CHEMIA z. 49

TADEUSZ ZALESKI

P.3345/69

DYSPERSJA WZDŁUŻNA DLA UKŁADÓW O LINIOWYCH SPRZĘŻONYCH REAKCJACH CHEMICZNYCH

25-LECIE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYT NAUKOWY Nr 252 – GLIWICE 1969

SPIS TREŚCI

Str.

Oznaczenia i wymiary ważniejszych wielkości 3

I. Wstęp 5

II. Rozkład stężeń w ciągłych reaktorach przepływowych o idealnym przepływie tłokowym 8

1. Układ równań różniczkowych 8
2. Postać macierzowa układu równań różniczkowych i rozwiązanie 12
3. Obliczanie stężeń granicznych 32

III. Rozkład stężeń w ciągłych reaktorach przepływowych o przepływie tłokowym z nałożoną dyspersją wzdłużną . . . 36

1. Układ równań różniczkowych i ich postać macierzowa . . 36
2. Rozwiązanie układu równań różniczkowych 39

IV. Sprawdzenie otrzymanych zależności 57

1. Graniczne wartości liczby Pecleta: $Pe = 0$, $Pe = \infty$ . . 57
2. Porównanie otrzymanych wzorów ze spotykanymi w literaturze rozwiązaniami 65
3. Graniczne wartości otrzymanych wzorów przy czasie pobytu $\tau \to \infty$ 67

V. Analiza wpływu dyspersji wzdłużnej na rozkład stężeń reagentów 74

1. Zmiany profilu stężeń w reaktorze w zależności od intensywności dyspersji wzdłużnej 74
2. Wpływ dyspersji wzdłużnej i czasu przebywania w reaktorze na stężenia wylotowe reagentów 80
3. Wnioski końcowe 101

Literatura 102

Streszczenie 103

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 252

TADEUSZ ZALESKI

P.3345/69

DYSPERSJA WZDŁUŻNA DLA UKŁADÓW O LINIOWYCH SPRZĘŻONYCH REAKCJACH CHEMICZNYCH

PRACA HABILITACYJNA Nr 90

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 16. IV. 1969 r.

GLIWICE 1969

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

REDAKTOR DZIAŁU

Iwo Pollo

SEKRETARZ REDAKCJI

Witold Gużkowski

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. M. Strzody 18

PJ-245/69

Nakł. 100+190 Ark. wyd. 4,76 Ark. druk. 6,63 Papier offsetowy kl. III, 70x100, 70 g
Oddano do druku 23.5.1969 Podpis. do druku 7.10.1969 Druk ukończ. w grudniu 1969
Zam 760 30.4.1969 O-22 Cena zł 6,—

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

Oznaczenia i wymiary ważniejszych wielkości

A,B,C (ogólnie M,N)	- Symbole reagujących składników
$C = C_A + C_B + C_C$	- stężenie, $kmol/m^3$
C_M (M = A,B,C)	- stężenie składnika M, $kmol/m^3$
C_M^*	- stężenie graniczne (równowagowe) składnika M, $kmol/m^3$
D	- współczynnik dyspersji wzdłużnej, m^2/h
E	- macierz jednostkowa
K, **K**$'$	- macierze współczynników rozwiązań układów równań różniczkowych
K_{ij}, K'_{ij} (i, j = 1,2)	- elementy macierzy **K** i **K**$'$
k_{MN} (M,N = A,B,C; M ≠ N)	- stała szybkości reakcji M→N, 1/h
L	- długość reaktora, m
$p = \frac{1}{2\varepsilon} = \frac{1}{2}\,Pe$	
$Pe = \frac{L\,w_m}{D}$	- zmodyfikowana liczba Pecleta
$q = \sqrt{1 + 4\varepsilon\eta}$; $q_i = \sqrt{1 + 4\varepsilon\eta_i}$	
$R_{MN} = \frac{L}{w_m}\,k_{MN} = \tau k_{MN}$	
s	- parametr przekształcenia Laplace'a
$s_{MN} = \frac{k_{MN}}{k_{AB}} = \frac{R_{MN}}{R_{AB}}$	- stosunki stałych szybkości reakcji odniesione do k_{AB}
t	- czas, h

w_m - prędkość średnia, m/h

x - współrzędna wzdłuż osi reaktora w kierunku przepływu płynu, m

$z = \frac{x}{L}$ - bezwymiarowa współrzędna wzdłuż osi reaktora

$\beta_1 = -p(1-q)$; $\beta_2 = -p(1+q)$

$\beta_{i1} = -p(1-q_i)$; $\beta_{i2} = -p(1+q_i)$ $(i = 1,2)$

$\Gamma_M = \frac{C_M}{C_p}$ - bezwymiarowe stężenie składnika M

$\Gamma_M^* = \frac{C_M^*}{C_p}$ - bezwymiarowe stężenie graniczne (równowagowe) składnika M

$\Gamma_M(-0) = \Gamma_{M_p}$ - lewostronna granica stężenia składnika M w przekroju wlotowym

$\Gamma_M(+0)$ - prawostronna granica stężenia składnika M w przekroju wlotowym

$\gamma_M = \Gamma_M - \Gamma_M^*$

$\varepsilon = \frac{1}{Pe} = \frac{1}{2p}$ - intensywność dyspersji wzdłużnej

$\eta = -\lambda$; $\eta_i = -\lambda_i$ $(i = 1,2)$

λ, λ_i $(i = 1,2)$ - wartości własne macierzy

$\mathcal{P} = R_{BA} + R_{BC} + R_{CB}$

$\mathcal{G} = R_{AB} + R_{AC} + R_{CA} + \varrho$

$\tau = \frac{L}{w_m}$ - średni czas przebywania płynu w reaktorze, h

$\varphi, \Phi, \psi, \Psi$ - funkcje przyjęte za podstawowe rozwiązania układu równań różniczkowych

Tłustym drukiem oznaczono macierze

I n d e k s y

p odnosi się do wlotu do reaktora

k odnosi się do wylotu z reaktora

I. WSTĘP

Z uwagi na zachodzące w ciągłych reaktorach przepływowych zjawiska mieszania wyodrębnić można dwa abstrakcyjne, graniczne modele reaktorów chemicznych:

1. Reaktor, w którym płyn znajduje się w stanie idealnego wymieszania.

2. Reaktor, w którym mieszanie nie występuje, a przepływ noszący nazwę przepływu tłokowego, charakteryzuje się równoległymi liniami prądu i brakiem profilu prędkości.

W pracy [1] autor zwraca uwagę na błędy popełniane przy obliczaniu reaktorów rzeczywistych według tych idealizujących założeń, omawiając w szczególności występujące w aparatach typu rurowego zjawisko mieszania osiowego noszące nazwę dyspersji wzdłużnej lub osiowej.

W niniejszej pracy postawiono sobie za zadanie ilościowe ujęcie i przedyskutowanie wpływu dyspersji wzdłużnej na stężenia składników biorących udział w sprzężonych reakcjach chemicznych o kinetyce liniowej (rzędu pierwszego). Zakłada się, że reakcje zachodzą w reaktorze o ciągłym przepływie tłokowym. Przekrój poprzeczny reaktora, jak również temperatura oraz gęstość płynu są niezmienne w całym reaktorze, a skład mieszaniny jest stały w każdym poprzecznym przekroju ulegając zmianie jedynie wzdłuż osi reaktora. W odróżnieniu od idealnego przepływu tłokowego uwzględniono zjawisko mieszania wzdłużnego, natomiast z uwagi na poczynione powyżej założenia odnośnie do temperatury, gęstości i składu mieszaniny brak jest składowych gradientu w kierunku prostopadłym do osi reaktora.

Idealny przepływ tłokowy w reaktorze jest scharakteryzowany płaskim profilem prędkości, a zmiana stężeń wynika wskutek zachodzenia reakcji chemicznej. W rzeczywistości burzliwość przepływu, istnienie różniącego się od płaskiego profilu prędko-

ści, gradientów stężeń poszczególnych składników na drodze przepływu płynu przez reaktor itp., powoduje wystąpienia zjawiska mieszania wzdłużnego zwanego dyspersją wzdłużną. Proces ten opisywany jest najczęściej przy pomocy modelu przepływu tłokowego z nałożoną dyspersją wzdłużną, scharakteryzowaną współczynnikiem dyspersji wzdłużnej ujmującym wszystkie rodzaje mieszania. Współczynnik ten jest analogiczny do współczynnika dyfuzji [1].

Zjawisku temu w odniesieniu do wybranych typów reakcji chemicznych poświęcono już sporo prac np. [1]÷[10]. Autorzy rozwiązują to zagadnienie bądź dla reakcji rzędu pierwszego, gdzie istnieje możliwość podania ścisłego pod względem matematycznym rozwiązania, bądź dla reakcji o kinetyce nieliniowej, gdzie rozwiązanie można otrzymać posługując się z konieczności metodami przybliżonymi, względnie numerycznymi. We wszystkich jednak przypadkach prace te dotyczą reakcji najprostszych typów o schematach np.:

$$A \rightarrow B, \quad A \rightarrow B \rightarrow C, \quad A \leftarrow B \rightarrow C$$

Podane reakcje można jednak uważać za szczególne przypadki ogólnego schematu:

Rys. 1. Schemat sprzężonych reakcji chemicznych

Jak widać, odpowiedni dobór ilości składników, stałych szybkości oraz rzędu reakcji pozwala na otrzymanie reakcji dowolnego typu.

Zagadnienie tak postawione jest jednak zbyt skomplikowane by je można w ogólny sposób rozwiązać, nawet w przypadku zaniedbania zjawiska dyspersji wzdłużnej. Natomiast przy założeniu liniowości wszystkich zachodzących reakcji, problem sprowadza się do rozwiązania układu równań liniowych. Otrzymane rozwiązanie powinno poza tym czynić zadość warunkowi, aby przy ciągłej zmianie parametru charakteryzującego intensywność dyspersji osiowej można otrzymać wzory odpowiadające zarówno idealnemu wymieszaniu jak

i brakowi jakiegokolwiek mieszania. Znalezieniu takiego rozwiązania poświęcono następne rozdziały tej pracy.

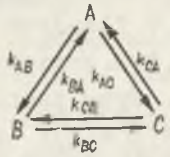
Zajęto się układem reakcji liniowych w których biorą udział trzy składniki. Metoda rozwiązywania schematów bardziej złożonych jest analogiczna, a narastające ewentualnie trudności posiadają z matematycznego punktu widzenia charakter przede wszystkim algebraiczny.

Wyprowadzone wzory mogą być pomocne zarówno przy projektowaniu reaktorów chemicznych, jak i przy pracach eksperymentalnych. Wagę tego zagadnienia podkreślono w pracy [1], [2], analizujących zagadnienie dyspersji wzdłużnej w ciągłych reaktorach przepływowych dla reakcji pojedynczej. W tym przypadku dyspersja obniża zdolność produkcyjną reaktora. Przy zachodzących równocześnie kilku reakcjach problem jest o wiele bardziej skomplikowany. Oprócz obniżenia zdolności produkcyjnej reaktora w odniesieniu do pewnego obranego składnika, dyspersja ma istotny wpływ na końcowy rozkład stężeń produktów. Jest to szczególnie ważne z uwagi na zagadnienie selektywności i wydajności interesującego nas składnika produktów reakcji.

II. ROZKŁAD STĘŻEŃ W CIĄGŁYCH REAKTORACH PRZEPŁYWOWYCH O IDEALNYM PRZEPŁYWIE TŁOKOWYM

1. Układ równań różniczkowych

Niech w reaktorze zachodzą sprzężone reakcje chemiczne rzędu pierwszego o schemacie:



Rys. 2. Schemat sprzężonych reakcji liniowych, w których biorą udział trzy składniki: A, B, C.

Jednym z założeń warunkujących idealny przepływ tłokowy jest brak zjawiska mieszania. Zmiany stężenia składników ~~w czasie~~ wyrażane są więc następującym układem równań różniczkowych [3]:

$$w_m \frac{dC_A}{dx} = -(k_{AB} + k_{AC})\, C_A + k_{BA}\, C_B + k_{CA}\, C_C$$

$$w_m \frac{dC_B}{dx} = k_{AB}\, C_A - (k_{BA} + k_{BC})\, C_B - k_{CB}\, C_C \qquad \text{(II-1.1)}$$

$$w_m \frac{dC_C}{dx} = k_{AC}\, C_A + k_{BC}\, C_B - (k_{CA} + k_{CB})\, C_C$$

gdzie x jest odległością mierzoną wzdłuż osi reaktora w kierunku przepływu płynu, począwszy od przekroju początkowego.

Stałe: k_{MN} ($M = A,B,C;\ N = A,B,C;\ M \neq N$)

są stałymi szybkości reakcji i z uwagi na związki zachodzące w stanie równowagi spełniać muszą warunek:

$$k_{AB} \cdot k_{BC} \cdot k_{CA} = k_{BA} \cdot k_{CB} \cdot k_{AC} \qquad \text{(II-1.2)}$$

Ponadto stałość temperatury i gęstości sprawia że:

$$C_A + C_B + C_C = C_{Ap} + C_{Bp} + C_{Cp} = C_p = \text{const} \qquad \text{(II-1.3)}$$

Układ równań (II-1.1) rozwiązuje się przy warunkach początkowych:

$$C_A(x = o) = C_{Ap};\ C_B(x = o) = C_{Bp};\ C_C(x = o) = C_{Cp} \qquad \text{(II-1.4)}$$

Rozwiązanie podobnego układu, w którym jako zmienna niezależna występuje czas, jest znane. Układ ten rozwiązano przy warunkach:

$$C_A(t = o) = C_{Ap};\ C_B(t = o) = C_{Bp};\ C_C(t = o) = C_{Cp}$$

W pracy [11] omówiono wyczerpująco badany układ i posługując się rachunkiem macierzowym podano jego ciekawą interpretację wektorową oraz rozwiązanie. W rezultacie jednak autorzy postawili sobie inne zadanie do rozwiązania: znając eksperymentalne wartości stężeń w zależności od czasu - znaleźć stałe szybkości reakcji.

Celem niniejszej pracy jest podanie zależności stężeń składników od drogi mierzonej wzdłuż osi reaktora w kierunku przepływu mieszaniny reagującej.

Układ równań (II-1.1) przekształcono do nieco zmienionej postaci i rozwiązując go otrzymano rozwiązanie zwarte, którego formę i pewne etapy drogi prowadzącej do otrzymywanego wyniku będzie można wykorzystać przy rozwiązaniu układu równań opisującego przebieg reakcji z nałożoną dyspersją wzdłużną. Poza tym podano rozwiązania dla pewnych osobliwych przypadków, których nie uwzględnili autorzy pracy [11] (Rozdz. II, § 2).

Ponieważ wygodniej jest operować zmiennymi bezwymiarowymi wprowadza się w tym celu następujące oznaczenia

$$\Gamma_A = \frac{C_A}{C_p};\quad \Gamma_B = \frac{C_B}{C_p};\quad \Gamma_C = \frac{C_C}{C_p} \qquad \text{(II-1.5)}$$

które nazywać będziemy stężeniami bezwymiarowymi lub poprostu stężeniami.

Z określeń powyższych wynika związek:

$$\Gamma_A + \Gamma_B + \Gamma_C = 1 \qquad \text{(II-1.6)}$$

Niech całkowita długość reaktora wynosi L. Wprowadzając nową zmienną:

$$z = \frac{x}{L} \qquad \text{(II-1.7)}$$

otrzymuje się $\frac{dC_M}{dx} = \frac{C_p}{L} \frac{d\Gamma_M}{dz}$

a więc

$$w_m = \frac{dC_M}{dz} = \frac{w_m C_p}{L} \frac{d\Gamma_M}{dz} \quad (M = A,B,C) \qquad \text{(II-1.8)}$$

przy czym w_m = const.

Wprowadzając związki (II-1.5) i (II-1.8) do np. pierwszego równania układu (II-1.1) otrzymuje się

$$\frac{d\Gamma_A}{dz} = \frac{-L}{w_m}(k_{AB} + k_{AC})\Gamma_A + \frac{L}{w_m} k_{BA}\Gamma_B + \frac{L}{w_m} k_{CA}\Gamma_C$$

Wykonujemy analogiczne podstawienia i przekształcenia w pozostałych równaniach układu (II-1.1) i wprowadzamy oznaczenie

$$\frac{L}{w_m} k_{MN} = R_{MN} \quad (M = A,B,C;\ N = A,B,C;\ M \neq N) \qquad \text{(II-1.9)}$$

Zachodzi naturalnie z uwagi na (II-1.2)

$$R_{AB} \cdot R_{BC} \cdot R_{CA} = R_{BA} \cdot R_{CB} \cdot R_{AC} \qquad \text{(II-1.10)}$$

Otrzymuje się

$$-\frac{d\Gamma_A}{dz} - (R_{AB} + R_{AC})\Gamma_A + R_{BA}\Gamma_B + R_{CA}\Gamma_C = 0$$

$$R_{AB}\Gamma_A - \frac{d\Gamma_B}{dz} - (R_{BA} + R_{BC})\Gamma_B + R_{CB}\Gamma_C = 0 \qquad \text{(II-1.11)}$$

$$R_{AC}\Gamma_A + R_{BC}\Gamma_B - \frac{d\Gamma_C}{dz} - (R_{CA} + R_{CB})\Gamma_C = 0$$

Układ ten należy rozwiązać przy warunkach brzegowych:

$$\Gamma_A(z = o) = \Gamma_{Ap};\ \Gamma_B(z = o) = \Gamma_{Bp};\ \Gamma_C(z = o) = \Gamma_{Cp} \qquad \text{(II-1.12)}$$

W stanie równowagi stężenia C_A, C_B i C_C przyjmują wartości, które oznaczamy przez: C_A^*, C_B^*, C_C^*.

Obowiązują wówczas następujące związki:

$$k_{AB}\, C_A^* = k_{BA}\, C_B^*$$

$$k_{AC}\, C_A^* = k_{CA}\, C_C^* \qquad \text{(II-1.13)}$$

$$k_{BC}\, C_B^* = k_{CB}\, C_C^*$$

(z zależności tych wynika zresztą warunek (II-1.2))

Zachodzi naturalnie:

$$C_A^* + C_B^* + C_C^* = C_p = \text{const}$$

Stan równowagi określany będzie w tej pracy czysto umownie jako graniczny stan reagującego układu gdy czas $t \to \infty$. Będzie więc to stan osiągany zarówno przez układy reagujące odwracalnie jak i nieodwracalnie. Dla uniknięcia nieporozumień nazywany będzie stanem granicznym układu. Związki (II-1.13) pozostają słuszne również w stanie granicznym.

Mnożąc obustronnie układ (II-1.13) przez $\frac{L}{w_m C_p}$ i wprowadzając oznaczenia (II-1.9) oraz (II-1.5) (w tym ostatnim przypadku opatrzone gwiazdką ponieważ odnoszą się do stężeń granicznych) otrzymuje się:

$$R_{AB}\, \Gamma_A^* = R_{BA}\, \Gamma_B^*$$

$$R_{AC}\, \Gamma_A^* = R_{CA}\, \Gamma_C^* \qquad \text{(II-1.14)}$$

$$R_{BC}\, \Gamma_B^* = R_{CB}\, \Gamma_C^*$$

oraz

$$\Gamma_A^* + \Gamma_B^* + \Gamma_C^* = 1 \qquad \text{(II-1.15)}$$

Łatwo sprawdzić, opierając się na związkach (II-1.14), że spełnione są następujące zależności:

$$\frac{d\Gamma_A^*}{dz} = -(R_{AB} + R_{AC})\,\Gamma_A^* + R_{BA}\,\Gamma_B^* + R_{CA}\,\Gamma_C^* = 0$$

$$\frac{d\Gamma_B^*}{dz} = R_{AB}\,\Gamma_A^* - (R_{BA} + R_{BC})\,\Gamma_B^* + R_{CB}\,\Gamma_C^* = 0 \qquad \text{(II-1.16)}$$

$$\frac{d\Gamma_C^*}{dz} = R_{AC}\,\Gamma_A^* + R_{BC}\,\Gamma_B^* - (R_{CA} + R_{CB})\,\Gamma_C^* = 0$$

Układ (II-1.11) można więc napisać w postaci

$$\frac{d(\Gamma_A - \Gamma_A^*)}{dz} = -(R_{AB} + R_{AC})(\Gamma_A - \Gamma_A^*) + R_{BA}(\Gamma_B - \Gamma_B^*) + R_{CA}(\Gamma_C - \Gamma_C^*)$$

$$\frac{d(\Gamma_B - \Gamma_B^*)}{dz} = R_{AB}(\Gamma_A - \Gamma_A^*) - (R_{BA} + R_{BC})(\Gamma_B - \Gamma_B^*) + R_{CB}(\Gamma_C - \Gamma_C^*)$$

$$\frac{d(\Gamma_C - \Gamma_C^*)}{dz} = R_{AC}(\Gamma_A - \Gamma_A^*) + R_{BC}(\Gamma_B - \Gamma_B^*) - (R_{CA} + R_{CB})(\Gamma_C - \Gamma_C^*)$$

(II-1.17)

2. Postać macierzowa układu równań różniczkowych i rozwiązanie

Oznaczmy

$$\begin{bmatrix} \Gamma_A \\ \Gamma_B \\ \Gamma_C \end{bmatrix} = \boldsymbol{\Gamma} \qquad \begin{bmatrix} \Gamma_A^* \\ \Gamma_B^* \\ \Gamma_C^* \end{bmatrix} = \boldsymbol{\Gamma}^* \qquad \text{(II-2.1)}$$

$$\begin{bmatrix} -(R_{AB}+R_{AC}), & R_{BA}, & R_{CA} \\ R_{AB}, & -(R_{BA}+R_{BC}), & R_{CB} \\ R_{AC}, & R_{BC}, & -(R_{CA}+R_{CB}) \end{bmatrix} = R \qquad (II\text{-}2.2)$$

Układowi (II-1.17) można nadać teraz postać macierzową

$$\frac{d(\Gamma-\Gamma^*)}{dz} = R(\Gamma-\Gamma^*) \qquad (II\text{-}2.3)$$

Powyższe równanie można w dalszym ciągu przekształcić jak następuje

Weźmy pod uwagę macierz

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \qquad (II\text{-}2.4)$$

$$A^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

Mnożąc lewostronnie obie strony równania (II-2.3) przez A otrzymujemy

$$\frac{dA(\Gamma-\Gamma^*)}{dz} = A\,R(\Gamma-\Gamma^*)$$

czyli:

$$\frac{dA(\Gamma-\Gamma^*)}{dz} = (ARA^{-1})A(\Gamma-\Gamma^*) \qquad (II\text{-}2.5)$$

Zauważmy że:

$$A(\Gamma-\Gamma^*) = \begin{bmatrix} \Gamma_A-\Gamma_A^* \\ \Gamma_B-\Gamma_B^* \\ 0 \end{bmatrix}$$

(patrz (II-1.6) i (II-1.15))

$$\mathbf{A\,R\,A}^{-1} = \begin{bmatrix} -(R_{AB} + R_{AC} + R_{CA}), & R_{BA} - R_{CA}, & R_{CA} \\ R_{AB} - R_{CB} & , -(R_{BA} + R_{BC} + R_{CB}), & R_{CB} \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Równanie (II-2.5) ma więc postać

$$\begin{bmatrix} \dfrac{d(\Gamma_A - \Gamma_A^*)}{dz} \\ \dfrac{d(\Gamma_B - \Gamma_B^*)}{dz} \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(R_{AB} + R_{AC} + R_{CA})(\Gamma_A - \Gamma_A^*) + (R_{BA} - R_{CA})(\Gamma_B - \Gamma_B^*) \\ (R_{AB} - R_{CB})(\Gamma_A - \Gamma_A^*) - (R_{BA} + R_{BC} + R_{CB})(\Gamma_B - \Gamma_B^*) \\ 0 \end{bmatrix}$$

Postać ta jest równoważna równaniu

$$\frac{d\begin{bmatrix} \Gamma_A - \Gamma_A^* \\ \Gamma_B - \Gamma_B^* \end{bmatrix}}{dz} = \begin{bmatrix} -(R_{AB} + R_{AC} + R_{CA}), & R_{BA} - R_{CA} \\ R_{AB} - R_{CB}, & -(R_{BA} + R_{BC} + R_{CB}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Gamma_A - \Gamma_A^* \\ \Gamma_B - \Gamma_B^* \end{bmatrix}$$

Jeżeli teraz oznaczymy

$$\begin{bmatrix} \Gamma_A - \Gamma_A^* \\ \Gamma_B - \Gamma_B^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma_A \\ \gamma_B \end{bmatrix} = \gamma \qquad \text{(II-2.6)}$$

gdzie $\gamma_A = \Gamma_A - \Gamma_A^*$; $\gamma_B = \Gamma_B - \Gamma_B^*$

$$\begin{bmatrix} -(R_{AB} + R_{AC} + R_{CA}), & R_{BA} - R_{CA} \\ R_{AB} - R_{CB} & -(R_{BA} + R_{BC} + R_{CB}) \end{bmatrix} = \mathbf{r} \qquad \text{(II-2.7)}$$

możemy napisać

$$\frac{d\gamma}{dz} = r\gamma \qquad \text{(II-2.8)}$$

Z uwagi na ograniczony przedział określoności zmiennej z: $0 \leqslant z \leqslant 1$ celem zastosowania transformacji Laplace'a powróćmy do podstawienia (II-1.7): $z = \frac{x}{L}$.

$$\frac{d\gamma}{dz} = L\frac{d\gamma}{dx} \qquad \text{(II-2.9)}$$

Otrzymujemy

$$L\frac{d\gamma}{dx} = r\gamma \qquad \text{(II.2.10)}$$

Transformacja powyższego równania daje:

$$(Ls - r)\,\gamma(s) = L\,\gamma(+o) \qquad \text{(II.2.11)}$$

gdzie

$$\gamma(+o) = \begin{bmatrix} \Gamma_{Ap} - \Gamma_A^* \\ \Gamma_{Bp} - \Gamma_B^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma_{Ap} \\ \gamma_{Bp} \end{bmatrix} = \gamma p \qquad \text{(II.2.12)}$$

$$s = \begin{bmatrix} s & o \\ o & s \end{bmatrix} = sE \qquad \text{(II.2.13)}$$

gdzie macierz jednostkowa $E = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ (II.2.14)

Z równania (II-2.11) oblicza się:

$$\gamma(s) = L(Ls - r)^{-1}\,\gamma p \qquad \text{(II.2.15)}$$

$$(Ls-r)^{-1} = \begin{bmatrix} Ls + R_{AB} + R_{AC} + R_{CA}, & -(R_{BA} - R_{CA}) \\ -(R_{AB} - R_{CB}), & Ls + R_{BA} + R_{BC} + R_{CB} \end{bmatrix}^{-1} =$$

$$= \frac{\begin{bmatrix} Ls + R_{BA} + R_{BC} + R_{CB}, & R_{BA} - R_{CA} \\ R_{AB} - R_{CB} & Ls + R_{AB} + R_{AC} + R_{CA} \end{bmatrix}}{|Ls-r|} \qquad \text{(II-2.16)}$$

Wyznacznikiem charakterystycznym macierzy r jest $|\lambda E - r|$
Wyznaczniki $|Ls-r| = |Ls\,E - r|$ i $|\lambda E - r|$ mają analogiczną postać, co widać wyraźnie gdy np. zamiast Ls napiszemy w pierwszym wyznaczniku λ.

