

CHEMIA z. 67

JERZY SKRZYPEK

**OPTYMALNE PROFILE TEMPERATURY W UKŁADACH REAKCJI
RÓWNOLEGŁYCH I SZEREGOWO-RÓWNOLEGŁYCH
ZACHODZĄCYCH W REAKTORACH TYPU RUROWEGO**

**P O L I T E C H N I K A Ś L Ą S K A
ZESZYT NAUKOWY Nr 410 – GLIWICE 1974**

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 410

JERZY SKRZYPEK

**OPTYMALNE PROFILE TEMPERATURY W OKŁADACH REAKCJI
RÓWNOLEGŁYCH I SZEREGOWO-RÓWNOLEGŁYCH
ZACHODZĄCYCH W REAKTORACH TYPU RUROWEGO**

GLIWICE 1974

97
REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Iwo Pollo

REDAKTOR DZIAŁU

Aleksandra Burghardt

SEKRETARZ REDAKCJI

Anna Błażkiewicz

621.039.517.6



69742

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Kujawska 2

Nakł. 80+170 Ark. wyd. 3,44 Ark. druk. 4,31 Papier offsetowy kl. III, 70x100, 80 g
Oddano do druku 2.4.1974 Podpis. do druku 6.4.1974 Druk ukończ. w sierpniu 1974
Zam. 630 20.4.1974 H-23 Cena zł 6,-

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

Panu Prof. dr hab. Andrzejowi Burghardtowi
składam wyrazy podziękowania za zapropono-
wanie tematu niniejszej pracy, żywe nią za-
interesowanie oraz za cenne dyskusje.

SPIS TREŚCI

	Str.
Oznaczenia i wymiary ważniejszych wielkości	7
Wstęp	9
I. Optymalne profile temperatury w układach reakcji równoległych .	12
1. Układ dwóch reakcji równoległych pierwszego rzędu	12
2. Układ n reakcji równoległych pierwszego rzędu	30
3. Układ dwóch reakcji równoległych n-tego rzędu	51
4. Układ n reakcji równoległych n-tego rzędu	61
5. Wpływ zmiany całkowitej długości reaktora na kształt optymalnego profilu temperatury w układach reakcji równoległych	61
II. Optymalne profile temperatury w układach reakcji szeregowo-równoległych	64
Wnioski końcowe	74
Literatura	76
Dodatek	77
Streszczenia	80

Oznaczenia i wymiary ważniejszych wielkości

C_A, C_{B_1}, C_R, C_S	- stężenia składników A, B ₁ , R, S	mol/l
E_1, \dots, E_n	- energia aktywacji	cal/mol
H	- Hamiltonian	
k_1	- stała szybkości reakcji	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right]^{1-n} \frac{1}{\text{s}}$
$k_1' = \frac{L}{w_m} k_1$	- bezwymiarowa stała szybkości reakcji	
$k_1'' = C_{A_0}^{n-1} \frac{L}{w_m} k_1$	- bezwymiarowa stała szybkości reakcji	(n ≠ 1)
L	- długość reaktora	m
$M = \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}}$	- początkowy stosunek stężeń substratów	
n	- rząd reakcji	
R	- stała gazowa	cal/mol. deg
t	- czas	s
T	- temperatura bezwzględna	°K
w_m	- średnia prędkość przepływu	m/s
x	- współrzędna wzdłuż osi reaktora	m
z	- bezwymiarowa długość reaktora	
$\bar{\Gamma}_A, \bar{\Gamma}_{B_1}, \bar{\Gamma}_R, \bar{\Gamma}_S$	- bezwymiarowe stężenia składników	
$\lambda_A, \lambda_{B_1}, \lambda_R, \lambda_S$	- funkcje stowarzyszone (mnożniki Lagrange'a)	

Indeksy

o	- określa warunki początkowe
f	- określa warunki końcowe

WSTĘP

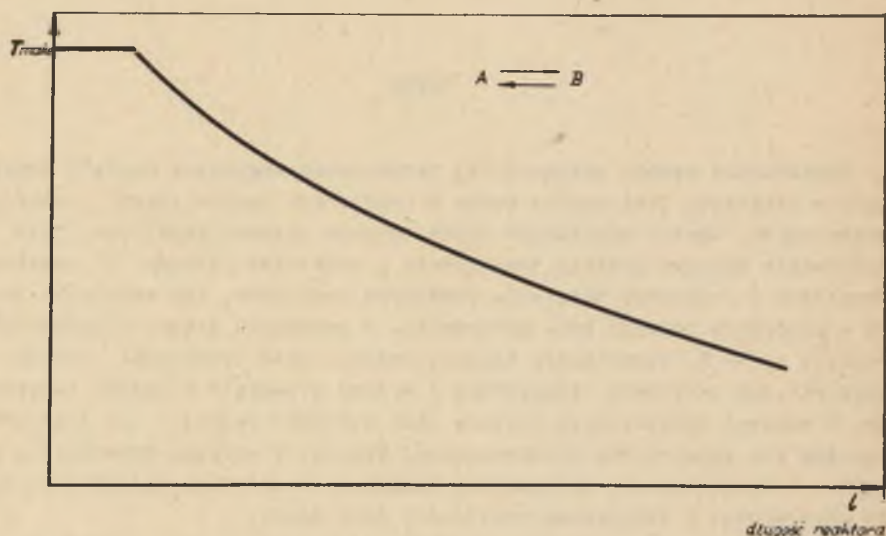
Zagadnienie wyboru odpowiedniej temperatury względnie profilu temperatury w reaktorze jest bardzo ważne w problemach optymalizacji reaktorów chemicznych. Często spotykanym typem zadania optymalizacyjnego jest poszukiwanie takiego profilu temperatury w reaktorze rurowym o ustalonych wymiarach i przyjętym natężeniu przepływu reagentów, aby wydajność jednego z produktów reakcji była maksymalna. W przypadku jednej nieodwracalnej reakcji $A \rightarrow B$ rozwiązanie takiego zadania jest trywialne: należy zastosować jak najwyższą temperaturę i proces prowadzić w sposób izotermiczny. W wyższej temperaturze większa jest szybkość reakcji, co jest równoznaczne dla pojedynczej nieodwracalnej reakcji z większą wydajnością produktu. O wielkości tej maksymalnej temperatury decydują najczęściej względy ekonomiczne i techniczne możliwości realizacji.

Problem znacznie się już skomplikuje, gdy rozpatrzmy pojedynczą reakcję odwracalną egzotermiczną $A \rightleftharpoons B$. Wyższa temperatura z jednej strony przyspiesza reakcje zachodzące w obu kierunkach, lecz z drugiej strony zmniejsza równowagowy stopień przemiany składnika A. Rozwiązaniem nie jest tutaj stała wartość temperatury, lecz malejący profil temperatury (rys. 1).

Zagadnienie będzie jeszcze trudniejsze do rozwiązania w złożonym układzie reakcji. Stosunkowo dużo jest w literaturze opracowań dotyczących optymalnego profilu temperatur w układzie reakcji szeregowych $A \rightarrow R \rightarrow S$ (niemal wyłącznie dla reakcji pierwszego rzędu) [1-7]. Znacznie mniej jest natomiast informacji na temat reakcji równoległych typu $A \begin{matrix} \nearrow B \\ \searrow C \end{matrix}$ - w zasadzie jedynymi opublikowanymi pracami są artykuły Horna i współpracowników [8-10]. W literaturze nie opublikowano dotąd prac dotyczących optymalnego profilu temperatury w układzie reakcji szeregowo-równoległych typu $A + B \rightarrow R, R + B \rightarrow S$.

Należy podkreślić, że optymalny profil temperatury nie zawsze da się w praktyce zrealizować, jest jednak pewnym "ideałem" (podobnie jak np. cykl Carnota w termodynamice), do którego należy przybliżyć się. Każde bowiem inne od optymalnego profilu rozwiązanie zagadnienia wyboru odpowiedniej temperatury w reaktorze chemicznym pociąga za sobą gorszą wydajność produktu żadanego.

Temperatura



Rys. 1. Optymalny profil temperatury dla reakcji odwracalnej egzotermicznej $A \rightleftharpoons B$ [1]

Samo zagadnienie optymalnego profilu temperatury w reaktorach pojawiło się w literaturze stosunkowo niedawno - pierwsze prace zostały opublikowane około roku 1955 [11]. Na szczególną uwagę wśród tych pierwszych prac zasługuje praca Denbigha [12] oraz Horna [8], w których autorzy wykazują, że zastosowanie optymalnego profilu temperatury dla procesu nitrowania węglowodurów pozwala zwiększyć niemal trzykrotnie wydajność dwunitropochodnych (z 25% wydajności dla procesu izotermicznego na 69% w przypadku optymalnego profilu temperatury).

Poszukiwanie optymalnego profilu temperatury w reaktorze jest problemem z dziedziny sterowania optymalnego. Rozwiązywanie tego typu zadań dokonywane jest najczęściej metodami programowania dynamicznego lub na gruncie zasady maksimum Pontriagina. Znacznie rzadziej natomiast korzysta się z klasycznego rachunku wariacyjnego, mimo iż sformułowany powyżej problem jest typowym zadaniem wariacyjnym. Przyczyna tego tkwi w tym, że technika wariacyjna jest mało przydatna w zagadnieniach, w których na poszukiwaną funkcję (w naszym przypadku temperaturę w zależności od długości reaktora rurowego) nałożone są ograniczenia wynikające z fizycznej interpretacji procesu. Przy konstrukcji optymalnego profilu temperatury narzuca się z reguły ograniczenia na temperaturę typu:

$$T_{\min} \leq T \leq T_{\max} \quad (1)$$

Oszacowanie T_{\max} i T_{\min} będzie wynikać z technicznych możliwości realizacji oraz przesłanek czysto fizycznych (np. w procesach katalitycznych często nie można przekraczać pewnej maksymalnej temperatury ze względu na możliwość zniszczenia katalizatora). Ograniczenia typu (1) nie stanowią istotnej przeszkody w stosowaniu zasady maksimum lub programowania dynamicznego.

Programowanie dynamiczne i zasada maksimum opracowane zostały stosunkowo niedawno, około roku 1956, pierwsze prace z zakresu zastosowań - około roku 1960. Szczególnie interesująca jest metoda oparta na zasadzie maksimum Pontriagina [13-14], gdyż często sama wnikliwa analiza zagadnienia ujętego na gruncie tej zasady pozwala przewidzieć przypuszczalny przebieg poszukiwanej funkcji. Programowanie dynamiczne, opracowane przez Bellmana [15], nie daje takich możliwości przewidywania i poza tym prowadzi do równań o pochodnych cząstkowych (zasada maksimum prowadzi do układu równań różniczkowych zwyczajnych).

Metody programowania dynamicznego zazwyczaj stosuje się w układach dyskretnych - np. w zagadnieniach optymalizacyjnych dotyczących kaskady reaktorów zbiornikowych przepływowych. W opublikowanych pracach z zakresu konstrukcji optymalnego profilu temperatury stosowano najczęściej zasadę maksimum.

Prace Horna i współpracowników [8-10] oparte są na klasycznym rachunku wariacyjnym i w zakresie dotyczącym reakcji równoległych nie wyczerpują zagadnienia (podane wzory częstokroć nie ujmują ograniczeń na temperaturę (1), omówiono w zasadzie tylko 2 reakcje równoległe pierwszego rzędu). W związku z tym jako podstawowy cel niniejszej pracy postawiono teoretyczną analizę na gruncie zasady maksimum Pontriagina, zagadnienia optymalnego profilu temperatury w układzie dwóch reakcji równoległych pierwszego rzędu, uogólnienie na n reakcji n -tego rzędu oraz rozważenie nie opracowywanych dotychczas układów reakcji szeregowo-równoległych.

Rozpatrywane w niniejszej pracy reakcje równoległe oraz szeregowo-równoległe są jednymi z najczęściej spotykanych w procesach chemicznych. Praca niniejsza obejmuje zagadnienia optymalizacyjne dla reaktora typu rurowego, tzn. reaktora, w którym przepływ płynu jest przepływem tłokowym. Wszystkie wnioski wynikające z tej pracy będą słuszne także dla reaktorów pracujących periodycznie, wiadomo bowiem, że równania matematyczne opisujące stan układu w reaktorze periodycznym i rurowym są identyczne. W reaktorze periodycznym optymalna temperatura będzie funkcją czasu, w reaktorze rurowym - funkcją jego długości.

I. OPTIMALNE PROFILE TEMPERATURY W UKŁADACH REAKCJI RÓWNOLEGŁYCH

1. UKŁAD DWÓCH REAKCJI RÓWNOLEGŁYCH PIERWSZEGO RZĘDU

Rozważmy następujący układ dwóch reakcji równoległych zachodzących w idealnym reaktorze rurowym:



Zachodzące przemiany ujęto równaniami kinetycznymi odpowiadającymi reakcjom pierwszego rzędu:

$$W_m \frac{dC_A}{dx} = - (k_1 + k_2) C_A \quad (\text{I-1.2})$$

$$W_m \frac{dC_{B_1}}{dx} = k_1 C_A \quad (\text{I-1.3})$$

$$W_m \frac{dC_{B_2}}{dx} = k_2 C_A \quad (\text{I-1.4})$$

gdzie x jest odległością mierzona wzdłuż osi reaktora w kierunku przepływu płynu poczynając od przekroju początkowego, a W_m jest średnią liniową prędkością przepływu ($W_m = \text{const}$).

Dla dalszych rozważań wygodniejsze będzie wprowadzenie następujących wielkości bezwymiarowych:

$$\Gamma_A = \frac{C_A}{C_{A_0}} \quad \Gamma_{B_1} = \frac{C_{B_1}}{C_{A_0}} \quad \Gamma_{B_2} = \frac{C_{B_2}}{C_{A_0}} \quad (\text{I-1.5})$$

które nazywać będziemy bezwymiarowymi stężeniami

oraz

$$z = \frac{x}{L} \quad (\text{I-1.6})$$

z - bezwymiarowa współrzędna wzdłuż osi reaktora,
 L - całkowita długość reaktora.

Układ równań kinetycznych (I-2 do I-4) przyjmie wtedy postać:

$$\frac{d\Gamma_A}{dz} = - \frac{L}{W_m} (k_1 + k_2) \Gamma_A \quad (\text{I-1.7})$$

$$\frac{d\Gamma_{B_1}}{dz} = \frac{L}{W_m} k_1 \Gamma_A \quad (\text{I-1.8})$$

$$\frac{d\Gamma_{B_2}}{dz} = \frac{L}{W_m} k_2 \Gamma_A \quad (\text{I-1.9})$$

(W dalszych rozważaniach równanie (I-1.9) nie będzie miało zastosowania i w związku z tym pominiemy je).

