrm{AO}}(\tau)}{\mathrm{d} \tau} \quad \frac{\mathrm{d} \tau}{\mathrm{d} \ (\frac{1}{\tau})} = - \ \mathrm{C}^{*'}_{\mathrm{AO}}(\tau) \tau^2$$

zatem:

$$\int_{0}^{-\theta} c_{A}(t) t \bullet^{-\theta} dt = \tau^{3} c_{A0}^{*}(\tau) + c_{A0}^{*}(\tau)\tau^{2} (VI, 2-27)$$

Pierwsza całka wyrażenia (VI,2-26) wyniesie zatem:

$$I_{1} = 2 C_{A0}^{*}(\tau) - \tau C_{A0}(\tau) - C_{A0}(\tau) = C_{A0}^{*}(\tau) - \tau C_{A0}(\tau) (VI, 2-28)$$

Druga całka wyrażenia (VI,2-26) natomiast:

$$I_{3} = 2 C_{Ap} \int_{0}^{\infty} \frac{-\theta}{\tau} dt - C_{Ap} \int_{0}^{\infty} \frac{-\theta}{\tau^{2}} t dt =$$

$$= 2 C_{Ap} - C_{Ap} = C_{Ap}$$
 (VI,2-29)

Podstawienie (VI,2-28) i (VI,2-29) do (VI,2-26) pozwala ostatecznie na wyznaczenie koncentracji na wylocie z reaktora przy małych liczbach Pecleta i przepływie całkowicie usegregowanym:

$$C_{AK} = C_{A}(\tau, Pe) = C_{Ao}^{*}(\tau) + \frac{Pe_{1}}{6} \left[C_{Ao}^{*}(\tau) - \tau C_{Ao}^{*'}(\tau) - C_{Ap} \right] \quad (\forall I, 2-30)$$

VII. ZESTAWIENIE WYNIKÓW

W tablicy VII-1 zestawiono wzory uzyskane w wyniku przeprowadzonych w niniejszej pracy rozważań pozwalające na określenie koncentracji składnika odniesienia na wylocie z reaktora, w którym dyspersja wzdłużna charakteryzowana jest dużymi lub małymi liczbami Pecleta.

Zakresem swym wzory te obejmują tak przepływ mikropłynu jak i makropłynu.

Na podstawie przytoczonych w tablicy VII-1 formuł można twierdzić, iż dla małych liczb Pecleta różnica między stopniem konwersji uzyskanym w idealnym reaktorze zbiornikowym a stopniem konwersji w reaktorze nieidealnym jest proporcjonalna do liczby Fecleta. Dla dużych liczb Pecleta natomiast odstępstwa cd konwersji uzyskanej w idealnym reaktorze rurowym są odwrotnie proporcjonalne do liczby Pecleta.

Ponieważ jedynie w dwu przypadkach udało się uzyskać wzory wprowadzające liczbę Pecleta w wyższych potęgach niż pierwsza (wzory (V,3-74) i (VI,1-42)), wzorów tych dla przejrzystości nie umieszczono w tablicy VII-1.

VIII. PORÓWNANIE WYPROWADZONYCH ZALEŻNOŚCI Z DOSTĘPNYMI ROZWIĄZANIAMI ANALITYCZNYMI I NUMERYCZNYMI

1. Reakcja zerowego rzędu-mikropłyn

W tym przypadku szybkość reakcji dana jest zależnością:

$$\mathbf{r}_{\mathbf{A}} = \mathbf{k} \qquad (\mathbf{VIII}, 1-1)$$

Wykorzystanie powyższej relacji we wzorze (V,2-43) obowiązują cym dla dużych liczb Pecleta daje:

$$C_{A}(\tau, Pe_{1}) = C_{A\infty}(\tau) + \frac{\tau k}{Pe_{1}} \ln \frac{k}{k} = C_{A\infty}(\tau)$$
 (VIII, 1-2)

Ponieważ $r_A(C_A) = 0$, zatem dla małych liczb Pecleta uzyskujemy w oparciu o wzór (V,3-40)

 $C_{A}(\tau, Pe_{\tau}) = C_{AO}(\tau)$ (VIII, 1-3)

Tablica VII-1

Koncentracja na wylocie z reaktora

Wartosini liczb Pecleta	Pe,-~ (D,:0)	Jdeainy reaktor i'u rowy C _A w (T)	Jaealny reaktor ru rowy C A = (T)
	Pe, áuže (D, mate)	$C_{AM}(I) + \frac{T}{Pe_1} r_3 \left[C_{AM}(I) \right] ln \frac{r_1 \left(C_{AM} \right)}{r_3 \left[C_{AM}(I) \right]}$ $\left(V, 2 - 43 \right)$	$C_{Am}(T) + \frac{T^{2}}{P_{R_{d}}} \Gamma_{A}^{2} \left[C_{Am}(T) \right] \Gamma_{A} \left[C_{Am}(T) \right]$ $(Y_{1}, 1 - 36)$
	Pe, mate (D, duže)	$C_{ao}(t) \cdot \frac{\rho_{ao}}{\delta} \left[C_{ao}(t) - C_{ao} \right] \frac{\Gamma_{ao}^{2} \left[C_{ao}(t) \right]}{\Gamma_{ao}^{2} \left[C_{ao}(t) \right]} $ $\left(Y, 3 - 40 \right)$	$C_{A0}^{*}(\Omega) \cdot \frac{Dg_{A}}{\delta} \left[C_{A0}^{*}(\Omega) - C_{A0}^{*}(T) T - C_{A0} \right]^{\frac{1}{2}}$ $(V_{1}, 2 - 30)$ $(V_{1}, 2 - 30)$ $(D = \frac{d}{dT} \int_{0}^{\infty} C_{A}(U) \frac{e^{-\frac{1}{2}}}{T} dt$
	$pe_i:0 (D_i \rightarrow \infty)$	Jdealny reaktor zbiornikowy C _{Ao} (T)	Julealny reaktor zbiornikowy o przepływie usegregowanym C _{so} (1)- JC _s (1) ² - ² dt
System		บบอาธุหกาย พักษาระชามิก หลาย	huɒмobəлbə\$Ŋ

4

Wykorzystanie zależności (II-2) pozwala na wyznaczenie koncentracji na wylocie z idealnego reaktora rurowego dla reakcji zerowego rzędu a mianowicie:

$$C_{A^{oo}}(\tau) = C_{AD} - k\tau \qquad (VIII, 1-4)$$

Koncentracja dla idealnego reaktora zbiornikowego obliczona na podstawie wzoru (II-4) wynosi:

$$C_{AO}(\tau) = C_{AP} - k\tau \qquad (VIII, 1-5)$$

Ponieważ, jak widać ze wzorów (VIII,1-4) i (VIII,1-5) dla reakcji zerowego rzędu:

$$C_{AO}(\tau) = C_{A\infty}(\tau)$$

zatem w oparciu o wyprowadzone w niniejszej pracy zależności udowodniono, że w tym przypadku dyspersja wzdłużna nie ma wpływu na stopień przereagowania uzyskany w reaktorze o przepływie mikropłynu.

Sprawdzeniem słuszności powyższego wniosku będzie rozwiązanie równania (IV-19) przy warunkach brzegowych (IV-20) dla szybkości reakcji danej wzorem (VIII,1-1). Wówczas otrzymuje się równanie różniczkowe liniowe niejednorodne a mianowicie:

$$\frac{1}{Pe_1}\frac{d^2\Gamma}{dz^2} - \frac{d\Gamma}{dz} - \frac{k\tau}{C_{Ap}} = 0 \qquad (VIII, 1-6)$$

którego całka ogólna jest:

$$\Gamma = A_1 + A_2 e^{Pe_1 Z} - \frac{k\tau}{c_{Ap}} Z \qquad (VIII, 1-7)$$

Po wyznaczeniu stałych A1 i A2 z warunków brzegowych (IV-20) uzyskujemy:

$$\Gamma = 1 - \frac{k\tau}{C_{Ap}} Z + \frac{k\tau}{C_{Ap}} (e^{-1})$$
(VIII, 1-8)

Dla Z = 1 wartość koncentracji na wylocie z reaktora jest:

$$\Gamma_{k} = 1 - \frac{k\tau}{C_{Ap}} \qquad (VIII, 1-9)$$

Porównanie ze wzorami (VIII, 1-4) i (VIII-1-5) wykazuje wy-

raźnie, że w przypadku reakcji zerowego rzędu dyspersja wzdłuż-na nie ma wpływu na wydajność reaktora. Wnicsek wysnuty zatem w oparciu o wyprowadzone w niniejszej pracy wzory przybliżone został w pełni potwierdzony w wyniku rozwiązania na drodze ścisłej, analitycznej dającego się w tym przypadku scałkować równania (IV-19)

2. Reakcja nieodwracalna pierwszego rzędu-mikropłyn i makropłyn

Porieważ w niniejszym przypadku szybkość reakcji określona jest relacia:

> $-\frac{dC_A}{dt} = r_A = kC_A$ (VIII,2-1)

zatem w oparciu o wzór (II-2) koncentracja na wylocie z ideal-nego reaktora rurowego wyniesie:

$$C_{A\infty}(\tau) = C_{Ap} e^{-k\tau}$$
 (VIII,2-2)