Jeżeli więc pierwiastkami charakterystycznymi macierzy r będą λ_1 i λ_2 wówczas wyznacznik

$$|Ls-r| = \begin{cases} (Ls - \lambda_1)(Ls - \lambda_2) & (\text{dla } \lambda_1 \neq \lambda_2) \\ (Ls - \lambda)^2 & (\text{dla } \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda) \end{cases} \qquad \text{(II-2.17)}$$

$$\frac{1}{|Ls-r|} \begin{cases} \dfrac{1}{\lambda_1 - \lambda_2}\left(\dfrac{1}{Ls - \lambda_1} - \dfrac{1}{Ls - \lambda_2}\right) & (\text{dla } \lambda_1 \neq \lambda_2) \\ \dfrac{1}{(Ls - \lambda)^2} & (\text{dla } \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda) \end{cases} \qquad \text{(II.2.18)}$$

λ_1 i λ_2 oblicza się z równania charakterystycznego macierzy r

$$\begin{vmatrix} \lambda + R_{AB} + R_{AC} + R_{CA}, & -(R_{BA} - R_{CA}) \\ -(R_{AB} - R_{CB}), & \lambda + R_{BA} + R_{BC} + R_{CB} \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(II-2.19)}$$

Wykazać można, że pierwiastki te są rzeczywiste, niedodatnie. Wynika to z faktu, iż zbiór pierwiastków równania charakterystycznego macierzy Γ jest podzbiorem zbioru pierwiastków równania charakterystycznego macierzy R :

$$\begin{vmatrix} \lambda + R_{AB} + R_{AC}, & -R_{BA}, & -R_{CA} \\ -R_{AB}, & \lambda + R_{BA} + R_{BC}, & -R_{CB} \\ -R_{AC}, & -R_{BC}, & \lambda + R_{CA} + R_{CB} \end{vmatrix} =$$

$$\begin{vmatrix} +R_{AB} + R_{AC} + R_{CA}, & -(R_{BA} - R_{CA}), & -R_{CA} \\ -(R_{AB} - R_{CB}), & \lambda + R_{BA} + R_{BC} + R_{CB}, & -R_{CB} \\ 0 & 0 & \end{vmatrix} =$$

$$= \lambda \begin{vmatrix} +R_{AB} + R_{AC} + R_{CA}, & -(R_{BA} - R_{CA}) \\ -(R_{AB} - R_{CB}), & \lambda + R_{BA} + R_{BC} + R_{CB} \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(II-2.20)}$$

Dla macierzy R można zaś wykazać że jej pierwiastki charakterystyczne są rzeczywiste, niedodatnie [11].

Oznaczmy

$$R_{BA} + R_{BC} + R_{CB} = \varrho$$

$$R_{AB} + R_{AC} + R_{CA} + R_{BA} + R_{BC} + R_{CB} = R_{AB} + R_{AC} + R_{CA} + \varrho = \sigma \qquad \text{(II-2.21)}$$

Z równania (II-2.19) wynika

$$\lambda_{1,2} = -\frac{\sigma \mp \sqrt{(\sigma - 2\varrho)^2 + 4(R_{AB} - R_{CB})(R_{BA} - R_{CA})}}{2} \tag{II-2.22}$$

oraz

$$\lambda_1 + \lambda_2 = -\sigma$$

Jak łatwo się przekonać, pierwiastki λ_1 i λ_2 nie mogą być jednoznacznie równe zeru z uwagi na fizykalny warunek: $R_{MN} \geqslant 0 (M,N = A,B,C)$, przy czym co najmniej jedna z wielkości R_{MN} musi być różną od zera.

Ponieważ

$$\lambda_{1,2} \leqslant 0 \quad \text{napiszmy}$$

$$-\lambda_{1,2} = \eta_{1,2} \geqslant 0 \tag{II-2.23}$$

przy czym zachodzi: $\eta_1 + \eta_2 = \sigma$ (II-2.24)

Korzystając ze związków (II-2.16), (II-2.18), (II-2.21), (II-2.23) i (II-2.24) równanie (II-2.15) można dla $\eta_1 \neq \eta_2$ zapisać w postaci

$$\gamma(s) = \frac{L}{\eta_1 - \eta_2} \begin{bmatrix} \frac{\eta_1 - \varrho}{L\,s + \eta_1} - \frac{\eta_2 - \varrho}{L\,s + \eta_2}, & -\frac{R_{BA} - R_{CA}}{L\,s + \eta_1} + \frac{R_{BA} - R_{CA}}{L\,s + \eta_2} \\ -\frac{R_{AB} - R_{CB}}{L\,s + \eta_1} + \frac{R_{AB} - R_{CB}}{L\,s + \eta_2}, & \frac{\eta_2 - \varrho}{L\,s + \eta_1} + \frac{\eta_1 - \varrho}{L\,s + \eta_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Gamma_{Ap} - \Gamma_A^* \\ \Gamma_{Bp} - \Gamma_B^* \end{bmatrix} =$$

$$= \frac{L}{\eta_1 - \eta_2} \left\{ \frac{1}{Ls + \eta_1} \begin{bmatrix} \eta_1 - \varrho, & -(R_{BA} - R_{CA}) \\ -(R_{AB} - R_{CB}), & -(\eta_2 - \varrho) \end{bmatrix} + \frac{1}{Ls + \eta_2} \begin{bmatrix} -(\eta_2 - \varrho), & R_{BA} - R_{CA} \\ R_{AB} - R_{CB}, & \eta_1 - \varrho \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} \Gamma_{Ap} - \Gamma_A^* \\ \Gamma_{Bp} - \Gamma_B^* \end{bmatrix}$$

Oznaczmy:

$$\frac{1}{\eta_1 - \eta_2}\begin{bmatrix} \eta_1 - \varrho, & -(R_{BA} - R_{CA}) \\ -(R_{AB} - R_{CB}), & -(\eta_2 - \varrho) \end{bmatrix} = \mathbf{a} \qquad \text{(II-2.25)}$$

skąd:

$$\frac{1}{\eta_1 - \eta_2}\begin{bmatrix} -(\eta_2 - \varrho), & R_{BA} - R_{CA} \\ R_{AB} - R_{CB}, & \eta_1 - \varrho \end{bmatrix} = \mathbf{a}^D \qquad \text{(II.2.26)}$$

($\mathbf{a}^D$ - macierz dołączona)

A więc:

$$\gamma(s) = L\left\{\frac{1}{Ls + \eta_1}\mathbf{a} + \frac{1}{Ls + \eta_2}\mathbf{a}^D\right\}\gamma_p =$$

$$= L\left\{\mathbf{a}\gamma_p \frac{1}{Ls + \eta_1} + \mathbf{a}^D\gamma_p \frac{1}{Ls + \eta_2}\right\}$$

$$\gamma(s) = L\left[\mathbf{a} \;\vdots\; \mathbf{a}^D\right]\left[\begin{array}{c|c} \gamma_p & 0 \\ \hline 0 & \gamma_p \end{array}\right]\begin{bmatrix} \frac{1}{Ls + \eta_1} \\ \frac{1}{Ls + \eta_2} \end{bmatrix} \qquad \text{(II-2.27)}$$

$\left[\mathbf{a} \;\vdots\; \mathbf{a}^D\right]$, $\left[\begin{array}{c|c} \gamma_p & 0 \\ \hline 0 & \gamma_p \end{array}\right]$ są macierzami blokowymi, zbudowanymi z podmacierzy określonych wzorami (II-2.25), (II-2.26) i (II-2.12).

Oznaczmy:

$$\left[\begin{array}{c|c} a & a^D \end{array}\right] \left[\begin{array}{c|c} \gamma_p & 0 \\ \hline 0 & \gamma_p \end{array}\right] = K = \begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{bmatrix} \qquad (II.2.28)$$

$$(\eta_1 \neq \eta_2)$$

gdzie:

$$K_{11} = -\frac{\gamma_{Ap}(\eta_1 - \varrho) - \gamma_{Bp}(R_{BA} - R_{CA})}{\eta_2 - \eta_1}$$

$$K_{12} = \frac{\gamma_{Ap}(\eta_2 - \varrho) - \gamma_{Bp}(R_{BA} - R_{CA})}{\eta_2 - \eta_1} \qquad (II.2.29)$$

$$K_{21} = \frac{\gamma_{Ap}(R_{AB} - R_{CB}) + \gamma_{Bp}(\eta_2 - \varrho)}{\eta_2 - \eta_1}$$

$$K_{22} = -\frac{\gamma_{Ap}(R_{AB} - R_{CB}) + \gamma_{Bp}(\eta_1 - \varrho)}{\eta_2 - \eta_1}$$

Ostatecznie otrzymujemy:

$$\gamma_{Bp}(s) = K \begin{bmatrix} \dfrac{1}{s + \dfrac{\eta_1}{L}} \\ \\ \dfrac{1}{s + \dfrac{\eta_2}{L}} \end{bmatrix} \quad \text{dla } \eta_1 \neq \eta_2 \qquad (II.2.30)$$

Należy dodać, że stałe K_{11}, K_{12}, K_{21}, K_{22} wyrażając się wzorami (II-2.29) są po niewielkich przekształceniach identyczne ze stałymi podanymi w literaturze [11].

Jeżeli $\eta_1 = \eta_2 = \eta$ to z (II-2.24) wynika, że $\eta = \frac{\sigma}{2}$ i równanie (II-2.15) można sprowadzić do

$$\gamma(s) = L\begin{bmatrix} \frac{1}{Ls+\eta} - \frac{\eta-\varrho}{(Ls+\eta)^2}, & \frac{R_{BA}-R_{CA}}{(Ls+\eta)^2} \\ \frac{R_{AB}-R_{CB}}{(Ls+\eta)^2}, & \frac{1}{Ls+\eta} + \frac{\eta-\varrho}{(Ls+\eta)^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Gamma_{Ap} - \Gamma_A^* \\ \Gamma_{Bp} - \Gamma_B^* \end{bmatrix} =$$

$$= L\left\{\begin{bmatrix} \frac{1}{Ls+\eta}, & 0 \\ 0, & \frac{1}{Ls+\eta} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{-(\eta-\varrho)}{(Ls+\eta)^2}, & \frac{R_{BA}-R_{CA}}{(Ls+\eta)^2} \\ \frac{R_{AB}-R_{CB}}{(Ls+\eta)^2}, & \frac{\eta-\varrho}{(Ls+\eta)^2} \end{bmatrix}\right\}\gamma_p =$$

$$= L\left\{\frac{1}{Ls+\eta}E + \frac{1}{(Ls+\eta)^2}\begin{bmatrix} -(\eta-\varrho), & R_{BA}-R_{CA} \\ R_{AB}-R_{CB}, & \eta-\varrho \end{bmatrix}\right\}\gamma_p$$

$$\gamma(s) = L\left[\begin{array}{cc|cc} 1 & 0 & -(\eta-\varrho), & R_{BA}-R_{CA} \\ 0 & 1 & R_{AB}-R_{CB}, & \eta-\varrho \end{array}\right]\left[\begin{array}{c|c} \gamma_p & 0 \\ \hline 0 & \gamma_p \end{array}\right]\begin{bmatrix} \frac{1}{Ls+\eta} \\ \frac{1}{(Ls+\eta)^2} \end{bmatrix} \tag{II.2.31}$$

Obliczmy macierz:

$$K' = \left[\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & -(\eta - \varrho),\ R_{BA} - R_{CA} \\ \hline 0 & 1 & R_{AB} - R_{CB},\quad \eta - \varrho \end{array}\right] \left[\begin{array}{c|c} \gamma_p & 0 \\ \hline 0 & \gamma_p \end{array}\right] =$$

$$\begin{bmatrix} \gamma_{Ap'} & -(\eta-\varrho)\,\gamma_{Ap} + (R_{BA} - R_{CA})\,\gamma_{Bp} \\ \gamma_{Bp'} & (R_{AB} - R_{CB})\,\gamma_{Ap} + (\eta - \varrho)\,\gamma_{Bp} \end{bmatrix} \qquad \text{(II-2.32)}$$

Wykazać można, że $\eta_1 = \eta_2 = \eta = \frac{\sigma}{2}$ ma miejsce w następujących przypadkach

A) $R_{BA} - R_{CA} = R_{AB} - R_{CB} = R_{AC} - R_{BC} = 0$ (II-2.33)

(przy czym co najmniej jeden z parametrów R_{MN} musi być różny od zera, co warunkuje zachodzenie reakcji).

Stąd wynika: $\varrho = \frac{\sigma}{2} = \eta$ i $\eta - \varrho = 0$

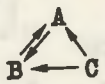
B) 1) $R_{AB} - R_{CB} = R_{CA} - R_{BA} \neq 0$; $R_{AC} = R_{BC} = 0$

2) $R_{AB} - R_{CB} = R_{BC} - R_{AC} \neq 0$; $R_{CA} = R_{BA} = 0$

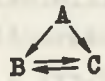
3) $R_{CA} - R_{BA} = R_{BC} - R_{AC} \neq 0$; $R_{AB} = R_{CB} = 0$

Przypadkom B) odpowiadają następujące schematy

B - 1)



B - 2)



B - 3)

Ponieważ wybór oznaczeń literowych dla poszczególnych składników jest zupełnie dowolny mamy do czynienia z tym samym typem schematu we wszystkich trzech przypadkach. Weźmy więc pod uwagę schemat B-2 z dodatkowym warunkiem: $R_{AB} \neq 0$ (patrz § 3 tego rozdziału).

Rozpatrywać więc będziemy przypadek

$$R_{AB} - R_{CB} = R_{BC} - R_{AC} \neq 0; \; R_{AB} \neq 0; \; R_{CA} = R_{BA} = 0 \qquad \text{(II-2.34)}$$

pociągający za sobą: $\eta - \varrho = 0$;

$$\varrho = R_{BC} + R_{CB} = R_{AB} + R_{AC} = \frac{\sigma}{2} = \eta$$

Jeżeli $R_{AB} - R_{CB} = 0$ wówczas przypadek B) przechodzi w A).
Do związków A) i B) dochodzi się jak następuje:

Oznaczmy

$$R_{AB} - R_{CB} = x; \; R_{CA} - R_{BA} = y; \; R_{AC} - R_{BC} = u$$

Wówczas otrzymujemy: (patrz (II-2.22))

$$\Delta = (\sigma - 2\varrho)^2 + 4(R_{AB} - R_{CB})(R_{BA} - R_{CA}) = (x + y + u)^2 - 4xy = 0$$

skąd

$$u = x - y \pm 2\sqrt{xy} = \pm\left(\sqrt{|x|} \pm \sqrt{|y|}\right)^2$$

Zachodzić musi:

$$x\,y \geqslant 0$$

Równocześnie spełniany być musi warunek (II-1.10)

$$R_{AB}\,R_{BC}\,R_{CA} = R_{BA}\,R_{CB}\,R_{AC}$$

Rozpatrując wszystkie ewentualności prowadzące do jednoczesnego spełnienia powyższych zależności otrzymujemy związki A) i B). Ponieważ w obu przypadkach A) i B) zachodzi $\eta = \varrho$ i $R_{BA} - R_{CA} = 0$, macierz (II-2.32) można zanotować

$$K' = \begin{bmatrix} K'_{11} & K'_{12} \\ K'_{21} & K'_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma_{Ap}, & 0 \\ \gamma_{Bp}, & (R_{AB} - R_{CB})\;\gamma_{Ap} \end{bmatrix} \qquad \text{(II-2.35)}$$

gdzie oznaczono:

$$K'_{11} = \gamma_{Ap}$$
$$K'_{12} = 0$$
$$K'_{21} = \gamma_{Bp} \qquad \text{(II-2.36)}$$
$$K'_{22} = (R_{AB} - R_{CB})\,\gamma_{Ap}$$

Dla przypadku (II-2.33) mamy $R_{AB} - R_{CB} = 0$, zaś dla przypadku (II-2.34) zachodzi $R_{AB} - R_{CB} \neq 0$

Podstawiając (II-2.35) do (II-2.31) dostajemy:

$$\gamma(s) = K' \begin{bmatrix} \dfrac{1}{s + \frac{\eta}{L}} \\ \\ \dfrac{1}{L}\,\dfrac{1}{(s + \frac{\eta}{L})^2} \end{bmatrix} \qquad \text{dla } \eta_1 = \eta_2 = \eta \qquad \text{(II.2.37)}$$

Dokonując na równaniach (II-2.30) i (II-2.37) transformacji odwrotnych otrzymujemy:

$$\gamma(x) = K \begin{bmatrix} e^{-\frac{\eta_1}{L}x} \\ \\ e^{-\frac{\eta_2}{L}x} \end{bmatrix} \quad \text{dla } \eta_1 \neq \eta_2 \qquad \text{(II-2.38)}$$

$$\gamma(x) = K' \begin{bmatrix} e^{-\frac{\eta}{L}x} \\ \\ \frac{x}{L}\,e^{-\frac{\eta}{L}x} \end{bmatrix} \quad \text{dla } \eta_1 = \eta_2 = \eta \qquad \text{(II-2.39)}$$

Kładąc w powyższych wzorach

$$\frac{x}{L} = z$$

dochodzi się do ostatecznych postaci

$$\gamma(z) = \begin{bmatrix} \Gamma_A - \Gamma_A^* \\ \Gamma_B - \Gamma_B^* \end{bmatrix} = K \begin{bmatrix} e^{-\eta_1 z} \\ e^{-\eta_2 z} \end{bmatrix} \qquad \text{(II-2.40)}$$

dla $\eta_1 \neq \eta_2$ (różne pierwiastki charakterystyczne macierzy r)

$$\gamma(z) = \begin{bmatrix} \Gamma_A - \Gamma_A^* \\ \Gamma_B - \Gamma_B^* \end{bmatrix} = K' \begin{bmatrix} e^{-\eta z} \\ z\, e^{-\eta z} \end{bmatrix} \qquad \text{(II-2.41)}$$

dla $\eta_1 = \eta_2 = \eta$

(podwójny pierwiastek charakterystyczny macierzy r).

Przekonać się można bezpośrednim obliczeniem, że wzór (II-2.41) jest granicznym przypadkiem wzoru (II-2.40) przy $\eta_1 \to \eta_2 \to \frac{\sigma}{2}$. Warto by jeszcze zwrócić uwagę, że macierz r (patrz (II-2.7)) z uwagi na zależności (II-2.33) i (II-2.34) przyjmuje dla $\eta_1 = \eta_2 = \eta$ postać

$$r = \begin{bmatrix} -\eta, & 0 \\ R_{AB} - R_{CB}, & -\eta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0, & 0 \\ R_{AB} - R_{CB}, & 0 \end{bmatrix} - \eta E \qquad \text{(II-2.42)}$$

Dla $R_{AB} = R_{CB}$ otrzymuje się przypadek A) czyli (II-2.33), Dodajmy, że schematy do których odnosi się wzór (II-2.41) spełniają związki (II-2.33) lub (II-2.34) i mogą wobec tego mieć jedną z postaci

a)

$$R_{BA} - R_{CA} = R_{AB} - R_{CB} = R_{AC} - R_{BC} = 0$$

Jeżeli $R_{BA} = R_{CA} = 0$, względnie $R_{AC} = R_{BC} = 0$ otrzymujemy schemat analogiczny do schematu b).

Jeżeli $R_{BA} = R_{CA} = R_{AC} = R_{BC} = 0$ otrzymany schemat jest identyczny z e) (patrz niżej).

b) $\begin{tikzcd} & A \arrow[dl] \arrow[dr] & \\ B \arrow[rr, shift left] & & C \arrow[ll, shift left] \end{tikzcd}$ $R_{AB} + R_{AC} = R_{BC} + R_{CB}$; $R_{CA} = R_{BA} = 0$

$R_{AB} \neq R_{CB}$

c_1) $\begin{tikzcd} & A \arrow[dl] \arrow[dr] & \\ B \arrow[rr] & & C \end{tikzcd}$ $R_{AB} + R_{AC} = R_{BC}$; $R_{CA} = R_{BA} = R_{CB} = 0$

c_2) $\begin{tikzcd} & A \arrow[dl] \arrow[dr] & \\ B & & C \arrow[ll] \end{tikzcd}$ $R_{AB} + R_{AC} = R_{CB}$; $R_{CA} = R_{BA} = R_{BC} = 0$

d) $A \rightarrow B \rightleftarrows C$ $R_{AB} = R_{BC} + R_{CB}$; $R_{CA} = R_{BA} = R_{AC} = 0$

e) $A \rightarrow B \leftarrow C$ $R_{AB} = R_{CB}$; $R_{CA} = R_{BA} = R_{AC} = R_{CB} = 0$

f) $A \rightarrow B \rightarrow C$ $R_{AB} = R_{BC}$; $R_{CA} = R_{BA} = R_{AC} = R_{CB} = 0$

Schematy c_1 i c_2 są w zasadzie identyczne, gdyó różnica między nimi polega jedynie na dowolności oznakowania składników symbolami B względnie C. Schemat e) jest jednym z przypadków schematu a). Zbadajmy jeszcze kiedy macierz K jest macierzą osobliwą, co może mieć znaczenie w związku z dokonywanymi na niej operacjami. W tym celu zauważmy przede wszystkim, iż spośród wartości

$$\gamma_{Ap} = \Gamma_{Ap} - \Gamma_A^*; \quad \gamma_{Bp} = \Gamma_{Bp} - \Gamma_B^*; \quad \gamma_{Cp} = \Gamma_{Cp} - \Gamma_C^*$$

co najmniej dwie są różne od zera.
Gdyby bowiem zachodziło np.:

$$\gamma_{Ap} = \gamma_{Bp} = 0$$

to z uwagi na równość

$$\gamma_{Ap} + \gamma_{Bp} + \gamma_{Cp} = 0$$

musiałoby zachodzić

$$\gamma_{Cp} = 0$$

Wówczas jak widać z (II-2.29) macierz K byłaby macierzą zerową

$$K \equiv 0$$

a więc również

$$\gamma(z) = 0 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

czyli

$$\Gamma_A \equiv \Gamma_A^* ; \; \Gamma_B \equiv \Gamma_B^* ; \; \Gamma_C = 1 - \Gamma_A - \Gamma_B \equiv 1 - \Gamma_A^* - \Gamma_B^* = \Gamma_C^*$$

i reakcja nie miałaby miejsca, gdyż składniki wchodziłyby do reaktora ze stężeniami równowagowymi i przepływałyby przez reaktor nie zmieniając stężeń.
Dobierzemy więc oznakowanie literowe tak, aby:

$$\gamma_{Ap} \neq 0 \qquad \gamma_{Bp} \neq 0 \tag{II-2.43}$$

Poza tym zachodzi naturalnie (patrz (II-2.28))

$$\eta_1 \neq \eta_2 \tag{II-2.44}$$

Przypuśćmy że macierz K jest macierzą osobliwą.
Wówczas zachodzi:

$$|K| = \frac{-1}{(\eta_2-\eta_1)^2} \begin{vmatrix} \gamma_{Ap}(\eta_1-\varrho)-\gamma_{Bp}(R_{BA}-R_{CA}), & -\gamma_{Ap}(\eta_2-\varrho)+\gamma_{Bp}(R_{BA}-R_{CA}) \\ -\gamma_{Ap}(R_{AB}-R_{CB})-\gamma_{Bp}(\eta_2-\varrho), & \gamma_{Ap}(R_{AB}-R_{CB})+\gamma_{Bp}(\eta_1-\varrho) \end{vmatrix} = \tag{II-2.45}$$

czyli:

$$|K| = \frac{-1}{(\eta_2-\eta_1)^2}\Big\{\Big[\gamma_{Ap}(\eta_1-\varrho)-\gamma_{Bp}(R_{BA}-R_{CA})\Big]\Big[\gamma_{Ap}(R_{AB}-R_{CB})+\gamma_{Bp}(\eta_1-\varrho)\Big]$$

$$-\Big[\gamma_{Ap}(\eta_2-\varrho)-\gamma_{Bp}(R_{BA}-R_{CA})\Big]\Big[\gamma_{Ap}(R_{AB}-R_{CB})+\gamma_{Bp}(\eta_2-\varrho)\Big]\Big\} = 0$$

(II-2.46)

Wykonanie wskazanych działań, wykorzystanie związku: $\eta_1 + \eta_2 = \sigma$ i obustronne pomnożenie równania (II-2.46) przez $\eta_1 - \eta_2 \neq 0$ daje w wyniku:

$$(R_{AB} - R_{CB})\,\gamma_{Ap}^2 + (\sigma-2\varrho)\gamma_{Bp}\,\gamma_{Ap} - (R_{BA} - R_{CA})\,\gamma_{Bp} = 0$$

(II-2.47)

Nie może równocześnie zachodzić:

$$R_{AB} - R_{CB} = R_{BA} - R_{CA} = 0$$

gdyż ze wziązku (II-2.47) otrzymalibyśmy:

$$\sigma - 2\varrho = 0$$

i wzór (II-2.22) dałby:

$$\lambda_1 = \lambda_2 = -\frac{\sigma}{2}$$

czyli:

$$\eta_1 = \eta_2 = \frac{\sigma}{2}$$

wbrew założeniu (II-2.44)

Załóżmy więc $R_{AB} - R_{CB} = 0$ (II-2.48)

Równanie (II-2.47) możemy teraz rozwiązać ze względu na γ_{Ap}, uwzględniając związki (II-2.22) i (II-2.23).

Otrzymujemy

$$\gamma_{Ap} = -\frac{\gamma_{Bp}}{R_{AB} - R_{CB}}(\eta_1 - \varrho)$$

lub

$$\gamma_{Ap} = -\frac{\gamma_{Bp}}{R_{AB} - R_{CB}} (\eta_2 - \varrho)$$

czyli

$$\gamma_{Ap} (R_{AB} - R_{CB}) + \gamma_{Bp} (\eta_1 - \varrho) = 0 \qquad \text{(II-2.49)}$$

lub

$$\gamma_{Ap} (R_{AB} - R_{CB}) + \gamma_{Bp} (\eta_2 - \varrho) = 0 \qquad \text{(II-2.50)}$$

(Przytoczone poniżej dowody można by przeprowadzić na innej, nieco uciążliwszej drodze dochodząc do tych samych wyników. Należałoby skorzystać z zależności (II-2.49) lub (II-2.50) i dodatkowych związków między η_1, η_2, $R_{AB} - R_{CB}$ i $R_{BA} - R_{CA}$)

A. Niechaj zachodzi np. (II-2.49). Jest to równoznaczne spełnianiu związku (II-2.46). Jak widać zależność (II-2.49) powoduje zerowanie się odjemnej w równaniu (II-2.46), a więc musi zerować się również odjemnik.

$$\left[\gamma_{Ap} (\eta_2 - \varrho) - \gamma_{Bp}(R_{BA} - R_{CA})\right]\left[\gamma_{Ap}(R_{AB} - R_{CB}) + \gamma_{Bp}(\eta_2 - \varrho)\right] = 0$$

Dochodzimy ostatecznie do dwóch alternatywnych układów równań

$$\begin{aligned} \gamma_{Ap} (R_{AB} - R_{CB}) + \gamma_{Bp} (\eta_1 - \varrho) &= 0 \\ \gamma_{Ap} (R_{AB} - R_{CB}) + \gamma_{Bp} (\eta_2 - \varrho) &= 0 \end{aligned} \qquad \text{(II-2.51)}$$

$$\begin{aligned} \gamma_{Ap} (R_{AB} - R_{CB}) + \gamma_{Bp} (\eta_1 - \varrho) &= 0 \\ \gamma_{Ap} (\eta_2 - \varrho) - \gamma_{Bp} (R_{BA} - R_{CA}) &= 0 \end{aligned} \qquad \text{(II-2.52)}$$

Co najmniej jeden z tych układów powinien zgodnie z założeniem (II-2.43) posiadać rozwiązania $\gamma_{Ap} \neq 0$ i $\gamma_{Bp} \neq 0$.
Lecz wówczas musi zachodzić:

a) dla układu (II-2.51)

$$\begin{vmatrix} R_{AB} - R_{CB}, & \eta_1 - \varrho \\ R_{AB} - R_{CB}, & \eta_2 - \varrho \end{vmatrix} = 0$$

czyli

$$(R_{AB} - R_{CB})\ (\eta_2 - \eta_1) = 0$$

co jest sprzeczne z (II-2.44) względnie z (II-2.48)

b) dla układu (II-2.52)

$$\begin{vmatrix} R_{AB} - R_{CB}, & \eta_1 - \varrho \\ \eta_2 - \varrho\ , & -(R_{BA} - R_{CA}) \end{vmatrix} = 0$$

czyli:

$$\begin{vmatrix} \eta_2 - \varrho\ , & -(R_{BA} - R_{CA}) \\ R_{AB} - R_{CB}, & \eta_1 - \varrho \end{vmatrix} = 0$$

z uwagi na (II-2.24) mamy:

$$\begin{vmatrix} -(\eta_1 - \sigma + \varrho), & -(R_{BA} - R_{CA}) \\ R_{AB} - R_{CB}, & \eta_1 - \varrho \end{vmatrix} =$$

$$= - \begin{vmatrix} -\eta_1 + (\sigma - \varrho), & -(R_{BA} - R_{CA}) \\ -(R_{AB} - R_{CB}), & -\eta_1 + \varrho \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(II-2.53)}$$

Związek ten jest spełniony ponieważ $-\eta_1 = \lambda_1$ jest pierwiastkiem równania charakterystycznego (II-2.19).