Wprowadźmy dalej następujące oznaczenia:

$$\frac{L}{W_m} k_1 = k_1^* \quad \frac{L}{W_m} k_2 = k_2^* \quad (\text{I-1.10})$$

otrzymując ostatecznie

$$\frac{d\Gamma_A}{dz} = - (k_1^* + k_2^*) \Gamma_A \quad (\text{I-1.11})$$

$$\frac{d\Gamma_{B_1}}{dz} = k_1^* \Gamma_A \quad (\text{I-1.12})$$

W równaniach (I-1.11) i (I-1.12) występują tylko wielkości bezwymiarowe.

Warunki początkowe powyższego układu równań różniczkowych:

$$\Gamma_A(0) = 1, \quad \Gamma_{B_1}(0) = 0 \quad (\text{I-1.13})$$

Nowe stałe szybkości reakcji k_1 i k_2 są funkcjami temperatury według wzoru Arrheniusa:

$$k_1 = k_{10} \exp(-E_1/RT) \quad (I-1.14)$$

$$k_2 = k_{20} \exp(-E_2/RT) \quad (I-1.15)$$

E_1 i E_2 - energie aktywacji, wielkość $\frac{1}{T}$ włączono do stałych k_{10} i k_{20} .

Przyjmujemy następujące ograniczenia zmian temperatury:

$$T_{\min} < T < T_{\max} \quad (I-1.16)$$

Zakładając będziemy dalej, że zmiany gęstości zachodzące w trakcie reakcji są nieznaczne i można je pominąć.

Problem optymalizacyjny sformułujemy następująco: znaleźć optymalny profil temperatury $T = f(z)$, taki aby wydajność produktu B_1 wyrażona wprost koncentracją Γ_{B_1} była maksymalna na wylocie reaktora ($z = 1$).

Tak sformułowane zadanie ma charakter problemu wariacyjnego, ponieważ można je podać także w następującej formie: znaleźć optymalny profil temperatury $T = f(z)$, taki aby zmaksymalizować całkę

$$\Gamma_{B_1}(1) = \int_0^1 k_1 \Gamma_A dz$$

Optymalny profil temperatury skonstruujemy korzystając z zasady maksimum Pontriagina. Przy opracowaniu matematycznego problemu w niewielkim tylko stopniu korzystano z fundamentalnego dzieła Pontriagina [13], natomiast więcej informacji dotyczących samego zastosowania zasady maksimum dostarczyły prace [2, 4, 14]. Szczególnie interesujące były prace Cowarda i Jacksona [2] oraz Lee [4] na temat użycia zasady maksimum do wyznaczenia optymalnego profilu temperatur w układzie reakcji szeregowych. (Reakcje równoległe analizowano dotychczas tylko na gruncie rachunku wariacyjnego [8-10]).

Postępując zgodnie z zasadą maksimum wprowadźmy funkcję H (Hamiltonian) zależną od Γ_A i funkcji stowarzyszonych λ_A i λ_{B_1} :

$$H = -\lambda_A (k_1 + k_2) \Gamma_A + \lambda_{B_1} k_1 \Gamma_A \quad (I-1.17)$$

przy czym funkcje stowarzyszone λ_A i λ_{B_1} mają spełniać następujący układ równań różniczkowych:

$$\frac{d\lambda_A}{dz} = -\lambda_A \frac{\partial [(k_1 + k_2) \Gamma_A]}{\partial \Gamma_A} - \lambda_{B_1} \frac{\partial [k_1 \Gamma_A]}{\partial \Gamma_A} \quad (I-1.18)$$

$$\frac{d\lambda_{B_1}}{dz} = \lambda_A \frac{\partial [(k_1 + k_2) \Gamma_A]}{\partial \Gamma_{B_1}} - \lambda_{B_1} \frac{\partial [k_1 \Gamma_A]}{\partial \Gamma_{B_1}} \quad (I-1.19)$$

Z warunkami brzegowymi odnoszącymi się do wylotu reaktora:

$$\lambda_A(1) = 0, \quad \lambda_{B_1}(1) = 1 \quad (I-1.20)$$

Po wykonaniu różniczkowania równanie (I-1.19) przyjmie postać:

$$\frac{d\lambda_{B_1}}{dz} = 0 \quad (I-1.21)$$

a ponieważ $\lambda_{B_1}(1) = 1$ (warunek brzegowy), więc

$$\lambda_{B_1} = \text{const.} = 1 \quad (I-1.22)$$

Równanie (I-1.18) przyjmie natomiast następującą postać:

$$\frac{d\lambda_A}{dz} = \lambda_A (k_1 + k_2) - k_1 \quad (I-1.23)$$

a Hamiltonian:

$$H = -\lambda_A (k_1 + k_2) \Gamma_A + k_1 \Gamma_A \quad (I-1.24)$$

Zasada maksimum narzuca taki wybór temperatury, by dla każdego z Hamiltonian był maksymalny względem T , czyli:

$$H(\lambda_A, \Gamma_A, T) = \max H(\lambda_A, \Gamma_A, T) \text{ w każdym } z$$

$$T \in [T_{\min}, T_{\max}] \quad (I-1.25)$$

Jeżeli wybór temperatury dokonany został zgodnie z warunkiem maksymalności (I-1.25), to Hamiltonian wzdłuż optymalnego profilu temperatur jest stały (wniosek z zasady maksimum) [13-14].

W celu określenia optymalnego profilu temperatur wykazano słuszność kilku lematów, zastosowanie których znacznie ułatwiło rozwiązanie postawionego zadania.

LEMAT 1. Hamiltonian wzdłuż drogi optymalnej dla $0 \leq z \leq 1$ jest dodatni. Dla $z = 1$ $H(1) = k_1^* \Gamma_A(1)$, gdyż $\lambda_A(1) = 0$, k_1^* , Γ_A są oczywiście dodatnie, więc stąd $H(1) > 0$. Ale wartość Hamiltonianu musi być stała wzdłuż całego profilu, co dowodzi słuszności lematu.

LEMAT 2. Na wylocie z reaktora ($z = 1$) optymalną temperaturą jest $T = T_{\max}$. Wynika to z warunku, że Hamiltonian w każdym punkcie ma być maksymalny. Dla $z = 1$ $H(1) = k_1^* \Gamma_A(1)$ i jest maksymalny, gdy $T = T_{\max}$, gdyż maksymalna będzie wtedy wartość stałej szybkości k_1^* .

LEMAT 3. H może osiągać maksimum lokalne tylko, gdy $E_2 > E_1$ (dla ekstremum lokalnego $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$).

Z równań (I-1.24) oraz (I-1.14 i I-1.15) obliczymy $RT^2 \frac{\partial H}{\partial T}$ i przyrównajmy do zera:

$$RT^2 \frac{\partial H}{\partial T} = -E_1 \lambda_A k_1^* \Gamma_A - E_2 \lambda_A k_2^* \Gamma_A + E_1 k_1^* \Gamma_A = 0 \quad (\text{I-1.26})$$

Obliczymy następnie $R^2 T^4 \frac{\partial^2 H}{\partial T^2}$ wykorzystując przy tym równanie (I-1.26).

$$R^2 T^4 \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = -E_1^2 \lambda_A k_1^* \Gamma_A - E_2^2 \lambda_A k_2^* \Gamma_A + E_1^2 k_1^* \Gamma_A \quad (\text{I-1.27})$$

Z równania (I-1.26) obliczymy λ_A :

$$\lambda_A = \frac{E_1 k_1^*}{E_1 k_1^* + E_2 k_2^*} \quad (\text{I-1.28})$$

i podstawmy do równania (I-1.27) otrzymując po przekształceniach następującą postać:

$$R^2 T^4 \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = \Gamma_A \frac{E_1 E_2 k_2^* k_1^*}{E_1 k_1^* + E_2 k_2^*} (E_1 - E_2) \quad (\text{I-1.29})$$

Znak drugiej pochodnej $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}$ zależy będzie tylko od wyrażenia $E_1 - E_2$.

Jeżeli

$$E_1 < E_2,$$

to

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} < 0$$

Jeżeli

$$E_1 > E_2,$$

to

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} > 0$$

Trzeba wyjaśnić, że jeżeli temperatura spełnia równanie (I-1.26), ale jest wyższa od T_{\max} lub niższa od T_{\min} , to w tym punkcie optymalną temperaturą może być tylko T_{\max} lub T_{\min} . W warunku maksymalności (I-1.25) występuje maksimum absolutne, które jak wiadomo, nie musi odpowiadać maksimum lokalnemu, w którym musi zachodzić $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$.

LEMAT 4. Jeżeli $E_2 > E_1$, to optymalny profil temperatury jest krzywą niemalejącą.

Jeżeli w jakimś punkcie z optymalną temperaturą jest wartość T leżąca wewnątrz przedziału dopuszczalnego ograniczonego temperaturami T_{\min} i T_{\max} , wówczas w tym punkcie musi obowiązywać warunek $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$ (wzór I-1.26).

Równanie (I-1.26) podzielimy obustronnie przez Γ_A i następnie zróżniczkujemy względem z :

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_A}{dz} (-E_1 k_1^* - E_2 k_2^*) + \lambda_A \frac{dT}{dz} \left(-\frac{E_1^2}{RT^2} k_1^* - \frac{E_2^2}{RT^2} k_2^* \right) + \\ + \frac{E_1^2}{RT^2} k_1^* \frac{dT}{dz} = 0 \end{aligned} \quad (\text{I-1.30})$$

$\frac{d\lambda_A}{dz}$ określa nam równanie (I-1.23), natomiast λ_A - równanie (I-1.28).

Dokonując tych podstawień otrzymujemy:

$$\frac{dT}{dz} = RT^2 \frac{E_1 k_1^* + E_2 k_2^*}{E_1 E_2} \quad (\text{I-1.31})$$

$\frac{dT}{dz}$ określone powyższym równaniem jest zawsze dodatnie, czyli optymalny profil jest krzywą rosnącą. Równanie (I-1.31) jest słuszne dla $T_{\min} \leq T \leq T_{\max}$.

Pochodna $\frac{dT}{dz}$ jest funkcją tylko temperatury, co stanie się całkowicie widoczne, jeżeli w równaniu (I-1.31) stałe k_1^* i k_2^* rozpiszemy zgodnie z wzorami Arrheniusa:



$$\frac{dT}{dz} = RT^2 \frac{E_1 k_{10}^* \exp(-E_1/RT) + E_2 k_{20}^* \exp(-E_2/RT)}{E_1 E_2} \quad (I-1.32)$$

Wykorzystamy teraz udowodnione lematy do konstruowania optymalnego profilu temperatur.

Konstruowanie optymalnego profilu temperatur, gdy $E_1 < E_2$

Szukany profil wygodniej będzie budować od końca, tzn. od $z = 1$ do $z = 0$. W myśl lematu 2 dla $z = 1$ $T = T_{\max}$. Przy posuwaniu się w kierunku zmniejszającego się „z” temperaturą optymalną będzie w dalszym ciągu $T = T_{\max}$ do momentu $z = z_1$, w którym zostanie spełniony warunek konieczny lokalnego maksimum Hamiltonianu $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$ (równanie I-1.26). Równanie (I-1.26) jest równoważne równaniu (I-1.28), które dla $T = T_{\max}$ napiszemy następująco:

$$\lambda_A = \frac{E_1 k_{10}^* \exp(-E_1/RT_{\max})}{E_1 k_{10}^* \exp(-E_1/RT_{\max}) + E_2 k_{20}^* \exp(-E_2/RT_{\max})} \quad (I-1.33)$$

Dla wygody oznaczmy: $k_{10}^* \exp(-E_1/RT_{\max}) = k_{1 \max}^*$

$$k_{20}^* \exp(-E_2/RT_{\max}) = k_{2 \max}^*$$

i równanie (I-1.33) przybierze postać:

$$\lambda_A = \frac{E_1 k_{1 \max}^*}{E_1 k_{1 \max}^* + E_2 k_{2 \max}^*} \quad (I-1.34)$$

W celu określenia współrzędnej $z = z_1$ "wejścia w krzywą" określoną dalej równaniem (I-1.32) scałkujemy najpierw równanie (I-1.23):

$$\frac{d\lambda_A}{dz} = \lambda_A (k_{1 \max}^* + k_{2 \max}^*) - k_{1 \max}^*, \quad \lambda_A(1) = 0 \quad (I-1.35)$$

Równanie powyższe jest prostym równaniem różniczkowym o zmiennych rozdzielonych i rozwiązanie jego jest następujące:

$$\lambda_A = \frac{k_{1 \max}^*}{k_{1 \max}^* + k_{2 \max}^*} \left[1 - e^{-(k_{1 \max}^* + k_{2 \max}^*)(z-1)} \right] \quad (I-1.36)$$

Porównując (I-1.34) z (I-1.36) znajdujemy:

$$z_1 = 1 + \frac{1}{k_{1 \max}^* + k_{2 \max}^*} \ln \frac{k_{2 \max}^* (E_2 - E_1)}{E_1 k_{1 \max}^* + E_2 k_{2 \max}^*} \quad (I-1.37)$$

Od punktu z_1 wchodzimy w krzywą określoną równaniem (I-1.32), a wartość $T(z_1) = T_{\max}$ będzie brakującym warunkiem początkowym tego równania różniczkowego.

Równanie (I-1.32) jest równaniem różniczkowym o zmiennych rozdzielonych. Rozdzielając zmienne i całkując obie strony:

$$\int \frac{dT}{RT^2 [E_1 k_{10}^* \exp(-E_1/RT) + E_2 k_{20}^* \exp(-E_2/RT)]} = \frac{1}{E_1 E_2} \int dz + C \quad (I-1.38)$$

Całkę występującą po lewej stronie powyższego równania można sprowadzić do całki funkcji wymiernej, którą zawsze można wyrazić za pomocą funkcji elementarnych. W tym celu oznaczmy przez p największy wspólny dzielnik wielkości E_1, E_2 (energii aktywacji), czyli:

$$E_1 = p e_1; \quad E_2 = p e_2 \quad (I-1.39)$$

(przyjmujemy, że E_1, E_2 są liczbami całkowitymi) i podstawmy:

$$\exp\left(-\frac{p}{RT}\right) = u \quad (I-1.40)$$

Stąd po zróżniczkowaniu:

$$\frac{dT}{RT^2} = \frac{du}{pu} \quad (I-1.41)$$

Podstawienie (I-1.40) sprowadza całkę

$$\int \frac{dT}{RT^2 [E_1 k_{10}^* \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) + E_2 k_{20}^* \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right)]}$$

do całki funkcji wymiernej:

$$\int \frac{du}{pu(E_1 k_{10}^* u^{e_1} + E_2 k_{20}^* u^{e_2})} = \int \frac{du}{pu^{e_1+1} (E_1 k_{10}^* + E_2 k_{20}^* u^{e_2-e_1})} \quad (I-1.42)$$

Całkę (I-1.42) zawsze można wyrazić za pomocą funkcji elementarnych, jednakże w przypadkach, gdy e_1 i e_2 będą dużymi liczbami, może okazać się to bardzo kłopotliwe. Wtedy należy raczej całkować w sposób przybliżony korzystając z metod numerycznych.