Wykorzystanie zależności (VIII,2-1) i (VIII,2-2) we wzorze (V,2-43) pozwala na obliczenie koncentracji na wylocie z reaktora w przypadku przepływu mikropłynu i intensywności dyspersji wzdłużnej charakteryzowanej dużyni liczbami Pecleta:

$$C_{A}(\tau, Pe_{1}) = C_{Ap}e^{-k\tau} + \frac{k\tau}{Pe_{1}} C_{Ap}e^{-k\tau} \ln \frac{kC_{Ap}}{kC_{Ap}e}e^{-k\tau}$$

Skąd po uproszczeniu i uporządkowaniu:

$$\frac{c_{A}(\tau, Pe_{1})}{c_{Ap}} = e^{-k\tau} \left[1 + \frac{(k\tau)^{2}}{Pe_{1}}\right] \qquad (VIII, 2-3)$$

Ponieważ zgodnie z (VIII,2-1)

$$\mathbf{r}'_{\mathbf{A}} = \mathbf{k}$$

a koncentracja końcowa idealnego reaktora zbiornikowego wynosi:

$$C_{Ao}(\tau) = \frac{C_{AD}}{1 + k\tau}$$

zatem w oparciu o wzór (V.3-40):

$$C_{A}(\tau, Pe_{1}) = \frac{C_{Ap}}{1 + k\tau} + \frac{Pe_{1}}{6} \left(\frac{C_{Ap}}{1 + k\tau} - C_{Ap} \right) \frac{k\tau}{1 + k\tau}$$

a po uporządkowaniu:

$$\frac{C_{A}(\tau, Pe_{1})}{C_{Ap}} = \frac{1}{1 + k\tau} - \frac{Pe_{1}}{6} \left(\frac{k\tau}{1 + k\tau}\right)^{2} \quad (VIII, 2-4)$$

Wzór powyższy określa koncentrację na wylocie z reaktora w przypadku przepływu mikropłynu i małych liczb Pecleta. Wzór (V,3-74)

natomiast, uwzględniający liczbę Pecleta w drugiej potędze przyjmie dla reakcji pierwszego rzędu postać:

$$\frac{C_{A}(\tau, Pe_{1})}{C_{Ap}} = \frac{1}{1+k\tau} - \frac{Pe_{1}}{6} \left(\frac{k\tau}{1+k\tau}\right) + \frac{Pe_{1}^{2}}{360} \frac{7(k\tau)^{4} + 12(k\tau)^{3} + 15(k\tau)^{2}}{(1+k\tau)^{3}}$$
(VIII,2-5)

W przypadku przepływu usegregowanego wzór (VI,1-36) obowiązujący dla dużych liczb Pecleta przekształci się dla reakcji I rzędu do formy:

$$C_{A}(\tau, \operatorname{Pe}_{1}) = C_{Ap}e^{-k\tau} + \frac{\tau^{2}}{\operatorname{Pe}_{1}}k^{2}C_{Ap}e^{-k\tau}$$

a stad

$$\frac{C_{A}(\tau, Pe_{1})}{C_{Ap}} = e^{-k\tau} \left[1 + \frac{(k\tau)^{2}}{Pe_{1}}\right] \qquad (VIII, 2-6)$$

Konieczną celem podstawienia we wzorze (VI,2-30) wartość koncentracji na wylocie z idealnego reaktora zbiornikowego w przypadku przepływu usegregowanego obliczono z relacji:

$$C_{AO}^{*}(\tau) = \int_{0}^{\infty} C_{Ap} e^{-k\tau} \frac{e}{\tau} \frac{t}{\tau} dt = \frac{C_{Ap}}{1 + k\tau} \quad (VIII, 2-7)$$

Różniczkując powyższą równość względem t otrzymujemy:

$$c_{Ao}^{*'}(\tau) = -\frac{c_{Ap}^{k}}{(1+k\tau)^2}$$
 (VIII,2-8)

Podstawienie powyższych zależności do (VI,2-30) prowadzi do wzoru:

$$C_{A}(\tau, Pe_{1}) = \frac{C_{AD}}{1 + k\tau} + \frac{Pe_{1}}{6} \left[\frac{C_{AD}}{1 + k\tau} + \frac{k\tau C_{AD}}{(1 + k\tau)^{2}} - C_{AD} \right]$$

a stąd

$$\frac{C_{A}(\tau, Pe_{1})}{C_{AD}} = \frac{1}{1 + k\tau} - \frac{Pe_{1}}{6} \left(\frac{k\tau}{1 + k\tau}\right)^{2} \quad (\forall III, 2-9)$$

Wzory uzyskane dla przepływu całkowicie usegregowanego (VIII,2-9) i (VIII,2-6) są w tym przypadku identyczne z odpowiednimi wzorami dla przepływu wymieszanego na skalę molekularną (VIII,2-4) i (VIII,2-3). Dowód, iż w przypadku reakcji pierwszego rzędu rodzaj mieszania (mieszanie na skalę molekularną czy przepływ usegregowany) nie ma wpływu na wydajność reaktora został przeprowadzony w rozdziale IV a tu potwierdzono go jescze raz w oparciu o wyprowadzone zależności: Równanie różniczkowe (IV-19) staje się w przypadku reakcji

Równanie różniczkowe (IV-19) staje się w przypadku reakcji pierwszego rzędu równaniem liniowym jednorodnym i w związku z tym daje się scałkować na drodze analitycznej. Kramers [2] podaje koncentrację wylotową z reaktora uzyskaną na podstawie rozwiązania tego równania różniczkowego jako:

$$\frac{\frac{C_{A}(\tau, Pe_{1})}{C_{Ap}}}{(1 + q)^{2} \exp \left[-p(1 - q)\right] - (1 - q)^{2} \exp \left[-p(1 + q)\right]}$$
(VIII,2-10)

gdzie

$$q = \sqrt{1 + \frac{2k\tau}{p}}$$

p =

(VIII,2-11)

Aby potwierdzić słuszność wzorów (VIII,2-3). (VIII,2-4) oraz (VIII,2-5) wyprowadzono na podstawie równości (VIII,2-10) za-leżności aproksym cyjne obowiązujące dla małych oraz dużych liczb Pecleta. Dla p \gg 1 oraz \gg k τ możemy napisać:

$$q \approx 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{2k\tau}{p}\right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2k\tau}{p}\right)^2 + \cdots$$
 (VIII,2-12)

W związku z tym:

$$(1+q)^{2} \cong \left[2 + \frac{1}{2}\left(\frac{2k\tau}{p}\right) - \frac{1}{8}\left(\frac{2k\tau}{p}\right)^{2}\right]^{2}$$
$$(1-q)^{2} \cong \left[-\frac{1}{2}\left(\frac{2k\tau}{p}\right) + \frac{1}{8}\left(\frac{2k\tau}{p}\right)^{2}\right]^{2}$$

Podobnie:

$$p(1-q) \cong -k\tau + \frac{1}{2} \frac{(k\tau)^2}{p}$$

oraz

a

$$p(1 + q) \cong 2p + k\tau - \frac{1}{2} \frac{(k\tau)^2}{p}$$

przy czym ostatnie wyrażenie można, wobec dużych wartości p, uprościć do formy:

p(1 + q) ≌ 2p

Przy wykorzystaniu powyższych zależności drugi człon mianownika wzoru (VIII,2-10) napiszemy jako:

$$(1 - q)^{2} \exp\left[-p(1 + q)\right] \cong$$
$$\cong \left[-\frac{1}{2}\left(\frac{2k\tau}{p}\right) + \frac{1}{8}\left(\frac{2k\tau}{p}\right)^{2}\right]^{2} \exp\left(-2p\right)$$

Jako iloczyn dwóch wielkości bardzo małych człon ten w porównaniu z iunymi pominięto w dalszych przekształceniach pisząc:

$$\frac{c_{A}(\tau, Pe_{1})}{c_{Ap}} \cong \frac{4\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{2k\tau}{p}\right) - \frac{1}{8}\left(\frac{2k\tau}{p}\right)^{2}\right]}{\left[2 + \frac{1}{2}\left(\frac{2k\tau}{p}\right) - \frac{1}{8}\left(\frac{2k\tau}{p}\right)^{2}\right]^{2}}$$
$$\exp\left[-k\tau + \frac{1}{2}\frac{(k\tau)^{2}}{p}\right]$$

Przekształcając otrzymujemy:

$$\frac{C_{A}(\tau, Pe_{1})}{C_{Ap}} \cong \frac{4\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{2k\tau}{p}\right) - \frac{1}{8}\left(\frac{2k\tau}{p}\right)^{2}\right]}{4\left[1 + \frac{1}{4}\left(\frac{2k\tau}{p}\right) - \frac{1}{16}\left(\frac{2k\tau}{p}\right)^{2}\right]^{2}}$$
$$\exp\left[-k\tau + \frac{1}{2}\frac{(k\tau)^{2}}{p}\right]$$