Związki (II-2.52) są równoznaczne równościom

$$K_{12} = K_{22} = 0 \qquad \text{(II-2.54)}$$

Ponieważ jak łatwo sprawdzić

$$K_{11} + K_{12} = \gamma_{Ap}$$

$$K_{21} + K_{22} = \gamma_{Bp}$$

otrzymujemy:

$$K_{11} = \gamma_{Ap}$$
$$K_{21} = \gamma_{Bp} \qquad \text{(II-2.55)}$$

i macierz K ma postać:

$$K = \begin{bmatrix} \gamma_{Ap} & 0 \\ \gamma_{Bp} & 0 \end{bmatrix} \qquad \text{(II-2.56)}$$

B. Przyjęcie równości (II-2.50) prowadzi do następujących, alternatywnych układów równań:

$$\gamma_{Ap}\,(R_{AB} - R_{CB}) + \gamma_{Bp}\,(\eta_2 - \varrho) = 0$$

$$\gamma_{Ap}\,(R_{AB} - R_{CB}) + \gamma_{Bp}\,(\eta_1 - \varrho) = 0$$

który jest identyczny z rozważanym układem (II-2.51) a więc nie posiada niezerowych rozwiązań

$$\gamma_{Ap} \neq 0 \qquad \gamma_{Bp} \neq 0$$

oraz:

$$\gamma_{Ap}\,(R_{AB} - R_{CB}) + \gamma_{Bp}\,(\eta_2 - \varrho) = 0$$
$$\gamma_{Ap}\,(\eta_1 - \varrho) - \gamma_{Bp}\,(R_{BA} - R_{CA}) = 0 \qquad \text{(II-2.57)}$$

Układ ten byłby identyczny z układem (II-2.52) gdybyśmy zamienili ze sobą miejscami η_1 i η_2.

Otrzymalibyśmy w rezultacie wyznacznik (II-2.53), w którym zamiast: η_1 widniałoby η_2. Wyznacznik ten jest równy zeru, gdyż: $-\eta_2 = \lambda_2$ jest również pierwiastkiem równania charakterystycznego (II-2.19).

Związki (II-2.57) możemy zapisać jako:

$$K_{11} = K_{21} = 0 \qquad \text{(II-2.58)}$$

i z nich wynika:

$$K_{12} = \gamma_{Ap}$$
$$K_{22} = \gamma_{Bp} \qquad \text{(II-2.59)}$$

oraz:

$$K = \begin{bmatrix} 0 & \gamma_{Ap} \\ 0 & \gamma_{Bp} \end{bmatrix} \qquad \text{(II-2.60)}$$

Przy założeniu $R_{BA} - R_{CA} \neq 0$ zamiast $R_{AB} - R_{CB} \neq 0$ zasada postępowania zostaje ta sama i prowadzi do identycznych wyników.

3. <u>Obliczanie stężeń granicznych</u>

Krótkiego omówienia wymaga sposób obliczenia wielkości:

$$\Gamma_A^*, \ \Gamma_B^*, \ \Gamma_C^*$$

Weźmy pod uwagę układ (II-1.14) w postaci:

$$\begin{aligned} R_{AB}\,\Gamma_A^* - R_{BA}\,\Gamma_B^* \qquad\qquad &= 0 \\ R_{AC}\,\Gamma_A^* \qquad\qquad - R_{CA}\,\Gamma_C^* &= 0 \qquad \text{(II-3.1)} \\ R_{BC}\,\Gamma_B^* - R_{CB}\,\Gamma_C^* &= 0 \end{aligned}$$

Należy znaleźć niezerowe rowziązanie tego układu przy jednoczesnym spełnianiu związku (II-1.15)

$$\Gamma_A^* + \Gamma_B^* + \Gamma_C^* = 1$$

Warunkiem istnienia niezerowych rozwiązań układu (II-3.1) jest aby wyznacznik macierzy:

$$\begin{bmatrix} R_{AB}, & -R_{BA}, & 0 \\ R_{AC}, & 0 & -R_{CA} \\ 0 & R_{BC}, & -R_{CB} \end{bmatrix} \qquad \text{(II-3.2)}$$

był równy zeru
Stąd wynika warunek (II-1.10)

$$R_{AB}\, R_{BC}\, R_{CA} = R_{BA}\, R_{CB}\, R_{AC}$$

Jednak, aby znaleźć jednoznaczne rozwiązanie spełniające układ (II-3.1) i czyniące zadość związkowi (II-1.15) macierz (II-3.2) powinna być rzędu drugiego. Rozwiązanie wówczas nie sprawia kłopotów. Naturalnie macierz nie może być rzędu zerowego, gdyż reakcja w ogóle nie miałaby miejsca. Załóżmy więc $R_{AB} \neq 0$ i rozpatrzmy przypadki, gdy macierz (II-3.2) jest rzędu pierwszego, (co jest równoznaczne z żądaniem: $\eta_1 = 0$)
Zachodzić to może wówczas gdy:

a) $R_{AB} \neq 0, \quad R_{BA} = R_{AC} = R_{CA} = R_{BC} = R_{CB} = 0$

Mamy w tym przypadku do czynienia z reakcją

$$A \longrightarrow B$$

i naturalnie: $\Gamma_C = 0$
Układ równań przybiera postać

$$R_{AB}\ \Gamma_A^* = 0$$

przy warunku:

$$\Gamma_A^* + \Gamma_B^* = 1$$

skąd:

$$\Gamma_A^* = 0; \quad \Gamma_B^* = 1 \qquad \text{(II-3.3)}$$

b) $R_{AB} \neq 0, \; R_{BA} \neq 0 \qquad R_{AC} = R_{CA} = R_{BC} = R_{CB} = 0$

Schemat reakcji ma postać:

$$A \rightleftarrows B$$

i również:

$$\Gamma_C^* = 0$$

$$R_{AB} \; \Gamma_A^* - R_{BA} \; \Gamma_B^* = 0$$

$$\Gamma_A^* + \Gamma_B^* = 1$$

skąd:

$$\Gamma_A^* = \frac{R_{BA}}{R_{AB} + R_{BA}}; \quad \Gamma_B^* = \frac{R_{AB}}{R_{AB} + R_{BA}} \qquad \text{(II-3.4)}$$

c) $R_{AB} \neq 0, \; R_{AC} \neq 0 \qquad R_{BA} = R_{CA} = R_{BC} = R_{CB} = 0$

Reakcja zachodzi wg schematu

$$B \longleftarrow A \longrightarrow C$$

Układ:

$$R_{AB} \, \Gamma_A^* = 0$$

$$R_{AC} \, \Gamma_A^* = 0$$

$$\Gamma_A^* + \Gamma_B^* + \Gamma_C^* = 1$$

nie ma jednoznacznego rozwiązania. Otrzymamy bowiem

$$\Gamma_A^* = 0 \quad \Gamma_B^* + \Gamma_C^* = 1$$

Jest to zrozumiałe z uwagi na fakt, iż w tym przypadku stężenia graniczne zależą od wartości stężeń początkowych. Można się jednak łatwo przekonać, iż wystarczy podstawić we wzorach

(II-2.29) i (II.2.40): $\Gamma_A^* = 0$, $\eta_1 = 0$ oraz $R_{BA} = R_{CA} = R_{BC} = R_{CB} = 0$ aby otrzymać właściwe rozwiązanie w postaci:

$$\Gamma_A = \Gamma_{Ap}\, e^{-\eta_2 z}$$

$$\Gamma_B = \left(\frac{R_{AB}}{\eta_2}\Gamma_{Ap} + \Gamma_{Bp}\right) - \frac{R_{AB}}{\eta_2}\Gamma_{Ap}\, e^{-\eta_2 z} \qquad \text{(II-3.5)}$$

$$\Gamma_C = 1 - \Gamma_A - \Gamma_B$$

gdzie $\eta_2 = R_{AB} + R_{AC}$

Wynika stąd, że $\Gamma_B^* = \frac{R_{AB}}{R_{AB} + R_{AC}}\Gamma_{Ap} + \Gamma_{Bp} = \frac{k_{AB}}{k_{AB}+k_{AC}}\Gamma_{Ap} + \Gamma_{Bp}$

Sens pojęcia "stężeń granicznych" staje się jasny na podstawie otrzymanych wzorów. Zgodnie z oznaczeniem (II-1.9) mamy bowiem

$$\frac{L}{w_m} k_{MN} = R_{MN}$$

Wyrażenie $\frac{L}{w_m}$ ma wymiar czasu i nosi nazwę średniego czasu przebywania

$$\frac{L}{w_m} = \tau \qquad \text{(II-3.6)}$$

Jak łatwo się przekonać parametry η_1 i η_2 są wprost proporcjonalne do czasu przebywania τ, zaś K_{11}, K_{12}, K_{21} i K_{22} nie zależą od τ. Gdy $\tau \to \infty$ stężenia reagujących składników dążą do wartości stężeń granicznych. Analogiczna uwaga odnosi się do przypadku $\eta_1 = \eta_2 = \eta$.

III. ROZKŁAD STĘŻEŃ W CIĄGŁYCH REAKTORACH PRZEPŁYWOWYCH O PRZEPŁYWIE TŁOKOWYM Z NAŁOŻONĄ DYSPERSJA WZDŁUŻNĄ

1. Układ równań różniczkowych i ich postać macierzowa

Nałożenie dyspersji wzdłużnej na przepływ tłokowy w ciągłym reaktorze przepływowym prowadzi do układu równań:

$$D_A \frac{d^2C_A}{dx^2} - w_m \frac{dC_A}{dx} = (k_{AB} + k_{AC})\, C_A - k_{BA}\, C_B - k_{CA}\, C_C$$

$$D_B \frac{d^2C_B}{dx^2} - w_m \frac{dC_B}{dx} = - k_{AB}\, C_A + (k_{BA} + k_{BC})\, C_B - k_{CB}\, C_C$$

$$D_C \frac{d^2C_C}{dx^2} - w_m \frac{dC_C}{dx} = - k_{AC}\, C_A - k_{BC}\, C_B + (k_{CA} + k_{CB})\, C_C \qquad \text{(III-1.1)}$$

Jak wykazano w pracy [12], współczynniki dyspersji wzdłużnej: D_A, D_B, D_C można uważać w warunkach rozwiniętego przepływu burzliwego na równe sobie

$$D_A = D_B = D_C = D \qquad \text{(III-1.2)}$$

Spełnione muszą być naturalnie związki (II-1.2) i (II-1.3) Wprowadzając podstawienie (II-1.5), (II-1.7) i (II-1.9) do np. pierwszego równania (III-1.1) i uwzględniając (III-1.2) otrzymuje się:

$$\frac{D}{L\, w_m} \frac{d^2\Gamma_A}{dz^2} - \frac{d\Gamma_A}{dz} = (R_{AB} + R_{AC})\, \Gamma_A - R_{BA}\, \Gamma_B - R_{CA}\, \Gamma_C$$

Bezwymiarowa grupa $\frac{L\,w_m}{D}$ jest zmodyfikowaną liczbą Pecleta, która jest miarą intensywności dysperssji wzdłużnej w reaktorze [1].

Celem uproszczenia zapisu, w trakcie rozwiązywania układu (III-1.1) można podstawić:

$$\frac{L\,w_m}{D} = Pe = \frac{1}{\varepsilon} \qquad \text{(III-1.3)}$$

Wówczas układ (III-1.1) przyjmuje postać:

$$\varepsilon \frac{d^2 \Gamma_A}{dz^2} - \frac{d\,\Gamma_A}{dz} = (R_{AB} + R_{AC})\,\Gamma_A - R_{BA}\,\Gamma_B - R_{CA}\,\Gamma_C$$

$$\varepsilon \frac{d^2 \Gamma_B}{dz^2} - \frac{d\Gamma_B}{dz} = -\,R_{AB}\,\Gamma_A + (R_{BA} + R_{BC})\,\Gamma_B - R_{CB}\,\Gamma_C$$

$$\varepsilon \frac{d^2 \Gamma_C}{dz^2} - \frac{d\,\Gamma_C}{dz} = -\,R_{AC}\,\Gamma_A - R_{BC}\,\Gamma_B + (R_{CA} + R_{CB})\,\Gamma_C$$

(III-1.4)

Układ ten należy rozwiązać przy warunkach brzegowych [2]:

$$\varepsilon \frac{d\,\Gamma_M(z = o)}{dz} = \Gamma_M\,(z = o) - \Gamma_{Mp}$$

(III-1.5)

$$\frac{d\,\Gamma_M(z = 1)}{dz} = 0$$

(M = A, B, C)

Należy podkreślić różnicę między $\Gamma_M(z = o)$ i Γ_{Mp} które dane są następującymi wzorami

$$\Gamma_M\,(z = o) = \Gamma_M\,(+\,o)$$

i (III-1.6)

$$\Gamma_{Mp} = \Gamma_M\,(-\,o)$$

Niech Γ_A^*, Γ_B^*, Γ_C^*, będą omówionymi uprzednio stężeniami granicznymi, które oprócz zależności (II-1.14), (II-1.15) i (II-1.16) spełniają naturalnie związek:

$$\frac{d^2 \Gamma_M^*}{dz^2} = 0 \quad (M = A, B, C) \qquad \text{(III-1.7)}$$

Pamiętając o oznaczeniach (II-2.1) i (II-2.2) układowi (III-1.4) nadać można postać macierzową

$$\varepsilon \frac{d^2 (\Gamma - \Gamma^*)}{dz^2} - \frac{d(\Gamma - \Gamma^*)}{dz} = -R(\Gamma - \Gamma^*) \qquad \text{(III-1.8)}$$

Mnożąc równanie (III-1.8) lewostronnie przez macierz A (patrz (II-2.4)) dochodzi się do analogicznych przekształceniach jak w uprzednim rozdziale do równania:

$$\begin{bmatrix} \frac{d^2(\Gamma_A - \Gamma_A^*)}{dz^2} \\ \frac{d^2(\Gamma_B - \Gamma_B^*)}{dz^2} \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{d(\Gamma_A - \Gamma_A^*)}{dz} \\ \frac{d(\Gamma_B - \Gamma_B^*)}{dz} \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(R_{AB}+R_{AC}+R_{CA})(\Gamma_A - \Gamma_A^*) + (R_{BA}-R_{CA})(\Gamma_B - \Gamma_B^*) \\ (R_{AB}-R_{CB})(\Gamma_A - \Gamma_A^*) - (R_{BA}+R_{BC}+R_{CB})(\Gamma_B - \Gamma_B^*) \\ 0 \end{bmatrix}$$

i do równania równoważnego

$$\varepsilon \frac{d^2 \begin{bmatrix} \Gamma_A - \Gamma_A^* \\ \Gamma_B - \Gamma_B^* \end{bmatrix}}{dz^2} - \frac{d \begin{bmatrix} \Gamma_A - \Gamma_A^* \\ \Gamma_B - \Gamma_B^* \end{bmatrix}}{dz} = - \begin{bmatrix} -(R_{AB}+R_{AC}+R_{CA}), & R_{BA}-R_{CA} \\ R_{AB}-R_{CB}, & -(R_{BA}+R_{BC}+R_{CB}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Gamma_A - \Gamma_A^* \\ \Gamma_B - \Gamma_B^* \end{bmatrix}$$

które przy użyciu oznaczeń (II-2.6) i (II-2.7) można zanotować:

$$\varepsilon \frac{d^2 \gamma}{dz^2} - \frac{d\gamma}{dz} = - r\gamma \qquad \text{(III-1.9)}$$

Równanie to należy rozwiązać przy warunkach brzegowych

$$\frac{d\gamma(+o)}{dz} = \gamma(+o) - \gamma_p$$

$$\frac{d\gamma(1)}{dz} = 0 \qquad \text{(III-1.10)}$$

gdzie 0 jest macierzą zerową o odpowiednim wymiarze.

2. Rozwiązanie układu równań różniczkowych

Rozwiązań szczególnych równania (III-1.9) poszukujemy w postaci

$$\alpha e^{-\beta z} \qquad \text{(III-2.1)}$$

gdzie macierz: $\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_A \\ \alpha_B \end{bmatrix}$ (III-2.2)

Podstawiając (III-2.1) do (III-1.9) i upraszczając przez $e^{-\beta z}$ otrzymuje się

$$\varepsilon\beta^2\alpha + \beta\alpha + r\alpha = 0$$

czyli:

$$\left\{(\varepsilon\beta^2 + \beta)\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + r\right\}\alpha = 0$$

Oznaczając:

$$\varepsilon\beta^2 + \beta = -\bar{\lambda} \qquad \text{(III-2.3)}$$

mamy:

$$(-\bar{\lambda}E + r)\alpha = 0$$

czyli:

$$(\bar{\lambda}E - r)\alpha = 0 \qquad \text{(III-2.4)}$$

Warunkiem otrzymania niezerowych rozwiązań

$$\alpha \neq \begin{bmatrix} 0 \\ \\ 0 \end{bmatrix}$$

jest zerowanie się wyznacznika

$$|\bar{\lambda} E - r| = 0$$

Powyższe równanie jest równaniem charakterystycznym macierzy r, czyli równaniem (II-2.19)
Rozwiązaniami są więc:

$$\bar{\lambda}_{1,2} = \lambda_{1,2} = - \eta_{1,2} \qquad \text{(III-2.5)}$$

Równanie charakterystyczne (II-2.19) otrzymuje się rozwiązując układ równań różniczkowych (II-2.8)

$$\frac{d\gamma}{dz} = r\gamma$$

Za jego całki szczególnie w przypadku $\eta_1 \neq \eta_2$ można przyjąć funkcje (patrz (II-2.40))

$$\gamma_{A1} = K_{11}\, e^{-\eta_1 z} \qquad \gamma_{A2} = K_{12}\, e^{-\eta_2 z}$$

$$\gamma_{B1} = K_{21}\, e^{-\eta_1 z} \qquad \gamma_{B2} = K_{22}\, e^{-\eta_2 z}$$

Wartości stałych K_{11}, K_{12}, K_{21}, K_{22} otrzymano przy rozwiązywaniu układu bezdyspersyjnego na innej drodze, lecz można je otrzymać również z rozwiązania równania (III-2.4). Podstawiając $\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_1$ otrzymuje się stałe K_{11} i K_{21}, zaś podstawiając $\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_2$ otrzymuje się K_{12} i K_{22}.
Kładąc zaś w równaniu (III-2.3) kolejno $\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_1$ oraz $\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_2$ i rozwiązując je ze względu na β otrzymuje się

$$\beta_{11} = \frac{-1 + \sqrt{1 - 4\lambda_1 \varepsilon}}{2\varepsilon} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\varepsilon\eta_1}}{2\varepsilon}$$

$$\beta_{12} = \frac{-1 - \sqrt{1 - 4\lambda_1 \varepsilon}}{2\varepsilon} = \frac{-1 - \sqrt{1 + 4\varepsilon\eta_1}}{2\varepsilon} \qquad \text{(III-2.6)}$$

$$\beta_{21} = \frac{-1+\sqrt{1-4\lambda_2\varepsilon}}{2\varepsilon} = \frac{-1+\sqrt{1+4\varepsilon\eta_2}}{2\varepsilon}$$

$$\beta_{22} = \frac{-1-\sqrt{1-4\lambda_2\varepsilon}}{2\varepsilon} = \frac{-1-\sqrt{1+4\varepsilon\eta_2}}{2\varepsilon} \qquad \text{(III-2.6)}$$

Podstawienie do równania (III-2.4) $\lambda = \bar{\lambda}_1$, jest z uwagi na zależność (II-2.3) względnie (III-2.6) równoznaczne podstawieniu $\beta = \beta_{11}$ lub $\beta = \beta_{12}$. Niech wartości $\beta = \beta_{11}$ odpowiada rozwiązanie:

$$\alpha_{11} = \begin{bmatrix} \alpha_{A11} \\ \\ \alpha_{B11} \end{bmatrix}$$

zaś wartości $\beta = \beta_{12}$ odpowiada rozwiązanie

$$\alpha_{12} = \begin{bmatrix} \alpha_{A12} \\ \\ \alpha_{B12} \end{bmatrix}$$

Ze względu na powyższe spostrzeżenia zachodzi

$$\alpha_{11} = \alpha_{12} = \begin{bmatrix} K_{12} \\ \\ K_{21} \end{bmatrix} \qquad \text{(III-2.7)}$$

Analogicznie, podstawienie do (III-2.4) $\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_2$ odpowiada podstawieniu $\beta = \beta_{21}$ lub $\beta = \beta_{22}$. Dla $\beta = \beta_{21}$ znajdujemy α_{21}, zaś dla $\beta = \beta_{22}$ znajdujemy α_{22} a więc:

$$\alpha_{21} = \alpha_{22} = \begin{bmatrix} K_{12} \\ \\ K_{22} \end{bmatrix} \qquad \text{(III-2.8)}$$

Rozwiązanie ogólne równania (III-1.9) można więc napisać w postaci:

$$\gamma(z) = K \begin{bmatrix} C_1 e^{-\beta_{11} z} + C_2 e^{-\beta_{12} z} \\ C_3 e^{-\beta_{21} z} + C_4 e^{-\beta_{22} z} \end{bmatrix} \qquad \text{(III-2.9)}$$

Obliczmy:

$$\frac{d\gamma(z)}{dz} = K \begin{bmatrix} C_1 \beta_{11} e^{-\beta_{11} z} + C_2 \beta_{12} e^{-\beta_{12} z} \\ C_3 \beta_{21} e^{-\beta_{21} z} + C_4 \beta_{22} e^{-\beta_{22} z} \end{bmatrix} \qquad \text{(III-2.10)}$$

oraz:

$$\gamma(+o) = K \begin{bmatrix} C_1 + C_2 \\ C_3 + C_4 \end{bmatrix}$$

$$\varepsilon \frac{d\gamma(+o)}{dz} = -\varepsilon K \begin{bmatrix} C_1 \beta_{11} + C_2 \beta_{12} \\ C_3 \beta_{21} + C_4 \beta_{22} \end{bmatrix}$$

$$\frac{d\gamma(1)}{dz} = -K \begin{bmatrix} C_1 \beta_{11} e^{-\beta_{11}} + C_2 \beta_{12} e^{-\beta_{12}} \\ C_3 \beta_{21} e^{-\beta_{21}} + C_4 \beta_{22} e^{-\beta_{22}} \end{bmatrix}$$

Pierwszy warunek brzegowy (III-1.10) prowadzi do związku

$$-\varepsilon K \begin{bmatrix} C_1 \beta_{11} + C_2 \beta_{12} \\ C_3 \beta_{21} + C_4 \beta_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_1 + C_2 \\ C_3 + C_4 \end{bmatrix} - \gamma_p$$

czyli:

$$K \begin{bmatrix} C_1(1 + \varepsilon\beta_{11}) + C_2(1 + \varepsilon\beta_{12}) \\ C_3(1 + \varepsilon\beta_{21}) + C_4(1 + \varepsilon\beta_{22}) \end{bmatrix} = \gamma_p$$

Z wzoru (II-2.40) wynika:

$$\gamma_p = K \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

i ostatecznie otrzymujemy:

$$\begin{bmatrix} C_1(1 + \varepsilon\beta_{11}) + C_2(1 + \varepsilon\beta_{12}) \\ C_3(1 + \varepsilon\beta_{21}) + C_4(1 + \varepsilon\beta_{22}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \qquad \text{(III-2.11)}$$

Drugi warunek (III-1.10) sprowadza się do zależności

$$\begin{bmatrix} C_1 \beta_{11} e^{-\beta_{11}} + C_2 \beta_{12} e^{-\beta_{12}} \\ C_3 \beta_{21} e^{-\beta_{21}} + C_4 \beta_{21} e^{-\beta_{22}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \qquad \text{(III-2.12)}$$

Przekonać się można, że związki (III-2.11) i (III-2.12) są słuszne również wówczas, gdy macierz K jest macierzą osobliwą. Należy wziąć pod uwagę, iż w tym przypadku nie może ona przybierać innych postaci, niż danych wzorami (II-2.56) lub

(II-2.60). Układ równań (III-2.11) i (III-2.12) jest równoważny innemu układowi równań macierzowych

$$\begin{bmatrix} 1+\varepsilon\beta_{11}, & 1+\varepsilon\beta_{12} \\ \beta_{11}\, e^{-\beta_{11}}, & \beta_{12}\, e^{-\beta_{12}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \qquad \text{(III-2.13)}$$

$$\begin{bmatrix} 1+\varepsilon\beta_{21}, & 1+\varepsilon\beta_{22} \\ \beta_{21}\, e^{-\beta_{21}}, & \beta_{22}\, e^{-\beta_{22}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_3 \\ C_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \qquad \text{(III-2.14)}$$

Rozwiązanie równań (III-2.13) i (III-2.14) daje w wyniku

$$\begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = \frac{1}{(1+\varepsilon\beta_{11})\,\beta_{12} e^{-\beta_{12}} - (1+\varepsilon\beta_{12})\,\beta_{11} e^{-\beta_{11}}} \begin{bmatrix} \beta_{12}\, e^{-\beta_{12}} \\ -\beta_{11} e^{-\beta_{11}} \end{bmatrix} \qquad \text{(III-2.15)}$$

$$\begin{bmatrix} C_3 \\ C_4 \end{bmatrix} = \frac{1}{(1+\varepsilon\beta_{21})\,\beta_{22} e^{-\beta_{22}} - (1+\varepsilon\beta_{22})\,\beta_{21} e^{-\beta_{21}}} \begin{bmatrix} \beta_{22} e^{-\beta_{22}} \\ -\beta_{21} e^{-\beta_{21}} \end{bmatrix} \qquad \text{(III-2.16)}$$