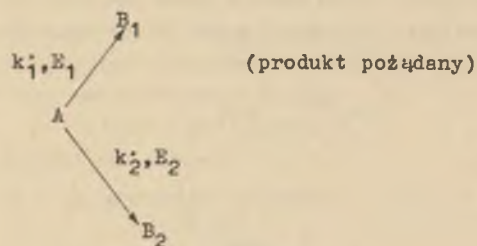
Całkowanie równania (I-1.38) prowadzi się do momentu, aż osiągniemy $z = 0$ bądź też wcześniej dojdziemy do punktu $z = z_2$, w którym $T = T_{\min}$. Przy drugiej ewentualności przerywamy obliczenia i dalej do punktu $z = 0$ optymalną temperaturą będzie stała temperatura $T = T_{\min}$.

Optymalny profil budujemy więc bez uciekania się do jakichkolwiek metod iteracyjnych i omijamy trudne dwupunktowe zagadnienie brzegowe:

$$\Gamma_A(0) = 1, \quad \lambda_A(1) = 0.$$

PRZYKŁAD 1

Znajdźmy optymalny profil temperatury w układzie dwóch reakcji równoległych pierwszego rzędu



dla następujących wielkości:

$k_{10} = 45,79 e^{10}$	$\Gamma_A(0) = 1$
$k_{20} = 0,4579 e^{20}$	$\Gamma_{B_1}(0) = 0$
$E_1 = 10 \text{ kcal/mol}$	$\Gamma_{B_2}(0) = 0$
$E_2 = 20 \text{ kcal/mol}$	$T_{\max} = 500^\circ\text{K}$
$R = 1,98 \text{ cal/mol deg}$	$T_{\min} = 400^\circ\text{K}$

Reakcje zachodzą w reaktorze rurowym o danej długości (długość reaktora jest scharakteryzowana bezwymiarową wielkością z - początek reaktora $z = 0$, koniec reaktora $z = 1$).

Profil konstruuje się od końca, tzn. od $z = 1$, do $z = 0$. W myśl lematu 2 w zakresie $z_1 \leq z \leq 1$ optymalną temperaturą będzie stała wielkość $T = T_{\max}$.

Z równania (I-1.37) określimy współrzędną "przełączenia" z_1 . Dla danych w przykładzie:

$$z_1 = 0,9$$

Od punktu z_1 wchodzimy w krzywą określoną równaniem (I-1.32), a wartość $T(0,9) = T_{\max}$ będzie brakującym warunkiem początkowym tego równania. Równanie to jest, jak wiadomo, równaniem różniczkowym o zmiennych rozdzielonych, a problem matematyczny sprowadza się do obliczenia całki:

$$I = \int \frac{dT}{RT^2 \left[E_1 k_{10} \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) + E_2 k_{20} \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \right]} \quad (P-1)$$

Dla danych podanych powyżej całkę (P-1) łatwo obliczymy sprowadzając ją do całki funkcji wymiernej, a następnie rozkładając na ułamki proste.

W naszym przypadku $p = 10\ 000$, $e_1 = 1$, $e_2 = 2$ i rozwiązaniem równania różniczkowego (I-1.32) jest funkcja (rozwiązanie obowiązujące zawsze, gdy $E_2/E_1 = 2$):

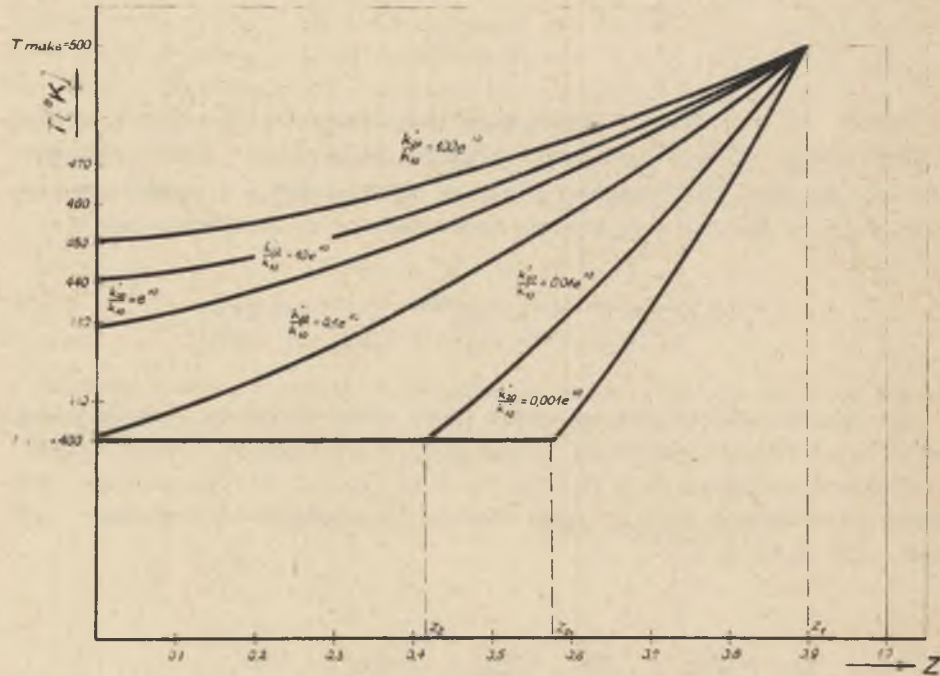
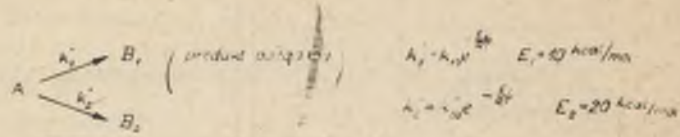
$$z = \frac{E_2}{E_1 k_{10}} \left[\frac{E_2 k_{20}}{R k_{10}} \frac{1}{T} - e^{\frac{E_1}{RT}} + \frac{E_2 k_{20}}{E_1 k_{10}} \ln \left(\frac{E_1 k_{10}}{E_2 k_{20}} + e^{-\frac{E_1}{RT}} \right) \right] + C \quad (P-2)$$

Stałą C obliczymy z warunku: dla $z = 0,9$, $T = T_{\max} = 500^\circ\text{K}$ i ostatecznie równanie (P-2) przyjmie postać:

$$z = 0,9 = \frac{E_2}{E_1 k_{10}} \left[\frac{E_2 k_{20}}{R k_{10}} \frac{1}{T_{\max}} - e^{\frac{E_1}{RT_{\max}}} + \frac{E_2 k_{20}}{E_1 k_{10}} \ln \left(\frac{E_1 k_{10}}{E_2 k_{20}} + e^{-\frac{E_1}{RT_{\max}}} \right) \right] +$$

$$- \frac{E_2}{E_1 k_{10}} \left[\frac{E_2 k_{20}}{R k_{10}} \frac{1}{T_{\min}} - e^{\frac{E_1}{RT_{\min}}} + \frac{E_2 k_{20}}{E_1 k_{10}} \ln \left(\frac{E_1 k_{10}}{E_2 k_{20}} + e^{-\frac{E_1}{RT_{\min}}} \right) \right] \quad (P-3)$$

Z równania (P-3) obliczymy, że dla $z_2 = 0,414$ $T = T_{\min} = 400^\circ\text{K}$. Dalej do punktu $z = 0$ optymalny profil jest izotermą $T = T_{\min}$. Cały optymalny profil temperatury przedstawiono graficznie na rysunku 2 (krzywa, dla której $\frac{k_{20}}{k_{10}} = 0,01 e^{10}$).



Rys. 2. Optymalne profile temperatury w układzie dwóch reakcji równoległych pierwszego rzędu

Na rysunku 2 przedstawiono także optymalne profile temperatury wyznaczone dla innych wielkości k_{10} i k_{20} :

$$k_{10} = 69,028 e^{10} \quad k_{20} = 0,069 e^{20} \quad \left(\frac{k_{20}}{k_{10}} = 0,001 e^{10}\right)$$

$$k_{10} = 22,59 e^{10} \quad k_{20} = 2,259 e^{20} \quad \left(\frac{k_{20}}{k_{10}} = 0,1 e^{10}\right)$$

$$k_{10} = 5,49 e^{10} \quad k_{20} = 5,49 e^{20} \quad \left(\frac{k_{20}}{k_{10}} = e^{10}\right)$$

$$k_{10} = 0,674 e^{10} \quad k_{20} = 6,74 e^{20} \quad \left(\frac{k_{20}}{k_{10}} = 10 e^{10}\right)$$

$$k_{10} = 0,0691 e^{10} \quad k_{20} = 6,91 e^{20} \quad \left(\frac{k_{20}}{k_{10}} = 100 e^{10}\right)$$

Pozostałe dane były niezmiennione.

Dla tych kombinacji k_{10} i k_{20} moment "przełączenia" z_1 pozostał także niezmienny i wynosił $z_1 = 0,9$. Obowiązywało również równanie (P-3)

Dla powyższych optymalnych profili temperatury końcowe stężenia Γ_A i Γ_{B_1} na wylocie z reaktora osiągają wartości, które zebrano w poniższej tabeli:

Tabela 1

Końcowe stężenia składników A i B_1 na wylocie z reaktora (wg danych z przykładu 1)

Typ warunków optymalnych	$\frac{k_{20}}{k_{10}} e^{-10}$	Bezwymiarowa koncentracja składnika B_1 na wylocie z reaktora Γ_{B_1}	Bezwymiarowa koncentracja składnika A na wylocie z reaktora Γ_A
Optymalny profil temperatury w reaktorze o danej długości	0,001	~1	~0
	0,01	0,998	0,00001
	0,1	0,982	0,0007
	1	0,718	0,026
	10	0,157	0,110
	100	0,018	0,13
Optymalna temperatura procesu izotermicznego w reaktorze o danej długości	$T_{opt.} = 423^\circ\text{K}$	0,001	~0
	$T_{opt.} = 428^\circ\text{K}$	0,01	0,0002
	$T_{opt.} = 437^\circ\text{K}$	0,1	0,004
	$T_{opt.} = 453^\circ\text{K}$	1	0,072
	$T_{opt.} = 460^\circ\text{K}$	10	0,231
	$T_{opt.} = 461^\circ\text{K}$	100	0,272
Reaktor nieskończenie długi. Optymalna temperatura: $T = T_{min} = 400^\circ\text{K}$	0,001	~1	0
	0,01	0,999	0
	0,1	0,992	0
	1	0,924	0
	10	0,549	0
	100	0,108	0

Sposób obliczeń podano poniżej.

Określenie zmian stężeń reagentów w trakcie reakcji z nałożonym optymalnym profilem temperatury

W najogólniejszym przypadku optymalny profil temperatury składa się z trzech części: dolnego poziomego odcinka $T = T_{\min}$ od wlotu do reaktora, krzywej rosnącej i górnego poziomego odcinka $T = T_{\max}$ (rys. 2).

Określenie zmian stężenia składnika A

Obliczenia zaczynamy od wlotu do reaktora na odcinku obejmującym zakres $T = T_{\min}$. Zmianę stężenia składnika A opisuje tutaj proste równanie różniczkowe:

$$\frac{d\Gamma_A}{dz} = - \left(k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT_{\min}}} + k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT_{\min}}} \right) \Gamma_A \quad (I-1.43)$$

Oznaczamy dalej dla wygody:

$$k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT_{\min}}} = k_{1\min} \quad k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT_{\min}}} = k_{2\min}$$

Całką ogólną równania (I-1.43) jest:

$$\Gamma_A = C e^{-(k_{1\min} + k_{2\min})z} \quad (I-1.44)$$

Z warunku początkowego $\Gamma_A(0) = 1$ określimy stałą całkowania $C = 1$ czyli

$$\Gamma_A = e^{-(k_{1\min} + k_{2\min})z} \quad (I-1.45)$$

Z równania (I-1.45) obliczamy wartość stężenia Γ_A w punkcie $z = z_2$ odpowiadającym przejściu z izotermy $T = T_{\min}$ na rosnącą część profilu temperatury. Począwszy od tego punktu temperatura rośnie od $T = T_{\min}$ aż do $T = T_{\max}$, którą osiąga przy $z = z_1$.

Aby wyznaczyć zmiany stężenia Γ_A w zakresie wznoszącej się temperatury $T_{\min} \leq T \leq T_{\max}$ zauważmy, że obowiązuje tutaj wzór (I-1.28):

$$\lambda_A = \frac{E_1 k_1}{E_1 k_1 + E_2 k_2}$$

oraz zgodnie z zasadą maksimum stały jest Hamiltonian (I-1.24):

$$H = -\lambda_A (k_1 + k_2) \Gamma_A + k_1 \Gamma_A$$

Podstawiając (I-1.24) do (I-1.28) otrzymuje się:

$$\begin{aligned} \Gamma_A &= \frac{H}{(E_2 - E_1)} \frac{E_1 k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}} + E_2 k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}}}{k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}} k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}}} = \\ &= \frac{H}{k_{10} k_{20} (E_2 - E_1)} \left(E_1 k_{10} e^{\frac{E_2}{RT}} + E_2 k_{20} e^{\frac{E_1}{RT}} \right) \quad (I-1.46) \end{aligned}$$

Hamiltonian H spełnia tutaj rolę stałej całkowania, którą obliczymy z warunku:

$$\Gamma_A(T_{\min}) = \Gamma_A(z_2), \quad \Gamma_A(z_2) \text{ obliczymy z równania (I-1.45).}$$

Wzór (I-1.46) przyjmie wtedy postać:

$$\Gamma_A = \Gamma_A(z_2) \frac{E_1 k_{10} e^{\frac{E_2}{RT}} + E_2 k_{20} e^{\frac{E_1}{RT}}}{E_1 k_{10} e^{\frac{E_2}{RT_{\min}}} + E_2 k_{20} e^{\frac{E_1}{RT_{\min}}}} \quad (I-1.47)$$

Do takiego samego wzoru dojdziemy dzieląc równanie kinetyczne (I-1.11) przez równanie (I-1.32) opisujące zmianę temperatury jako funkcję bezwymiarowej długości reaktora i całkując otrzymane równanie.