Aproksymując w dalszym ciągu mianownik zgodnie z zależnością:

$$(1 + a + b)^2 \cong 1 + 2a + 2b$$

i upraszczając uzyskano:

$$\frac{C_{A}(\tau, \operatorname{Pe}_{1})}{C_{Ap}} \cong e^{-k\tau} e^{\frac{(k\tau)^{2}}{2p}} = e^{-k\tau} e^{\frac{(k\tau)^{2}}{Pe_{1}}} (VIII, 2-13)$$

Do identycznej zależności dochodzimy w oparciu o wzór (VI,1-41) podstawiwszy odpowiednie pochodne $C_{\infty}(\tau)$ dla reakcji pierwszego rzędu, wówczas bowiem:

$$\frac{C_{A}(\tau, Pe_{1})}{C_{Ap}} \cong e^{-k\tau} \left[1 + \frac{(k\tau)^{2}}{Pe_{1}} + \frac{(k\tau)^{4}}{2! Pe_{1}^{2}} + \frac{(k\tau)^{6}}{3! Pe_{1}^{3}} + \cdots \right]$$

a szereg nieskończony w nawiasie zbieżny jest do e Ograniczając się natomiast do dwóch pierwszych członów szere-gu otrzymujemy wzór identyczny z (VIII,2-3) tym samym potwier-dzając poprawność tego ostatniego. W przypadku gdy p≪1 i kt p≪1 możemy występujące w mianowniku wyrażenia (VIII,2-10) funkcje wykładnicze rozwinąć

w szereg uzyskując:

$$(1 + q)^{2} \exp \left[-p (1 - q)\right] \cong (1 + q)^{2} \left[1 - p(1 - q) + \frac{p^{2}(1 - q)^{2}}{2} - \frac{p^{3}(1 - q)^{3}}{6}\right] \quad (\forall III, 2-14)$$

(kT

$$(1 - q)^{2} \exp \left[-p (1 + q)\right] \cong (1 - q)^{2} \left[1 - p(1 + q) + \frac{p^{2}(1 + q)^{2}}{2} - \frac{p^{3}(1 + q)^{3}}{6} + \dots\right] (VIII, 2-15)$$

Po odjęciu od wyrażenia pierwszego wyrażenia drugiego zredukowaniu i uporzadkowaniu podstawiono uzyskaną różnicę do wzoru (VIII,2-10) uzyskując:

$$\frac{C_{A}(\tau, Pe_{1})}{C_{Ap}} \cong \frac{4 q}{4q - 2qp (1 - q^{2}) + \frac{p^{2}q}{3} (1 - 2q^{2} + q^{4})}$$

Podstawie natomiast zgodnie z (VIII,2-11) relacji na q daje ostatecznie:

$$\frac{C_{A}(\tau, Pe_{1})}{C_{Ap}} \cong \left[1 + k\tau + \frac{(k\tau)^{2} Pe_{1}}{6}\right]^{-1} \quad (VIII, 2-16)$$

Rozwijając powyższą zależność w szereg Maclaurina wokół punktu Pe₁ = 0 i ograniczając się do pierwszych dwóch wyrazów otrzymujemy:

$$\frac{C_{A}(\tau, Pe_{1})}{C_{Ap}} \cong \frac{1}{1+k\tau} - \frac{Pe_{1}}{6} \left(\frac{k\tau}{1+k\tau}\right)^{2} \quad (VIII, 2-17)$$

a więc wzór identyczny z (VIII,2-4) potwierdzając tym samym poprawność tego ostatniego.

W celu wyprowadzenia zależności (VIII,2-5) wychodząc z (VIII,2-10) należy uwzględnić przy rozwijaniu w szereg występujących w mianowniku (VIII,2-10) funkcji wykładniczych tyle członów szeregu, aby po objęciu uzyskać wszystkie możliwe wyrażenia o współczynnikach Pe₁².

Na podstawie przeprowadzonego dowodu wykazano, iż jako najniższa potęga p² wystąpi jeszcze w piątym i szóstym wyrazie szeregu. Uwzględnianie dalszych wyrazów szeregu nie ma zatem

sensu, bo nie będą one zawierały potęgi p². Uwzględniwszy zatem w wyrażeniu (VIII,2-14) i (VIII,2-15) piąty i szósty wyraz szeregu uzyskujemy po przekształceniach algebraicznych z uwzględnieniem wzoru (VIII,2-11) koncentrację końcową, dla małych liczb Pecleta jako:

$$\frac{C_{A}(\tau, Pe_{1})}{C_{Ap}} \cong \left[1 + k\tau + \frac{(k\tau)^{2} Pe_{1}}{6} - \frac{(k\tau)^{2} Pe_{1}^{2}}{24} + \frac{(k\tau)^{3} Pe_{1}^{2}}{120}\right]^{-1}$$

(VIII,2-18)

Rozwinięcie natomiast tej zależności w szereg Maclaurina wokół punktu Pe_l = 0 przy uwzględnieniu wyrazów zawierających Pe_l i Pe_l² daje:

$$\frac{C_{A}(\tau, Pe_{1})}{C_{Ap}} = \frac{1}{1 + k\tau} - \left(\frac{k\tau}{1 + k\tau}\right)^{2} \frac{Pe_{1}}{6} + e_{1}\frac{2}{7(k\tau)^{4} + 12(k\tau)^{3} + 15(k\tau)^{2}}{360(1 + k\tau)^{3}}$$
(VIII,2-19)

zależność identyczną ze wzorem (VIII,2-5).

Przeprowadzone rozważania potwierdziły w pełni poprawność wyprowadzonych w niniejszej pracy zależności dla określenia koncentracji na wylocie z reaktora w przypadku małych i dużych liczb Pecleta.

Celem ilustracji i porównania obliczono na podstawie wyprowadzonych zależności wartości koncentracji wylotowych z reaktora dla szeregu liczb Pecleta. Podstawiając do wzorów (VIII, 2-3), (VIII,2-4) i (VIII,2-5) k $\tau = 1$ uzyskano:

$$\Gamma_{\rm k} = 0,3679 \ (1 + \frac{1}{\rm Pe_1})$$
 (VIII,2-3a)

$$\Gamma_{\mathbf{k}} = 0,5 - \frac{Pe_1}{24}$$
 (VIII,2-4a)

oraz

$$\Gamma_{\mathbf{k}} = 0.5 - \frac{Pe_1}{24} + 0.01181 Pe_1^2$$
 (VIII.2-5a)

Obliczone na podstawie powyższych zależności jak i wzoru (VIII,2-10) wartości koncentracji końcowej zestawiono w tabeli VIII-1 oraz zilustrowano na wykresie rys. VIII-1. Podobnie podstawiając k $\tau = 2,5$ otrzymujemy

$$T_k = 0,08209 (1 + \frac{6.25}{Pe_1})$$
 (VIII,2-3b)
$$\Gamma_{1r} = 0,2857 - 0,08503 \text{ Pe}_{1}$$

oraz

$$\Gamma_{\rm k} = 0,2857 - 0,08503 \, {\rm Pe}_1 + 0,03594 \, {\rm Pe}_1^2$$

(VIII, 2-5b)

Wyniki obliczeń zestawia tabela VIII-2 oraz wykres rys. VIII-2.

3. Reakcje nieodwracalne n-tego rzędu (n ≠ 1) - mikropłyn

Zależność określająca koncentrację na wylocie z idealnego reaktora rurowego wyznaczona na podstawie równości (II-2) przyjmuje dla reakcji n-tego rzędu następującą postać:

$$\frac{C_{A^{\infty}}(\tau)}{C_{Ap}} = \left[1 + (n - 1) k\tau C_{Ap}^{n-1}\right]^{\frac{1}{1-n}} (VIII, 3-1)$$

przy czym szybkość reakcji dana jest relacją:

$$\mathbf{r}_{A} = \mathbf{k} \ \mathbf{C}_{A}^{n} \qquad (\text{VIII}, 3-2)$$

Ze wzoru (VIII,3-1) wynika, że koncentracja na wylocie z idealnego reaktora rurowego jest funkcją bezwymiarowej grupy

$$k \tau C_{Ap} = R \qquad (VIII, 3-3)$$

oraz rzędu reakcji n.