Ponieważ z uwagi na podstawienie (III-2.6) słuszne są zależności

$$\begin{aligned} \beta_{11} + \beta_{12} &= -\frac{1}{\varepsilon} \\ \beta_{21} + \beta_{22} &= -\frac{1}{\varepsilon} \end{aligned} \qquad \text{(III-2.17)}$$

związki (III-2.15) i (II-2.16) można podstawić w postaci:

$$\begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = \frac{1}{(1+\varepsilon\beta_{11})^2 e^{\beta_{11}} - (1+\varepsilon\beta_{12})^2 e^{\beta_{12}}} \begin{bmatrix} (1+\varepsilon\beta_{11})\, e^{\beta_{11}} \\ -(1+\varepsilon\beta_{12})\, e^{\beta_{12}} \end{bmatrix} \tag{III-2.18}$$

$$\begin{bmatrix} C_3 \\ C_4 \end{bmatrix} = \frac{1}{(1+\varepsilon\beta_{21})^2 e^{\beta_{21}} - (1+\varepsilon\beta_{22})^2 e^{\beta_{22}}} \begin{bmatrix} (1+\varepsilon\beta_{21})\, e^{\beta_{21}} \\ -(1+\varepsilon\beta_{22})\, e^{\beta_{22}} \end{bmatrix} \tag{III-2.19}$$

Podstawiając do (III-2.9) obliczone wartości stałych C_1, C_2, C_3 i C_4 otrzymuje się formę macierzową rozwiązania równania (III-1,9) spełniającego warunki brzegowe (III-1.10).

$$\gamma = K \begin{bmatrix} \dfrac{(1+\varepsilon\beta_{11})e^{\beta_{11}(1-z)} - (1+\varepsilon\beta_{12})e^{\beta_{12}(1-z)}}{(1+\varepsilon\beta_{11})^2 e^{\beta_{11}} - (1+\varepsilon\beta_{12})^2 e^{\beta_{12}}} \\ \\ \dfrac{(1+\varepsilon\beta_{21}e)^{\beta_{21}(1-z)} - (1+\varepsilon\beta_{22})e^{\beta_{22}(1-z)}}{(1+\varepsilon\beta_{21})^2 e^{\beta_{21}} - (1+\varepsilon\beta_{22})^2 e^{\beta_{22}}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \beta_{11} \neq \beta_{21} \\ \\ \beta_{12} \neq \beta_{22} \end{pmatrix} \tag{III-2.20}$$

Celem zapisania otrzymanego wzoru w bardziej zwartej postaci oznaczmy

$$\varphi_i(\varepsilon,\beta_{i1},\beta_{i2},z) = \frac{(1+\varepsilon\beta_{i1})\, e^{\beta_{i1}(1-z)} - (1+\varepsilon\beta_{i2})\, e^{\beta_{i2}(1-z)}}{(1+\varepsilon\beta_{i1})^2 e^{\beta_{i1}} - (1+\varepsilon\beta_{i1})^2\, e^{\beta_{i2}}} \qquad (i=1.2)$$

(III-2.21)

wówczas:

$$\gamma = K \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \\ \varphi_2 \end{bmatrix} (\varphi_1 \neq \varphi_2) \qquad \text{(III-2.22)}$$

Wprowadźmy do powyższych wzorów oznaczenia spotykane w literaturze [4]

Podstawiając:

$$\frac{1}{\varepsilon} = Pe = 2p$$

$$\sqrt{1 + 4\varepsilon\eta_i} = \sqrt{1 + \frac{2\eta_i}{p}} = q_i \quad (i = 1, 2) \qquad \text{(III-2.23)}$$

skąd

$$\beta_{11} = -p\,(1 - q_1) \qquad \beta_{12} = -p(1 + q_1)$$

$$\beta_{21} = -p\,(1 - q_2) \qquad \beta_{22} = -p(1 + q_2)$$

$$1+\varepsilon\beta_{11} = \frac{1+q_1}{2} \qquad 1+\varepsilon\beta_{12} = \frac{1-q_1}{2} \qquad \text{(III-2.24)}$$

$$1+\varepsilon\beta_{21} = \frac{1+q_2}{2} \qquad 1+\varepsilon\beta_{22} = \frac{1-q_2}{2}$$

Otrzymuje się:

$$\gamma = 2K\left[\begin{array}{l} \dfrac{(1+q_1)\exp\left[-p(1-q_1)(1-z)\right]-(1-q_1)\exp\left[-p(1+q_1)(1-z)\right]}{(1+q_1)^2\exp\left[-p(1-q_1)\right]-(1-q_1)^2\exp\left[-p(1+q_1)\right]} \\ \\ \dfrac{(1+q_2)\exp\left[-p(1-q_2)(1-z)\right]-(1-q_2)\exp\left[-p(1+q_2)(1-z)\right]}{(1+q_2)^2\exp\left[-p(1-q_2)\right]-(1-q_2)^2\exp\left[-p(1+q_2)\right]} \end{array}\right]$$

$$(\beta_{11} \neq \beta_{21},\ \beta_{12} \neq \beta_{22})$$

czyli $q_1 \neq q_2$

(III-2.25)

Niech:

$$\Phi_i(p,q_i,z) = 2\,\frac{(1+q_i)\exp\left[-p(1-q_i)(1-z)\right]-(1-q_i)\exp\left[-p(1+q_i)(1-z)\right]}{(1+q_i)^2\exp\left[-p(1-q_i)\right]-(1-q_i)^2\exp\left[-p(1+q_i)\right]}$$

$$(i = 1,2) \qquad \text{(III-2.26)}$$

przy czym naturalnie zachodzi

$$\Phi_i(p,\ q_i,\ z) = \varphi_i(\varepsilon_1, \beta_{i1}, \beta_{i2},\ z) \qquad \text{(III-2.27)}$$

$$(i = 1,\ 2)$$

Mamy więc:

$$\gamma = K\begin{bmatrix} \Phi_1\ (p,\ q_1,\ z) \\ \\ \Phi_2\ (p,\ q_2,\ z) \end{bmatrix} \qquad \text{(III-2.28)}$$

$$(\Phi_1 \neq \Phi_2)$$

Załóżmy teraz $\eta_1 = \eta_2 = \eta$ (patrz (II-2.33) i (II-2.34). Z równania (III-2.3) otrzymuje się

$$\beta_{11} = \beta_{21} = \frac{-1 + \sqrt{1+4\varepsilon\eta}}{2}$$

$$\beta_{12} = \beta_{22} = \frac{-1 - \sqrt{1+4\varepsilon\eta}}{2} \qquad \text{(III-2.29)}$$

Wówczas macierz (patrz wzór (II-2.42))

$$\mathbf{r} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ R_{AB} - R_{CB}, & 0 \end{bmatrix} - \eta \mathbf{E}$$

i równanie (III-1.9) przyjmuje postać:

$$\varepsilon \frac{d^2\gamma}{dz^2} - \frac{d\gamma}{dz} + \left\{ \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ R_{AB} - R_{CB}, & 0 \end{bmatrix} - \eta \mathbf{E} \right\} \gamma = 0 \qquad \text{(III-2.30)}$$

Należy je rozwiązać przy warunkach brzegowych (III-1.10)

Poszukiwanie rozwiązania równania (III-2.30) spełniającego podane warunki brzegowe jest jednak dosyć żmudne. W szczególności dotyczy to wyznaczenia stałych całkowania. Wygodniej pójść inną drogą znajdując postać graniczną funkcji $\gamma(z)$ danej wzorem (III-2.30) gdy:

$$\beta_{11} \longrightarrow \beta_{21} \longrightarrow \beta_1$$

$$\beta_{12} \longrightarrow \beta_{22} \longrightarrow \beta_2$$

czyli innymi słowy gdy:

$$\eta_1 \longrightarrow \eta_2 \longrightarrow \eta = \frac{\sigma}{2} = \varrho$$

Celem obliczenia tej granicy napiszmy:

$$\eta_1 = \frac{\sigma}{2} - \frac{\sqrt{\Delta}}{2} = \eta + h$$

$$\eta_2 = \frac{\sigma}{2} + \frac{\sqrt{\Delta}}{2} = \eta - h \qquad \text{(III-2.31)}$$

$$\eta_1 - \eta_2 = -\sqrt{\Delta} = 2\,h$$

gdzie:

$$h = -\frac{\sqrt{\Delta}}{2}$$

przy czym zgodnie z wzorem (II-2.22)

$$\Delta = (\sigma - 2\varrho)^2 + 4(R_{AB} - R_{CB})(R_{BA} - R_{CA})$$

Dla skrócenia zapisu oznaczamy

$$R_{BA} - R_{CA} = a$$

$$R_{AB} - R_{CB} = b \qquad \text{(III-2.32)}$$

Wówczas:

$$K = \begin{bmatrix} \dfrac{\gamma_{Ap}(\eta+h-\varrho) - \gamma_{Bp}\,a}{2\,h}, & -\dfrac{\gamma_{Ap}(\eta-h-\varrho) - \gamma_{Bp}\,a}{2\,h} \\ -\dfrac{\gamma_{Ap}b + \gamma_{Bp}(\eta-h-\varrho)}{2\,h}, & \dfrac{\gamma_{Ap}b + \gamma_{Bp}(\eta+h-\varrho)}{2\,h} \end{bmatrix} \qquad \text{(III-2.33)}$$

Na mocy (III-2.21) i (III-2.22) otrzymujemy:

$$\gamma_A = \frac{\left[\gamma_{Ap}(\eta+h-\varrho) - \gamma_{Bp}a\right]\varphi_1 - \left[\gamma_{Ap}(\eta-h-\varrho) - \gamma_{Bp}a\right]\varphi_2}{2\,h} \qquad \text{(III-2.34)}$$

$$\gamma_B = \frac{-\left[\gamma_{Ap}b + \gamma_{Bp}(\eta-h-\varrho)\right]\varphi_1 + \left[\gamma_{Ap}b + \gamma_{Bp}(\eta+h-\varrho)\right]\varphi_2}{2\,h} \qquad \text{(III-2.35)}$$

Granice wyrażeń (III-2.34) i (III-2.35) przy $h \to o$ obliczmy stosując regułę do L'Hospitala.

W dalszych obliczeniach potrzebne nam będą poniższe wyrażenia i ich granice. Z uwagi na równania (III-2.6) mamy:

$$\beta_{11} = \frac{-1+\sqrt{1+4\varepsilon(\eta+h)}}{2\varepsilon}, \quad \lim_{h\to o} \beta_{11} = \frac{-1+\sqrt{1+4\varepsilon\eta}}{2\varepsilon} = \beta_1$$

$$\beta_{12} = \frac{-1-\sqrt{1+4\varepsilon(\eta+h)}}{2\varepsilon}, \quad \lim_{h\to o} \beta_{12} = \frac{-1-\sqrt{1+4\varepsilon\eta}}{2\varepsilon} = \beta_2$$

$$\beta_{21} = \frac{-1+\sqrt{1+4\varepsilon(\eta-h)}}{2\varepsilon}, \quad \lim_{h\to o} \beta_{21} = \frac{-1+\sqrt{1+4\varepsilon\eta}}{2\varepsilon} = \beta_1$$

$$\beta_{22} = \frac{-1-\sqrt{1+4\varepsilon(\eta-h)}}{2\varepsilon}, \quad \lim_{h\to o} \beta_{22} = \frac{-1-\sqrt{1+4\varepsilon\eta}}{2\varepsilon} = \beta_2$$

(III-2.36)

$$\frac{d\beta_{11}}{dh} = \frac{1}{\sqrt{1+4\varepsilon(\eta+h)}} \to \frac{1}{\sqrt{1+4\varepsilon\eta}} = \frac{1}{\varepsilon(\beta_1-\beta_2)}$$

$$\frac{d\beta_{12}}{dh} = \frac{-1}{\sqrt{1+4\varepsilon(\eta+h)}} \to \frac{-1}{\sqrt{1+4\varepsilon\eta}} = \frac{-1}{\varepsilon(\beta_1-\beta_2)}$$

(III-2.37)

$$\frac{d\beta_{21}}{dh} = \frac{-1}{\sqrt{1+4\varepsilon(\eta-h)}} \to \frac{-1}{\sqrt{1+4\varepsilon\eta}} = \frac{-1}{\varepsilon(\beta_1-\beta_2)}$$

$$\frac{d\beta_{22}}{dh} = \frac{1}{\sqrt{1+4\varepsilon(\eta-h)}} \to \frac{1}{\sqrt{1+4\varepsilon\eta}} = \frac{1}{\varepsilon(\beta_1-\beta_2)}$$

Wyrażenia (III-2.34) i (III-2.35) stają się dla h = o wyrażeniami nieoznaczonymi typu $\frac{0}{0}$

Obliczmy

$$\lim_{h\to o} \frac{d\varphi_1}{dh} = \lim_{h\to o}\left[\frac{\partial\varphi_1}{\partial\beta_{11}}\frac{d\beta_{11}}{dh} + \frac{\partial\varphi_1}{\partial\beta_{12}}\frac{d\beta_{12}}{dh}\right] =$$

$$= \frac{1}{\varepsilon(\beta_1-\beta_2)}\lim_{h\to o}\left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial\beta_{11}} - \frac{\partial\varphi_1}{\partial\beta_{12}}\right) =$$

$$\frac{1}{\varepsilon(\beta_1-\beta_2)}\lim_{h\to o}\left\{\frac{\varepsilon\left(e^{\beta_{11}(1-z)}+e^{\beta_{12}(1-z)}\right)+}{(1+\varepsilon\beta_{11})^2 e^{\beta_{11}} - (1+\varepsilon\beta_{12})^2 e^{\beta_{12}}}\right.$$

$$\left.\frac{+(1-z)\left[(1+\varepsilon\beta_{11})e^{\beta_{11}(1-z)}+(1+\varepsilon\beta_{12})e^{\beta_{12}(1-z)}\right]}{}\right\}$$

$$-\frac{(1+\varepsilon\beta_{11})e^{\beta_{11}(1-z)}-(1+\varepsilon\beta_{12})e^{\beta_{12}(1-z)}}{\left[(1+\varepsilon\beta_{11})^2 e^{\beta_{11}}-(1+\varepsilon\beta_{12})^2 e^{\beta_{12}}\right]^2}\cdot$$

$$\cdot\left\{2\varepsilon\left[(1+\varepsilon\beta_{11})e^{\beta_{11}}+(1+\varepsilon\beta_{12})e^{\beta_{12}}\right]\left[(1+\varepsilon\beta_{11})^2 e^{\beta_{11}}+(1+\varepsilon\beta_{12})^2 e^{\beta_{12}}\right]\right\}$$

$$\lim_{h\to o}\frac{d\varphi_1}{dh} = \frac{-1}{\varepsilon(\beta_1-\beta_2)}\left\{z\,\frac{(1+\varepsilon\beta_1)e^{\beta_1(1-z)}+(1+\varepsilon\beta_2)e^{\beta_2(1-z)}}{(1+\varepsilon\beta_1)^2 e^{\beta_1}-(1+\varepsilon\beta_2)^2 e^{\beta_2}}+\right.$$

$$+\varphi\frac{(1+\varepsilon\beta_1)(1+2\varepsilon+\varepsilon\beta_1)e^{\beta_1}+(1+\varepsilon\beta_2)(1+2\varepsilon+\varepsilon\beta_2)e^{\beta_2}}{(1+\varepsilon\beta_1)^2 e^{\beta_1}-(1+\varepsilon\beta_2)^2 e^{\beta_2}}-$$

$$\left.-\frac{(1+\varepsilon+\varepsilon\beta_1)e^{\beta_1(1-z)}+(1+\varepsilon+\varepsilon\beta_2)e^{\beta_2(1-z)}}{(1+\beta_1)^2 e^{\beta_1}-(1+\varepsilon\beta_2)^2 e^{\beta_2}}\right\} \qquad \text{(III-2.38)}$$

gdzie:

$$\varphi=\lim_{h\to 0}\varphi_1=\lim_{h\to 0}\varphi_2=\frac{(1+\varepsilon\beta_1)e^{\beta_1(1-z)}-(1+\varepsilon\beta_2)e^{\beta_2(1-z)}}{(1+\varepsilon\beta_1)^2 e^{\beta_1}-(1+\varepsilon\beta_2)^2 e^{\beta_2}}$$

(III-2.39)

Analogicznie oblicza się

$$\lim_{h\to 0}\frac{d\varphi_2}{dh}=\lim_{h\to 0}\left[\frac{\partial\varphi_2}{\partial\beta_{21}}\frac{d\beta_{21}}{dh}+\frac{\partial\varphi_2}{\partial\beta_{22}}\frac{d\beta_{22}}{dh}\right]=$$

$$=\frac{-1}{\varepsilon(\beta_1-\beta_2)}\lim_{h\to 0}\frac{\partial\varphi_2}{\partial\beta_{21}}-\frac{\partial\varphi_2}{\partial\beta_{22}}$$

Ponieważ $\beta_{21}\to\beta_1$ i $\beta_{22}\to\beta_2$, zaś funkcję φ_2 otrzymać można z funkcji φ_1 przez zmianę β_{11} na β_{21} i β_{12} na β_{22}, możemy skorzystać z uprzedniego obliczenia otrzymując

$$\lim_{h\to 0}\frac{d\varphi_2}{dh}=\frac{-1}{\varepsilon(\beta_1-\beta_2)}\left\{z\frac{(1+\varepsilon\beta_1)e^{\beta_1(1-z)}+(1+\varepsilon\beta_2)e^{\beta_2(1-z)}}{(1+\varepsilon\beta_1)^2 e^{\beta_1}-(1+\varepsilon\beta_2)^2 e^{\beta_2}}+\right.$$

$$+\varphi\,\frac{(1+\varepsilon\beta_1)(1+2\varepsilon+\varepsilon\beta_1)e^{\beta_1}+(1+\varepsilon\beta_2)(1+2\varepsilon+\varepsilon\beta_2)e^{\beta_2}}{(1+\varepsilon\beta_1)^2\,e^{\beta_1}-(1+\varepsilon\beta_2)^2\,e^{\beta_2}}-$$

$$-\frac{(1+\varepsilon+\varepsilon\beta_1)\,e^{\beta_1(1-z)}+(1+\varepsilon+\varepsilon\beta_2)e^{\beta_2(1-z)}}{(1+\varepsilon\beta_1)^2\,e^{\beta_1}-(1+\varepsilon\beta_2)^2\,e^{\beta_2}}=-\lim_{h\to 0}\frac{d\varphi_1}{dh}$$

(III(2.40)

Zgodnie z wzorami (II-2.33) i (II-34) dla $\eta_1=\eta_2=\eta$ zachodzi ponadto zawsze

$$a=R_{BA}-R_{CA}=0 \qquad \eta-\varrho=0$$

a więc:

$$\lim_{\substack{\eta_1\to\eta\\ \eta_2\to\eta}}\gamma_A=\lim_{h\to 0}\gamma_A=$$

$$=\lim_{h\to 0}\frac{\gamma_{Ap}\,\varphi_1+\gamma_{Ap}\varphi_2+\left[\gamma_{Ap}(\eta-\varrho+h)-\gamma_{Bp}\,a\right]\frac{d\varphi_1}{dh}-\left[\gamma_{Ap}(\eta-\varrho-h)-\gamma_{Bp}a\right]\frac{d\varphi_2}{dh}}{2}$$

$$=\lim_{h\to 0}\frac{\gamma_{Ap}\,(\varphi_1+\varphi_2)-\left[2\,\gamma_{Ap}(\eta-\varrho)-2\,\gamma_{Bp}\,a\right]\frac{d\varphi_2}{dh}}{2}$$

i ostatecznie:

$$\lim_{\substack{\eta_1\to\eta\\ \eta_2\to\eta}}\gamma_A=\gamma_{Ap}\varphi \qquad \text{(III-2.41)}$$

$$\lim_{\substack{\eta_1\to\eta\\ \eta_2\to\eta}}\gamma_B=\lim_{h\to 0}\gamma_B=$$

$$= \lim_{h \to o} \frac{\gamma_{Bp}(\varphi_1+\varphi_2) - \left[\gamma_{Ap} b + \gamma_{Bp}(\eta - \varrho - h)\right] \frac{d\varphi_1}{dh} + \left[\gamma_{Ap} b + \gamma_{Bp}(\eta - \varrho + h)\right] \frac{d\varphi_2}{dh}}{2} =$$

$$= \lim_{h \to o} \frac{\gamma_{Bp}(\varphi_1 + \varphi_2) + \left[2\gamma_{Ap} b + 2\gamma_{Bp}(\eta - \varrho)\right] \frac{d\varphi_2}{dh}}{2}$$

W rezultacie

$$\lim_{\substack{\eta_1 \to \eta \\ \eta_2 \to \eta}} \gamma_B = \gamma_{Bp}\varphi + b\,\gamma_{Ap} \lim_{h \to o} \frac{d\varphi_2}{dh} = \tag{III-2.42}$$

$$= \gamma_{Bp}\varphi + (R_{AB} - R_{CB})\,\gamma_{Ap} \lim_{h \to o} \frac{d\varphi_2}{dh}$$

Tak więc:

$$\gamma_A = \gamma_{Ap}\varphi$$

$$\gamma_B = \gamma_{Bp}\varphi + (R_{AB} - R_{CB})\,\gamma_{Ap} \lim_{h \to o} \frac{d\varphi_2}{dh}$$

Otrzymane rozwiązanie równania (III-2.30) można zapisać w postaci:

$$\gamma = K' \begin{bmatrix} \varphi \\ \psi \end{bmatrix} \tag{III-2.43}$$

gdzie macierz K' dana jest wzorem (II-2.35), funkcja $\varphi = \varphi(\varepsilon, \beta_1, \beta_2, z)$ wzorem (III-2.39)

zaś:

$$\psi = \frac{1}{\varepsilon(\beta_1 - \beta_2)} \left\{ z \frac{(1+\varepsilon\beta_1)\, e^{\beta_1(1-z)} + (1+\varepsilon\beta_2)\, e^{\beta_2(1-z)}}{(1+\varepsilon\beta_1)^2\, e^{\beta_1} - (1+\varepsilon\beta_2)^2\, e^{\beta_2}} + \right.$$

$$+ \varphi \frac{(1+\varepsilon\beta_1)(1+2\varepsilon+\varepsilon\beta_1)\, e^{\beta_1} + (1+\varepsilon\beta_2)(1+2\varepsilon+\varepsilon\beta_2)\, e^{\beta_2}}{(1+\varepsilon\beta_1)^2\, e^{\beta_1} - (1+\varepsilon\beta_2)^2\, e^{\beta_2}}$$

$$\left. - \frac{(1+\varepsilon+\varepsilon\beta_1)\, e^{\beta_1(1-z)} + (1+\varepsilon+\varepsilon\beta_2)\, e^{\beta_2(1-z)}}{(1+\varepsilon\beta_1)^2\, e^{\beta_1} - (1+\varepsilon\beta_2)^2\, e^{\beta_2}} \right\} \quad \text{(III-2.44)}$$

Sprawdzić można bezpośrednio, że funkcja γ określona wzorem (III-2.43) spełnia równanie różniczkowe (III-2.30) oraz warunki brzegowe (III-1.10).

Wprowadźmy oznaczenia (III-2.23) i (III-2.24) zmieniając indeksowanie:

$$\frac{1}{\varepsilon} = Pe = 2p; \quad \sqrt{1+4\varepsilon\eta} = \sqrt{1+\frac{2\eta}{p}} = q$$

$$\beta_1 = -p(1-q) \qquad \beta_2 = -p(1+q) \qquad \text{(III-2.45)}$$

$$1+\varepsilon\beta_1 = \frac{1+q}{2} \qquad 1+\varepsilon\beta_2 = \frac{1-q}{2}$$

Wówczas w macierzy kolumnowej we wzorze (III-2.43) zamiast funkcji φ i ψ wystąpią funkcje Φ i Ψ

$$\gamma = K' \begin{bmatrix} \Phi \\ \Psi \end{bmatrix} \qquad \text{(III-2.46)}$$

przy czym Φ dane jest zależnością (III-2.26), a więc:

$$\Phi = \Phi(p,q,z) = 2\, \frac{(1+q)\exp\left[-p(1-q)(1-z)\right] - (1-q)\exp\left[-p(1+q)(1-z)\right]}{(1+q)^2\exp\left[-p(1-q)\right] - (1-q)^2\exp\left[-p(1+q)\right]}$$

(III-2.47)

zaś:

$$\psi = \psi(p,q,z) = \frac{2}{q\left\{(1+q)^2\exp\left[-p(1-q)\right]-(1-q)^2\exp\left[-p(1+q)\right]\right\}}$$

$$\left\{z\left[(1+q)\exp\left[-p(1-q)(1-z)\right]+(1-q)\exp\left[-p(1+q)(1-z)\right]\right]+\right.$$

$$+\Phi\left[(1+q)\left(\frac{1}{p}+\frac{1+q}{2}\right)\exp\left[-p(1-q)\right]+(1-q)\left(\frac{1}{p}+\frac{1-q}{2}\right)\exp\left[-p(1+q)\right]\right]$$

$$\left.-\left[\left[\frac{1}{p}+(1+q)\right]\exp\left[-p(1-q)(1-z)\right]+\left[\frac{1}{p}+(1-q)\right]\exp\left[-p(1+q)(1-z)\right]\right]\right\}$$

(III-2.48)

Reasumując możemy napisać:
Rozwiązanie równania (III-1.9) ma postać:

$$\gamma = K\begin{bmatrix}\Phi_1\\ \Phi_2\end{bmatrix} \qquad \text{(III-2.49)}$$

dla różnych pierwiastków charakterystycznych macierzy r

$$\gamma = K'\begin{bmatrix}\Phi\\ \Psi\end{bmatrix} \qquad \text{(III-2.50)}$$

dla podwójnego pierwiastka charakterystycznego macierzy r
Macierze K i K' dane są wzorami (II-2.28) względnie (II-2.35), funkcje Φ_1 i Φ_2 wzorem (III-2.26), funkcja Φ wzorem (III-2.47), zaś funkcja Ψ wzorem (III-2.48).