Znając zależność temperatury T od bezwymiarowej długości reaktora z możemy wyrazić teraz Γ_A jako funkcję z najczęściej w formie tabelarycznej. Równanie (I-1.47) obowiązuje w zakresie $z_2 \leq z \leq z_1$, gdzie z_1 jest punktem odpowiadającym przejściu z rosnącej części profilu temperatury na izotermę $T = T_{\max}$. W końcowym zakresie $z_1 \leq z \leq 1$ temperatura jest cały czas stała ($T = T_{\max}$) i zmianę stężenia składnika A opisywać będzie proste równanie różniczkowe:

$$\frac{d\Gamma_A}{dz} = - \left(k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT_{\max}}} + k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT_{\max}}} \right) \Gamma_A \quad (I-1.48)$$

Oznaczmy dalej:

$$k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT_{\max}}} = k_{1_{\max}}, \quad k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT_{\max}}} = k_{2_{\max}}$$

Całką ogólną równania (I-1.50) jest:

$$\Gamma_A = C e^{-(k_{1_{\max}} + k_{2_{\max}})z} \quad (\text{I-1.49})$$

Z warunku: $\Gamma_A(z_1) = \Gamma_A(T_{\max})$ ($\Gamma_A(T_{\max})$ oblicza się z równania (I-1.47)) wyznacza się stałą C i ostatecznie:

$$\Gamma_A = \Gamma_A(z_1) e^{-(k_{1_{\max}} + k_{2_{\max}})(z-z_1)} \quad (\text{I-1.50})$$

Z równania powyższego obliczymy końcowe stężenie Γ_A na wylocie reaktora ($z = 1$).

Określenie zmiany stężenia składnika B₁

Obliczenia zaczynamy także od wlotu do reaktora na odcinku obejmującym zakres $T = T_{\min}$. Zmianę stężenia składnika B₁ opisuje tutaj równanie różniczkowe:

$$\frac{d\Gamma_{B_1}}{dz} = k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT_{\min}}} \Gamma_A \quad (\text{I-1.51})$$

Oznaczmy przez

$$k_{1_{\min}} = k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT_{\min}}}, \quad k_{2_{\min}} = k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT_{\min}}}$$

Zmianę stężenia składnika A na tym odcinku określa równanie (I-1.45).

Podstawiając (I-1.45) do (I-1.51):

$$\frac{d\Gamma_{B_1}}{dz} = k_{1_{\min}} e^{-(k_{1_{\min}} + k_{2_{\min}})z} \quad (\text{I-1.52})$$

Całką ogólną powyższego równania jest:

$$\Gamma_{B_1} = -\frac{k_{1_{\min}}}{k_{1_{\min}} + k_{2_{\min}}} e^{-(k_{1_{\min}} + k_{2_{\min}})z} + C \quad (\text{I-1.53})$$

Stałą całkowania C wyznacza się z warunku, iż dla $z = 0$ $\Gamma_{B_1} = 0$

$$C = \frac{k_{1_{\min}}}{k_{1_{\min}} + k_{2_{\min}}}$$

i ostatecznie

$$\Gamma_{B_1} = \frac{k_{1_{\min}}}{k_{1_{\min}} + k_{2_{\min}}} \left[1 - e^{-(k_{1_{\min}} + k_{2_{\min}})z} \right] \quad (\text{I-1.54})$$

Z równania powyższego określa się wartość stężenia Γ_{B_1} w punkcie $z = z_2$ odpowiadającym przejściu z izotermy $T = T_{\min}$ na rosnącą część profilu temperatury. Począwszy od tego punktu temperatura rośnie od $T = T_{\min}$ aż do $T = T_{\max}$, którą osiąga przy $z = z_1$. Aby wyznaczyć zmiany stężenia składnika B₁ w tym zakresie podzielmy równanie kinetyczne (I-1.12) przez równanie (I-1.32) opisujące zmianę temperatury jako funkcję bezwymiarowej długości reaktora z:

$$\frac{1}{E_1 E_2} \frac{d\Gamma_{B_1}}{dT} = \frac{k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}} \Gamma_A}{RT^2 \left(E_1 k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}} + E_2 k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}} \right)} \quad (\text{I-1.55})$$

Γ_A jako funkcja temperatury T jest znana i określa ją równanie (I-1.47).

Podstawiając (I-1.47) do (I-1.55):

$$\frac{1}{E_1 E_2} \frac{d\Gamma_{B_1}}{dT} = \frac{k_{i0} e^{-\frac{E_1}{RT}} (E_1 k_{i0} e^{-\frac{E_2}{RT}} + E_2 k_{20} e^{-\frac{E_1}{RT}}) \Gamma_A(z_2)}{(E_1 k_{i0} e^{-\frac{E_2}{RT_{\min}}} + E_2 k_{20} e^{-\frac{E_1}{RT_{\min}}}) RT^2 (E_1 k_{i0} e^{-\frac{E_1}{RT}} + E_2 k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}})} \quad (I-1.56)$$

Po przekształceniach algebraicznych równanie powyższe przyjmie prostszą postać:

$$\frac{1}{E_1 E_2} \frac{d\Gamma_{B_1}}{dT} = \frac{\Gamma_A(z_2)}{(E_1 k_{i0} e^{-\frac{E_2}{RT_{\min}}} + E_2 k_{20} e^{-\frac{E_1}{RT_{\min}}})} \frac{k_{i0} e^{-\frac{E_2}{RT}}}{RT^2} \quad (I-1.57)$$

Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu:

$$\Gamma_{B_1} = - \frac{\Gamma_A(z_2)}{E_1 k_{i0} e^{-\frac{E_2}{RT_{\min}}} + E_2 k_{20} e^{-\frac{E_1}{RT_{\min}}}} E_1 k_{i0} e^{-\frac{E_2}{RT}} + C \quad (I-1.58)$$

Stałą całkowania C określa się z warunku $\Gamma_{B_1}(T_{\min}) = \Gamma_{B_1}(z_2)$ i końcowy wzór przybierze postać:

$$\Gamma_{B_1} = - \frac{\Gamma_A(z_2) E_1 k_{i0}}{E_1 k_{i0} e^{-\frac{E_2}{RT_{\min}}} + E_2 k_{20} e^{-\frac{E_1}{RT_{\min}}}} \left(e^{-\frac{E_2}{RT}} - e^{-\frac{E_2}{RT_{\min}}} \right) + \Gamma_{B_1}(z_2) \quad (I-1.59)$$

Znając zależność temperatury T od bezwymiarowej długości reaktora z możemy wyrazić Γ_{B_1} jako funkcję z.

W punkcie $z = z_1$ temperatura $T = T_{\max}$. Obliczamy z równania (I-1.59) wartość stężenia Γ_{B_1} w tym punkcie i dalej w zakresie $z_1 \leq z \leq 1$ zmianę stężenia składnika B_1 opisywać będzie równanie różniczkowe odpowiadające izotermie $T = T_{\max}$:

$$\frac{d\Gamma_{B_1}}{dz} = k_{i0} e^{-\frac{E_1}{RT_{\max}}} \Gamma_A \quad (I-1.60)$$

Oznaczając przez

$$k_{i_{\max}}^* = k_{i0} e^{-\frac{E_1}{RT_{\max}}}, \quad k_{2_{\max}}^* = k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT_{\max}}}$$

oraz podstawiając w miejsce Γ_A równanie (I-1.50):

$$\frac{d\Gamma_{B_1}}{dz} = k_{i_{\max}}^* \Gamma_A(z_1) e^{-(k_{i_{\max}}^* + k_{2_{\max}}^*)(z-z_1)} \quad (I-1.61)$$

Całką ogólną powyższego równania jest:

$$\Gamma_{B_1} = - \frac{k_{i_{\max}}^*}{k_{i_{\max}}^* + k_{2_{\max}}^*} \frac{\Gamma_A(z_1)}{(k_{i_{\max}}^* + k_{2_{\max}}^*) z_1} e^{-(k_{i_{\max}}^* + k_{2_{\max}}^*)z} + C \quad (I-1.62)$$

Stałą całkowania C wyznaczymy z warunku $\Gamma_{B_1}(z_1) = \Gamma_{B_1}(T_{\max})$.

Ostatecznie:

$$\Gamma_{B_1} = - \frac{k_{i_{\max}}^*}{k_{i_{\max}}^* + k_{2_{\max}}^*} \Gamma_A(z_1) \left[e^{-(k_{i_{\max}}^* + k_{2_{\max}}^*)(z-z_1)} - 1 \right] + \Gamma_{B_1}(z_1) \quad (I-1.63)$$

W wielu procesach chemicznych wygodnie jest prowadzić reakcje w sposób izotermiczny. Dla danych wyjściowych z przykładu 1 rozważono zagadnienie znalezienia optymalnej temperatury dla procesu izotermicznego ($T_{\min} < T < T_{\max}$) zapewniającej największą wydajność produktu B_1 . Obliczono bezwymiarową koncentrację Γ_{B_1} z równania (I-1.54) dla różnych wartości T z zakresu $400^\circ\text{K} \leq T \leq 500^\circ\text{K}$, obliczenia wykonano na maszynie cyfrowej i optymalne temperatury oraz odpowiadające wydajności produktu B_1 zamieszczono w tabeli 1. Na uwagę zasługuje lepsza selektywność produktu B_1 zamieszczonego przy izotermicznym prowadzeniu procesu, mimo gorszej wydajności.

Teoretycznie najwyższą wydajność produktu B_1 osiągać można w reaktorze nieskończenie długim w temperaturze $T = T_{\min}$ (jeżeli $E_2 > E_1$). Z równania (I-1.54) wyznacza się Γ_{B_1} dla tego przypadku ($L = \infty$):

$$\Gamma_{B_1} = \frac{k_1^* \min}{k_1^* \min + k_2^* \min}$$

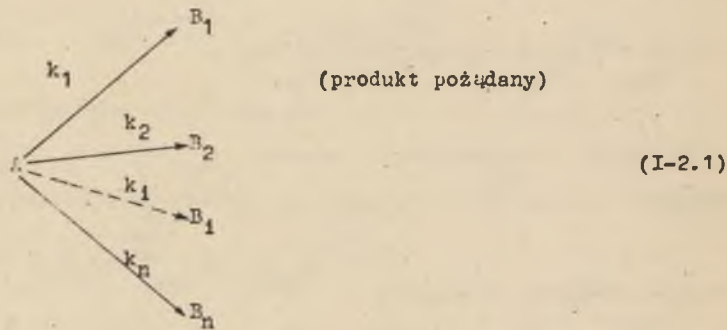
Wyniki obliczeń podano także w tabeli 1.

Konstruowanie optymalnego profilu temperatury, gdy $E_1 > E_2$. Optymalnym profilem będzie tutaj stała temperatura $T = T_{\max}$. Wynikać to będzie z łownie z lematu 3 - pochodna $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} > 0$, czyli nie istnieje maksimum lokalne Hamiltonianu, maksimum absolutne Hamiltonian osiąga dla $T = T_{\max}$.

Również z równania (I-1.37) widać, że nie istnieje punkt $z = z_1$ "wejścia" w krzywą, gdyż dla $E_1 > E_2$ wyrażenie logarytmowane jest zawsze ujemne.

2. UKŁAD n REAKCJI RÓWNOLEGŁYCH PIERWSZEGO RZĘDU

Rozważmy układ n reakcji równoległych pierwszego rzędu zachodzących w idealnym reaktorze rurowym:



Równania kinetyczne są następujące

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dx} &= -(k_1 + \dots + k_n) C_A \\ \dots \\ \frac{dC_{B_1}}{dx} &= k_1 C_A \\ \dots \\ \frac{dC_{B_n}}{dx} &= k_n C_A \end{aligned} \quad (I-2.2)$$

Wprowadzając następujące wielkości bezwymiarowe:

$$\Gamma_A = \frac{C_A}{C_{A_0}}, \quad \Gamma_{B_1} = \frac{C_{B_1}}{C_{A_0}}, \quad \dots, \quad \Gamma_{B_i} = \frac{C_{B_i}}{C_{A_0}}, \quad \dots, \quad \Gamma_{B_n} = \frac{C_{B_n}}{C_{A_0}}, \quad z = \frac{x}{L} \quad (I-2.3)$$

układ równań kinetycznych (I-2.2) przyjmie postać:

$$\begin{aligned} \frac{d\Gamma_A}{dz} &= -\frac{L}{w_m} (k_1 + \dots + k_n) \Gamma_A \\ \dots \\ \frac{d\Gamma_{B_1}}{dz} &= \frac{L}{w_m} k_1 \Gamma_A \\ \dots \\ \frac{d\Gamma_{B_n}}{dz} &= \frac{L}{w_m} k_n \Gamma_A \end{aligned} \quad (I-2.4)$$

Wprowadzając dalej następujące oznaczenia:

$$\frac{L}{w_m} k_1 = k_1^*, \dots, \frac{L}{w_m} k_n = k_n^*$$

otrzymuje się ostatecznie:

$$\begin{aligned} \frac{d\Gamma_A}{dz} &= -(k_1^* + \dots + k_n^*) \Gamma_A & \Gamma_A(0) &= 1 \\ \dots \\ \frac{d\Gamma_{B_1}}{dz} &= k_1^* \Gamma_A & \Gamma_{B_1}(0) &= 0 \\ \dots \\ \frac{d\Gamma_{B_n}}{dz} &= k_n^* \Gamma_A & \Gamma_{B_n}(0) &= 0 \end{aligned} \quad (I-2.5)$$

Stałe szybkości $k_1^* \dots k_n^*$ są funkcjami temperatury według wzoru Arrheniusa:

$$k_i^* = k_{i0}^* e^{-\frac{E_i}{RT}}, \dots, k_n^* = k_{n0}^* e^{-\frac{E_n}{RT}} \quad (I-2.6)$$

E_1, E_2, \dots, E_n - energie aktywacji, wielkość $\frac{L}{w_m}$ włączono do stałych $k_{i0}^*, \dots, k_{n0}^*$.

Przyjmuje się następujące ograniczenia zmian temperatury

$$T_{\min} \leq T \leq T_{\max} \quad (\text{I-2.7})$$

Szukamy optymalnego profilu temperatury $T = f(z)$ takiego, aby wydajność produktu B_1 (wyrażona bezwymiarową koncentracją Γ_{B_1}) była maksymalna na wylocie reaktora.