Podstawienie relacji (VIII,3-1) do wzoru (V,2-43) prowadzi do zależności określającej koncentrację na wylocie z reaktora o przepływie nieidealnym przy dużych liczbach Pecleta:

$$\Gamma_{k} = \left[1 + (n - 1)R\right]^{\frac{1}{1 - n}} + \frac{k\tau c_{Ap}^{n}}{Pe_{1}c_{Ap}} \left[1 + (n - 1)R\right]^{\frac{n}{1 - n}} \ln \frac{kc_{Ap}^{n}}{k c_{Ap}^{n} \left[1 + (n - 1)R\right]^{\frac{n}{1 - n}}}$$

Tablice VIII-1

Wyniki obliczeń dla reakcji pierwszego rzędu (R = 1)

 	-	-			_			and the second second	the state of the s	Designation of the local division of the loc	_	
B igd	R					13,1	4.4	2,25	0,60	0,027	0,027	
¥ ک	(MII,2-30)					0,4905	0,4292	0,4088	0, 3863	0,3753	0,3716	0,3679
Bigd	R		0,02	ù, 08	0,53	10,98						
×	(1111 , 2-58)	0,000	0,4874	0,4822	0,4701	0,4813						
BŁąd	R		-0,25	444.0-	-2,0	-13,5						
ب بر ۲	(VIII,2-48)	0005,0	0,4861	0,4792	0,4583	0,3750						
L _k	(NILL, 2-10)	0,5000	U,4873	U,4818	0,4676	0,4337	0,4110	0,3998	0,3840	0,3752	0,3715	0 3679
Pel	Pe1 + 1	0	4/1	1/3	1/2	3/4	0,8571	9/10	0,9524	408640	0,9901	~
ł	Lat	0	1/3	1/2	٦	3	9	6	20	50	100	8

Tablica VIII-2

Wyniki obliczeń dla reakcji pierwszego rzędu (R = 2,5)

B2 द्वते अ						18,8	10,5	2,95	0,76	0,13	
Γ <mark>κ</mark> (/111,2-3b)						0,1676	0,1391	0,1077	0,0924	0,08722	0,08209
B žę đ %		0,19	0,64	4.7							
(111,2-5b)	0,2857	0,2614	0,2522	0,2366							
B≰ब्र्		-1, <u>3</u> ₩	-2,95	-11,2							
["k" (VIII,2-4b)	0,2857	0,2574	0,2432	0,2007							
Γ <mark>κ</mark> (VIII.2-10)	0, 2857	0,2609	0,2506	0,2260	0,1730	0,1411	0,1259	0,1046	0,0917	0,08711	0,08209
Pel + 1	0	1/4	1/3	1/2	3/4	0,8571	01/6	0,9524	0,9804	1066.0	1
Pal	0	1/3	1/2	۳	£	9	6	20	50	100	8



å 9 wedlug (VIII-2-4) , rozwiązanie przyblizone male liczby Pe. wedlug (We-2-5) , rozwigzanie przyblizone male liczby Pe, weating (W-2-3) , rozmigzanie przybliżone duże luczby Pe. 8 mediug (Vil-2-10) , rozwig.zonie ścisłe (Kramers) 8 3 -\$ -----1 h 8 8 . בשומשם אמחו 8 ÷ 0

0,26

0,220 0,46 0,46 0,46 0,49 0,49

あっ

Rys.VIII-2. Zaleźność koncentracji na wylocie z reaktora cd liczby Pecleta - n=1; R = k T= 2,5

800

która po uporządkowaniu przyjmuje postać:

$$\Gamma_{k} = \left[1 + (n - 1)R\right]^{\frac{1}{1-n}} \left\{1 + \frac{1}{Pe_{1}} \frac{n R}{(n-1) \left[1 + (n - 1)R\right]} \ln \left[1 + (n - 1) R\right]\right\}$$
(VIII,3-4)

Przykładowo dla reakcji drugiego rzędu otrzymujemy:

$$\Gamma_{\rm k} = (1 + {\rm R})^{-1} \left[1 + \frac{1}{{\rm Pe}_1} \frac{2 {\rm R}}{1 + {\rm R}} \ln (1 + {\rm R}) \right] \quad ({\rm VIII}, 3-5)$$

a dla reakcji rzędu n = 1/2

$$\Gamma_{\rm k} = (1 - \frac{1}{2})^2 \left[1 + \right]$$

$$+ \frac{1}{Pe_1} \frac{R}{1 - 1/2 R} \ln \frac{1}{1 - 1/2 R}$$
(VIII, 3-6)

Wykorzystanie wzoru (II-4) pozwala na wyprowadzenie relacji określającej koncentrację wylotową z idealnego reaktora zbiornikowego w przypadku reakcji n tego rzędu a mianowicie:

$$\mathbf{R} \Gamma_{\mathbf{0}}^{\mathbf{n}} + \Gamma_{\mathbf{0}} - 1 = 0 \qquad (\mathbf{VIII}, 3-7)$$

Niestety rozwikłanie tej równości ze względu na Γ_0 nie jest możliwe w sposób ogólny (dla dowolnego n) i musi być przeprowadzane indywidualnie dla każdej wartości n. Dla n = 2 zatem otrzymujemy

$$\Gamma_{0} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4R}}{2R}$$
 (VIII, 3-8)

a dla n = 1/2

$$\Gamma_{0} = 1 + \frac{R^{2}}{2} (1 - \sqrt{1 + \frac{4}{R^{2}}})$$
 (VIII,3-9)

W oparciu o równość (VIII,3-7) możemy jednak twierdzić iż dla każdego n Γ_0 będzie określoną funkcją R czyli:

$$\Gamma_{0} = \Gamma_{0}(\mathbf{R}) \qquad (\forall \mathbf{III}, \mathbf{3}-9)$$

Obęcnie wyznaczymy potrzebne do podstawienia we wzorach (V,3-40) i (V,3-74) wyrażenia. Ponieważ:

$$\mathbf{r}_{\mathbf{A}} = \mathbf{n} \mathbf{k} \mathbf{C}_{\mathbf{A}}$$

zatem

.

$$\mathbf{r}_{\mathbf{A}} \left[\mathbf{C}_{\mathbf{A}\mathbf{O}}(\tau) \right] \tau = \mathbf{n} \ \mathbf{k} \tau \ \mathbf{C}_{\mathbf{A}\mathbf{p}}^{\mathbf{n}-1} \ \Gamma_{\mathbf{O}}^{\mathbf{n}-1} = \mathbf{n} \mathbf{R} \ \Gamma_{\mathbf{O}}^{\mathbf{n}-1}$$

ſ jak wykazano uprzednio jest jedynie funkcją R czyli wyrażenie powyższe będzie również jedynie funkcją R a zatem:

$$\mathbf{r}_{\mathbf{A}}^{*} \left[C_{\mathbf{A}\mathbf{O}}(\tau) \right] \tau = \mathbf{n} \ \mathbf{R} \ \Gamma_{\mathbf{O}}^{\mathbf{n-1}} = \mathbf{H} \ (\mathbf{R}) \qquad (\forall \mathbf{III}, \mathbf{3}-\mathbf{10})$$

Podobnie, ponieważ:

$$\mathbf{r}_{\mathbf{A}}^{\prime\prime} = \mathbf{n}(\mathbf{n}-1)\mathbf{k} \ \mathbf{C}_{\mathbf{A}}^{\mathbf{n}-2}$$

zatem

$$\mathbf{r}_{\mathbf{A}}^{\prime} \left[C_{\mathbf{A}\mathbf{O}}(\tau) \right] \tau \quad C_{\mathbf{A}\mathbf{p}} = \mathbf{n}(\mathbf{n}-1)\mathbf{k} \tau C_{\mathbf{A}\mathbf{p}}^{\mathbf{n}-1} \Gamma_{\mathbf{O}}^{\mathbf{n}-2} = \mathbf{n}(\mathbf{n}-1)\mathbf{R} \Gamma_{\mathbf{O}}^{\mathbf{n}-2}$$

Również powyższa relacja jest jedynie funkcją R i może być napisana jako:

$$\mathbf{r}_{A} \left[C_{Ao}(\tau) \right] \tau \quad C_{Ap} = \mathbf{n}(\mathbf{n} - 1) \mathbb{R} \quad \Gamma_{o}^{\mathbf{n}-2} = \mathbf{F}(\mathbf{R}) \quad (\text{VIII}, 3-11)$$

Przykładowo dla reakcji drugiego rzędu:

H (R) = 2 R
$$\Gamma_0$$
 (VIII, 3-12)
F (R) = 2 R (VIII, 3-13)

Dla reakcji rzędu p = 1/2 natomiast:

$$H(R) = \frac{R}{2(\Gamma_0)^{1/2}}$$
(VIII,3-14)

$$F(R) = \frac{-R}{4 (r_0)^{3/2}}$$
(VIII,3-15)

W związku z powyższym wzory (V,3-40) i (V,3-74) można zapisać w formie:

$$\Gamma_{\rm k} = \Gamma_{\rm o} - \frac{P_{\rm e_1}}{6} (1 - \Gamma_{\rm o}) \frac{\rm H}{\rm H} + 1$$
 (VIII,3-16)

oraz

$$\Gamma_{\rm k} = \Gamma_{\rm 0} - \frac{{\rm Pe}_{\rm 1}}{6} (1 - \Gamma_{\rm 0}) \frac{{\rm H}}{{\rm H} + 1} + \frac{{\rm Pe}_{\rm 1}^2}{360} \frac{1 - \Gamma_{\rm 0}}{({\rm H} + 1)^2} \left[{\rm H}(7{\rm H}^2 + 12{\rm H} + 15) + \frac{{\rm F}(1 - \Gamma_{\rm 0})}{{\rm H} + 1} (4{\rm H}^2 + 8{\rm H} + 9) \right]$$
(VIII, 3-17)

L. Fan i R. Bailie [6] rozwiązali równanie rożniczkowe (IV-19) na drodze numerycznej dla reakcji rzędu n=2 i n=1/2 podając koncentrację wylotową jako funkcję liczby Pecleta dla określonych wartości grupy R.