IV. SPRAWDZENIE OTRZYMANYCH ZALEŻNOŚCI

1. Graniczne wartości liczby Pecleta: Pe = 0; Pe = ∞

Słuszność otrzymanych wzorów należy sprawdzić w przypadkach krańcowych tzn. dla całkowitego braku mieszania, jak i dla doskonałego wymieszania. Brak dyspersji wzdłużnej, czyli brak mieszania jest scharakteryzowany wartością współczynnika D = 0 czyli $\varepsilon = 0$, a więc $p = \frac{1}{2}\,Pe = \infty$

Doskonałemu wymieszaniu odpowiada $D = \infty$ czyli: $\varepsilon = \infty$ a więc $p = \frac{1}{2}\,Pe = 0$

A. Przypadek braku dyspersji wzdłużnej: $p = \frac{1}{2}\,Pe = \infty$

Należy znaleźć granice:

$$\lim_{p\to\infty} \Phi_i =$$

$$\lim_{p\to\infty} 2\,\frac{(1+q_i)\exp\left[-p(1-q_i)(1-z)\right]-(1-q_i)\exp\left[-p(1+q_i)(1-z)\right]}{(1+q_i)^2\exp\left[-p(1-q_i)\right]-(1-q_i)^2\exp\left[-p(1+q_i)\right]} =$$

$$= \lim_{p\to\infty} 2\,\frac{(1+q_i)-(1-q_i)\exp\left[-2pq_i(1-z)\right]}{(1+q_i)^2-(1-q_i)^2\exp\left[-2pq_i\right]}\exp\left[p(1-q_i)\,z\right] =$$

$$= \lim_{p\to\infty} 2\,\frac{(1+q_i)-(1-q_i)\exp\left[-pqi(1-z)\right]}{(1+q_i)^2-(1-q_i)^2\exp\left[-2pq_i\right]}\exp\left[\frac{p}{1+q_i}(1-q_i)^2\,z\right]$$

Z uwagi na związki (III-2.23)

$$(1-q_i)^2 = -\frac{2\eta_i}{p};\quad \lim_{p\to\infty} q_i = 1;\quad \lim_{p\to\infty}\exp\left[-2pq_i\right] = 0 \qquad \text{(IV-1.1)}$$

$$\lim_{p\to\infty}\exp\left[-2pq_i\,(1-z)\right] = 0 \qquad (\text{dla } 0 \leqslant z < 1)$$

(dla z = 1 zachodzi naturalnie: exp(o) = 1)

otrzymuje się:

$$\lim_{p\to\infty} 2\,\frac{(1+q_i)-(1-q_i)\exp\left[-2pq_i(1-z)\right]}{(1+q_i)^2-(1-q_i)^2\exp\left[-2pq_i\right]}\exp\left[-\frac{2\eta_i}{1+q_i}z\right] =$$

$$= \exp(-\eta_i z) \qquad (i = 1,2)$$

Powyższe obliczenie dotyczyło przypadku $z = 1$. Dla $z \neq 1$ obliczamy:

$$\lim_{p\to\infty} 2\,\frac{(1+q_i)-(1-q_i)}{(1+q_i)^2-(1-q_i)^2\exp\left[-2pq_i\right]}\exp\left[-\frac{2\eta_i}{1+q_i}\right] =$$

$$= \lim_{p\to\infty}\frac{4q_i}{(1+q_i)^2}\exp\left[-\frac{2\eta_i}{1+q_i}\right] = \exp(-\eta_i) \quad (i = 1,2)$$

Uwzględniając związki (IV-1.1) mamy dla $0 \leqslant z < 1$

$$\lim_{p\to\infty}\Psi = \lim_{p\to\infty}\frac{1}{q}\left\{2z\,\frac{(1+q)+(1-q)\exp\left[-2pq(1-z)\right]}{(1+q)^2-(1-q)^2\exp\left[-2pq\right]}\exp\left[-\frac{2\eta}{1+q}z\right]+\right.$$

$$+ 2\Phi\,\frac{(1+q)\left(\frac{1}{p}+\frac{1+q}{2}\right)+(1-q)\left(\frac{1}{p}+\frac{1-q}{2}\right)\exp(-2pq)}{(1+q)^2-(1-q)^2\exp(-2pq)} -$$

$$-2\,\frac{\left\{\left[\frac{1}{p}+(1+q)\right]+\left[\frac{1}{p}+(1-q)\right]\exp\left[-2pq(1-z)\right]\right\}\exp\left[-\frac{2\eta}{1+q}z\right]}{(1+q)^2-(1-q)^2\exp(-2pq)}$$

$$= z\exp(-\eta z) + \exp(-\eta z) - \exp(-\eta z) = z\,e^{-\eta z}$$

Dla z = 1 obliczamy:

$$\lim_{p\to\infty} \frac{1}{q}\left\{\frac{4}{(1+q)^2-(1-q)^2\exp(-2pq)}\exp\left[-\frac{2\eta}{1+q}\right]+\right.$$

$$+2\Phi(z=1)\frac{(1+q)(\frac{1}{p}+\frac{1+q}{2})+(1-q)(\frac{1}{p}+\frac{1-q}{2})\exp(-2pq)}{(1+q)^2-(1-q)^2\exp(-2pq)}-$$

$$-2\frac{\frac{2}{p}+2}{(1+q)^2-(1-q)^2\exp(-2pq)}\exp\left[-\frac{2\eta}{1+q}\right]=\exp(-\eta)$$

Tak więc

$$\gamma(Pe=\infty)=\lim_{Pe\to\infty}\gamma(Pe,z)=\lim_{p\to\infty}\gamma(p,z)=K\begin{bmatrix}e^{-\eta_1 z}\\ e^{-\eta_2 z}\end{bmatrix} \quad \text{(IV-1,2)}$$

$$(\eta_1 \neq \eta_2)$$

$$\gamma(Pe=\infty)=\lim_{Pe\to\infty}\gamma(Pe,z)=\lim_{p\to\infty}\gamma(p,z)=K'\begin{bmatrix}e^{-\eta z}\\ ze^{-\eta z}\end{bmatrix} \quad \text{(IV-1.3)}$$

$$(\eta_1=\eta_2=\eta)$$

Wzory te są identyczne z wzorami (II-2.40) i (II-2.41) obrazującymi rozkład stężeń w reaktorze przepływowym przy braku dyspersji wzdłużnej.

B. Przypadek doskonałego wymieszania: $p=\frac{1}{2}Pe=0$. Doskonałym wymieszaniem charakteryzuje się idealny reaktor zbiornikowy. Jego bilans ze względu na składnik A przedstawia się następująco:

$$C_{Ap}-C_{Ak}=\tau\left[-k_{BA}C_{Bk}-k_{CA}C_{Ck}+(k_{AB}+k_{AC})C_{Ak}\right] \quad \text{(IV-1.4)}$$

gdzie $\tau = \frac{L}{w_m}$ patrz (II-3.6) jest średnim czasem przebywania mieszaniny w reaktorze, zaś C_{Ak}, C_{Bk}, C_{Ck} są stężeniami reagujących składników na wylocie z reaktora.

Doskonałe wymieszanie powoduje, że identyczne stężenia panują w całym reaktorze, równe stężeniom wylotowym, a więc

$$C_{Ak} = C_A; \quad C_{Bk} = C_B; \quad C_{Ck} = C_C$$

Wprowadzenie nowych zmiennych wg wzorów (II-1.5) i (II-1.9) daje:

$$\Gamma_{Ap} - \Gamma_A = (R_{AB} + R_{AC})\,\Gamma_A - R_{BA}\,\Gamma_B - R_{CA}\,\Gamma_C$$

i analogicznie:

$$\Gamma_{Bp} - \Gamma_B = (R_{BA} + R_{BC})\,\Gamma_B - R_{AB}\,\Gamma_A - R_{CB}\,\Gamma_C$$

$$\Gamma_{Cp} - \Gamma_C = (R_{CA} + R_{CB})\,\Gamma_C - R_{AC}\,\Gamma_A - R_{BC}\,\Gamma_B$$

Korzystając ze związków (II-1.16) powyższy układ równań można zapisać:

$$(\Gamma_{Ap} - \Gamma_A^*) - (\Gamma_A - \Gamma_A^*) = (R_{AB}+R_{AC})(\Gamma_A - \Gamma_A^*) - R_{BA}(\Gamma_B - \Gamma_B^*) - R_{CA}(\Gamma_C - \Gamma_C^*)$$

$$(\Gamma_{Bp} - \Gamma_B^*) - (\Gamma_B - \Gamma_B^*) = (R_{BA}+R_{BC})\,(\Gamma_B - \Gamma_B^*) - R_{AB}(\Gamma_A - \Gamma_A^*) - R_{CB}(\Gamma_C - \Gamma_C^*)$$

$$(\Gamma_{Cp} - \Gamma_C^*) - (\Gamma_C - \Gamma_C^*) = (R_{CA}+R_{CB})(\Gamma_C - \Gamma_C^*) - R_{AC}(\Gamma_A - \Gamma_A^*) - R_{BC}(\Gamma_B - \Gamma_B^*)$$

Przechodząc do postaci macierzowej, po wykorzystaniu oznaczeń (II-2.1) i (II-2.2) mamy

$$(\Gamma - \Gamma^*) - R\,(\Gamma - \Gamma^*) = (\Gamma_p - \Gamma^*) \qquad \text{(IV-1.5)}$$

Mnożąc lewostronnie obie strony tego równania przez macierz A patrz (II-2.4), dokonując analogicznych przekształceń jak

w rozdziale II, po wprowadzeniu oznaczeń (II-2.6), (II-2.7) i (II-2.14) otrzymuje się

$$(E - r)\gamma = \gamma_p \tag{IV-1.6}$$

stąd

$$\gamma = (E - r)^{-1} \gamma_p \tag{IV-1.7}$$

Jak widać prawa strona tego równania będzie identyczna z prawą stroną równania (II-2.15) jeżeli podstawimy L = 1 i s = E . Pprzy zachowaniu tych podstawień dalsze przekształcenia będą identyczne jak w rozdziale II, prowadząc do wzorów analogicznych z wzorami (II-2.30) i (II-2.37)

$$\gamma = K \begin{bmatrix} \frac{1}{1+\eta_1} \\ \\ \frac{1}{1+\eta_2} \end{bmatrix} \quad (\eta_1 \neq \eta_2) \tag{IV-1.8}$$

$$\gamma = K' \begin{bmatrix} \frac{1}{1+\eta} \\ \\ \frac{1}{(1+\eta)^2} \end{bmatrix} \quad (\eta_1 = \eta_2 = \eta) \tag{IV-1.9}$$

Celem sprawdzenia zgodności (III-2.49) i (III-2.50) przy $p \to o$ z wzorami (IV-1.8) i (IV-1.9) należy obliczyć granicę

$$\lim_{p \to o} \Phi_1 = \lim_{p \to o} 2 \frac{(1+q_1)\exp\left[-p(1-q_1)(1-z)\right] - (1-q_1)\exp\left[-p(1+q_1)(1-z)\right]}{(1+q_1)^2 \exp\left[-p(1-q_1)\right] - (1-q_1)^2 \exp\left[-p(1+q_1)\right]} =$$

$$= \lim_{p \to o} 2 \frac{(1+q_i)-(1-q_i)\exp\left[-2pq_i(1-z)\right]}{(1+q_i)^2 - (1-q_i)^2 \exp\left[-2pq_i\right]} \exp\left[\frac{-2\eta_i z}{1+q_i}\right] =$$

$$= \lim_{p \to o} 2 \frac{(1+q_i)-(1-q_i)+(1-q_i)\left\{1-\exp\left[-2pq_i(1-z)\right]\right\}}{(1+q_i)^2-(1-q_i)^2+(1-q_i)^2\left\{1-\exp\left[-2pq_i\right]\right\}} \exp\left[\frac{-2\eta_i z}{1+q_i}\right]$$

$$= \lim_{p \to o} 2 \frac{2+(1-q_i)\dfrac{1-\exp\left[-2pq_i(1-z)\right]}{q_i}}{4+(1-q_i)^2\dfrac{1-\exp\left[-2pq_i\right]}{q_i}} \exp\left[\frac{-2\eta_i z}{1+q_i}\right]$$

Pisząc zgodnie z (III-2.23)

$$2pq_i = 2p\sqrt{1+\frac{2\eta_i}{p}} = 2\sqrt{p^2+2\eta_i p} = u \qquad \text{(IV-1.10)}$$

otrzymujemy

$$\frac{2}{p} = \frac{4q_i}{u}$$

a ponieważ:

$$q_i^2 = 1 + \frac{2\eta_i}{p}$$

a więc

$$q_i^2 = 1 + \frac{4\eta_i}{u} q_i \qquad \text{(IV-1.11)}$$

Z (III-2.23) wynika nierówność:

$$q_i > o$$

a więc z (IV-1.11) otrzymuje się

$$q_i = \frac{2\eta_i + \sqrt{4\eta_i^2 + u^2}}{u} = \frac{g_i}{u} \qquad \text{(IV-1.12)}$$

gdzie położono:

$$2\eta_i + \sqrt{4\eta_i^2 + u^2} = g_i \qquad \text{(IV-1.13)}$$

Ze związku (IV-1.10) wynika

$$\lim_{p \to o} u = o$$

zaś ze związku (IV-1.13)

$$\lim_{u \to o} g_i = 4\eta_i$$

Tak więc nasze zagadnienie sprowadzamy do zbadania granicy

$$\lim_{p \to o} \Phi_i = \lim_{u \to o} 2 \frac{2 + \frac{u - g_i}{g_i}\left\{1 - \exp\left[-u(1-z)\right]\right\}}{4 + \frac{(u-g_i)^2}{g_i} \frac{1-\exp(-u)}{u}} \exp\left[-2\eta_i \frac{u}{u+g_i} z\right] =$$

$$= \frac{4}{4 + 4\eta_i} = \frac{1}{1 + \eta_i}$$

Więc związek (III-2.49) przy $Pe \to o$ przechodzi na

$$\lim_{Pe \to o} \gamma = \gamma(Pe = o) = K \begin{bmatrix} \frac{1}{1+\eta_1} \\ \\ \frac{1}{1+\eta_2} \end{bmatrix} \quad (\text{dla } \eta_1 \neq \eta_2)$$

Otrzymaliśmy wzór identyczny z (IV-1.8)

Zbadajmy teraz zgodność wzorów (III-2.50) i (IV-1.9).

Z uprzedniego obliczenia wynika że

$$\lim_{p \to o} \Phi = \frac{1}{1 + \eta} \qquad \text{(IV-1.14)}$$

Obliczmy:

$$\lim_{p\to o} \Psi = \lim_{p\to o} \frac{1}{q}\left\{ 2\, z\, \frac{(1+q)+(1-q)\exp\left[-2pq(1-z)\right]}{(1+q)^2-(1-q)^2\, \exp\left[-2pq\right]} \exp\left[-\frac{2\eta}{1+q}\, z\right] + \right.$$

$$+ 2\,\Phi\, \frac{(1+q)\left(\frac{1}{p}+\frac{1+q}{2}\right)+(1-q)\left(\frac{1}{p}+\frac{1-q}{2}\right)\exp\left[-2pq\right]}{(1+q)^2-(1-q)^2\, \exp\left[-2pq\right]} -$$

$$\left. - 2\, \frac{\left[\frac{1}{p}+(1+q)\right]+\left[\frac{1}{p}+(1-q)\right]\exp\left[-2pq(1-z)\right]}{(1+q)^2-(1-q)^2\, \exp\left[-2pg\right]} \exp\left[-\frac{2\eta}{1+q}\, z\right]\right\}$$

Podstawiamy Φ zgodnie z (III-2.47), zaś p i q zgodnie z wzorami (IV-1.10), (IV-1.12) i (IV-1.13) otrzymując

$$\lim_{u\to o} \Psi = \lim_{u\to o} \frac{2\, \exp\left[-\frac{2\eta\, uz}{u+g}\right]}{\left[(u+g)^2-(u-g)^2\, \exp(-u)\right]^2} \cdot \frac{u}{g} \cdot$$

$$\cdot \left\{ z\, u\left[(u+g)+(u-g)\exp\left[-u(1-z)\right]\right]\left[(u+g)^2-(u-g)^2\, \exp(-u)\right] + \right.$$

$$+\left[(u+g)-(u,g)\exp\left[-u(1-z)\right]\right]\left[(u+g)(4g+u(u+g))+(u-g)(4g+u(u-g))\exp(-u)\right] -$$

$$\left. -\left[2g+u(u+g)\ +(2g+u(u-g))\exp\left[-u(1-z)\right]\right]\left[(u+g)2-(u-g)^2\exp(-u)\right]\right\} =$$

$$= \lim_{u\to o} \frac{2\, u\, \exp\left[-\frac{2\eta\, u\, z}{u+g}\right]}{g\left\{4\, ug+(u-g)^2\left[1-\exp(-u)\right]\right\}^2} \cdot$$

$$\cdot \left\{ z\, u\left[(u+g)+(u-g)\exp\left[-u(1-z)\right]\right]\left[4ug+(u-g)^2\left[1-\exp(-u)\right]\right] + \right.$$

$$+\left[(u+g)-(u-g)\exp\left[-u(1-z)\right]\right]\left[2u(4g+u^2+g^2)-(u-g)(4g+u^2-ug)\left[1-\exp(-u)\right]\right] -$$

$$-\left[(2g+u^2+ug)+(2g+u^2-ug)\exp\left[-u(1-z)\right]\right]\left[4ug+(u-g)^2\left[1-\exp(-u)\right]\right]\Bigg\} =$$

$$= \lim_{u\to o} \frac{2\exp\left[-\frac{2\eta uz}{u+g}\right]}{g\left\{4g+(u-g)^2\frac{1-\exp(-u)}{u}\right\}} \cdot$$

$$\cdot\left\{z\,u\left[(u+g)+(u-g)\exp\right]-u(1-z)\right]\left[4g+(u-g)^2\frac{1-\exp(-u)}{u}\right]+$$

$$+\left[(u+g)-(u-g)\exp\left[-u(1-z)\right]\right]\left[2(4g+u^2+g^2)-(u-g)(4g+u^2-ug)\frac{1-\exp(-u)}{u}\right.$$

$$\left.-\left[(2g+u^2+ug)+(2g+u^2-ug)\exp\left[-u(1-z)\right]\right]\left[4g+(u-g)^2\frac{1-\exp(-u)}{u}\right]\right\}$$

Ostatecznie otrzymujemy:

$$\lim_{u\to o}\Psi = \lim_{p\to o}\Psi = \frac{1}{(1+\eta)^2} \qquad \text{(IV-1.15)}$$

Tak więc:

$$\lim_{Pe\to o}\gamma = \gamma(Pe=o) = K'\begin{bmatrix}\frac{1}{1+\eta}\\ \\ \frac{1}{(1+\eta)^2}\end{bmatrix} \quad \text{dla } \eta_1=\eta_2=\eta$$

a więc identycznie z wzorem (IV-1.9).

2. <u>Porównanie otrzymywanych wzorów ze spotykanymi w literaturze rozwiązaniami</u>

A. Reakcja typu $A \longrightarrow B$

We wzorze (III-2.25) należy położyć

$$R_{BC}=R_{CA}=R_{BA}=R_{CB}=R_{AC}=0 \qquad R_{AB}\neq 0$$

$$\Gamma_A^*=0; \qquad \Gamma_B^*=1$$

$$\Gamma_{Ap}=1 \qquad \Gamma_{Bp}=0$$

$\eta_1 = 0 \quad \eta_2 = R_{AB}$ (patrz (II-2.21), (II-2.22) i (II-2.23)

a więc

$$q_2 = \sqrt{1 + \frac{2\,R_{AB}}{p}}; \quad q_1 = 1 \quad \text{(porównaj (III-2.23))}$$

$$K = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{(patrz (II-2.28) i (II-2.29))}$$

Wzory (III-2.25) dają:

$$\gamma = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \left[2\,\frac{(1+q_2)\exp\left[-p(1-q_2)(1-z)\right] - (1-q_2)\exp\left[-p(1+q_2)(1-z)\right]}{(1+q_2)^2\exp\left[-p(1-q_2)\right] - (1-q_2)^2\exp\left[-p(1+q_2)\right]} \right]$$

$$= 2\,\frac{(1+q_2)\exp\left[-p(1-q_2)(1-z)\right] - (1-q_2)\exp\left[-p(1+q_2)(1-z)\right]}{(1+q_2)^2\,\exp\left[-p(1-q_2)\right] - (1-q_2)^2\,\exp\left[-p(1+q_2)\right]} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

Podstawiając z =1

$$\gamma(z=1) = \begin{bmatrix} \Gamma_A \\ \Gamma_B - 1 \end{bmatrix} = \frac{4\,q_2}{(1+q_2)^2\,\exp\left[-p(1-q_2) - (1-q_2)^2\exp -p(1+q_2)\right]} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} \tag{IV-2.1}$$

Otrzymuje się identyczny rezultat jak w pracy [4]

B. Reakcja typu $A \rightarrow B \rightarrow C$

We wzorach (III-2.25) należy położyć

$$R_{CA} = R_{BA} = R_{CB} = R_{AC} = 0 \qquad R_{AB} \neq 0 \qquad R_{BC} \neq 0$$

$$\Gamma_A^* = \Gamma_B^* = 0$$

$$\Gamma_{Ap} = 1 \quad \Gamma_{Bp} = 0$$

$$\eta_1 = R_{BC}; \qquad \eta_2 = R_{AB}$$

$$q_1 = \sqrt{1 + \frac{2\,R_{BC}}{p}}; \qquad q_2 = \sqrt{1 + \frac{2\,R_{AB}}{p}}$$

$$K = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ \frac{R_{AB}}{R_{AB}-R_{BC}}, & -\frac{R_{AB}}{R_{AB}-R_{BC}} \end{bmatrix}$$

Kładąc prócz tego z = 1, z wzorów (III-2.25) otrzymuje się

$$\gamma(z = 1) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ \frac{R_{AB}}{R_{AB}-R_{BC}}, & -\frac{R_{AB}}{R_{AB}-R_{BC}} \end{bmatrix} \cdot$$

$$\cdot \begin{bmatrix} \dfrac{q_1}{(1+q_1)^2 \exp\left[-p(1-q_1)\right] - (1-q_1)^2 \exp\left[-p(1+q_1)\right]} \\ \dfrac{q_2}{(1+q_2)^2 \exp\left[-p(1-q_2)\right] - (1-q_2)^2 \exp\left[-p(1+q_2)\right]} \end{bmatrix} \tag{IV-2.2}$$

Wynik jest identyczny jak w pracy [4]

3. Graniczne wartości otrzymanych wzorów przy czasie pobytu $\tau \to \infty$

Należy jeszcze wykazać, że wzory (III-2.49) i (III-2.50) spełniają przy $\tau \to \infty$ związki charakterystyczne dla stanu granicznego układu, czyli że:

$$\lim_{\tau \to \infty} \Gamma_A = \Gamma_A^* \qquad \lim_{\tau \to \infty} \Gamma_B = \Gamma_B^*$$

Zgodnie z oznaczeniami (II-1.9) i (II-3.6)

$$R_{MN} = \frac{L}{w_m} k_{MN} = \tau k_{MN} \qquad (M,N = A, B, C)$$

W procesie izotermicznym k_{MN} jest wielkością stałą, czyli R_{MN} jest proporcjonalne do τ i

$$\lim_{\tau \to \infty} R_{MN} = \infty \qquad \text{(IV-3.1)}$$

Wprowadzimy oznaczenia:

$$\frac{R_{MN}}{R_{AB}} = \frac{k_{MN}}{k_{AB}} = s_{MN} \qquad (M,N = A,B,C) \qquad \text{(IV-3.2)}$$

przy czym naturalnie $s_{AB} = 1$, $k_{AB} \neq 0$ (patrz roz. II, § 3) Wielkości s_{MN} są w danej temperaturze stałymi, niezależnymi od czasu przebywania τ. Otrzymujemy wówczas (patrz (II-2.21)) i (II-2.22)

$$\varrho = R_{AB}\,(s_{BA} + s_{BC} + s_{CB}) = R_{AB}\bar{\varrho}$$

$$\bar{\varrho} = s_{BA} + s_{BC} + s_{CB} \qquad \text{(IV-3.3)}$$

$$\sigma = R_{AB}(1 + s_{AC} + s_{CA} + s_{BA} + s_{BC} + s_{CB}) =$$

$$= R_{AB}(1 + s_{AC} + s_{CA} + \bar{\varrho}) = R_{AB}\bar{\sigma} \qquad \text{(IV-3.4)}$$

$$\bar{\sigma} = 1 + s_{AC} + s_{CA} + \bar{\varrho}$$

$$\eta_{1,2} = R_{AB}\,\frac{\bar{\sigma} \mp \sqrt{(\bar{\sigma} - 2\bar{\varrho})^2 + 4(1-s_{CB})(s_{BA} - s_{CA})}}{2} = R_{AB}\,\bar{\eta}_{1,2}$$

$$\bar{\eta}_{1,2} = \frac{\bar{\sigma} \mp \sqrt{(\bar{\sigma} - 2\bar{\varrho})^2 + 4(1-s_{CB})(s_{BA} - s_{CA})}}{2} \qquad \text{(IV-3.5)}$$

W tych zależnościach wielkości $\bar{\varrho}$, $\bar{\sigma}$ oraz $\bar{\eta}_{1,2}$ są stałymi niezależnymi od czasu przebywania τ.
Przy powyższych oznaczeniach związki (II-2.29) zapisać można

$$K_{1,1} = -\frac{\gamma_{Ap}(\bar{\eta}_1 - \bar{\varrho}) - \gamma_{Bp}(s_{BA} - s_{CA})}{\bar{\eta}_2 - \bar{\eta}_1}$$

$$K_{1,2} = \frac{\gamma_{Ap}(\bar{\eta}_2 - \bar{\varrho}) - \gamma_{Bp}(s_{BA} - s_{CA})}{\bar{\eta}_2 - \bar{\eta}_1}$$

$$K_{2,1} = \frac{\gamma_{Ap}(1 - s_{CB}) + \gamma_{Bp}(\bar{\eta}_2 - \bar{\varrho})}{\bar{\eta}_2 - \bar{\eta}_1} \qquad \text{(IV-3.6)}$$

$$K_{2,2} = -\frac{\gamma_{Ap}(1 - s_{CB}) + \gamma_{Bp}(\bar{\eta}_1 - \bar{\varrho})}{\bar{\eta}_2 - \bar{\eta}_1}$$

zaś związki (II-2.35)

$$K'_{1,1} = \gamma_{Ap}$$

$$K'_{1,2} = 0$$

$$K'_{2,1} = \gamma_{Bp} \qquad \text{(IV-3.7)}$$

$$K'_{2,2} = R_{AB}(1 - s_{CB})\,\gamma_{Ap}$$

a) We wzorze:

$$\gamma = K \begin{bmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{bmatrix}$$

słusznym dla $\eta_1 \neq \eta_2$ macierz K jest, jak widać z (IV-3.6) niezależna od τ i otrzymujemy:

$$\lim_{\tau \to \infty} \gamma = K \lim_{\tau \to \infty} \begin{bmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{bmatrix}$$

Należy więc obliczyć $\lim\limits_{\tau\to\infty} \Phi_i$ $(i = 1,2)$

Ponieważ $q_i = \sqrt{1 + 4\varepsilon\eta_i} = \sqrt{1 + 4\varepsilon\bar{\eta}_i R_{AB}}$

więc $\lim\limits_{\tau\to\infty} \Phi_i = \lim\limits_{R_{AB}\to\infty} \Phi_i = \lim\limits_{q_i\to\infty} \Phi_i$ (IV-3.8)

$$\lim_{q_i\to\infty} \Phi_i = 2 \lim_{q_i\to\infty} \frac{(1+q_i)\exp\left[-p(1-q_i)(1-z)\right] - (1-q_i)\exp\left[-p(1+q_i)(1-z)\right]}{(1+q_i)^2\exp\left[-p(1-q_i)\right] - (1-q_i)^2\exp\left[-p(1+q_i)\right]}$$

$$= 2 \lim_{q_i\to\infty} \frac{(1+q_i)-(1-q_i)\exp\left[-2pq_i(1-z)\right]}{(1+q_i)^2-(1-q_i)^2\exp\left[-2pq_i\right]} \exp\left[p(1-q_i)z\right] =$$

$$= 2 \lim \frac{\frac{1}{1+q_i} - \frac{1-q_i}{(1+q_i)} 2\exp\left[-2pq_i(1-z)\right]}{1 - \left(\frac{1-q_i}{1+q_i}\right)^2 \exp(-2pq_i)} \exp\left[p(1-q_i)z\right]$$

Jak widać:

$$\lim_{q_i\to\infty} \Phi_i = \lim_{\tau\to\infty} \Phi_i = 0 \qquad (i = 1,2) \qquad \text{(IV-3.9)}$$

czyli:

$$\lim_{\tau\to\infty} \gamma = K\begin{bmatrix} 0 \\ \\ 0 \end{bmatrix} = 0$$

$$\lim_{\tau\to\infty} \gamma_A = \lim_{\tau\to\infty} (\Gamma_A - \Gamma_A^*) = 0$$

$$\lim_{\tau\to\infty} \gamma_B = \lim_{\tau\to\infty} (\Gamma_B - \Gamma_B^*) = 0$$