Hamiltonian ma tutaj postać:

$$H = -\lambda_A (k_1^* + k_2^* + \dots + k_n^*) \Gamma_A + \lambda_{B_1} k_1 \Gamma_A \quad (\text{I-2.8})$$

Funkcje stowarzyszone λ_A i λ_{B_1} muszą spełniać następujący układ równań różniczkowych:

$$\frac{d\lambda_A}{dz} = -\lambda_A \frac{\partial[-(k_1^* + \dots + k_n^*) \Gamma_A]}{\partial \Gamma_A} - \lambda_{B_1} \frac{\partial[k_1 \Gamma_A]}{\partial \Gamma_A} \quad (\text{I-2.9})$$

$$\frac{d\lambda_{B_1}}{dz} = -\lambda_A \frac{\partial[-(k_1^* + \dots + k_n^*) \Gamma_A]}{\partial \Gamma_{B_1}} - \lambda_{B_1} \frac{\partial[k_1 \Gamma_A]}{\partial \Gamma_{B_1}} \quad (\text{I-2.10})$$

z warunkami brzegowymi odnoszącymi się do wylotu reaktora:

$$\lambda_A(1) = 0, \quad \lambda_{B_1}(1) = 1 \quad (\text{I-2.11})$$

Postępując podobnie jak w przypadku dwóch reakcji równoległych pierwszego rzędu można wykazać, iż:

$$\lambda_{B_1} = \text{const} = 1 \quad (\text{I-2.12})$$

natomiast

$$\frac{d\lambda_A}{dz} = \lambda_A (k_1^* + \dots + k_n^*) - k_1 \quad (\text{I-2.13})$$

Hamiltonian przyjmie ostatecznie następującą postać:

$$H = -\lambda_A (k_1^* + \dots + k_n^*) \Gamma_A + k_1 \Gamma_A \quad (\text{I-2.14})$$

Zasada maksimum narzuca taki wybór temperatury, by dla każdego z Hamiltonian był maksymalny względem T , czyli:

$H(\lambda_A, \Gamma_A, T) = \max H(\lambda_A, \Gamma_A, T)$ w każdym punkcie z dla T należących do przedziału

$$T_{\min} \leq T \leq T_{\max} \quad (\text{I-2.15})$$

W celu określenia optymalnego profilu temperatury wykazano, podobnie jak w rozdziale I-1, słuszność kilku lematów, użycie których znacznie ułatwi rozwiązanie postawionego zadania.

LEMAT 5. Hamiltonian wzdłuż drogi optymalnej jest dodatni.

LEMAT 6. Na wylocie z reaktora optymalną temperaturą jest $T = T_{\max}$. Dowody powyższych lematów są całkowicie analogiczne, jak dla dwóch reakcji równoległych pierwszego rzędu (lematy 1 i 2).

LEMAT 7. Hamiltonian nie może osiągać maksimum lokalnego (wtedy $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$), gdy $E_1 > E_2, \dots > E_n$. Hamiltonian osiąga maksimum lokalne, gdy $E_1 < E_2, \dots < E_n$. W pozostałych przypadkach Hamiltonian osiąga swoje maksimum lokalne lub nie.

W celu wykazania słuszności tego lematu obliczmy pochodną $RT^2 \frac{\partial H}{\partial T}$ z równania (I-2.14) i przyrównajmy ją do zera:

$$RT^2 \frac{\partial H}{\partial T} = -\lambda_A (E_1 k_1^* + \dots + E_n k_n^*) \Gamma_A + E_1 k_1 \Gamma_A = 0 \quad (\text{I-2.16})$$

Obliczmy następnie $R^2 T^4 \frac{\partial^2 H}{\partial T^2}$ wykorzystując przy tym równanie (I-2.16):

$$R^2 T^4 \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = -\lambda_A (E_1^2 k_1^* + \dots + E_n^2 k_n^*) \Gamma_A + E_1^2 k_1 \Gamma_A \quad (\text{I-2.17})$$

Z równania (I-2.16) wyznaczmy λ_A :

$$\lambda_A = \frac{E_1 k_1}{E_1 k_1^* + \dots + E_n k_n^*} \quad (\text{I-2.18})$$

i podstawmy do równania (I-2.17) otrzymując po przekształceniach następującą postać:

$$R^2 T^4 \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = \Gamma_A E_1 k_1 \frac{E_2 k_2^* (E_1 - E_2) + E_3 k_3^* (E_1 - E_3) + \dots + E_n k_n^* (E_1 - E_n)}{E_1 k_1^* + \dots + E_n k_n^*} \quad (\text{I-2.19})$$

Znak drugiej pochodnej zależy od znaku wyrażenia w liczniku:

$$E_2 k_2^* (E_1 - E_2) + E_3 k_3^* (E_1 - E_3) + \dots + E_n k_n^* (E_1 - E_n) \quad (\text{I-2.20})$$

Jeżeli E_1 jest najmniejszą spośród wszystkich wartości energii aktywacji E_1, \dots, E_n , to zawsze $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} < 0$.

Jeżeli E_1 jest największą spośród wszystkich wartości E_1, \dots, E_n , to zawsze $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} > 0$.

Jeżeli E_1 nie jest ani największą ani najmniejszą wielkością spośród E_1, \dots, E_n , to znak drugiej pochodnej $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}$ zależy od temperatury i określenie jego wymaga dodatkowej analizy. Dla jaśniejszego zobrazowania sposobu postępowania przyjmijmy, że ilość zachodzących reakcji równoległych $n = 3$, przy czym $E_2 < E_1 < E_3$ lub $E_3 < E_1 < E_2$.

Wyrażenie (I-2.20) przyjmie tu postać:

$$E_2 k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}} (E_1 - E_2) + E_3 k_{30} e^{-\frac{E_3}{RT}} (E_1 - E_3) \quad (\text{I-2.21})$$

Wyrażenie powyższe potraktujemy jako funkcję temperatury i znajdziemy jej miejsca zerowe

$$E_2 k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}} (E_1 - E_2) + E_3 k_{30} e^{-\frac{E_3}{RT}} (E_1 - E_3) = 0 \quad (\text{I-2.22})$$

Równanie (I-2.22) ma zawsze tylko jeden pierwiastek

$$T_1 = -\frac{E_2 - E_3}{R} \frac{1}{\ln \left[\frac{E_3 - E_1}{E_1 - E_2} \frac{k_{30}}{k_{20}} \right]} \quad (\text{I-2.23})$$

Analizując wyrażenie (I-2.21) i (I-2.22) można wykazać, że:

jeżeli $T_1 > 0$, to: dla $T > T_1$ $E_2 k_2 (E_1 - E_2) + E_3 k_3 (E_1 - E_3) < 0$

dla $T < T_1$ $E_2 k_2 (E_1 - E_2) + E_3 k_3 (E_1 - E_3) > 0$

(zarówno dla $E_2 < E_1 < E_3$, jak i $E_3 < E_1 < E_2$)

jeżeli $T_1 < 0$, to: dla $T_1 < 0 < T$ $E_2 k_2 (E_1 - E_2) + E_3 k_3 (E_1 - E_3) > 0$

dla $T < T_1$ $E_2 k_2 (E_1 - E_2) + E_3 k_3 (E_1 - E_3) < 0$

Rozpatrując powyższe nierówności w powiązaniu z wyrażeniem (I-2.20) (dla $n = 3$) można wywnioskować, że:

$$T_1 > 0 \begin{cases} T > T_1 \rightarrow \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} < 0 \\ T < T_1 \rightarrow \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} > 0 \\ T = T_1 \rightarrow \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = 0 \end{cases} \quad (\text{I-2.24})$$

$$T_1 < 0, \quad T > 0 > T_1 \rightarrow \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} > 0$$

Jeżeli temperatura T_1 będzie miała wartość ujemną, to dla warunków procesu chemicznego ($T > 0$) druga pochodna $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}$ będzie posiadać stały znak dodatni.

Jeżeli temperatura $T_1 > 0$ znajdzie się poza przedziałem $[T_{\min}, T_{\max}]$ to wówczas w samym przedziale $[T_{\min}, T_{\max}]$ druga pochodna $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}$ będzie posiadać stały znak - dodatni lub ujemny (w zależności czy $T_1 > T_{\max}$, czy też $T_1 < T_{\min}$).

Jeżeli temperatura $T_1 > 0$ znajdzie się wewnątrz przedziału $[T_{\min}, T_{\max}]$ to zgodnie ze wzorami (I-2.24), przedział ten zostanie podzielony temperaturą T_1 na dwie części o różnych znakach drugiej pochodnej $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}$.

Podobnie należy postępować, gdy ilość zachodzących reakcji $n > 3$. Ilość pierwiastków wyrażenia analogicznego do (I-2.22):

$$E_2 k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}} (E_1 - E_2) + E_3 k_{30} e^{-\frac{E_3}{RT}} (E_1 - E_3) + \dots + E_n k_{n0} e^{-\frac{E_n}{RT}} = 0 \quad (\text{I-2.25})$$

może być większa od jedności i przedział $[T_{\min}, T_{\max}]$ może ulec rozbićciu na więcej niż 2 części o znakach drugiej pochodnej $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}$ na przemian + lub -.

Wykażemy dalej, że określenie temperatury T_1 przy konstrukcji optymalnego profilu temperatury nie będzie konieczne. O charakterze profilu decydować będzie bowiem temperatura:

$$T_x = -\frac{E_2 - E_3}{R} \frac{1}{\ln \left[\frac{E_3 - E_1}{E_1 - E_2} \frac{k_{30}}{k_{20}} \right]}$$

LEMAT 8. W przedziale otwartym $T_{\min} < T < T_{\max}$ na optymalnym profilu obowiązuje równanie:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{RT^2}{E_1} \frac{[k_2^*(E_1-E_2) + k_3^*(E_1-E_3) + \dots + k_n^*(E_1-E_n)] \cdot (E_1 k_1^* + \dots + E_n k_n^*)}{[E_2 k_2^*(E_1-E_2) + E_3 k_3^*(E_1-E_3) + \dots + E_n k_n^*(E_1-E_n)]}$$

Jeżeli w jakimś punkcie z optymalną temperaturą jest wartość T leżąca wewnątrz dopuszczalnego przedziału $T_{\min} < T < T_{\max}$, wówczas w tym punkcie musi być lokalne maksimum Hamiltonianu, tzn. $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$ (wzór I-2.16) oraz $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} < 0$.

Równanie (I-2.16) podzielmy obustronnie przez Γ_A i następnie zróżniczkujmy względem z :

$$\frac{d\lambda_A}{dz} (-E_1 k_1^*, \dots, -E_n k_n^*) + \lambda_A \frac{dT}{dz} (-\frac{E_1}{RT^2} k_1^*, \dots, -\frac{E_n}{RT^2} k_n^*) + \frac{E_1}{RT^2} k_1^* \frac{dT}{dz} = 0 \quad (I-2.26)$$

$\frac{d\lambda_A}{dz}$ określa nam równanie (I-2.13), natomiast λ_A - równanie (I-2.18).

Dokonyując tych podstawień otrzymuje się:

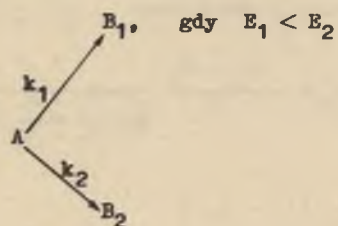
$$\frac{dT}{dz} = \frac{RT^2}{E_1} \frac{[k_2^*(E_1-E_2) + k_3^*(E_1-E_3) + \dots + k_n^*(E_1-E_n)] (E_1 k_1^* + \dots + E_n k_n^*)}{[E_2 k_2^*(E_1-E_2) + E_3 k_3^*(E_1-E_3) + \dots + E_n k_n^*(E_1-E_n)]} \quad (I-2.27)$$

Pochodna $\frac{dT}{dz}$ jest tylko funkcją temperatury.

Konstruowanie optymalnego profilu temperatury

1) Przypadek $E_1 < E_2, E_1 < E_3, \dots, E_1 < E_n$. Tutaj gdy tylko $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$, to $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} < 0$ (H osiąga maksimum). Pochodna $\frac{dT}{dz}$ z równania (I-2.27) jest zawsze dodatnia, czyli profil jest krzywą rosnącą (rys. 3) lub w szczególnym przypadku izotermą $T = T_{\max}$.

Optymalny profil buduje się analogicznie jak w układzie dwóch reakcji równoległych pierwszego rzędu:



Określmy jeszcze współrzędną $z = z_1$ "wejścia w krzywą" określoną dalej równaniem (I-2.27).

W myśl lematu 7 dla $z = 1, T = T_{\max}$. Przy posuwaniu się w kierunku zmniejszającej się wartości bezwymiarowej długości reaktora optymalną temperaturą będzie $T = T_{\max}$ do momentu $z = z_1$, w którym zostanie spełniony warunek konieczny lokalnego maksimum Hamiltonianu $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$ (równanie I-2.16). Równanie (I-2.16) jest równoważne równaniu (I-2.18), które dla $T = T_{\max}$ ma następującą postać:

$$\lambda_A = \frac{E_1 k_{10}^* e^{-\frac{E_1}{RT_{\max}}}}{E_1 k_{10}^* e^{-\frac{E_1}{RT_{\max}}} + E_2 k_{20}^* e^{-\frac{E_2}{RT_{\max}}} + E_3 k_{30}^* e^{-\frac{E_3}{RT_{\max}}}} \quad (I-2.28)$$

Po wprowadzeniu oznaczeń:

$$k_{10}^* e^{-\frac{E_1}{RT_{\max}}} = k_{1\max}^*, \quad k_{20}^* e^{-\frac{E_2}{RT_{\max}}} = k_{2\max}^*, \quad k_{30}^* e^{-\frac{E_3}{RT_{\max}}} = k_{3\max}^*$$

równanie (I-2.28) przybierze postać:

$$\lambda_A = \frac{E_1 k_{1\max}^*}{E_1 k_{1\max}^* + E_2 k_{2\max}^* + E_3 k_{3\max}^*} \quad (I-2.29)$$

Scalkujemy teraz równanie (I-2.13):

$$\frac{d\lambda_A}{dz} = \lambda_A (k_{1\max}^* + k_{2\max}^* + k_{3\max}^*) - k_{1\max}^* \quad (I-2.30)$$

Równanie powyższe jest prostym równaniem różniczkowym o zmiennych rozdzielonych i rozwiązanie jego jest następujące:

$$\lambda_A = \frac{k_{1\max}^*}{k_{1\max}^* + k_{2\max}^* + k_{3\max}^*} \left[1 - e^{-(k_{1\max}^* + k_{2\max}^* + k_{3\max}^*)(z-1)} \right] \quad (I-2.31)$$

Podstawiając (I-2.29) do (I-2.31) otrzymuje się ostatecznie:

$$z_1 = 1 + \frac{1}{k_{1\max} + k_{2\max} + k_{3\max}} \ln \frac{k_{2\max} (E_2 - E_1) + k_{3\max} (E_3 - E_1)}{E_1 k_{1\max} + E_2 k_{2\max} + E_3 k_{3\max}} \quad (\text{I-2.32})$$

Trzeba podkreślić, że nie zawsze z_1 ma sens fizyczny - jeżeli z_1 nie będzie należeć do przedziału $0 < z_1 < 1$, to optymalnym profilem będzie izoterma $T = T_{\max}$. Powyższe wzory podano przykładowo dla trzech reakcji. Postać wzorów dla n reakcji jest analogiczna.

2) Przypadek $E_1 > E_2, E_1 > E_3, \dots, E_1 > E_n$. Optymalnym profilem będzie tutaj izoterma $T = T_{\max}$ (rys. 3). Wynikać to będzie głównie z lematu 7, $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} > 0$, gdy tylko $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$, czyli Hamiltonian nie może osiągać maksimum lokalnego, a jedynie absolutne przy $T = T_{\max}$.

3) Przypadek gdy E_1 nie jest ani największą, ani najmniejszą spośród wartości E_1, \dots, E_n .