Celem porównania podstawiono we wzorze (VIII,3-5) dla n=2 R=1 uzyskując:

$$\Gamma_{\mathbf{k}} = 0,5 \ (1 + \frac{0.6931}{Pe_1})$$
 (VIII,3-18)

Wykorzystując natomiast zależności (VIII,3-8), (VIII,3-12), (VIII,3-13) (VIII,3-16) i (VIII,3-17) uzyskano dla R = 1:

$$\Gamma_{\rm r} = 0,6181 - 0,0352 \, {\rm Pe}_1 \, (VIII,3-19)$$

oraz

$$\Gamma_{\mathbf{k}} = 0,6181 - 0,0352 \text{ Pe}_1 + 0,00882 \text{ Pe}_1^2 (VIII,3-20)$$

Postępując podobnie uzyskano dla n = 2 i R = 2,5:

$$\Gamma_{k} = 0,2857 (1 + \frac{1.7897}{Pe_{1}})$$
 (VIII,3-21)

$$\Gamma_{\rm b} = 0,4633 - 0,0625 \, {\rm Pe}_1$$
 (VIII,3-22)

oraz

$$\Gamma_{\rm k} = 0,4633 - 0,0625 \, {\rm Pe}_1 + 0,01986 \, {\rm Pe}_1^2 \, ({\rm VIII},3-23)$$

Wyniki obliczeń dla reakcji drugiego rzędu na podstawie powyższych wzorów oraz dane L. Fan i R. Bailie podają tabele VIII-3 i VIII-4 a graficznie ilustrują wykresy rys. VIII-3 i rys. VIII-4.

Podstawienie we wzorze (VIII,3-6) dla n = 1/2 R = 1/2 prowadzi do zależności:

$$\Gamma_{\mathbf{k}} = 0,5625 \ (1 + \frac{0,1918}{Pe_1})$$
 (VIII,3-24)

Tablios VIII-3

Wyniki obliczeń dla reakcji drugiego rzędu (R = 1)

-		B18d	Bląd B) %	Bląd 8) %	B) %	Blad. 8) %	Blada Blada 6 643	Blad B) % % 6 6,3 8 5,7	Blad B) % % % 643 % 643 % 5.7	Blad Blad % % % 6,3 % 6,3 % % 5,7 % % 5,7 % % 6,3 %	Blada Blada 8) % 6 6 7 7 3 2,7 6 2,7 8 2,5 8 2,5	Blada Blad Blad	Blada Blada Blada 8 5,7 6 5,3 7 3 2 2,7 6 2,7 8 2,5 8 2,5 8 2,5 8 2,5 8 2,5 8 2,1 8 2,5 8 2,1 8 2,5	Blad Blad Blad Blad 8 8 5,7 8 5,7 6 5,7 6 5,7 6 5,7 6 1,4 8 2,5 8 2,5 1,4	Blada Blada Blada 8 2,7 8 2,7 6 2,7 6 2,7 6 2,7 6 1,8 6 1,8 6 1,8 6 1,8 3 1,2
	۲ ₄ (۲۱۱۱, 3–۱					0,586	0,557	0,543	0,534	0,528	0,524	0,521	0,519	0,517	111 C
	B ląd %				1,57										
	Г _к (VIII, 3–20)	0,6181	0,6027	0,5917	0,5830										
	Blqd %				-4.5	-13,6									
	Г _к (911.,3-19)	0,6181	0,6005	0,5829	0,5477	0,4773									
	اللا według u.Fan i R.Bailie	0,6181			0,574	0,552	0,538	0,529	0,521	0,516	0 514	0,513	0,512	0,511	C ECO
	Pe ₁ + 1	0	1/3	1/2	0,6667	0,8000	0,8571	0,8889	0,9091	0,9231	0,9333	0,9412	0,9474	0,9524	~
	Pel	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0	20,0	8

Tablics VIII-4

Wyniki obliczeń dla reakcji drugiege rzędu (R = 2,5)

Bžąđ	R					16,9	9.5	7.7	5.7	4,5	3,9	3,5	2,9	2,6	
بر م	(VIII, 3-21)					0,4135	6045.0	0,3496	0,3368	0,3282	0,3222	U,3176	0,3140	0,3112	0,2857
Bkąđ	98				6,9										4
<u>ب</u>	(VIII, 3-23)	0,4633	0,4371	0,4207	0,4177										
Bląd	R				-13,6										
L. ¹⁴	(VIII, 3-22)	9,4633	0,4321	0,4008	0,3383										
k K Tedlug	.Fan i R Bailic	0,4633			0,391	0,354	0,338	0, 324	0,319	0,314	0,310	0, 307	0, 305	0, 303	0, 2857
Fel	rel + 1	0	1/3	1/2	0,6667	0,8000	0,8571	0 8889	1606.0	0 9231	0,9333	0,9412	0,9474	0,9524	1,000
Pel		0	0.5	1,0	2,0	4, 0	6,0	8,0	10.0	12,0	14.0	16,0	18,0	20,0	8

Rys.VIII-3. Zaleźność koncentracji na wylocie z reaktora od liozoy Pecleta – n=2; R= k T C_{Ap}=1 a d weaturg (Wi-5-19), rozwigzanie przybliżone male lizzby Pe, wedlug (WI -3 - 20), rozmigzanie przybliżone male uczby Pe. wedtug (18-3-18), rozwiązanie przybliżone duże liczby Pe. 8 wedtug L. Fan i R. Bailte 8 \$ * 2 . 00 9 + -0,66 흉 65'0 250 UM 20 082 0%0 690 83 5 980 180 --



Wykorzystanie natomiast zależności (VIII,3-9), (VIII,3-14) (VIII,3-15), (VIII,3-16) i (VIII,3-17) dla R = 1/2 daje:

$$\Gamma_{1} = 0,6096 - 0,01578 \text{ Pe}_1$$
 (VIII,3-25)

oraz

$$\Gamma_{\rm b} = 0,6096 - 0,01578 \, {\rm Pe}_1 + 0,00448 \, {\rm Pe}_1^2$$
 (VIII,3-26)

Wyniki obliczeń dla reakcji rzędu n = 1/2 oraz dane L. Fan i R. Bailie zawiera tabela VIII-5 oraz wykres rys. VIII-5.

Widoczne na wykresach różnice między wartościami obliczonymi ze wzorów wyprowadzonych w niniejszej pracy a danymi L. Fan i R. Bailie wynikają z następujących przyczyn. Przedstawione na wykresach wartości koncentracji Γ_k według L. Fan i R. Bailie są rezultatem numerycznego rozwiązania równania (IV-19) i wobec tego są to wartości ścisłe. Wartości Γ_k natomiast obliczone na podstawie wzorów wyprowadzonych w niniejszej pracy są wartościami przybliżonymi. Jak widać z wykresów różnice między danymi ścisłymi (L. Fan i R. Bailie) i wartościami przybliżonymi maleją w miarę jak dla odpowiednich krzywych $Pe_1 - 0$ lub $Pe_1 - \infty$. Fakt ten wynika z poczynionych przy wyprowadzaniu przybliżonych wzorów założeń, a mianowicie iż obowiązuje one odpowiednio dla dużych i małych liczb Pecleta. Tu należy podkreślić, że dane L. Fan i R. Bailie będąc wynikami obliczeń numerycznych dostępne są jedynie dla określonych rzędów reakcji (n = 1/2; n = 2) oraz ściśle zdefiniowa-

nych wielkości reaktorów ($R = k \tau C_{Ap}^{n-1}$). Wzory przybliżone

natomiast wyprowadzone w niniejszej pracy pozwalają na obliczenie koncentracji wylotowej z reaktora, dla dowolnej kinetyki reakcji i dowolnej wielkości reaktora, dając tym samym o wiele większe możliwości zastosowań. Tablica VIII-5

Wyniki obliczeń dla reakcji rzędu n = 1/2 (R = 1/2)

Błąd	89					1,95	1,22	06.0	U, 74	0,64	0,55	0,52	0,53	0,44	
ير الأ	(VIII, 3-24)					0,5894	0,5805	0,5759	0,5752	4124.0	0,5702	0,5692	0,5685	0,5678	0,5625
Bigd	ĸ				1.4										
R.	(VIII, 3-26)	0,6096	0,6028	0,5983	0, 5959							4			
₽₹₿q	89				-1,6										
- M	(VIII.3-25)	0,6096	0,6017	0,5958	0,5780										
اللالم اللالم اللال	L.Fan 1 R.Bailie	0,6096			0,5875	0,5782	0,5725	0,5708	U,5690	0,5678	0,5671	0,5663	0,5655	0,5653	0,5625
Pel	Pe1 + 1	0	1/3	1/2	0 6667	0,8000	0,8571	0,8889	1,4091	0,9251	U, 4335	0 9412	七末 0	0,9524	1,000
لeعظ	4	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10.0	12,0	14,0	16,0	18,0	20.0	8



IX. PRZYBLIŻONA METODA INTERPOLACJI

Zakres liczb Pecleta charakteryzujących przepływy nieidealne zawarte między idealnym reaktorem zbiornikowym a idealnym reaktorem rurowym rozciąga się jak wiadomo od zera do nieskończoności. Fakt ten, jak widać na podstawie wykresów poprzedniego rozdziału, utrudnia przedstawienie całej zależności $\Gamma_{\rm k}$ =

= f(Pe1) na wykresie.