Możemy więc napisać:

$$\lim_{\tau \to \infty} \Gamma_A = \Gamma_A^* \quad \lim_{\tau \to \infty} \Gamma_B = \Gamma_B^* \qquad \text{(IV-3.10)}$$

co mieliśmy udowodnić.

b) We wzorze

$$\gamma = K' \begin{bmatrix} \Phi \\ \Psi \end{bmatrix}$$

słusznym dla $\eta_1 = \eta_2 = \eta$ macierz K' jest niestety funkcją czasu przebywania τ. Ściśle mówiąc jej element

$$K'_{2,2} = R_{AB}(1 - s_{CB})\, \gamma_{Ap}$$

jest proporcjonalny do τ.
Obliczmy wobec tego

$$\lim_{\tau \to \infty} \gamma_A = \lim_{\tau \to \infty} \gamma_{Ap}\, \Phi = \gamma_A \lim_{\tau \to \infty} \Phi$$

Ponieważ już uprzednio obliczono (patrz (IV-3.9))

$$\lim_{\tau \to \infty} \Phi_i = 0$$

a więc również

$$\lim_{\tau \to \infty} \Phi = 0$$

i otrzymujemy

$$\lim_{\tau \to \infty} \gamma_A = 0$$

czyli

$$\lim_{\tau \to \infty} \Gamma_A = \Gamma_A^* \qquad \text{(IV-3.11)}$$

Z kolei:

$$\lim_{\tau \to \infty} \gamma_B = \lim_{\tau \to \infty} \left[\gamma_{Bp}\, \Phi + R_{AB}(1 - s_{CB})\, \gamma_{Ap} \psi \right] = (1 - s_{CB})\, \gamma_{Ap} \lim_{\tau \to \infty} (R_{AB}\, \psi)$$

Z uwagi na (III-2.45) zachodzi

$$\eta = \frac{p}{2}\,(q^2 - 1)$$

skąd:

$$R_{AB} = \frac{p}{2\bar{\eta}} (q^2 - 1)$$

gdzie:

$$\bar{\eta} = \frac{\bar{\sigma}}{2}$$

Ponieważ:

$$\lim_{\tau \to \infty} q = \infty$$

więc:

$$\lim_{\tau \to \infty} (R_{AB}\Psi) = \frac{p}{2\bar{\eta}} \lim_{q \to \infty} \left[(q^2 - 1)\Psi\right] \qquad \text{(IV-3.12)}$$

$$\lim_{q \to \infty} \left[(q^2-1)\Psi\right] = \lim_{q \to \infty} \frac{2\,(q^2 - 1)}{q\left\{(1+q)^2 \exp\left[-p(1-q)\right] - (1-q)^2 \exp\left[-p(1+q)\right]\right\}} \cdot$$

$$\cdot \left\{ z\left[(1+q)\exp\left[-p(1-q)(1-z)\right] + (1-q)\exp\left[-p(1+q)(1-z)\right]\right] + \right.$$

$$+ 2\left[(1+q)\exp\left[-p(1-q)(1-z)\right] - (1-q)\exp\left[-p(1+q)(1-z)\right]\right] \cdot$$

$$\cdot \frac{(1+q)\left(\frac{1}{p} + \frac{1+q}{2}\right) \exp\left[-p(1-q)\right] + (1-q)\left(\frac{1}{p} + \frac{1-q}{2}\right)\exp\left[-p(1+q)\right]}{(1+q)^2 \exp\left[-p(1-q)\right] - (1-q)^2 \exp\left[-p(1+q)\right]} -$$

$$\left. - \left[\left[\frac{1}{p} + (1+q)\right]\exp\left[-p(1-q)(1-z)\right] + \left[\frac{1}{p} + (1-q)\right]\exp\left[-p(1+q)(1-z)\right]\right]\right\}$$

$$= \lim_{q \to \infty} \frac{2(q^2-1)(q+1)\exp\left[p(1-q)z\right]}{q(q+1)^2\left\{1 - \left(\frac{1-q}{1+q}\right)^2 \exp(-2pq)\right\}} \cdot \left\{ z\left[1 + \frac{1-q}{1+q} \exp\left[-2pg(1-z)\right]\right]\right.$$

$$+ 2\left[1 - \frac{1-q}{1+q}\exp\left[-2pq(1-z)\right]\right]$$

$$\cdot \frac{\left[\frac{1}{p(q+1)} + \frac{1}{2}\right] + \frac{1-q}{1+q}\left[\frac{1}{p(1+q)} \frac{1}{2} \frac{1-q}{1+q}\right]\exp(-2pq)}{1 - \left(\frac{1-q}{1+q}\right)^2 \exp(-2pq)} -$$

$$-\left[\left[\frac{1}{p(q+1)} + 1\right] + \left[\frac{1}{p(q+1)} + \frac{1-q}{1+q}\right]\exp\left[-2pq(1-z)\right]\right]\Bigg\} .$$

Ponieważ:

$$\lim_{q\to\infty} \frac{(q^2-1)(q+1)}{q(q+1)^2} = \lim_{q\to\infty} \left(1 - \frac{1}{q}\right) = 1$$

$$\lim_{q\to\infty} \frac{1-q}{1+q} = -1$$

$$\lim_{q\to\infty} \frac{1}{1+q} = 0$$

zaś dla $0 < z < 1$ wszystkie funkcje wykładnicze w otrzymanym związku dążą do zera przy $q \to \infty$ otrzymujemy ostatecznie

$$\lim_{q\to\infty} \left[(q^2 - 1)\Psi\right] = 0 \qquad \text{(IV-3.13)}$$

Dla $z = 0$ czynnik znajdujący się przed nawiasem klamrowym dąży do 2, zaś wyrażenie w nawiasie dąży do 0 i otrzymujemy znów związek (IV-3.13). Związek ten spełniany jest również dla $z = 1$. A więc

$$\lim_{\tau\to\infty} \gamma_B = 0$$

czyli

$$\lim_{\tau\to\infty} \Gamma_B = \Gamma_B^* \qquad \text{(IV-3.14)}$$

Otrzymane zależności (IV-3.11) i (IV-3.14) wykazują słuszność wzoru (III-2.50) również dla stanu granicznego układu.

V. ANALIZA WPŁYWU DYSPERSJI WZDŁUŻNEJ NA ROZKŁAD STĘŻEŃ REAGENTÓW

1. Zmiany profilu stężeń w reaktorze w zależności od intensywności dyspersji wzdłużnej

Przyjmijmy za miarę intensywności dyspersji wielkość ε zdefiniowaną zależnością (III-1.3). Zbadajmy wpływ dyspersji wzdłużnej na rozkład stężeń w reaktorze biorąc pod uwagę wzór (III-2.28)

$$\gamma = K \begin{bmatrix} \Phi_1 (p, q_1, z) \\ \Phi_2 (p, q_2, z) \end{bmatrix}$$

gdzie:

$$p = \frac{1}{2\varepsilon}$$

Wprowadźmy do powyższego wzoru podstawienie (IV-3.2) i dokonajmy przekształceń takich samych, jakie poczyniono w § 3 rozdz. IV. Wówczas elementy macierzy K wyrażać się będą wzorami (IV-3.6), a więc będą funkcjami bezwymiarowych parametrów $s_{MN} = \frac{k_{MN}}{k_{AB}}$ oraz wielkości $\gamma_{Ap} = \Gamma_{Ap} - \Gamma_A^*$ i $\gamma_{Bp} = \Gamma_{Bp} - \Gamma_B^*$. Ponieważ, jak łatwo się przekonać Γ_A^* i Γ_B^* można wyrazić przy pomocy parametrów s_{MN} macierz K jest funkcją stężeń początkowych składników A i B oraz parametrów s_{MN}, które są stosunkami stałych szybkości przebiegających reakcji, odniesionymi do stałej szybkości reakcji k_{AB}.

Z kolei $q_i = \sqrt{1 + 4\varepsilon\eta_i R_{AB}}$ (patrz rozdz. IV) jest funkcją intensywności dyspersji ε, parametrów s_{MN} i R_{AB}.

Ostatecznie stężenia poszczególnych składników obliczane z wzoru (III-2.28) będą funkcjami następujących zmiennych

$$\Gamma_A = \Gamma_A\,(z;\varepsilon,\ R_{AB},\ s_{MN},\ \Gamma_{Ap},\ \Gamma_{Bp})$$

$$\Gamma_B = \Gamma_B\,(z;\varepsilon,\ R_{AB},\ s_{MN},\ \Gamma_{Ap},\ \Gamma_{Bp}) \qquad \text{(V-1.1)}$$

$$\Gamma_C = 1 - \Gamma_A - \Gamma_B = \Gamma_C(z;\varepsilon, R_{AB},\ s_{MN},\ \Gamma_{Ap},\ \Gamma_{Bp})$$

Parametr R_{AB}, jak wiadomo z rozważań § 3, rozdz. IV, zdefiniowany jest zależnością

$$R_{AB} = \tau\, k_{AB} = \frac{L}{w_m}\, k_{AB}$$

Jest on więc proporcjonalny do τ, względnie przy stałej prędkości średniej w_m do długości reaktora L. Można go więc uważać (dla danej reakcji przebiegającej w określanych warunkach) za wielkość charakteryzującą średni czas przebywania lub długość reaktora.

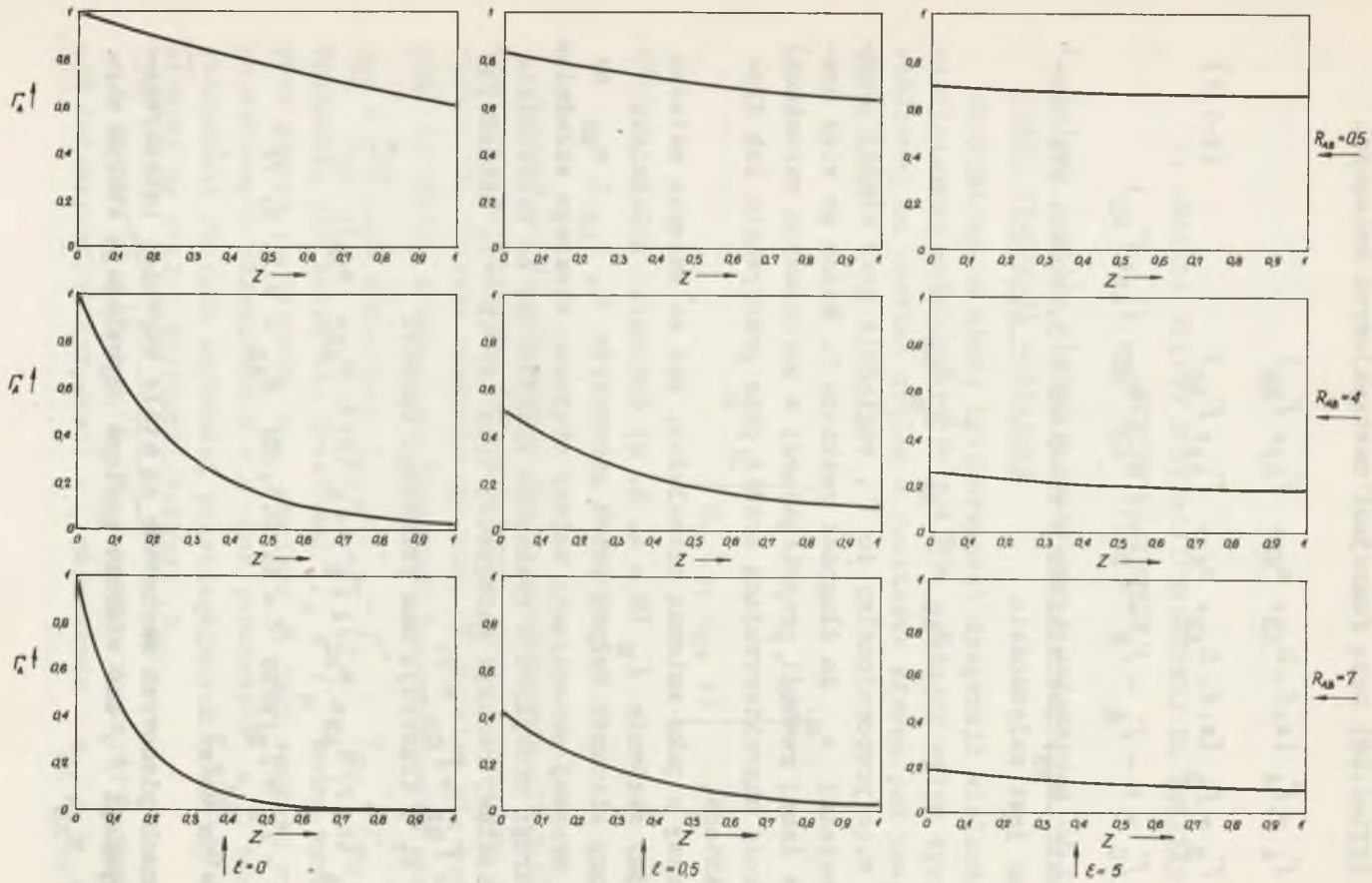
Obierzmy z jako zmienną niezależną, zaś za zmienną zależną przyjmijmy stężenie Γ_M (M = A, B, C) dowolnego składnika. Zasadniczy kierunek wpływu zmian parametrów ε, R_{AB} i s_{MN} na kształt krzywej obrazującej zmiany stężenia obranego składnika wzdłuż drogi przepływu w reaktorze prześledźmy na przykładzie nieodwracalnej reakcji następczej typu $A \rightarrow B \rightarrow C$, zakładając $\Gamma_{Ap} = 1$, $\Gamma_{Bp} = \Gamma_{Cp} = 0$.
Rys. 3, 4, 5 ilustrują nam przebiegi funkcji

$\Gamma_A = \Gamma_A\,(z;\varepsilon, R_{AB},\ s_{BC})$; $\Gamma_B = \Gamma_B\,(z;\varepsilon, R_{AB},\ s_{BC})$;

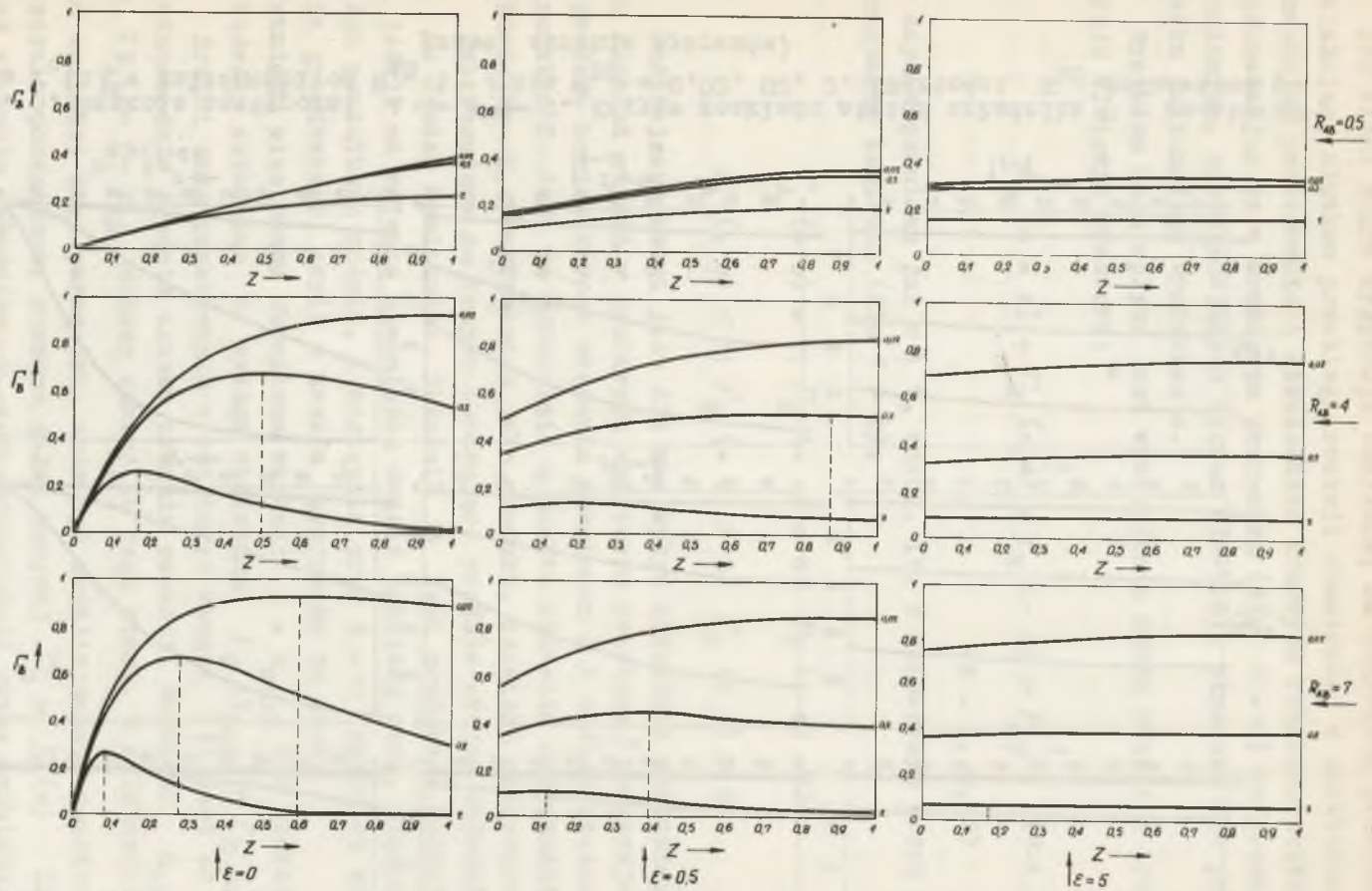
$\Gamma_C = 1 - \Gamma_A - \Gamma_B$; przy $\varepsilon = 0,\ 0.5,\ 5$; $R_{AB} = 0.5,\ 4,\ 7$;

$s_{BC} = 0.02,\ 0.2, 2$

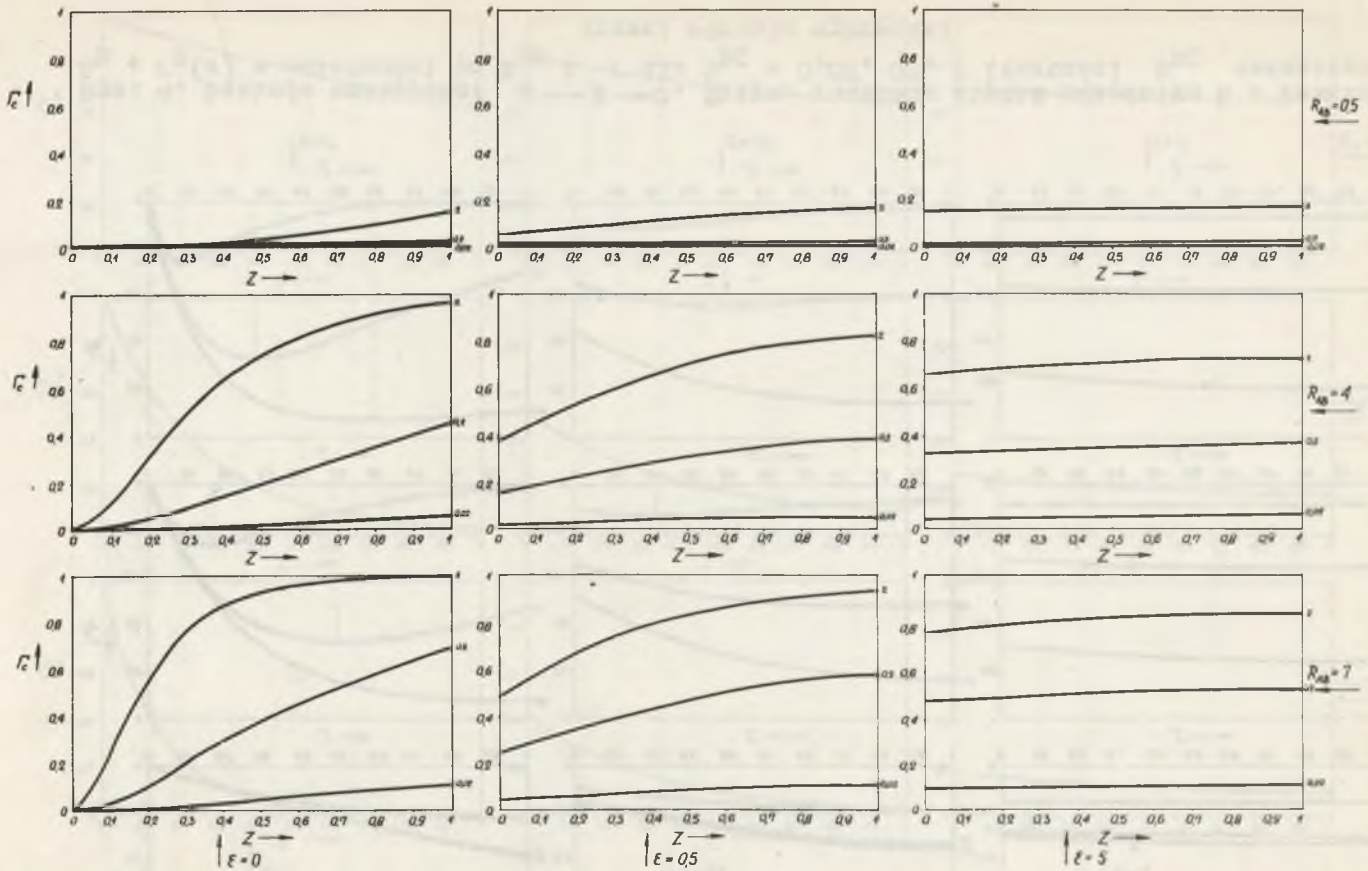
W kolumnach pionowych zachowane są stałe wartości intesnywności dyspersji ε, zaś wiersze poziome odpowiadają stałym wartościom R_{AB}.



Rys. 3. Reakcja następcza: A → B → C. Krzywe rozkładu stężeń składnika A w reaktorze: $\Gamma_A = \Gamma_A(z)$ w zależności od R_{AB} i ε .



Rys. 4. Reakcja następcza: A ⟶ B ⟶ C. Krzywe rozkładu stężeń składnika B w reaktorze: $\Gamma_B = \Gamma_B(z)$ w zależności od R_{AB} i ε dla S_{BC} = 0,02, 02, 2 (Wartości S_{BC} zaznaczano po prawej stronie wykresów)



Rys. 5. Reakcja następcza: A ⟶ B ⟶ C. Krzywe rozkładu stężeń składnika C w reaktorze $\Gamma_c = \Gamma_c(z)$ w zależności od R_{AB} i ε dla S_{BC} = 0,02, 02, 2. (Wartości S_{BC} zaznaczano po prawej stronie wykresów)

Jak widać wpływ dyspersji wzdłużnej ma charakter przeciwdziałający skutkom przebiegu reakcji chemicznej w reaktorze powodując prostowanie i niwelowanie krzywych rozkładu stężeń, sprowadzając je w krańcowym przypadku (dla $\varepsilon = \infty$) do prostych poziomych, odpowiadających wzorom (IV-1.8), słusznym dla przypadku doskonałego wymieszania.

Wynikiem tego wpływu jest wystąpienie skoku stężeń w przekroju wlotowym reaktora:

$$\Gamma_M (z = o) = \Gamma_M (+ o) \neq \Gamma_M (- o) = \Gamma_{Mp} \qquad (V\text{-}1.2)$$

$$(M = A, B, C)$$

o czym wspomniano już w § 1, rozdz. IV. W rozważanym przez nas przypadku zachodzi (dla $\varepsilon > 0$):

$$\Gamma_A (- o) = 1; \; \Gamma_B (- o) = 0; \; \Gamma_C (- o) = 0$$

$$\Gamma_A (+ o) < 1; \; \Gamma_B (+ o) > 0; \; \Gamma_C (+ o) > 0$$

Godniejszym uwagi jest dla nas wpływ mieszania wzdłużnego na rozkład stężeń w przekroju wylotowym reaktora. Dyspersja powoduje bowiem wzrost stężenia substratu A i obniża stężenie produktu C. Jest to naturalnie z punktu widzenia wydajności składnika C, traktowanego jako produkt, zjawisko niekorzystne.

Interesujące są krzywe obrazujące profile stężeń składnika B na drodze wymiennika. Składnik B jest produktem pośrednim i jeżeli za zmienną niezależną uważać będziemy czas, stężenie jego początkowo rośnie, a następnie przy $t \to \infty$ spada do stężenia granicznego, czyli w naszym przypadku do zera. Istnieje więc pewna określona wartość $t = t_{max}$, dla której stężenie składnika B osiąga ekstremum: $\Gamma_B (t_{max}) = \Gamma_{B\,max}$.

Średni czas przebywania w reaktorze wynosi τ i jest on jednocześnie średnim czasem trwania reakcji. Parametr $R_{AB} = \tau k_{AB} = \frac{L}{w_m} k_{AB}$ możemy uważać za jego miarę. W zależności od wartości tego parametru, może być zrealizowana w reaktorze jedynie początkowa, rosnąca gałąź krzywej $\Gamma_B = \Gamma_B(z)$ lub też stężenie składnika B może przechodzić przez maksimum.

Wysokość tego maksimum, jak i odcięta z dla której zostaje ona osiągana są poza tym funkcjami $s_{BC} = \frac{k_{BC}}{k_{AB}}$ oraz ε.

Na rys. 4 widać wyraźnie, że wzrost s_{BC} powoduje obniżenie wartości $\Gamma_{B\,max}$ i przesunięcie go w kierunku przekroju wlotowego reaktora. Wzrost ε powoduje również obniżenie wartości $\Gamma_{B\,max}$ przesuwając jego położenie w kierunku przekroju wylotowego. Może się zdarzyć, że przesunięcie przekroczy przekrój wylotowy i krzywa stężenia składnika B będzie na całej długości reaktora rosnącą, nie osiągając wartości ekstremalnej.

Z tego co powyżej powiedziano wynika, że przy założonych wartościach ε i s_{BC} istnieje możliwość takiego doboru R_{AB} (a więc czasu przebywania τ, względnie długości reaktora L), aby składnik B przyjmował ekstremum właśnie na wylocie z reaktora.