Dla lepszego przedstawienia sposobu postępowania ograniczono się do trzech reakcji równoległych, czyli $n = 3$. Rozpatrzono więc przypadki, gdy $E_2 < E_1 < E_3$ lub $E_3 < E_1 < E_2$. Można wykazać słuszność następującego, ważnego lematu:

LEMAT: O charakterze optymalnego profilu temperatur dla trzech reakcji równoległych ($E_2 < E_1 < E_3$ lub $E_3 < E_1 < E_2$) decyduje temperatura

$$T_x = - \frac{E_2 - E_3}{R} \frac{1}{\ln \left[\frac{(E_3 - E_1) k_{30}}{(E_1 - E_2) k_{20}} \right]}$$

Jeżeli:

$T_x > T_{\max}$ → optymalny profil jest izotermą $T = T_{\max}$

$T_{\min} < T_x < T_{\max}$ → optymalny profil jest krzywą rosnącą ograniczoną od dołu temperaturą T_x

$T_{\min} > T_x > 0$ → optymalny profil jest krzywą rosnącą ograniczoną od dołu temperaturą $T = T_{\min}$

$T_x < 0$ → optymalny profil jest izotermą $T = T_{\max}$.

Temperatura T_1 nie ma bezpośredniego wpływu na charakter profilu.

Dowód:

W punkcie z_1 (równanie I-2.32) wchodzimy w krzywą określoną równaniem (I-2.27), a wartość temperatury $T(z_1) = T_{\max}$ będzie brakującym warunkiem początkowym tego równania różniczkowego.

$$\frac{dT}{dz} = \frac{RT^2 \left[k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}} (E_1 - E_2) + k_{30} e^{-\frac{E_3}{RT}} (E_1 - E_3) \right]}{\left[E_2 k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}} (E_1 - E_2) + E_3 k_{30} e^{-\frac{E_3}{RT}} (E_1 - E_3) \right]} \cdot \left(E_1 k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}} + E_2 k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}} + E_3 k_{30} e^{-\frac{E_3}{RT}} \right) \quad (\text{I-2.33})$$

$$T(z_1) = T_{\max}$$

Powyższe równanie różniczkowe jest równaniem typu

$$\frac{dy}{dx} = f(y)$$

z prawą stroną niezależną od x . Ten typ równania ma pewne szczególne własności [16].

Zauważmy, że mianownik prawej strony równania (I-2.33) staje się zerem, gdy $T = T_1$, czyli

$$\frac{dT}{dz} = +\infty, \text{ gdy } T = T_1 \quad (\text{I-2.34})$$

Natomiast

$$\frac{dT}{dz} = 0, \text{ gdy } k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}} (E_1 - E_2) + k_{30} e^{-\frac{E_3}{RT}} (E_1 - E_3) = 0 \quad (\text{I-2.35})$$

co zajdzie dla: (znajdujemy pierwiastek równania (I-2.35))

$$T_x = - \frac{E_2 - E_3}{R} \frac{1}{\ln \left[\frac{(E_3 - E_1) k_{30}}{(E_1 - E_2) k_{20}} \right]} \quad (\text{I-2.36})$$

Przypomnijmy, że

$$T_1 = -\frac{E_2 - E_3}{H} \frac{1}{\ln \left[\frac{(E_3 - E_1) E_2 k_{30}}{(E_1 - E_2) E_2 k_{20}} \right]} \quad (I-2.23)$$

Można wykazać, że:

$$\begin{cases} T_1 > 0 \\ T_x > T_1 \end{cases}$$

Jeżeli $T_x > 0$, to:

$$\begin{cases} k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}(E_1 - E_2)} + k_{30} e^{-\frac{E_3}{RT}(E_1 - E_3)} < 0, \text{ gdy } T > T_x \\ k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}(E_1 - E_2)} + k_{30} e^{-\frac{E_3}{RT}(E_1 - E_3)} > 0, \text{ gdy } T < T_x \end{cases} \quad (I-2.37)$$

Przypomnijmy, że dla:

$$T_1 > 0 \begin{cases} E_2 k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}(E_1 - E_2)} + E_3 k_{30} e^{-\frac{E_3}{RT}(E_1 - E_3)} < 0, \text{ gdy } T > T_1 \\ E_2 k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}(E_1 - E_2)} + E_3 k_{30} e^{-\frac{E_3}{RT}(E_1 - E_3)} > 0, \text{ gdy } T < T_1 \end{cases} \quad (I-2.38)$$

Korzystając z powyższych nierówności (I-2.37 do I-2.38) zbadajmy znak prawej strony wyrażenia (I-2.33):

$$\frac{dT}{dz} = \frac{RT^2 \left[k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}(E_1 - E_2)} + k_{30} e^{-\frac{E_3}{RT}(E_1 - E_3)} \right]}{E_1 \left[E_2 k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}(E_1 - E_2)} + E_3 k_{30} e^{-\frac{E_3}{RT}(E_1 - E_3)} \right]} \cdot \left(E_1 k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}} + E_2 k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}} + E_3 k_{30} e^{-\frac{E_3}{RT}} \right)$$

$$\text{Dla } T_x > 0 \begin{cases} T > T_x \text{ (a więc i } T > T_1) \longrightarrow \frac{dT}{dz} > 0 \\ T_x > T > T_1 \longrightarrow \frac{dT}{dz} < 0 \\ T_x > T_1 > T \longrightarrow \frac{dT}{dz} > 0, \text{ ale wtedy} \end{cases} \quad (I-2.39)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} > 0$$

"Wejście w krzywą" określoną równaniem różniczkowym (I-2.33) z warunkiem początkowym $T(z_1) = T_{\max}$ jest wtedy możliwe, gdy $\frac{dT}{dz} > 0$ (profil budujemy od tyłu - od $z = 1$ do $z = 0$) i gdy $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} < 0$.

Czyli gdy:

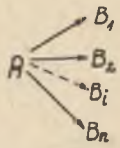
$$\text{Dla } T_x > 0 \begin{cases} T > T_x \text{ - optymalny profil temperatury może być krzywą rosnącą} \\ T_x > T > T_1 \text{ lub } T_x > T_1 > T \text{ - optymalny profil jest izotermą } T = T_{\max} \end{cases}$$

Pozostaje do rozważenia przypadek $T_x < 0$. Tutaj wartość temperatury T_1 może być zarówno dodatnia, jak i ujemna. Jeżeli $T_1 < 0$ - to zgodnie ze wzorami $\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} > 0$ i optymalny profil temperatury będzie zawsze izotermą $T = T_{\max}$. Dla $T_1 > 0$ można z kolei wykazać, że $\frac{dT}{dz} < 0$, czyli "wejście w krzywą" określoną równaniem (I-2.33) jest też niemożliwe - profil jest także izotermą $T = T_{\max}$.

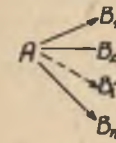
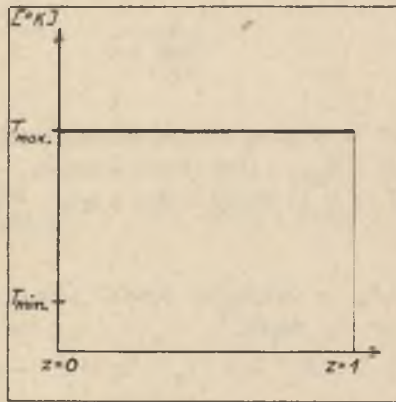
$$\left(\text{Zauważmy, że dla } T_x < 0 \begin{cases} k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}(E_1 - E_2)} + k_{30} e^{-\frac{E_3}{RT}(E_1 - E_3)} > 0, \text{ gdy } T > 0 > T_x \\ k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}(E_1 - E_2)} + k_{30} e^{-\frac{E_3}{RT}(E_1 - E_3)} < 0, \text{ gdy } T < T_x \end{cases} \right)$$

Ograniczenie profilu temperatury od dołu temperaturą T_x w przypadku $T_{\max} > T_x > T_{\min}$ wynikać będzie z faktu, iż prosta $T = T_x$ jest rozwiązaniem szczególnym równania różniczkowego (I-2.33), a sama postać równania zapewnia jednoznaczność rozwiązania [14]. Wszystkie możliwe przypadki przedstawiono graficznie na rysunku 3.

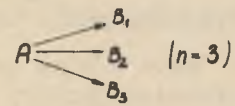
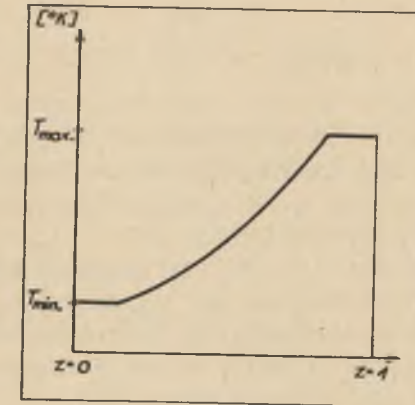
Należy zwrócić uwagę, że na charakter profilu nie ma bezpośrednio wpływu temperatura T_1 . Temperatura T_x nie istnieje dla przypadków $E_1 > E_2, E_3$ lub $E_1 < E_2, E_3$, gdyż wyrażenie pod logarytmem staje się wtedy ujemne.



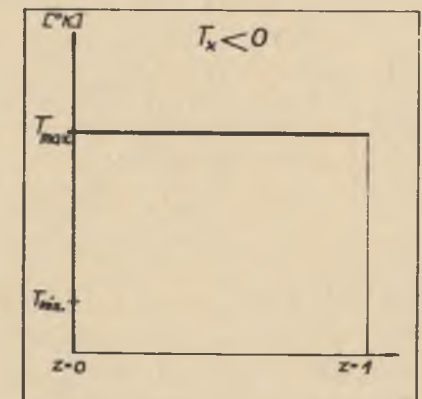
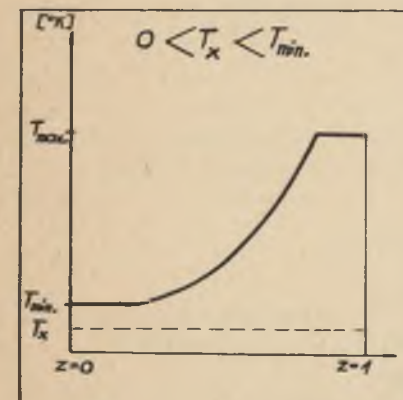
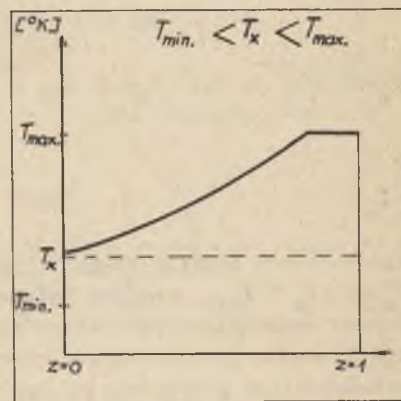
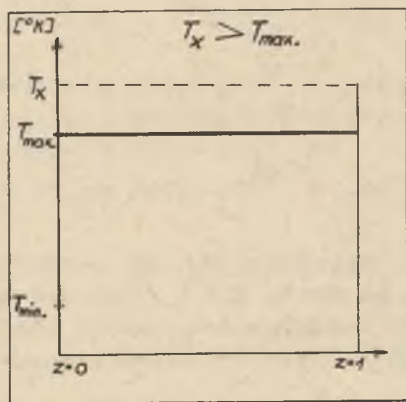
$$E_1 > E_2, E_3, \dots, E_n$$



$$E_1 < E_2, E_3, \dots, E_n$$



$$E_2 < E_1 < E_3 \text{ lub } E_3 < E_1 < E_2$$



Rys. 3. Optymalne profile temperatury w układzie n reakcji równoległych pierwszego rzędu

Temperatura T_x ma szczególny sens fizyczny, jest to bowiem optymalna temperatura dla procesu izotermicznego w reaktorze nieskończenie długim. Aby to wykazać, należy wziąć pod uwagę zależność stężenia Γ_{B_1} od długości reaktora, obliczyć granicę przy $L \rightarrow \infty$, obliczyć pochodną względem temperatury i przyrównać ją do zera.

$$\text{Dla } L \rightarrow \infty \Gamma_{B_1} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3}, \quad \text{a } \frac{d\Gamma_{B_1}}{dT} = k_2(E_1 - E_2) + k_3(E_1 - E_3) = 0$$

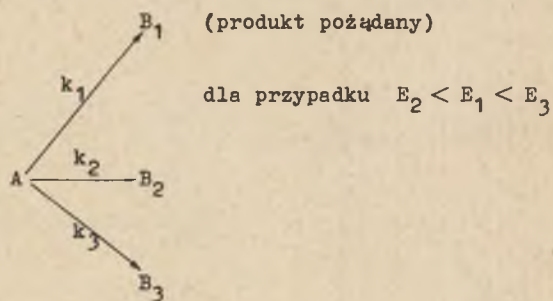
Wyprowadzenie wzoru na optymalną temperaturę dla procesu izotermicznego w reaktorze o nieskończonej długości (dla trzech reakcji równoległych) podaje KRAMERS [17]. Otrzymane przez niego wyrażenie jest identyczne z wprowadzoną w niniejszej pracy temperaturą T_x .

Jeżeli długość reaktora $L \rightarrow \infty$, to optymalny profil w granicy staje się izotermą $T = T_x$ (oczywiście, gdy $T_{\min} < T_x < T_{\max}$).

Podobny będzie tok postępowania, gdy ilość zachodzących reakcji $n > 3$, z tym, że analiza zagadnienia będzie trudniejsza, gdyż może istnieć kilka wartości temperatury, dla których pochodna $\frac{dT}{dz} = 0$.

PRZYKŁAD 2

Określmy optymalny profil temperatury w reaktorze rurowym dla układu trzech reakcji równoległych pierwszego rzędu:



Dane:

$$\begin{aligned} k_{10} &= e^{20} & E_1 &= 20000 \text{ cal/mol} \\ k_{20} &= e^{10} & E_2 &= 10000 \text{ cal/mol} \\ k_{30} &= e^{32} & E_3 &= 30000 \text{ cal/mol} \\ R &= 1,98 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg} \\ \Gamma_A(0) &= 1 & \Gamma_{B_1}(0) &= 0 \end{aligned}$$

$$\Gamma_{B_2}(0) = 0$$

$$\Gamma_{B_3}(0) = 0$$

$$400^\circ\text{K} \leq T \leq 500^\circ\text{K}$$

Rozpoczynamy obliczenia od określenia temperatury T_x :

$$T_x = 455^\circ\text{K}$$

W naszym przypadku słuszna jest więc nierówność: $T_{\min} < T_x < T_{\max}$ i optymalny profil będzie krzywą rosnącą ograniczoną od dołu temperaturą T_x .

Szukany profil temperatury będziemy budować od końca, tzn. od $z = 1$ do $z = 0$.