Aby uniknąć tej niedogodności wprowadzono nową zmienną charakteryzującą stopień dyspersji wzdłużnej a mianowicie:

$$\beta = \frac{\operatorname{Pe}_1}{\operatorname{Pe}_1 + 1}$$
(IX-1)

Jak widać przy zmianie liczby Pecleta od zera do nieskończoności wielkość β zmienia się od zera do jedności obejmując wspomniane wyżej przepływy nieidealne skończonym zakresem zmiennej niezależnej.

Prócz tego zmienna ta powoduje rozszerzenie zakresu odpowiadającego małym liczbom Pecleta kosztem zakresu odpowiadającego dużym liczbom Pecleta. Przy równomiernej skali na osi odciętych bowiem zakres liczb Pecleta od 0÷9 odpowiadający liczbom β od 0÷0,9 zajmuje 90% całego interwału między 0+1 zostawiając jedynie 10% interwału na zmianę liczby Pecleta od 9÷∞. Fakt ten ma również swoje zalety, albowiem obserwując wy-

Fakt ten ma również swoje zalety, albowiem obserwując wykresy w poprzednim rozdziale widzimy, że główna zmiana koncentracji Γ, dokonuje się w granicach liczb Pecleta od 0-10, zmiana koncentracji Γ, natomiast przypadająca na zakres liczb Pecleta od 10-∞ stanowi jedynie małą cześć poprzedniej. Dla określonej wielkości reaktora (τ), zdefiniowanej reak-

Dla określonej wielkości reaktora (7), zdefiniowanej reakcji chemicznej (r_A) oraz danej mieszaniny wlotowej (C_{Ap}) wzory określające wpływ dyspersji wzdłużnej na stopień przereagowania wyprowadzone w niniejszej pracy dadzą się zapisać w formie:

$$\Gamma_{k} = A_{1} + \frac{A_{2}}{Pe_{1}}$$
 duże liczby Pecleta (IX-2)

oraz

$$\Gamma_{\rm b} = \Lambda_{\rm X} + \Lambda_{\rm H}$$
 Pe, male liczby Pecleta (IX-3)

Wykorzystanie natomiast zmiennej β w powyższych zależnościach prowadzi do wzorów:

$$\Gamma_{k} = A_{1} + A_{2} \frac{1-\beta}{\beta} \qquad (IX-4)$$

oraz

$$\Gamma_{\mathbf{k}} = \mathbf{A}_3 + \mathbf{A}_4 \frac{\beta}{1-\beta} \tag{IX-5}$$

Pochodne powyższych zależności po β są:

$$\frac{d\Gamma_k}{d\beta} = -\frac{A_2}{\beta^2} \qquad (II-6)$$

oraz

$$\frac{d\Gamma_{k}}{d\beta} = \frac{A_{4}}{(1-\beta)^{2}} \qquad (II-7)$$

i przyjmują one w punktach $\beta = 0$ i $\beta = 1$ następujące wartości:

$$\left(\frac{d \Gamma_{\mathbf{k}}}{d\beta}\right)_{\beta=0} = \mathbf{A}_{4} \tag{IX-8}$$

$$\left(\frac{d \Gamma_{\mathbf{k}}}{d\beta}\right)_{\beta=1} = -\mathbf{A}_2 \qquad (\mathbf{I}\mathbf{X}-9)$$

Na wykresach rys. IX-1 \div IX-5 przedstawiono zależności $\Gamma_k = f(\beta)$ dla reakcji rzędów n = 1; n = 2 i n = 1/2 uzyskane w oparciu o wzór (VIII,2-10) (n = 1) oraz na podstawie danych L. Fan i R. Bailie.













Ponadto w punktach, $\beta = 0$ i $\beta = 1$ wkreślono styczne, których współczynniki kierunkowe obliczone w oparciu o wzory (IX-8) i (IX-9) wynoszą:

$$\frac{\mathbf{n} = 1}{\begin{pmatrix} \frac{\mathbf{d} \Gamma_{\mathbf{k}}}{d \beta} \end{pmatrix}_{\beta = 0}} = -0,0417; \qquad \left(\frac{\mathbf{d} \Gamma_{\mathbf{k}}}{d \beta} \right)_{\beta = 1} = -0,3679$$

$$R = 2,5$$

$$\left(\frac{d \Gamma_{\mathbf{k}}}{d \beta}\right)_{\beta=0} = -0,08503; \quad \left(\frac{d \Gamma_{\mathbf{k}}}{d \beta}\right)_{\beta=1} = -0,5131$$

$$\underline{n=2} \quad \underline{R=1}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d} \Gamma_{\mathbf{k}}}{\mathrm{d} \beta}\right)_{\beta=0} = -0,0352; \qquad \left(\frac{\mathrm{d} \Gamma_{\mathbf{k}}}{\mathrm{d} \beta}\right)_{\beta=0} = -0,3465$$

$$R = 2,5$$

$$\left(\frac{d \Gamma_{k}}{d\beta}\right)_{\beta=0} = -0,0652; \quad \left(\frac{d \Gamma_{k}}{d\beta}\right)_{\beta=1} = -0,51$$

$$\left(\frac{d \Gamma_k}{d\beta}\right)_{\beta=0} = -0,01578; \quad \left(\frac{d \Gamma_k}{d\beta}\right)_{\beta=1} = -0,108$$

Na podstawie tych wykresów można powiedzieć, że styczne w punktach $\beta = 0$ i $\beta = 1$ obliczone w oparciu o przytoczone powyżej wzory (IX-8) i (IX-9) ograniczają zależność $\Gamma_{\mathbf{k}} = \mathbf{f}(\beta)$ określając jak gdyby jej przybliżony kontur. W związku z tym proponuje się następującą przybliżoną metodą interpolacji.

Na wykresie o osiach Γ_k i β należy nanieść obliczone uprzednio wartości koncentracji dla idealnego reaktora rurowego $[\Gamma_{\infty}(\tau)]$ i idealnego reaktora zbiornikowego Γ_0 . W oparciu o wzory (IX-8) i (IX-9) wyznacza się następnie współczynniki kierunkowe stycznych do krzywej $\Gamma_k = f(\beta)$ w punktach $\beta = 0$ i $\beta = 1$ i wkreśla te styczne. Ponieważ jak widać z wykresów poprzedniego rodzdziału wartości Γ_k obliczone na podstawie wzoru (V,3-74) pokrywają się z wartościami rzeczywistymi do Pe₁ ~ 1 to jest $\beta \sim 0,5$ proponuje się wkreślenie również tej gałęzi krzywej w granicach od $\beta = 0$ do $\beta = 0,5$. Na wykresie ilustrującym metodę postępowania przy interpolacji wspomniane powyżej krzywe wkreślono liniami pełnymi. Li-

nia przerywana jest linią interpolacyjną wkreśloną w ten sposób aby pokrywała się ona z gałęzią krzywej wyznaczoną na podstawie wzoru (V,3-74) w zakresie od $\beta = 0$ do $\beta = 0,5$ i była styczna do prostej wystawionej w punkcie $\beta = 1$.

styczna do prostej wystawionej w punkcie $\beta = 1$. Taki tok postępowania mimo, iż jest to metoda przybliżona, może być bardzo pomocny przy określaniu charakteru zależności $\Gamma_{\mathbf{k}} = \mathbf{f}(\beta)$.

X. MOŻLIWOŚCI PRAKTYCZNEGO ZASTOSOWANIA WYPROWADZONYCH ZALEŻNOŚCI

W celu zorientowania się w jakich przypadkach i dla jakich typów reaktorów wzory wyprowadzone w niniejszej pracy będą mogły być pomocne przy ocenie wpływu dyspersji wzdłużnej na stopień przereagowania w reaktorze, zależy zorientować się co do rzędu wielkości liczb Pecleta odpowiadających określonym typom reaktorów.

Najpewniejszymi korelacjami, popartymi tak rozważaniami teoretycznymi jak i wieloma doświadczeniami, dysponujemy dziś dla reaktorów rurowych. Levenspiel [1] oraz Kramers i Westerterp [2] zestawiają na wykresie wyniki doświadczeń dla przepływu płynu w rurze (bez wypełnienia).

Z wykresów tych wynika, iż dla przepływu o silnie rozwiniętej burzliwości (Re > 10⁴) dane doświadczalne pokrywają się dobrze z zależnością wyprowadzoną przez Taylora [26] uzależniającą liczbę Pecleta od współczynnika Fanninga:

 $Pe'_1 = \frac{w_m d}{D_1} = 0,28 f$ (X-1)

Ponieważ współczynnik Fanninga w tym zakresie liczb Reynoldsa jest odwrotnie proporcjonalny do czwartego pierwiastka z liczby Reynoldsa, wzór (X-1) można zapisać jako:

$$Pe' = C Re^{1/8}$$
 (X-2)

Z zależności powyższej wynika, iż liczba Pecleta rośnie nieznacznie przy wzroście liczby Reynoldsa przyjmując dla Re = 10^5 wartość około 5.