2. Wpływ dyspersji wzdłużnej i czasu przebywania w reaktorze na stężenia wylotowe reagentów

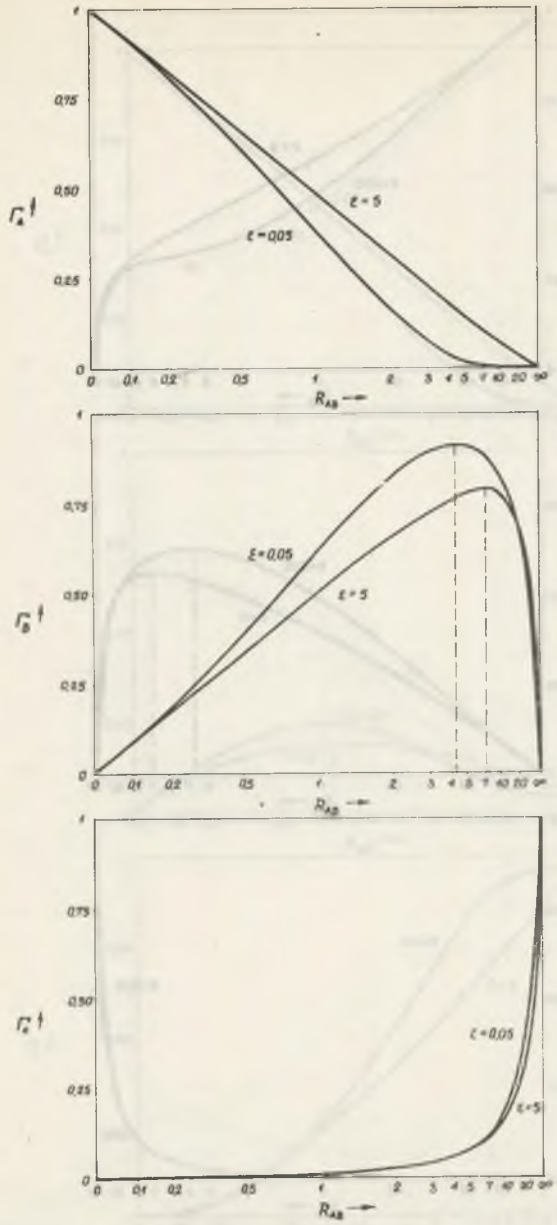
Najbardziej interesującym z praktycznego punktu widzenia jest rozkład stężeń reagentów na wylocie z reaktora. Duże znaczenie posiada w szczególności wpływ dyspersji na optymalną wydajność pożądanego składnika produktów reakcji. Informacji dotyczących tego zagadnienia dostarcza nam zbadanie przebiegu funkcji $\Gamma_M\ (z = 1;\ \varepsilon,\ R_{AB},\ s_{MN}) = \Gamma_{Mk}$ (M,N = A, B, C).

Funkcje te są dosyć skomplikowane, przede wszystkim jeżeli chodzi o zależność od występujących w nich parametrów s_{MN}. Mimo to sporządzenie wykresów pewnej ilości tych funkcji pozwoli się zorientować w tendencjach ich przebiegów uwypuklając w szczególności wpływ intensywności dyspersji.

Na rys. 6÷20 pokazano przykładowo krzywe obrazujące zmiany stężeń Γ_{Ak}, Γ_{Bk} i Γ_{Ck} w zależności od R_{AB}, a więc pośrednio w zależności od czasu przebywania τ, względnie długości reaktora L. We wszystkich przypadkach przyjęto:

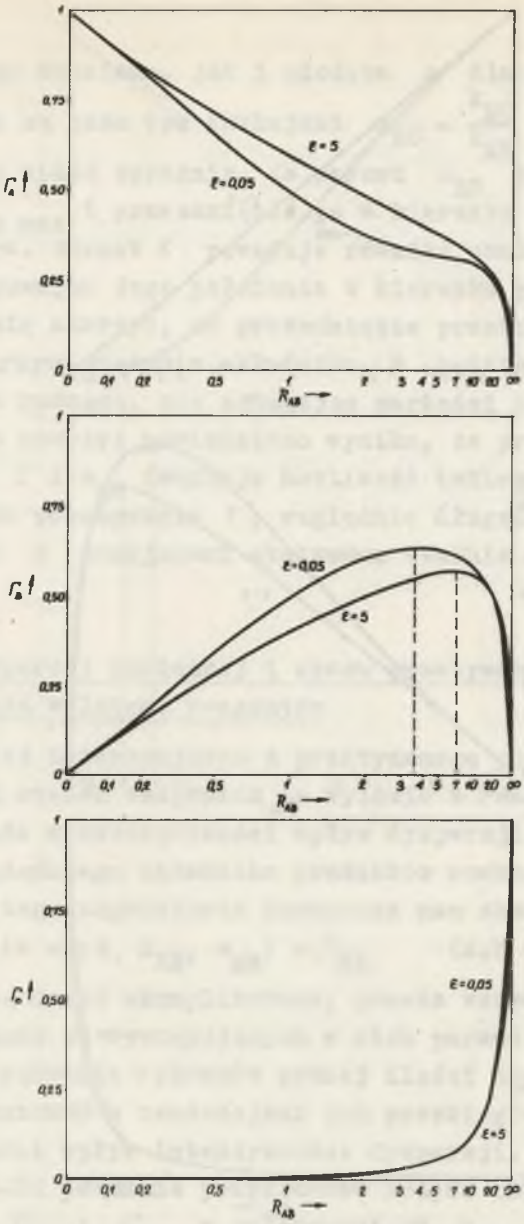
1) do reaktora dopływa czysty składnik A, a więc

$$\Gamma_{Ap} = \Gamma_A\ (-\ o) = 1$$



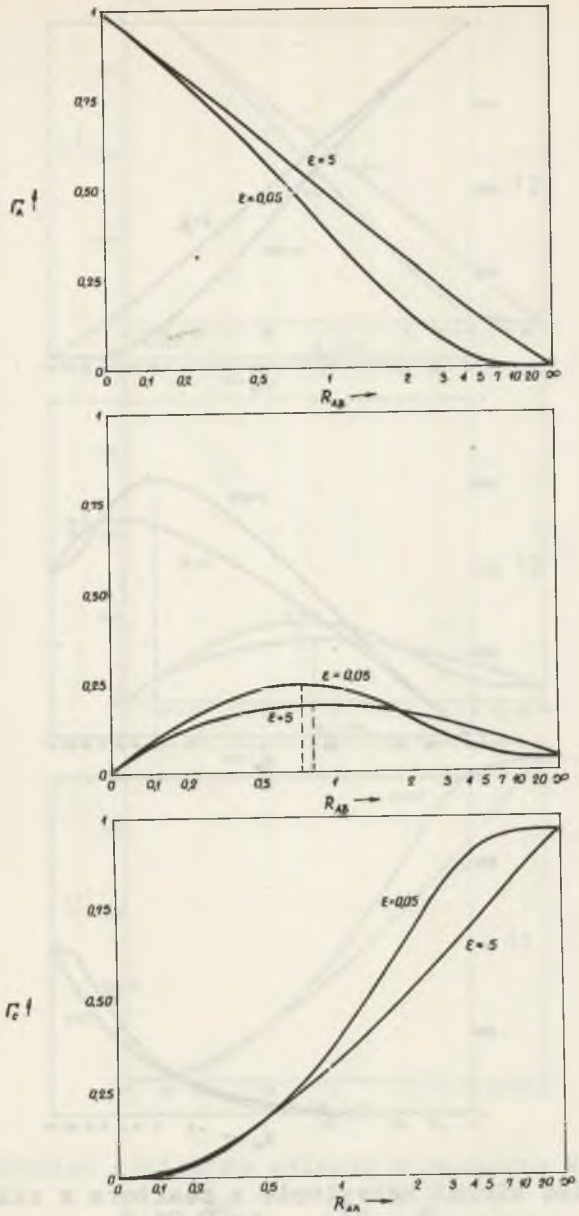
Rys. 6. Rozkład stężeń na wylocie z reaktora w zależności od R_{AB} dla $\varepsilon = 0.05, 5$

Reakcja następcza $A \longrightarrow B \longrightarrow C$ $s_{BC} = 0.02$



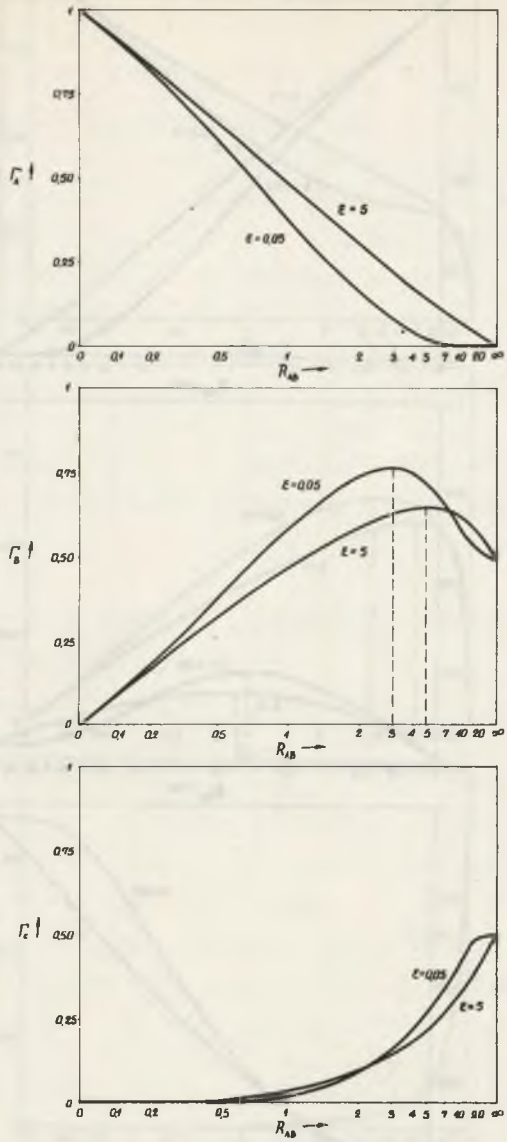
Rys. 7. Rozkład stężeń na wylocie z reaktora w zależności od R_{AB} dla $\varepsilon = 0.05, 5$

Reakcja następcza $A \rightleftharpoons B \longrightarrow C$ $s_{BA} = 0.5$, $s_{BC} = 0.02$



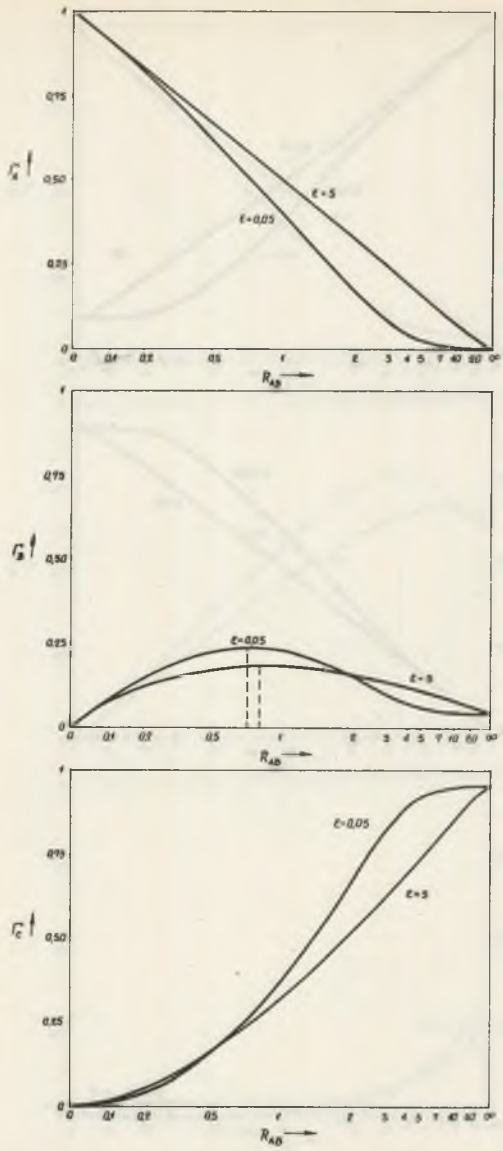
Rys. 8. Rozkład stężeń na wylocie z reaktora w zależności od R_{AB} dla $\varepsilon = 0.05, 5$

Reakcja następcza $A \longrightarrow B \rightleftharpoons C$ $s_{BC} = 2$, $s_{CB} = 0.1$



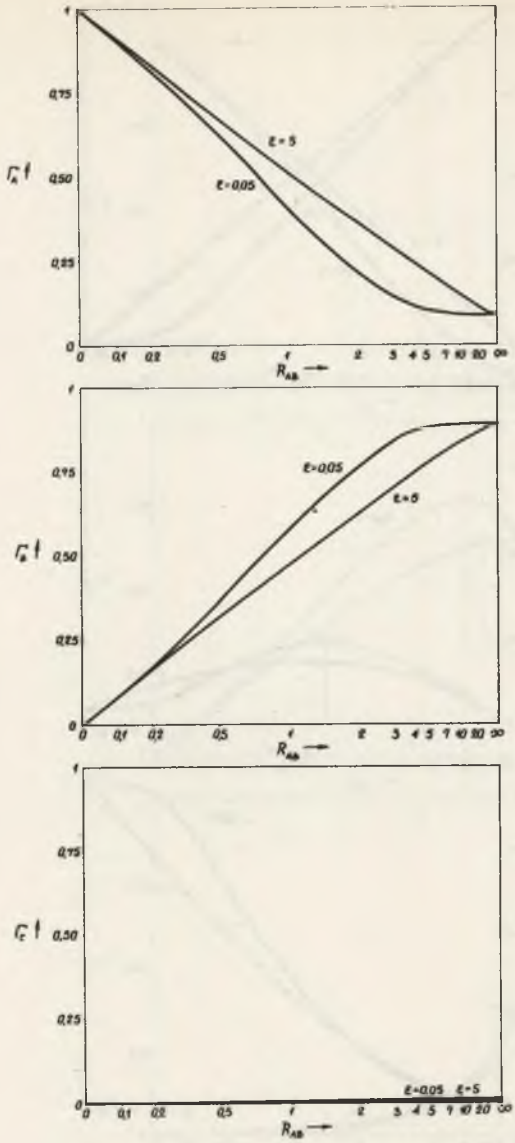
Rys. 9. Rozkład stężeń na wylocie z reaktora w zależności od R_{AB} dla $\varepsilon = 0.05, 5$

Reakcja następcza $A \longrightarrow B \rightleftharpoons C$ $s_{BC} = 0.1$, $s_{CB} = 0.1$



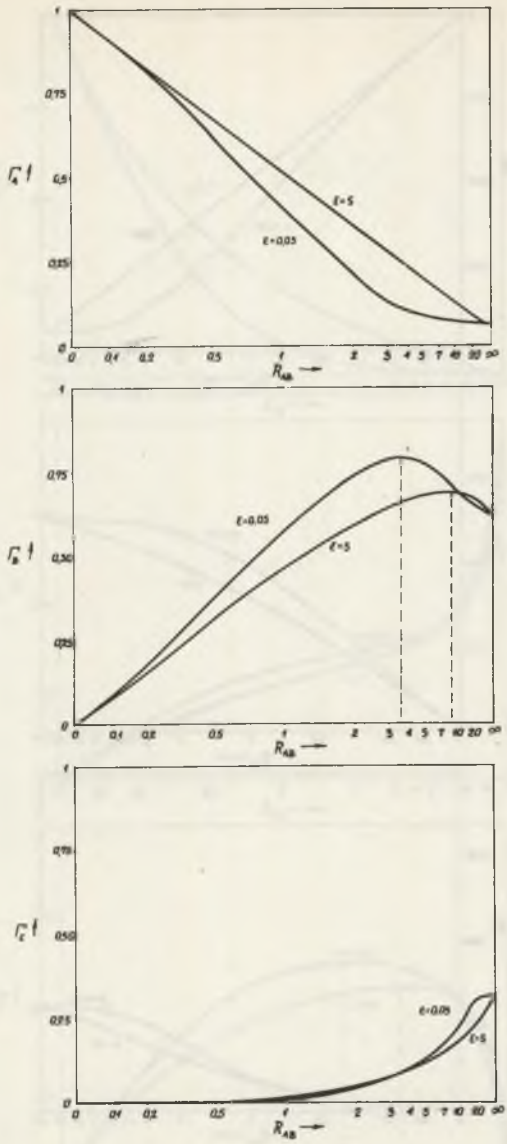
Rys. 10. Rozkład stężeń na wylocie z reaktora w zależności od R_{AB} dla $\varepsilon = 0.05, 5$

Reakcja następcza $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ $s_{BA} = 0.1$, $s_{BC} = 2$, $s_{CB} = 0.1$



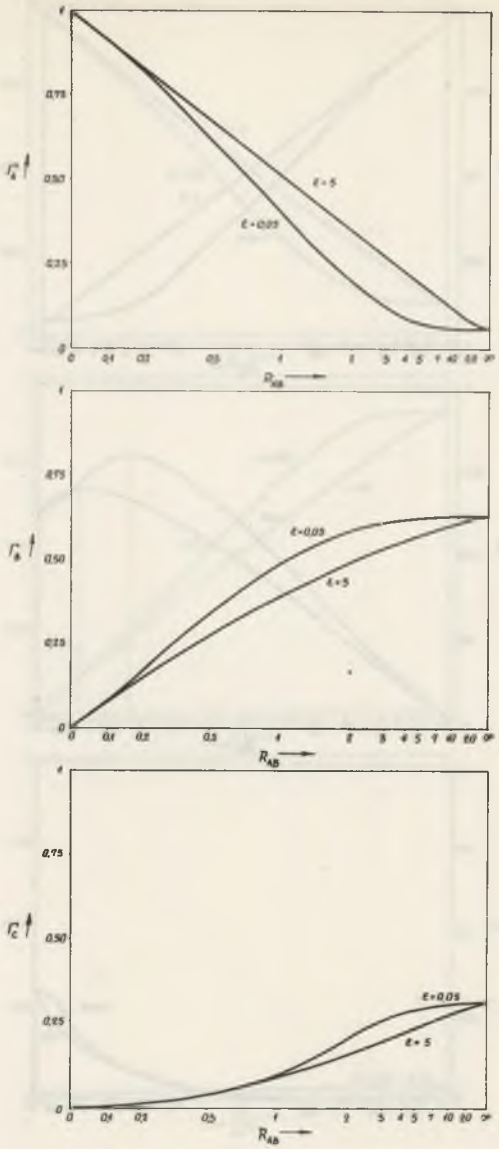
Rys. 11. Rozkład stężeń na wylocie z reaktora w zależności od R_{AB} dla $\varepsilon = 0.05, 5$

Reakcja następcza $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ $s_{BA} = 0.1$, $s_{BC} = 0.1$, $s_{CB} = 5$



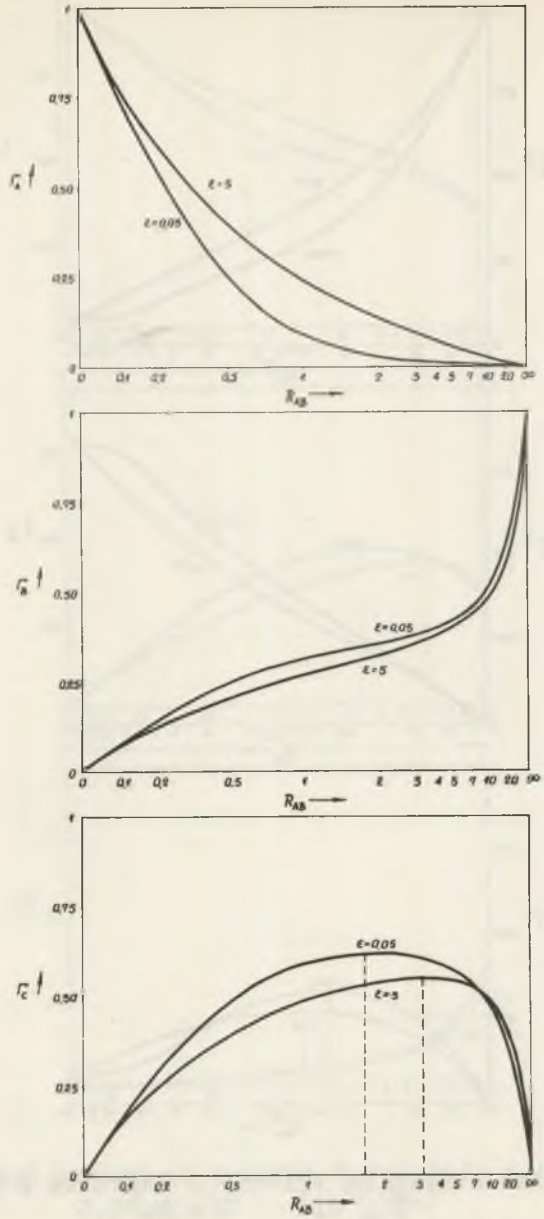
Rys. 12. Rozkład stężeń na wylocie z reaktora w zależności od R_{AB} dla $\varepsilon = 0.05, 5$

Reakcja następcza $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ $s_{BA} = 0.1$, $s_{BC} = 0.05$, $s_{CB} = 0.1$



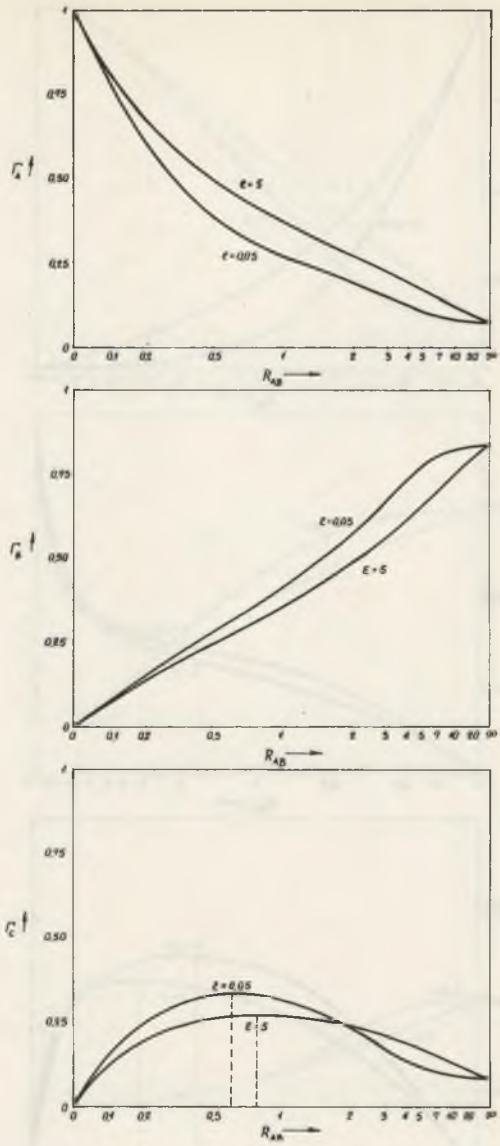
Rys. 13. Rozkład stężeń na wylocie z reaktora w zależności od R_{AB} dla $\varepsilon = 0.05, 5$

Reakcja następcza $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ $s_{BA} = 0.1$, $s_{BC} = 0.5$, $s_{CB} = 1$



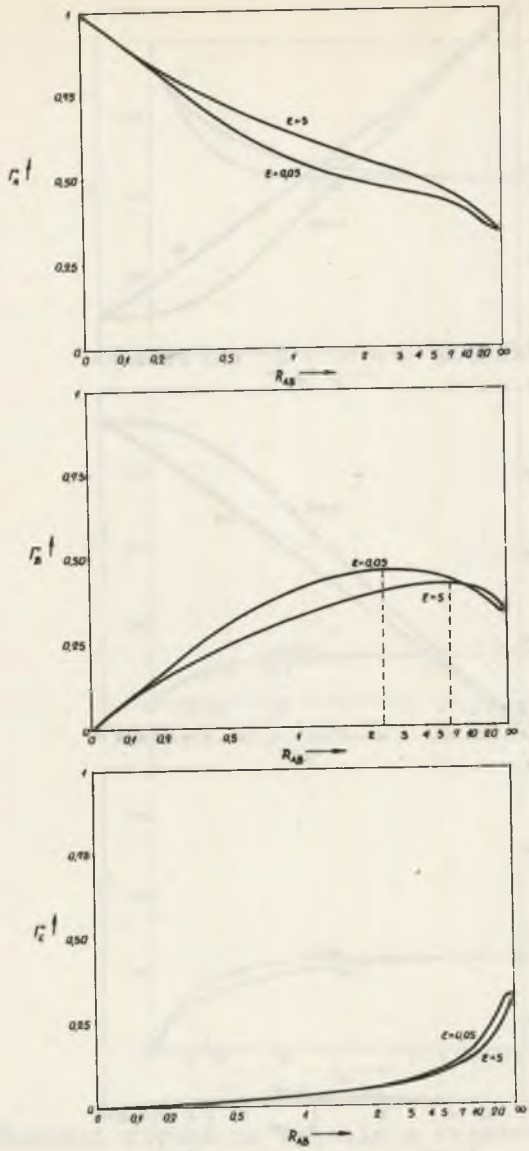
Rys. 14. Rozkład stężeń na wylocie z reaktora w zależności od R_{AB} dla $\varepsilon = 0.05, 5$

Reakcja równoległa $B \longleftarrow A \rightleftarrows C$ $s_{AC} = 2$, $s_{CA} = 0.1$



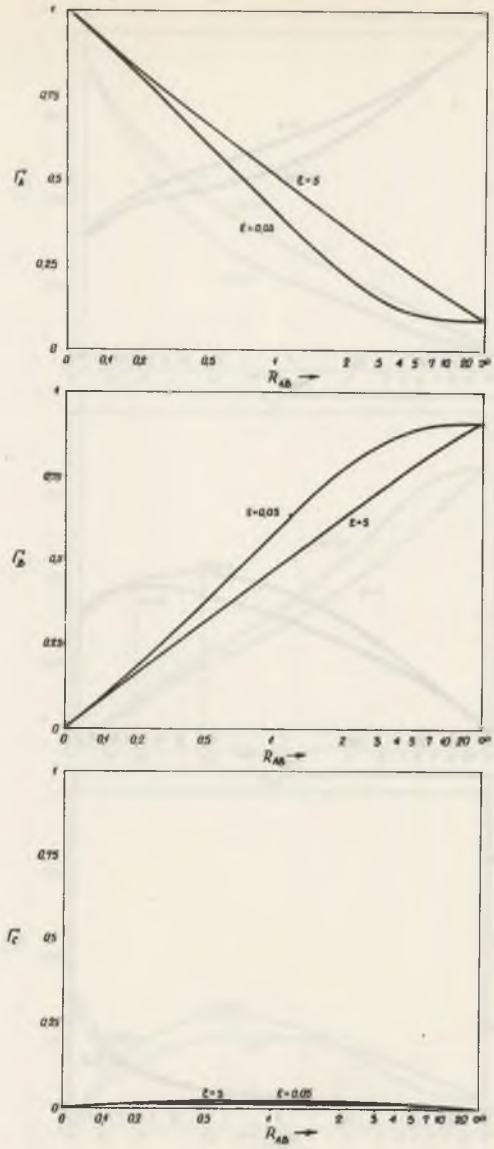
Rys. 15. Rozkład stężeń na wylocie z reaktora w zależności od R_{AB} dla $\epsilon = 0.05, 5$

Reakcja równoległa $B \rightleftharpoons A \rightleftharpoons C$ $s_{BC} = 2$, $s_{CA} = 2$, $s_{BA} = 0.1$



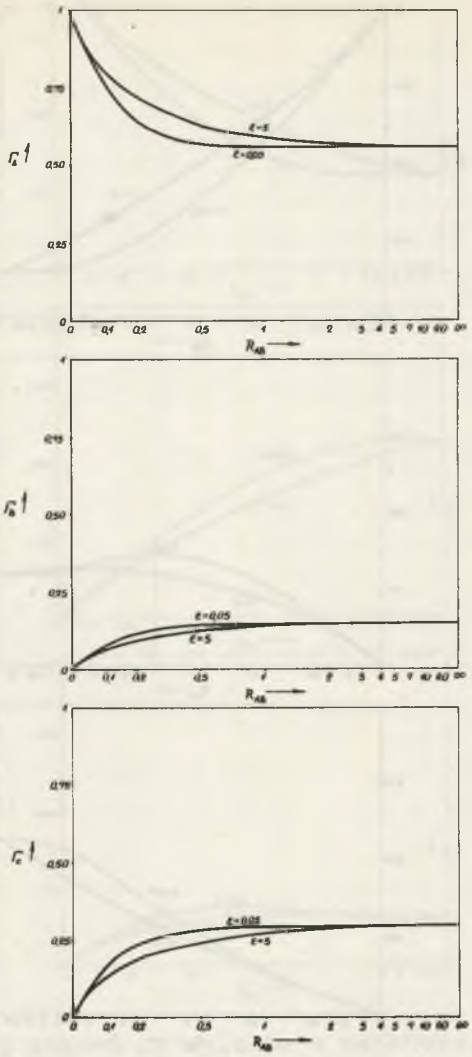
Rys. 16. Rozkład stężeń na wylocie z reaktora w zależności od R_{AB} dla $\varepsilon = 0.05, 5$