Dla $z = 1$, $T = T_{\max} = 500^\circ\text{K}$ i przy posuwaniu się w kierunku zmniejszającej się wartości bezwymiarowej długości reaktora optymalną będzie izoterma $T = T_{\max}$ aż do momentu z_1 , w którym zostanie spełniony warunek konieczny lokalnego maksimum $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$. Punkt z_1 określimy z równania (I-2.32):

$$z_1 = 0,855$$

W punkcie $z_1 = 0,855$ wchodzimy w krzywą określoną równaniem (I-2.27), a wartość temperatury $T(0,855) = 500^\circ\text{K}$ będzie brakującym warunkiem początkowym tego równania różniczkowego. Równanie to rozwiązano w sposób numeryczny metodą Rungego-Kutty.

Optymalny profil wygląda następująco:

Końcowe stężenia Γ_A i Γ_{B_1} osiągają następujące wartości:

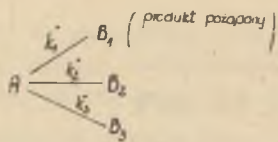
$$\Gamma_A = 0,02 \quad \Gamma_{B_1} = 0,14$$

Dla porównania: optymalną temperaturą procesu izotermicznego jest $T = 478^\circ\text{K}$, a końcowe koncentracje Γ_A i Γ_{B_1} są następujące:

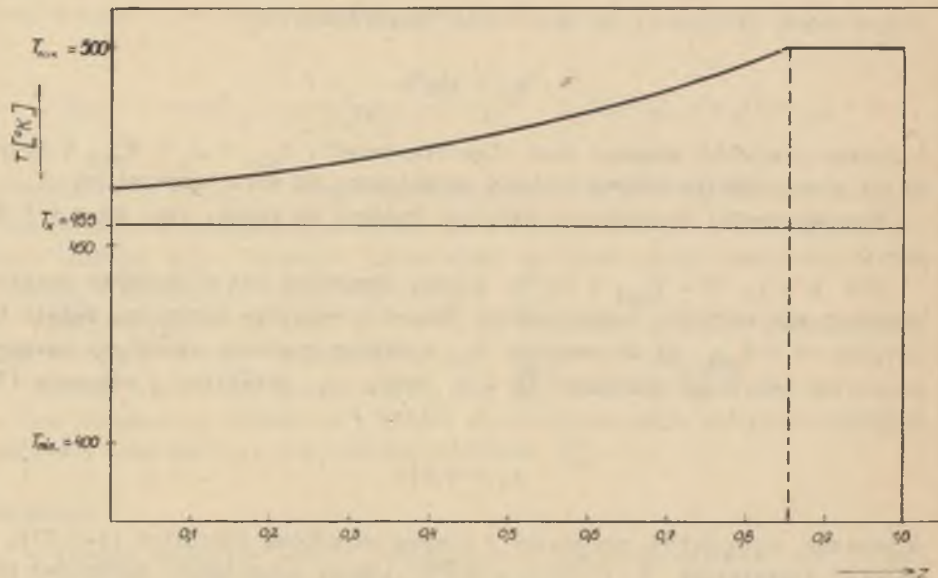
$$\Gamma_A = 0,056 \quad \Gamma_{B_1} = 0,13$$

Odpowiednie obliczenia wykonano na maszynie cyfrowej ($400^\circ\text{K} \leq T \leq 500^\circ\text{K}$).

Najwyższą wydajność produktu B_1 osiągnąć można w reaktorze nieskończenie długim ($L = \infty$). Optymalną temperaturą jest temperatura $T_x = 455^\circ\text{K}$ stężenie $\Gamma_{B_1} = 0,155$ ($\Gamma_A = 0$).



$$\begin{aligned}
 k_1 &= k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}} \\
 k_2 &= k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}} \\
 k_3 &= k_{30} e^{-\frac{E_3}{RT}}
 \end{aligned}
 \quad E_2 < E_1 < E_3$$



rys. 4. Optymalny profil temperatury w układzie trzech reakcji równoległych pierwszego rzędu (wg przykładu 2)

Określenie zmian stężeń reagentów w trakcie reakcji z nałożonym optymalnym profilem temperatury

W najogólniejszym przypadku optymalny profil temperatury składa się z trzech części: dolnego poziomego odcinka $T = T_{\min}$ (od $z = 0$ do $z = z_2$), krzywej rosnącej (od $z = z_2$ do $z = z_1$) i górnego poziomego odcinka $T = T_{\max}$ (od $z = z_1$ do $z = 1$).

Określenie zmian stężenia składnika A

Obliczenia zaczynamy od wlotu do reaktora na odcinku obejmującym zakres $T = T_{\min}$. Zmianę stężenia składnika A opisuje tutaj proste równanie różniczkowe:

$$\frac{d\Gamma_A}{dz} = - (k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT_{\min}}} + \dots + k_{n0} e^{-\frac{E_n}{RT_{\min}}}) \Gamma_A \quad (I-2.40)$$

Oznaczmy dalej dla wygody:

$$k_{j0} e^{-\frac{E_j}{RT_{\min}}} = k_{j_{\min}}^*, \dots, k_{n0} e^{-\frac{E_n}{RT_{\min}}} = k_{n_{\min}}^*$$

Całką ogólną równania (I-2.40) jest:

$$\Gamma_A = C e^{-(k_{1_{\min}}^* + \dots + k_{n_{\min}}^*) z} \quad (I-2.41)$$

Z warunku początkowego $\Gamma_A(0) = 1$ określimy stałą całkowania $C = 1$. Czyli

$$\Gamma_A = e^{-(k_{1_{\min}}^* + \dots + k_{n_{\min}}^*) z} \quad (I-2.42)$$

Z równania (I-2.42) obliczamy wartość stężenia Γ_A w punkcie $z = z_2$ odpowiadającym przejściu z izotermi $T = T_{\min}$ na rosnącą część profilu temperatury. Począwszy od tego punktu temperatura rośnie od $T = T_{\min}$ aż do $T = T_{\max}$, którą osiąga przy $z = z_1$.

Aby wyznaczyć zmiany stężenia Γ_A w zakresie wzrastającej temperatury $T_{\min} \leq T \leq T_{\max}$ zauważmy, że obowiązuje tutaj wzór (I-2.18):

$$\lambda_A = \frac{E_1 k_1^*}{E_1 k_1^* + \dots + E_n k_n^*}$$

oraz zgodnie z zasadą maksimum stały jest Hamiltonian (I-2.13)

$$H = - \lambda_A (k_1^* + \dots + k_n^*) \Gamma_A + k_1^* \Gamma_A$$

Podstawiając (I-2.18) do (I-2.13) otrzymuje się:

$$\Gamma_A = \frac{H}{k_1^* (E_2 - E_1) k_2^* + \dots + (E_n - E_1) k_n^*} \quad (I-2.43)$$

Hamiltonian H spełnia tutaj rolę stałej całkowania, którą obliczymy z warunku $\Gamma_A(T_{\min}) = \Gamma_A(z_2)$, $\Gamma_A(z_2)$ obliczymy z równania (I-2.42).

Wzór (I-2.43) przyjmie wtedy postać:

$$\Gamma = \Gamma_A(z_2) \frac{k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT_{\min}}}}{k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}}} \frac{\left(E_1 k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}} + \dots + E_n k_{n0} e^{-\frac{E_n}{RT}} \right)}{\left[(E_2 - E_1) k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}} + \dots + (E_n - E_1) k_{n0} e^{-\frac{E_n}{RT}} \right]}$$

$$\frac{\left((E_2 - E_1) k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT_{\min}}} + \dots + (E_n - E_1) k_{n0} e^{-\frac{E_n}{RT_{\min}}} \right)}{\left[E_1 k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT_{\min}}} + \dots + E_n k_{n0} e^{-\frac{E_n}{RT_{\min}}} \right]} \quad (\text{I-2.44})$$

Do takiego samego wzoru można dojść dzieląc równanie kinetyczne (I-2.5 górne) przez równanie (I-2.27) opisujące zmianę temperatury jako funkcję bezwymiarowej długości reaktora i całkując otrzymane równanie.

Znając zależność temperatury T od bezwymiarowej długości reaktora z można teraz wyrazić Γ_A jako funkcję z (najczęściej w formie tabelarycznej). Równanie (I-2.44) obowiązuje w zakresie $z_2 \leq z \leq z_1$, gdzie z_1 jest punktem odpowiadającym przejściu z rosnącej części profilu na izotermę $T = T_{\max}$.

W końcowym zakresie $z_1 \leq z \leq 1$ temperatura jest cały czas stała ($T = T_{\max}$) i zmianę stężenia składnika A opisywać będzie proste równanie różniczkowe:

$$\frac{d\Gamma_A}{dz} = - \left(k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT_{\max}}} + \dots + k_{n0} e^{-\frac{E_n}{RT_{\max}}} \right) \Gamma_A \quad (\text{I-2.45})$$

Oznaczmy dalej:

$$k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT_{\max}}} = k_{1\max} \dots k_{n0} e^{-\frac{E_n}{RT_{\max}}} = k_{n\max}$$

Całką ogólną równania (I-2.45) jest:

$$\Gamma_A = C e^{- (k_{1\max} + \dots + k_{n\max}) z} \quad (\text{I-2.46})$$

Z warunku: $\Gamma_A(z_1) = \Gamma_A(T_{\max})$ ($\Gamma_A(T_{\max})$ oblicza się z równania (I-2.45)).

Wyznamy stałą C i ostatecznie:

$$\Gamma_A = \Gamma_A(z_1) e^{- (k_{1\max} + \dots + k_{n\max}) (z - z_1)} \quad (\text{I-2.47})$$

Z powyższego równania oblicza się końcowe stężenie Γ_A na wylocie reaktora ($z = 1$).

Określenie zmian stężenia składnika B_1

Obliczenia zaczynamy także od wlotu do reaktora na odcinku obejmującym zakres $T = T_{\min}$. Zmianę stężenia składnika B_1 opisuje tutaj równanie różniczkowe.

$$\frac{d\Gamma_{B_1}}{dz} = k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT_{\min}}} \Gamma_A$$

Oznaczmy przez:

$$k_{i\min} = k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT_{\min}}}, \dots, k_{n\min} = k_{n0} e^{-\frac{E_n}{RT_{\min}}} \quad (\text{I-2.48})$$

Zmianę stężenia składnika A na tym odcinku określa równanie (I-2.42). Podstawiając (I-2.42) do (I-2.48):

$$\frac{d\Gamma_{B_1}}{dz} = k_{i\min} e^{- (k_{i\min} + \dots + k_{n\min}) z} \quad (\text{I-2.49})$$

Całką ogólną powyższego równania jest:

$$\Gamma_{B_1} = - \frac{k_{i\min}}{k_{i\min} + \dots + k_{n\min}} e^{- (k_{i\min} + \dots + k_{n\min}) z} + C \quad (\text{I-2.50})$$

Stałą całkowania C wyznaczmy z warunku, iż dla $z = 0$ $\Gamma_{B_1} = 0$

$$C = \frac{k_{i\min}}{k_{i\min} + \dots + k_{n\min}}$$

i ostatecznie

$$\Gamma_{B_1} = \frac{k_{i_{\min}}^*}{k_{i_{\min}}^* + \dots + k_{n_{\min}}^*} \left[1 - e^{-(k_{i_{\min}}^* + \dots + k_{n_{\min}}^*)z} \right] \quad (I-2.51)$$

Z równania powyższego określa się wartość stężenia Γ_{B_1} w punkcie $z = z_2$ odpowiadającym przejściu z izotermy $T = T_{\min}$ na rosnącą część profilu temperatury. Począwszy od tego punktu temperatura rośnie od $T = T_{\min}$ aż do $T = T_{\max}$, która osiąga przy $z = z_1$. Aby wyznaczyć zmiany stężenia składnika B_1 w tym zakresie podzielmy równanie kinetyczne (I-2.5) środkowe) przez równanie (I-2.27) opisujące zmianę temperatury jako funkcję bezwymiarowej długości reaktora z :

$$\frac{d\Gamma_{B_1}}{dT} = k_1 \Gamma_A \frac{E_1}{RT^2} \frac{[E_2 k_2^*(E_1 - E_2) + \dots + E_n k_n^*(E_1 - E_n)]}{[k_2^*(E_1 - E_2) + \dots + k_n^*(E_1 - E_n)] (E_1 k_1^* + \dots + E_n k_n^*)} \quad (I-2.52)$$

Γ_A jako funkcja temperatury jest znana i określa ją równanie (I-2.44). Podstawiając (I-2.44) do (I-2.52) i następnie przekształcając:

$$\frac{d\Gamma_{B_1}}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \frac{E_2 k_2^*(E_2 - E_1) + \dots + E_n k_n^*(E_n - E_1)}{[k_2^*(E_2 - E_1) + \dots + k_n^*(E_n - E_1)]^2} \cdot k_{i_{\min}}^* \frac{[(E_2 - E_1)k_{2_{\min}}^* + \dots + (E_n - E_1)k_{n_{\min}}^*]}{(E_1 k_{i_{\min}}^* + \dots + E_n k_{n_{\min}}^*)} \cdot \Gamma_A(z_2) \quad (I-2.53)$$

Równanie powyższe można rozwiązać rozdzielając zmienne i podstawiając następnie $e^{-\frac{E}{RT}} = u$. Podstawienie to sprowadza obliczenia do określenia całki funkcji wymiernej, którą zawsze możemy wyrazić za pomocą funkcji elementarnych. W bardziej skomplikowanych przypadkach korzystać będzie się z metod numerycznych.

Znając zależność temperatury T od bezwymiarowej długości reaktora z można wyrazić Γ_{B_1} jako funkcję z .