Zmodyfikowaną liczbę Pecleta ^{WnL} wprowadzoną w niniejszej D₁ pracy dla scharekteryzowania stopnia dyspersji wzdłużnej w reaktorze uzyskamy z zależności:

$$\operatorname{Pe}_{1} = \frac{\operatorname{w}_{n}^{d}}{D_{1}} \quad \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{d}} = \operatorname{Pe}_{1}^{\prime} \quad \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{d}} \qquad (X-3)$$

Ponieważ z powyższych rozważań wynika, że dla przepływu burzliwego (Re $> 10^4$) liczba Pecleta (Pe₁) będzie nieznacznie większa od 5 zatem już niewielkie długości reaktora np. $\frac{L}{d} > 10$ będą dawały wartości zmodyfikowanych liczb Pecleta w_mL

 $\frac{w_m L}{D_1}$ pozwalające na zastosowanie wzorów wyprowadzonych w ni-

niejszej pracy dla dużych liczb Pecleta.

Ocenę wpływu dyspersji wzdłużnej w reaktorach rurowych bez wypełnienia w zakresie przepływu burzliwego można przeprowadzić zatem w oparciu o wzory wyprowadzone w niniejszej pracy a obowiązujące duże liczby Pecleta.

W zakresie liczb Reynoldsa 10⁴ ÷ 2 . 10³ (zakres przejściowy) liczby Pecleta stają się funkcjami nie tylko rodzaju przepływu (Re) ale i charakteru czynnika, wykazując zależność od liczby Schmidta. W obszarze tym zaczyna odgrywać bowiem role dyfuzja molekularna, która przy silnie rozwiniętej burzliwości była do pominięcia.

W zakresie przepływu laminarnego (Re < 2,3 . 10³) zatem liczby Pecleta charakteryzujące dyspersję wzdłużną są funkcjami liczby Reynoldsa i lcizby Schmidta. Brak dostatecznej ilości danych doświadczalnych jak i ja-

Brak dostatecznej ilości danych doświadczalnych jak i jakichkolwiek oszacowań teoretycznych dla zakresu przejściowego nie pozwala na sporządzenie dostatecznie pewnej korelacji. Korelacja danych doświadczalnych dla przepływu laminarnego natomiast pokrywa się dość dobrze z teoretycznymi wynikami Taylora [12] przy ograniczeniu, iż:

$$\frac{M_{m}d}{D} \ll 30 \frac{L}{d}$$
 (X-4)

Zależność liczby Pecleta od charakteru czynnika nie pozwala niestety w przepływie laminarnym na ogólne oszacowanie rzędu wielkości liczby Pecleta jak to było możliwe w przepływie burzliwym.

Biorąc pod uwagę gazy (zakres liczb Schmidta od $0,25 \div 2,5$) uzyskujemy, iż dla Sc = 0,25 liczba Pecleta zmienia się od 10 ÷ 1 przy zmianie liczby Reynoldsa od 10² ÷ 2,3 · 10⁵ .W tych samych granicach liczb Reynoldsa liczba Pecleta dla gazu o Sc = = 2,5 przyjmuje wartości od 1 ÷ 0,1. W pierwszym przypadku wystarczającą długością reaktora będzie $\frac{1}{4}$ > 10, aby możliwe było

zastosowanie wzorów dla dużych liczb Pecleta w drugim natomiast długość ta musi być $\frac{L}{2} > 100$.

Z wykresu Levenspiela można również odczytać, iż liczby Pecleta (Pe₁) dla cieczy wahają się w zakresie liczb Reynoldsa $10^2 \div 2,3 \cdot 10^3$ w granicach od $10^{-2} \div 10^{-4}$ w zależności od liczby Schmidta (250 ÷ 2500).

Uogólniając możemy powiedzieć, że w przypadku przepływu mieszaniny reakcyjnej przez reaktor rurowy bez wypełnienia w zakresie przepływu burzliwego z dostateczną dokładnością mogą być stosowane wzory uwzględniające wpływ dyspersji wzdłużnej dla dużych liczb Pecleta.

Wpływ dyspersji wzdłużnej w przepływie laminarnym gazów będzie mógł być, ogólnie rzecz biorąc, również prześledzony w oparciu o wzory dla dużych liczb Pecleta, aczkolwiek jest raczej pewne iż ten typ przepływu nie będzie miał w praktyce miejsca.

Przepływ laminarny cieczy wymagałby bardzo długich reaktorów dla uzyskania dużych liczb Pecleta ($\frac{L}{d}$ rzędu 10⁴ ÷ 10⁵) i

dlatego w tym przypadku konieczne jest każdorazowe sprawdzenie wielkości liczby Pecleta, tymbardziej, że dla krótkich reaktorów może nie być spełniony warunek (X-4) ograniczający stosowalność korelacji Taylora.

Bardzo ważną grupę reaktorów stanowią reaktory rurowe z wypełnieniem. Przytoczone przez Levenspiela [1] i Kramersa [2] wykresy zestawiają wyniki doświadczeń wielu badaczy przeprowadzone tak dla gazów i cieczy jak i różnych rodzajów wypełnienia.

Z wykresów tych widać wyraźną tendencję zbieżności wszystkich krzywych do stałej wartości liczby Pecleta $\frac{w_{d}}{D_{1}}$ równej o-

koło 2 dla liczb Reynoldsa większych od 400. W zakresie liczb Reynoldsa od 1 ÷ 400 uzyskano rozsiew punk-tów doświadczalnych w granicach liczb Pecleta od 0,5 ÷ 2 w zależności od charakteru czynnika (ciecz, gaz) oraz rodzaju wypełnienia. Na podstawie przytoczonych powyżej wartości liczb Pecleta widać, iż reaktory o stosunkowo niedużej długości

 $\left(\frac{L}{d} > 20\right)$ będą odpowiadały warunkom stasowalności dla dużych

liczb Pecleta.

W związku z tym możemy powiedzieć, że w zasadzie wpływ dyspersji wzdłużnej na stopień przereagowania w reaktorach rurowych z wypełnieniem będzie mogł być prześledzony przy pomocy wzorów wyprowadzonych w niniejszej pracy a obowiązujących dla dużych liczb Pecleta. Hofmann [7] oraz Westerterp i Landsman [24] przytaczają wy-

niki doświadczeń oraz próby korelacji dla "systemów rurowych" z mieszaniem mechanicznym.

Próby przeprowadzone nad przepływem w przestrzeni pierścieniowej między obracającym się cylindrem wewnętrznym a nieruchomym cylindrem zewnętrznym wykazały, iż liczby Pecleta 0siągają wartości podobne jak dla przepływu w rurze.

Badania wielosekcyjnego reaktora z obrotowymi tarczami dały w wyniku zakres liczb Pecleta 0,6 + 31. Jak widać ila tego typu reaktorów będą również istniały pew-

ne zakresy pracy, w których liczby Pecleta przyjmą wartości pozwalające na stosowanie wzorów dla dużych liczb Pecleta.

Niestety do dziś nie dysponujemy korelacjami, które pozwolikyby na wyznaczenie liczb Pecleta dla reaktorów zbiornikowych zaopatrzonych w mieszadła.

Różnorodność typów mieszalników i mieszadeł oraz szeroki zakres stosowanych obrotów mieszadeł nie pozwala na scharakteryzowanie rozkładu czasu przebywania w tym aparacie w oparciu o model dyfuzyjny.

Ukazujące się na ten temat prace doświadczalne oraz teore-tyczne wprowadzają modele o dodatkowych parametrach takich jak wielkość przestrzeni martwych w mieszalniku oraz wydajność strumieni bypassujących mieszalniki. Mimo, iż należało się spodziewać, że przepływy nieidealne w tego typu reaktorach będą prawdopodobnie charakteryzowały się małymi liczbani Pecleta a zachowanie tych reaktorów będzie odbiegało nieznacznie od idealnego reaktora zbiornikowego do dziś jeszcze nie dysponujemy pewnymi danymi na ten temat.

W przypadku reaktorów o złożu fluidalnym konieczne jest rozpatrywanie osobno rozkładu czasu przebywania dla fazy wzwieszającej (gaz, ciecz) oraz fazy wzwieszonej (ciało stałe). Jak wykazują doświadczenia [1] scharakteryzowanie rozkładu czasu przebywania fazy gazowej w reaktorze fluidalnym jest niemożliwe w oparciu o jednoparametrowy model przepływu tłokowego Z nałożoną dyspersją wzdłużną (liczba Pecleta - Per). Powodem

tego jest niejednorodność przepływu gazu przez złoże fluidalne objawiające się bypassowaniem złoża przez banieczki gazu o stosunkowo dużych średnicach.

W literaturze ukazało się szereg modeli. charakteryzujących przepływ gazu przez reaktor fluidalny, z których najbardziej ogólny wprowadza aż sześć parametrów.

W związku z tym w przypadku katalitycznych reakcji gazowych zachodzących w reaktorze fluidalnym wyprowadzone w niniejszej pracy wzory bazujące na jednoparametrowym modelu dyspersyjnym nie będą mogły być zastosowane.