Reakcja równoległa $B \rightleftharpoons A \rightleftharpoons C$ $s_{AC} = 0.05$, $s_{CA} = 0.05$, $s_{BA} = 1$



Rys. 17. Rozkład stężeń na wylocie z reaktora w zależności od R_{AB} dla $\varepsilon = 0.05, 5$

Reakcja równoległa $B \rightleftharpoons A \rightleftharpoons C$ $s_{AC} = 0.1$, $s_{CA} = 2$, $s_{BA} = 0.1$



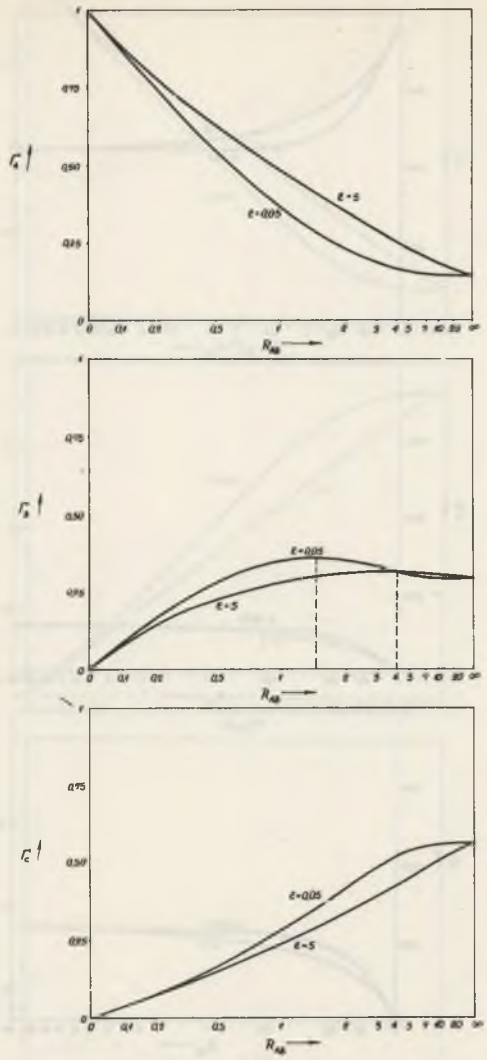
Rys. 18. Rozkład stężeń na wylocie z reaktora w zależności od R_{AB} dla $\varepsilon = 0.05, 5$

Reakcja

$s_{AC} = 2.4$, $s_{CA} = 4.6$,

$s_{BA} = 3.8$, $s_{BC} = 9.12$,

$s_{CB} = 4.6$



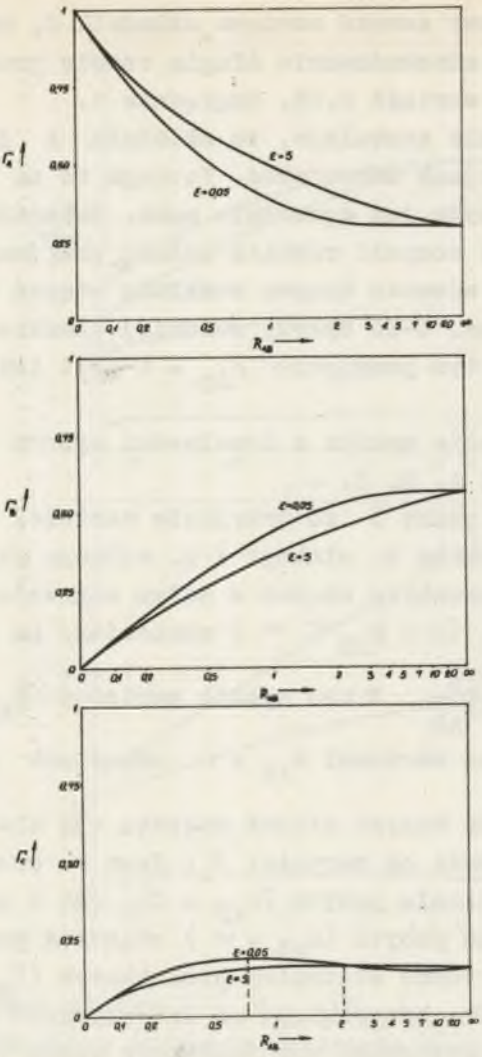
Rys. 19. Rozkład stężeń na wylocie z reaktora w zależności od R_{AB} dla $\varepsilon = 0.05, 5$

Reakcja

$s_{AC} = 0.4167$, $s_{CA} = 0.1096$,

$s_{BA} = 0.5044$, $s_{BC} = 0.5044$,

$s_{CB} = 0.2631$



Rys. 20. Rozkład stężeń na wylocie z reaktora w zależności od R_{AB} dla $\varepsilon = 0.05,5$

Reakcja

$s_{AC} = 1, \quad s_{CA} = 1{,}9826,$

$s_{BA} = 0.5218, \quad s_{BC} = 0.2174,$

$s_{CB} = 0.8261$

2) produkt końcowy zawsze zawiera składnik C, nawet przy teoretycznie nieskończenie długim czasie przebywania

3) ε przyjmuje wartość 0.05, względnie 5.

Pierwsze założenie postuluje, że składnik A jest zawsze we wszystkich reakcjach substratem. Pociąga to za sobą warunek: $k_{AB} \neq 0$, w którym była już uprzednio mowa. Naturalnie, zastrzeżeniom tym można by uczynić również zadość przyjmując: $\Gamma_A^* < \Gamma_{Ap} < 1$, lecz wówczas krzywe rozkładu stężeń wylotowych przedstawione na rys. 6-20 byłyby bardziej płaskie i mniej zróżnicowane. Poza tym przyjęcie $\Gamma_{Ap} = 1$ jest istotne ze względów porównawczych.

Drugie zastrzeżenie wynika z dowolności wyboru oznaczeń reagentów symbolami A, B, C.

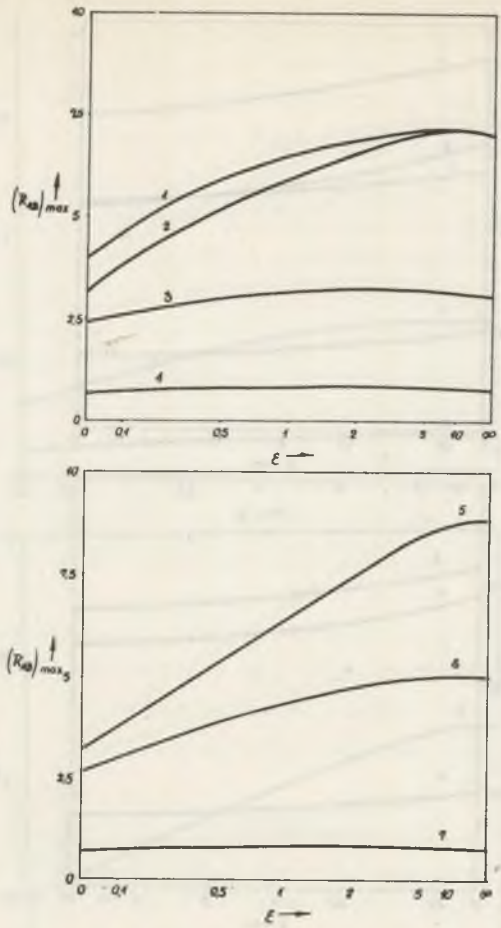
Jeżeli chodzi o punkt 3 to przyjęcie wartości $\varepsilon = 0.05$ i $\varepsilon = 5$ obrazuje zjawiska b. słabego i b. silnego mieszania.

Aby uwidocznić przebieg stężeń w całym zakresie dopuszczalnej zmienności R_{AB} $(0 < R_{AB} < \infty)$ naniesiono na osi odciętych skalę funkcyjną: $\frac{R_{AB}}{1+R_{AB}}$. W ten sposób wartości $R_{AB} = 0$ odpowiada $\frac{R_{AB}}{1+R_{AB}} = 0$, zaś wartości $R_{AB} = \infty$ odpowiada $\frac{R_{AB}}{1+R_{AB}} = 1$

Na tych wykresach krzywe stężeń schodzą się dla $R_{AB} = 0$ i $R_{AB} = \infty$ niezależnie od wartości ε. Jest to zrozumiałe, gdyż przy zerowym czasie pobytu ($R_{AB} = 0$), jak i przy nieskończenie długim czasie pobytu ($R_{AB} = \infty$) stężenia przyjmują odpowiednie wartości równe stężeniom początkowym (Γ_{Mp}) względnie stężeniom granicznym, bez względu na intensywność dyspersji.

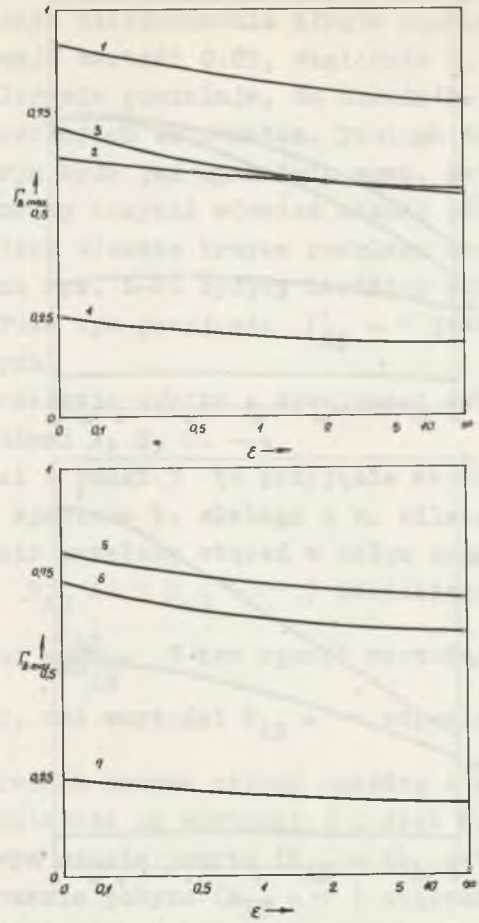
Jeżeli stężenie składnika monotonicznie spada (jest to we wszystkich przypadkach składnik A), dyspersja powoduje wzrost jego stężenia na wylocie z reaktora. W przypadku, gdy stężenie składnika monotonicznie wzrasta (dla reakcji następczych jest to zawsze składnik C) zjawisko dyspersji powoduje na ogół spadek wartości stężeń wylotowych, z wyjątkiem obszaru krótkich czasów przebywania, gdzie skutkiem dyspersji może być niewielki wzrost stężenia.

Najciekawsze i najważniejsze są przypadki, gdy stężenie składnika może w czasie trwania reakcji osiągać ekstremum.



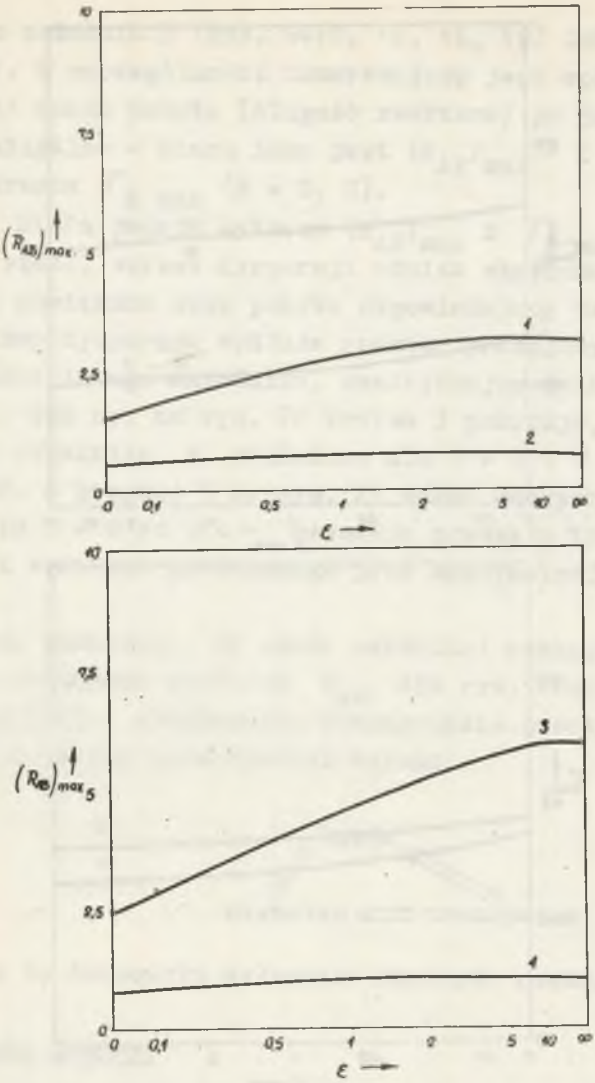
Rys. 21. Związek między ε i R_{AB} $(R_{AB})_{max} = f(\varepsilon_{max})$ odpowiadającym maksymalnemu stężeniu składnika B na wylocie z reaktora: $(\Gamma_{Bk})_{max} = \Gamma_B(z = 1)_{max}$

1. Reakcja następcza $A \rightarrow B \rightarrow C$; $s_{BC} = 0.02$
2. " " $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$; $s_{BC} = 0.02$ $s_{BA} = 0.5$
3. " " $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$; $s_{BC} = 0.1$ $s_{BA} = 0.1$
4. " " $A \rightarrow B \rightleftharpoons C$; $s_{BC} = 2$ $s_{CB} = 0.1$
5. " " $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$; $s_{BC} = 0.05$ $s_{CB} = 0.1$ $s_{BA} = 0.1$
6. " " $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$; $s_{BC} = 0.1$ $s_{CB} = 0.1$ $s_{BA} = 0.1$
7. " " $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$; $s_{BC} = 2$ $s_{CB} = 0.1$ $s_{BA} = 0.1$



Rys. 22. Maksymalne stężenie składnika B na wylocie z reaktora jako funkcja ε: $(\Gamma_{Bk})_{max} = f(\varepsilon_{max})$

1. Reakcja następcza $A \rightarrow B \rightarrow C$; $s_{BC} = 0.02$
2. " " $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$; $s_{BC} = 0.02$ $s_{BA} = 0.5$
3. " " $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$; $s_{BC} = 0.1$ $s_{BA} = 0.1$
4. " " $A \rightarrow B \rightleftharpoons C$; $s_{BC} = 2$ $s_{CB} = 0.1$
5. " " $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$; $s_{BC} = 0.05$ $s_{CB} = 0.1$ $s_{BA} = 0.1$
6. " " $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$; $s_{BC} = 0.1$ $s_{CB} = 0.1$ $s_{BA} = 0.1$
7. " " $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$; $s_{BC} = 2$ $s_{CB} = 0.1$ $s_{BA} = 0.1$



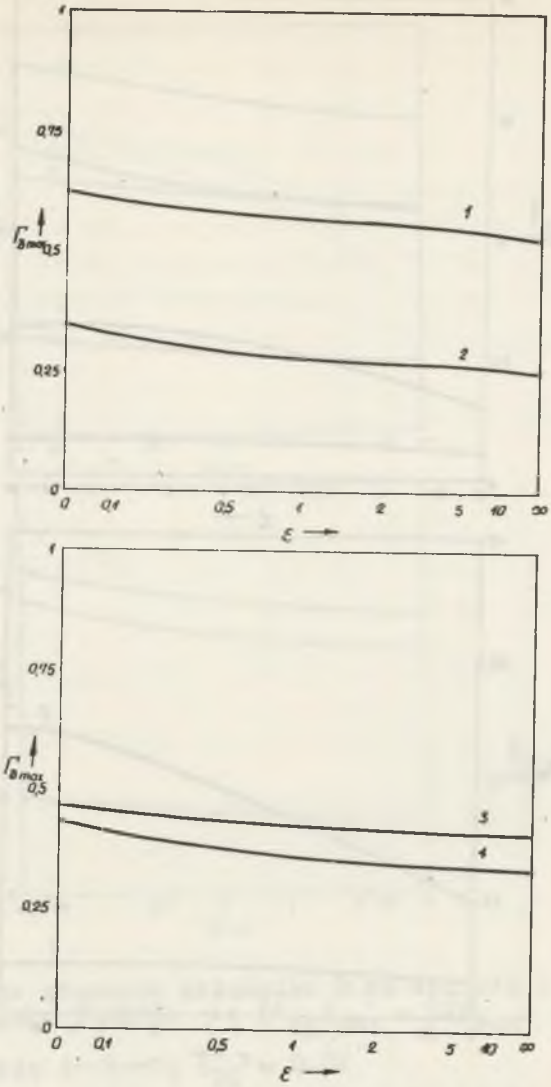
Rys. 23. Związek między ε i R_{AB}: $(R_{AB})_{max} = f(\varepsilon_{max})$ odpowiadającym maksymalnemu stężeniu składnika B na wylocie z reaktora $(\Gamma_{Bk})_{max} = \Gamma_B(z = 1)_{max}$

1 Reakcja równoległa $B \rightleftharpoons A \rightarrow C$; $s_{AC} = 0.5$ $s_{BA} = 0.05$

2 " " $B \rightleftharpoons A \rightarrow C$; $s_{AC} = 0.5$ $s_{BA} = 1$

3 " " $B \rightleftharpoons A \rightleftharpoons C$; $s_{AC} = 0.05$ $s_{BA} = 1$ $s_{CA} = 0.05$

4 " " $B \rightleftharpoons A \rightleftharpoons C$; $s_{AC} = 10$ $s_{BA} = 20$ $s_{CA} = 1$



Rys. 24. Maksymalne stężenie składnika B na wylocie z reaktora jako funkcja ε : $(\Gamma_{Bk})_{max} = f(\varepsilon_{max})$

1 Reakcja równoległa $B \rightleftharpoons A \rightarrow C$; $s_{AC} = 0.5$, $s_{BA} = 0.05$

2 " " $B \rightleftharpoons A \rightarrow C$; $s_{AC} = 0.5$, $s_{BA} = 1$

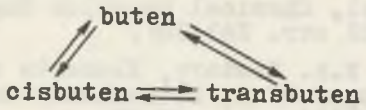
3 " " $B \rightleftharpoons A \rightleftharpoons C$; $s_{AC} = 0.05$, $s_{BA} = 1$ $s_{CA} = 0.05$

4 " " $B \rightleftharpoons A \rightleftharpoons C$; $s_{AC} = 10$, $s_{BA} = 20$ $s_{CA} = 1$

Jest to składnik B (rys. 6÷10, 12, 16, 19) lub C (rys. 14, 15, 17, 20). W szczególności interesujący jest wpływ dyspersji na wielkość czasu pobytu (długość reaktora) po jakim to ekstremum jest osiągalne - miarą jego jest $(R_{AB})_{max}$ - i na wartość samego ekstremum $\Gamma_{M\ max}$ (M = B, C).

Rys. 21-24 podają wykresy $(R_{AB})_{max}$ i $\Gamma_{B\ max}$ jako funkcje ε. Jak widać, wzrost dyspersji obniża ekstremalną wartość stężenia i powiększa czas pobytu odpowiadający tej wartości. Innymi słowy dyspersja wydłuża reaktor pracujący przy optymalnej wydajności danego składnika, zmniejszając jednocześnie jego wydajność. Tak np. na rys. 22 krzywa 3 pokazuje, iż stężenia maksymalne składnika B obliczone dla $\varepsilon = 0$ i $\varepsilon = \infty$ różnią się o ca 16%. Z krzywej 5 na rys. 21 można odczytać, że wzrost dyspersji od $\varepsilon = 0$ do $\varepsilon = \infty$ powoduje przeszło trzykrotny wzrost długości reaktora pracującego przy maksymalnej wydajności składnika B.

Należy zaznaczyć, że stałe szybkości reakcji na podstawie których obliczono wartości s_{MN} dla rys. 18÷20 są wzięte z literatury [13] i odpowiadają rzeczywiście przebiegającym i przebadanym reakcjom izomeryzacji butenu



(Badania te dotyczyły wyłącznie kinetyki reakcji)

3. Wnioski końcowe

Rozważania poprzednich paragrafów tego rozdziału wykazują, że działanie dyspersji wzdłużnej na końcowy rozkład stężeń produktów jest niekorzystne. Oddziaływanie to jest szczególnie wyraźne, gdy stężenie jednego z produktów, względnie półproduktów reakcji osiągać może maksimum w czasie jej trwania, a zadaniem naszym jest zaprojektowanie reaktora tak, aby otrzymać optymalną wydajność tego składnika.

Cenną wskazówką dla projektanta jest fakt, że zjawisko dyspersji wzdłużnej może spowodować nie tylko obniżenie maksimum

wydajności tego produktu o kilkanaście procent, lecz może zwiększyć długość reaktora pracującego przy optymalnym stężeniu wlotowym pożądanego składnika nawet kilkakrotnie. Nieuwzględnienie wpływu dyspersji przy obliczaniu reaktorów rurowych prowadzić więc może do poważnych błędów w określeniu końcowego składu ilościowego produktów, wymiarów reaktora oraz jego wydajności.

Również eksperymentator prowadzący badania na reaktorach rurowych musi wziąć pod uwagę zależne od intensywności dyspersji zmiany składu reagentów. Zaniedbanie tego wpływu przy np. określaniu stałych szybkości reakcji na podstawie oznaczania stężeń produktów na wylocie z reaktora rurowego prowadzić może do zupełnie błędnych wyników. Należy starać się zmniejszyć do minimum intensywność dyspersji, względnie pracować z reaktorem o mieszaniu jak najbliższym idealnego.

LITERATURA

[1] A. Burghardt, Zeszyty Naukowe Pol. Śl, Nr 144 (1965).

[2] A. Burghardt, T. Zaleski, Chemia Stosowana, V, 1B, 63 (1968).

[3] O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, John Viley, New York 1962 str. 243-301.

[4] H. Kramers, K.R. Westerp, Elements of Chemical Reactor Desing and Operation, Netherlands University Press, Amsterdam (1963), str. 62-97.

[5] P.V. Danckwerts, Chem. Eng. Sci., 2,1 (1953).

[6] J.E. Wehner, R.W. Wilhelm, Chem. Eng. Sci., 6, 89 (1959).

[7] L.J. Tichacek, A.I. Ch. E. Journal, 9, 394 (1963).

[8] L.B. Freeman, G. Houghton, Chem. Eng. Sci., 21, 1011(1966)

[9] F. Horn, T.D. Parish, Chem. Eng. Sci., 22, 1549 (1967).

[10] K.L. Kipp, S.H. Davis, Chem. Eng. Sci., 23, 843 (1968).

[11] J. Wei, C.D. Prater, Advances in Catalysis, 13, 203 (1962).

[12] A. Burghardt, Chemia Stosowana IV, 3B (1967).

[13] J.C. Jungers, L. Sajus, L'analyse cinétique de la transformation chimique, T.I. 1967, str. 525-531.

S t r e s z c z e n i e

W przedstawionej pracy zbadano wpływ dyspersji wzdłużnej na stężenia trzech reagentów uczestniczących w wzajemnie sprzężonych reakcjach chemicznych o kinetyce liniowej. Reakcje przebiegają w reaktorze rurowym o przepływie tłokowym. Zależnie od wartości stałych szybkości reakcji i stężeń początkowych otrzymane wzory są słuszne również dla reakcji następczych i równoległych, zarówno odwracalnych jak i nieodwracalnych. Dla granicznych wartości intensywności dyspersji wyprowadzone zależności przyjmują postacie słuszne dla przypadków braku jakiegokolwiek mieszania, jak i mieszania idealnego.

Sporządzono szereg wykresów obrazujących wpływ dyspersji na profil stężeń w reaktorze oraz na skład mieszaniny wylotowej. Stwierdzono niekorzystny wpływ dyspersji wzdłużnej na selektywność i wydajność produktu oraz na wymiary optymalnie pracującego reaktora.

С о д е р ж а н и е

Исследовалось влияние продольного перемешивания на концентрацию трех реагентов участвующих в сопряженных реакциях описываемых линейными кинетическими уравнениями. Реакции происходят в трубчатом реакторе при поршневом режиме.

Найденные уравнения применимы для параллельных и последовательных реакции как необратимых так и обратимых. Для применения вышеупомянутых формул требуется знать только кинетические постоянные и начальные концентрации. Формулы учитывают тоже крайние случаи, как отсутствия так и идеального перемешивания.

Приложенные графики указывают влияние продольного перемешивания на профиль концентраций и на состав реакционной смеси на выходе из реактора.

Доказано, что продольное перемешивание влияет отрицательно на производимость реактора и избирательность реакции.

S u m m a r y

One has studied the influence of longitudinal dispersion on the concentrations of the three reacting chemical species, which take part in coupled chemical reactions described by linear kinetics. The study concerns the tubular reactor with plug flow.

The derived formulae are valid also for consecutive and concurrent chemical reactions both for reversible and irreversible ones. One has only to specify the appropriate values of chemical reaction constants and initial concentrations for those types of reactions. The limiting cases of no dispersion and infinitely large dispersion are also included in the derived formulae.

The enclosed diagrams illustrate the influence of longitudinal dispersion on the concentration profiles in the tubular reactor as well as on the composition of the outlet mixture from the reactor.

It has been shown that the lingitudinal dispersion causes the decrease of reactor efficiency and product selectivity.

POLITECHNIKA SLĄSKA Gliwice

KT
24

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, 1961 r., s. 58, zł 6,30
Chemia z. 9, 1962 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. 119, 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 9,10
Chemia z. 21, 1964 r., s. 72, zł 3,65
Chemia z. 22, 1964 r., s. 75, 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 6,60
Chemia z. 26, 1965 r., s. 95, zł 5,50
Chemia z. 27, 1965 r., s. 137, zł 7,20
Chemia z. 28, 1966 r., s. 90, zł 7,—
Chemia z. 29, 1966 r., s. 100, zł 8,—
Chemia z. 30, 1966 r., s. 144, zł 9,—
Chemia z. 31, 1966 r., s. 69, zł 5,—
Chemia z. 32, 1966 r., s. 60, zł 5,—
Chemia z. 33, 1967 r., s. 75, zł 6,—
Chemia z. 34, 1967 r., s. 155, zł 10,—
Chemia z. 35, 1967 r., s. 105, zł 8,—
Chemia z. 36, 1967 r., s. 75, zł 5,—
Chemia z. 37, 1967 r., s. 107, zł 7,—
Chemia z. 38, 1967 r., s. 90, zł 6,—
Chemia z. 39, 1967 r., s. 180, zł 10,—
Chemia z. 40, 1967 r., s. 132, zł 8,—
Chemia z. 41, 1968 r., s. 54, zł 4,—
Chemia z. 42, 1968 r., s. 86, zł 6,—
Chemia z. 43, 1968 r., s. 62, zł 4,—
Chemia z. 44, 1968 r., s. 53, zł 4,—
Chemia z. 45, 1968 r., s. 68, zł 4,—
Chemia z. 46, 1968 r., s. 55, zł 4,—
Chemia z. 47, 1969 r., s. 123, zł 8,—
Chemia z. 48, 1969 r., s. 61, zł 4,—

BIBLIOTEKA - GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P 3345/69