Na szczególną uwagę zasługuje jednak inny typ reakcji zachodzącej w złożu fluidalnym a mianowicie niekatalityczne reakcja gaz - ciało stałe jak np. prażenie rud siarczkowych.

W tego typu reakcjach, gdzie decydującym jest stopień przereagowania ciała stałego, pierwszorzędnej wagi nabiera rozkład czasu przebywania substancji wzwieszonej (ciała stałego). Informacja jak przepływa gaz przez złoże fluidalne jest raczej bez znaczenia, ponieważ koncentracja gazu zmienia się na ogół nieznacznie w trakcie przepływu przez reaktor.

Rozkład czasu przebywania ciała stałego natomiast, jak podaje Levenspiel, odpowiada stanowi bardzo zbliżonemu do stanu idealnego wymieszania a więc charakteryzuje się małymi liczbami Pecleta.

Wyprowadzone w niniejszej pracy wzory dla przepływu całkowicie usegregowanego przy małych liczbach Pecleta będą mogły w tym przypadku oddać duże usługi.

Do ciekawych wniosków doszli Cairns i Prausnitz [27] jąc dyspersję wzdłużną w złożu fluidalnym, w którym badaczynnikiem wzwieszającym była ciecz. Okazuje się bowiem, że uzyskane

w_m d_w zmieniają się od wartości odpowiadająliczby Pecleta

cych rurze z wypełnieniem do wartości dla rur pustych jeśli porowatość złoża zmienia się w przedziale od 0,4-1.

Ten przypadek zatem będzie mógł również być prześledzony w oparciu o wzory dla dużych liczb Pecleta.

Należy również podkreślić, że wyprowadzone w niniejszej pra-cy wzory mogą być wykorzystane jako pewnego rodzaju sprawdzian czy możliwe jest traktowanie rozpatrywanego reaktora jako reaktora idealnego. Przedstawiona natomiast w poprzednim rozdziale przybliżona metoda interpolacji może być pomocna przy ocenie wpływu dyspersji dla pośrednich liczb Pecleta (między i dużymi, od około 1 ÷ 20). małymi

LITERATURA

- [1] Levenspeil O.: "Chemical Reaction Engineering", John Wiley, New York 1962, str.243-301.
- [2] Kramers H., Westerterp K.R.: "Elements of Chemical Reactor Design and Operation", Netherlands University Press, Amsterdam 1963, str.62-97.
- [3] Danckwerts P.V.: Chem. Eng. Sci., 2, 1 (1953).
- [4] Wehner J.E., Wilhelm R.W.: Chem. Eng. Sci., 6, 89 (1959).
- [5] Levenspiel O., Bischoff K.B.: Ind. Eng. Chem., <u>51</u>, 1431 (1959).
- [6] Fan L.T., Bailie R.C.: Chem. Eng. Sci., 13, 63 (1960).
- [7] Hofman H.: Chem. Eng. Sci., 14, 193 (1961).
- [8] Bischoff K.B., Levenspiel O.: Chem. Eng. Sci., <u>17</u>, 245 (1962).
- [9] Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N.: "Transport Phenomena", John Wiley, New York 1960, str.557.
- [10] Maxwell J.C.: "Scientific Papers", Vol.2, Cambridge University Press (1890) 625.
- [11] Stefan J.: Sitzungsberichte Öster. Akad. der Wissenschaften <u>63</u>, (1871) 63.
- [12] Taylor G.I.: Proc. Roy. Soc. A 219, 186 (1953).
- [13] Bischoff K.B., Levenspiel O.: Chem. Eng. Sci., <u>17</u>, 257 (1962).
- [14] Thomson W.T.: "Laplace Transformation" Longmans, Green and Co., London (1957).
- [15] Curl R.L.: A.I.Ch.E. Journal, 9, 175 (1963).
- [16] Danckwerts P.V.: Chem. Eng. Sci., 8, 93 (1958).
- [17] Pasquon J., Dente M.: Journal of Catalysis, 1, 508 (1962).
- [18] Tichacek L.J.: A.I.Ch.E. Journal, 9, 394 (1963).
- [19] Gumiński K.: "Termodynamika procesów nieodwracalnych", PWN Warszawa (1962) str.11.
- [20] Merk H.J.: Applied Scientific Research, A 8, 237 (1959).
- [21] Crank J.: "Mathematics of Diffusion", At the Clarendon Press, Oxford 1956, str.9-20, 57.
- [22] Carslaw H.S., Jaeger J.C.: "Conduction of Heat in Solids" At the Clarendon Press, Oxford 1959, str.298-326, 494-496.

- [23] Levenspiel O., Smith W.K.: Chem. Eng. Sci., 6, 227 (1957).
- [24] Westerterp K.R., Landsman P.: Chem. Eng. Sci., <u>17</u>, 363 (1962).
- 25] Rietema K.: Chem. Eng. Sci., 8, 103 (1958).
- [26] Taylor G.I.: Proc. Roy. Soc., A 223, 446 (1954).
- [27] Cairns E.J., Prausnitz J.M.: A.I.Ch.E. Journal, 6, 400 (1960).

ON THE PROBLEM OF LONGITUDINAL DISPERSION IN CHEMICAL FLOW REACTORS

Summary

The effects of very small and very large longitudinal dispersion on the conversion in the case of one stoichiometrically independent reaction were studied. For small Peclet numbers the deviation of the conversion from that for an ideal tank reactor was found to be proportional to the Peclet number. For large Peclet numbers the corresponding deviation from the conversion for an ideal tubular reactor is inversely proportional to the Peclet number. The analysis has been carried out for both mixed and segregated systems assuming a general kinetics of the reaction. An approximate method has been proposed for prediction of the conversion for intermediate Peclet numbers. The results computed on the basis of the derived equations were compared with the analytical and numerical solutions obtained by other authors indicating satisfactory agreement.

ПРОБЛЕМА ПРОДОЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ В НЕПРЕРНВНОДЕЙСТЕУЮЩИХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

Содерхание

Проведено теоретический анализ влияния продольного перемешивания о большой и малой интенсивности на конверсию в случае одной стехиометрически независимой химической реакции. Доказазо что для малых критериев Пекле отклонение от конверсии для непрерывнодействующего реактора смешения пропорционально критерию Пекле. Для больших критериев Пекле отклонение от конверсии для непрерывнодействующего реактора вытеснения обратно пропорционально критерию Пекле. Анализ проведенс так для перемешанной системы как и для "сегрегированной"

системы, предполагая общую кинетику химической рескции. Предложено приближеный метод для определения конверсии для промежуточных значеный критериев Пекле. Результаты вычисленные на основе выведённых зависимостей сравнены с доступными литературными аналитическими и нумерическими решениями, получая удовлетворительное согласие.



ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ ukazują się w następujących seriach:

- A. AUTOMATYKA
- B. BUDOWNICTWO
- Ch. CHEMIA
- E. ELEKTRYKA
- En. ENERGETYKA
- G. GÓRNICTWO
- IS. INŻYNIERIA SANITARNA
- MF. MATEMATYKA-FIZYKA

M. MECHANIKA

NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii Ch:

Chemia	z.	1,	1954	r.,	s.	87,	zł	13,—
Chemia	z.	2,	1957	r.,	s,	140,	zł	29,25
Chemia	z.	3,	1959	r.,	s.	110,	zł	24,20
Chemia	z.	4,	1961	r.,	s.	30,	zł	2,80
Chemia	z.	5,	1961	r.,	s.	165,	zł	34,—
Chemia	z.	6,	1961	r.,	s.	33,	zł	3,15
Chemia	z.	7,	1961	r.,	s.	62,	zł	10,
Chemia	z.	8,	19 6 1	r.,	s.	58,	zł	6,30
Chemia	z.	9,	196 2	r.,	s.	119,	zł	9,
Chemia	z.	10,	1962	r.,	s.	58,	zł	5,80
Chemia	z.	11,	1962	r.,	s.	110,	zł	8,40
Chemia	z.	12,	1962	r.,	s.	148,	zł	11,50
Chemia	z.	13,	1963	r.,	s.	82,	zł	4,70
Chemia	z.	14,	1963	r.,	s.	73,	zł	5,—
Chemia	z.	15,	1963	r.,	s.	81,	zł	4,40
Chemia	z.	16,	1963	r.,	s.	92,	zł	5,30
Chemia	z.	17,	1963	r.,	s.	117,	zł	7,50
Chemia	z.	18,	1963	r.,	s.	118,	zł	7,65
Chemia	z.	19,	1963	r.,	s.	96,	zł	6,40
Chemia	z.	20,	1963	r.,	s.	148,	zł	9,1Ŭ
Chemia	z.	21,	1964	r.,	s.	72,	zł	3, 65
Chemia	z.	22,	1964	r.,	s.	73,	zł	5,50
Chemia	z.	23,	1964	r.,	s.	116,	zł	7,50
Chemia	z.	24,	1964	r.,	s.	302,	zł	14,40
Chemia	z.	25,	1964	r.,	s.	113,	zł	6,90