W punkcie $z = z_1$ temperatura $T = T_{\max}$. W zakresie $z_1 \leq z \leq 1$ zmianę stężenia składnika B_1 opisywać będzie równanie różniczkowe odpowiadające izotermie $T = T_{\max}$:

$$\frac{d\Gamma_{B_1}}{dz} = k_{i_0}^* e^{-\frac{E_1}{RT_{\max}}} \Gamma_A \quad (I-2.54)$$

Oznaczając przez

$$k_{i_{\max}}^* = k_{i_0}^* e^{-\frac{E_1}{RT_{\max}}}, \dots, k_{n_{\max}}^* = k_{n_0}^* e^{-\frac{E_n}{RT_{\max}}}$$

oraz podstawiając w miejsce Γ_A równanie (I-2.47):

$$\frac{d\Gamma_{B_1}}{dz} = k_{i_{\max}}^* e^{-(k_{i_{\max}}^* + \dots + k_{n_{\max}}^*)(z - z_1)} \quad (I-2.55)$$

Całką ogólną powyższego równania jest:

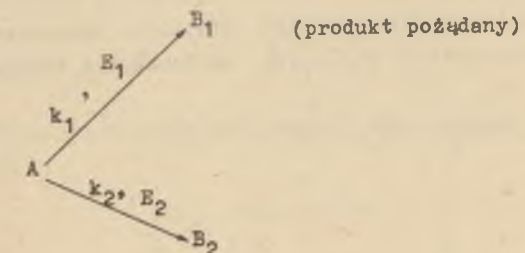
$$\Gamma_{B_1} = -\frac{k_{i_{\max}}^*}{k_{i_{\max}}^* + \dots + k_{n_{\max}}^*} \cdot \Gamma_A(z_1) e^{-(k_{i_{\max}}^* + \dots + k_{n_{\max}}^*)(z - z_1)} + C \quad (I-2.56)$$

Stałą całkowania C wyznaczmy z warunku $\Gamma_{B_1}(z_1) = \Gamma_{B_1}(T_{\max})$ i ostatecznie:

$$\Gamma_{B_1} = -\frac{k_{i_{\max}}^*}{k_{i_{\max}}^* + \dots + k_{n_{\max}}^*} \cdot \Gamma_A(z_1) \left[e^{-(k_{i_{\max}}^* + \dots + k_{n_{\max}}^*)(z - z_1)} - 1 \right] + \Gamma_{B_1}(z_1) \quad (I-2.57)$$

3. UKŁAD DWÓCH REAKCJI RÓWNOLEGŁYCH n-TEGO RZĘDU

Rozważmy następujący układ dwóch reakcji równoległych n-tego rzędu zachodzących w idealnym reaktorze rurowym:



Równania kinetyczne są następujące:

$$W_m \frac{dC_A}{dx} = - (k_1 + k_2) C_A^n \quad (I-3.2)$$

$$W_m \frac{dC_{B_1}}{dx} = k_1 C_A^n \quad (I-3.3)$$

$$W_m \frac{dC_{B_2}}{dx} = k_2 C_A^n \quad (I-3.4)$$

Wprowadza się bezwymiarowe stężenia:

$$\Gamma_A = \frac{C_A}{C_{A_0}} \quad \Gamma_{B_1} = \frac{C_{B_1}}{C_{A_0}} \quad \Gamma_{B_2} = \frac{C_{B_2}}{C_{A_0}} \quad (I-3.5)$$

bezwymiarowe stałe szybkości reakcji:

$$C_{A_0}^{n-1} \frac{L}{W_m} k_1 = k'_1 \quad C_{A_0}^{n-1} \frac{L}{W_m} k_2 = k'_2 \quad (I-3.6)$$

oraz bezwymiarową długość reaktora:

$$z = \frac{x}{L} \quad (I-3.7)$$

Układ równań kinetycznych (I-3.2 do I-3.4) przyjmie teraz postać:

$$\frac{d\Gamma_A}{dz} = - (k'_1 + k'_2) \Gamma_A^n \quad \Gamma_A(0) = 1 \quad (I-3.8)$$

$$\frac{d\Gamma_{B_1}}{dz} = k'_1 \Gamma_A^n \quad \Gamma_{B_1}(0) = 0 \quad (I-3.9)$$

$$\frac{d\Gamma_{B_2}}{dz} = k'_2 \Gamma_A^n \quad \Gamma_{B_2}(0) = 0 \quad (I-3.10)$$

W równaniach powyższych występują tylko wielkości bezwymiarowe. Bezwymiarowe stałe szybkości reakcji k'_1 i k'_2 są funkcjami temperatury według wzoru Arrheniusa:

$$k'_1 = k'_{10} \exp(-E_1/RT) \quad (I-3.11)$$

$$k'_2 = k'_{20} \exp(-E_2/RT) \quad (I-3.12)$$

E_1, E_2 - energie aktywacji, wielkości $C_{A_0}^{n-1} \frac{L}{W_m}$ włączono do stałych k'_{10} i k'_{20} .

Ograniczenia zmian temperatury niech mają, jak zwykle, formę następującej nierówności:

$$T_{\min} \leq T \leq T_{\max} \quad (I-3.13)$$

Zakładać będzie się dalej, że zmiany gęstości zachodzące w trakcie reakcji są nieznaczne i można je pominąć.

Szukamy optymalnego profilu temperatury $T = f(z)$ takiego, aby wydajność produktu B_1 (wyrażona wprost bezwymiarową koncentracją Γ_{B_1}) była maksymalna na wylocie reaktora ($z = 1$).

Postępując zgodnie z zasadą maksimum Pontriagina wprowadzamy funkcję H (Hamiltonian) zależną od Γ_A i funkcji stowarzyszonych λ_A i λ_{B_1} :

$$H = -\lambda_A (k'_1 + k'_2) \Gamma_A^n + \lambda_{B_1} k'_1 \Gamma_A^n \quad (I-3.14)$$

przy czym funkcje stowarzyszone λ_A i λ_{B_1} muszą spełniać następujący układ równań różniczkowych:

$$\frac{d\lambda_A}{dz} = -\lambda_A \frac{\partial[-(k'_1 + k'_2) \Gamma_A^n]}{\partial \Gamma_A} - \lambda_{B_1} \frac{\partial[k'_1 \Gamma_A^n]}{\partial \Gamma_A} \quad (I-3.15)$$

$$\frac{d\lambda_{B_1}}{dz} = -\lambda_A \frac{\partial[-(k'_1 + k'_2) \Gamma_A^n]}{\partial \Gamma_{B_1}} - \lambda_{B_1} \frac{\partial[k'_1 \Gamma_A^n]}{\partial \Gamma_{B_1}} \quad (I-3.16)$$

z warunkami brzegowymi odnoszącymi się do wylotu reaktora:

$$\lambda_A(1) = 0, \quad \lambda_{B_1}(1) = 1 \quad (I-3.17)$$

Postępując podobnie jak w przypadku reakcji równoległych pierwszego rzędu można wykazać, iż:

$$\lambda_{B_1} = \text{const} = 1 \quad (I-3.18)$$

natomiast

$$\frac{d\lambda_A}{dz} = \left[\lambda_A (k_1' + k_2') - k_1' \right] n \Gamma_A^{n-1} \quad (I-3.19)$$

Hamiltonian (I-3.14) wobec słuszności równania (I-3.18) przyjmie ostatecznie następującą postać:

$$H = - \lambda_A (k_1' + k_2') \Gamma_A^n + k_1' \Gamma_A^n \quad (I-3.20)$$

Zasada maksimum narzuca taki wybór temperatury, by dla każdego „Hamiltonian był maksymalny względem T, czyli:

$H(\lambda_A, \Gamma_A, T) = \max H(\lambda_A, \Gamma_A, T)$ w każdym punkcie z dla T należących do przedziału $T_{\min} \leq T \leq T_{\max}$

Podobnie jak dla reakcji równoległych pierwszego rzędu słuszne będą następujące lematy, zastosowanie których pozwoli przewidzieć kształt szukanej trajektorii:

LEMAT 9. Hamiltonian wzdłuż drogi optymalnej ma wartość dodatnią.

LEMAT 10. Na wylocie reaktora ($z = 1$) optymalną temperaturą jest $T = T_{\max}$

LEMAT 11. Hamiltonian może osiągać maksimum lokalne, tylko gdy $E_2 > E_1$ (dla ekstremum lokalnego $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$).

LEMAT 12. Jeżeli $E_2 > E_1$, to optymalny profil temperatury jest krzywą niemalejącą o równaniu:

$$\frac{dT}{dz} = RT^2 \frac{E_1 k_1' + E_2 k_2'}{E_1 E_2} \cdot n \Gamma_A^{n-1} \quad (I-3.21)$$

Dowody powyższych lematów są całkowicie zbliżone do dowodów odpowiednich lematów dla dwóch reakcji równoległych pierwszego rzędu. Kształt optymalnego profilu będzie więc taki, jak dla dwóch reakcji równoległych pierwszego rzędu, o wiele bardziej natomiast skomplikowana metoda jego konstrukcji.

Konstruowanie optymalnego profilu temperatury, gdy $E_1 < E_2$

Szukany profil buduje się od końca, tzn. od $z = 1$ do $z = 0$. W myśl lematu 10 dla $z = 1$, $T = T_{\max}$. Przy posuwaniu się w kierunku zmniejszającej się wartości bezwymiarowej długości reaktora optymalną będzie izoterma $T = T_{\max}$ do punktu $z = z_1$, w którym zostanie spełniony warunek konieczny lokalnego ekstremum Hamiltonianu $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$:

$$RT^2 \frac{\partial H}{\partial T} = - E_1 \lambda_A k_1' \Gamma_A^n - E_2 \lambda_A k_2' \Gamma_A^n + E_1 k_1' \Gamma_A^n = 0 \quad (I-3.22)$$

Równanie powyższe jest równoważne równaniu:

$$\lambda_A = \frac{E_1 k_1'}{E_1 k_1' + E_2 k_2'} \quad (I-3.23)$$

które dla $T = T_{\max}$ ma następującą postać:

$$\lambda_A = \frac{E_1 k_1' e^{-\frac{E_1}{RT_{\max}}}}{E_1 k_1' e^{-\frac{E_1}{RT_{\max}}} + E_2 k_2' e^{-\frac{E_2}{RT_{\max}}}} \quad (I-3.24)$$

Po wprowadzeniu oznaczeń $k_1' e^{-\frac{E_1}{RT_{\max}}} = k_{1\max}'$, $k_2' e^{-\frac{E_2}{RT_{\max}}} = k_{2\max}'$ równanie (I-3.24) przybierze postać:

$$\lambda_A = \frac{E_1 k_{1\max}'}{E_1 k_{1\max}' + E_2 k_{2\max}'} \quad (I-3.25)$$

Określmy teraz punkt $z = z_1$ „wejścia w krzywą”, określoną następnie równaniem (I-3.23). W przypadku reakcji równoległych pierwszego rzędu punkt $z = z_1$ dało się wprost określić rozwiązując równanie różniczkowe dotyczące funkcji stowarzyszonej λ_A i wykorzystując następnie równanie typu (I-3.25). Dla reakcji n-tego rzędu zagadnienie staje się bardziej skomplikowane, równania różniczkowego (I-3.19) dotyczącego λ_A nie da się wprost scałkować, gdyż występuje w nim bezwymiarowa koncentracja Γ_A . Musimy się uciec do metod iteracyjnych, najwygodniej będzie zakładać pewną wartość $\Gamma_A(1)$ na wylocie reaktora jako wielkość znaną i sprawdzać, czy w punkcie $z = 0$ osiągnięto się $\Gamma_A = 1$. Określmy najpierw wartość koncentracji $\Gamma_A(z_1)$ w punkcie $z = z_1$ przy założonej z góry koncentracji $\Gamma_A(1)$. W tym celu scałkujemy najpierw równanie:

$$\frac{d\Gamma_A}{dz} = - \frac{(k_{1\max}' + k_{2\max}')}{[\lambda_A (k_{1\max}' + k_{2\max}') - k_{1\max}']} \cdot n \cdot \Gamma_A \quad (I-3.26)$$

dla $\lambda_A = 0$, $\Gamma_A = \Gamma_A(1)$.

Równanie powyższe otrzymuje się dzieląc stronami równania (I-3.8) i (I-3.19), (dla $T = T_{\max}$). Rozwiązaniem równania różniczkowego (I-3.26) jest funkcja:

$$\Gamma_A = \left[\frac{\lambda_A (k'_{1\max} + k'_{2\max}) - k'_{1\max}}{-k'_{1\max} \Gamma_A^n(1)} \right]^{-\frac{1}{n}} \quad (\text{I-3.27})$$

Podstawiając w miejsce λ_A wzór (I-3.25) otrzymujemy:

$$\Gamma_A(z_1) = \Gamma_A(1) \left[\frac{(E_2 - E_1) k'_{2\max}}{E_1 k'_{1\max} + E_2 k'_{2\max}} \right]^{-\frac{1}{n}} \quad (\text{I-3.28})$$

Całkowanie natomiast równania kinetycznego (I-3.8) daje (przy $T = T_{\max}$):

$$z = \frac{\Gamma_A^{1-n} - \Gamma_A(1)^{1-n}}{(k'_{1\max} + k'_{2\max})(n-1)} + 1 \quad (\text{I-3.29})$$

dla $\Gamma_A = \Gamma_A(z_1)$ wzór (I-3.29) określa "punkt przełączenia" $z = z_1$.

$$z_1 = \Gamma_A(1)^{1-n} \frac{\left[\frac{(E_2 - E_1) k'_{2\max}}{E_1 k'_{1\max} + E_2 k'_{2\max}} \right]^{\frac{n-1}{n}} - 1}{(k'_{1\max} + k'_{2\max})(n-1)} + 1 \quad (\text{I-3.30})$$

W punkcie z_1 wchodzi w krzywą określoną równaniem (I-3.23), a wartość temperatury $T(z_1) = T_{\max}$ będzie brakującym warunkiem początkowym tego równania różniczkowego:

$$\frac{dT}{dz} = RT^2 \frac{E_1 k'_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}} + E_2 k'_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}}}{E_1 E_2} n \Gamma_A^{n-1}; T(z_1) = T_{\max} \quad (\text{I-3.31})$$

W równaniu powyższym wyrazimy Γ_A jako funkcję temperatury. W tym celu rozwiążmy równanie (I-3.20):

$$H = -\lambda_A (k'_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}} + k'_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}}) \Gamma_A^n + k'_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}} \Gamma_A^n \quad (\text{I-3.20})$$

Zgodnie z zasadą maksimum Hamiltonian ma być stały wzdłuż optymalnego profilu temperatury. W równaniu (I-3.20) podstawmy w miejsce λ_A wzór (I-3.23) otrzymując w rezultacie po prostych przekształceniach:

$$\Gamma_A = \left[\frac{H}{(E_2 - E_1) k'_{10} k'_{20}} \right]^{\frac{1}{n}} \left(E_1 k'_{10} e^{\frac{E_2}{RT}} + E_2 k'_{20} e^{\frac{E_1}{RT}} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I-3.32})$$

Hamiltonian H spełnia tutaj rolę stałej całkowania, którą obliczymy z warunku $\Gamma_A(T_{\max}) = \Gamma_A(z_1) \cdot (\Gamma_A(z_1))$ wyznaczą się z równania (I-3.28). Ostatecznie wzór (I-3.32) przyjmie postać:

$$\Gamma_A = \Gamma_A(z_1) \left(\frac{E_1 k'_{10} e^{\frac{E_2}{RT}} + E_2 k'_{20} e^{\frac{E_1}{RT}}}{E_1 k'_{10} e^{\frac{E_2}{RT_{\max}}} + E_2 k'_{20} e^{\frac{E_1}{RT_{\max}}}} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I-3.33})$$

Do wzoru (I-3.33) można także dojść dzieląc równanie kinetyczne (I-3.8) przez równanie (I-3.31) i następnie całkując. Podstawiając (I-3.33) do wyrażenia (I-3.31) otrzymuje się:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{RT^2}{E_1 E_2} \left(E_1 k'_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}} + E_2 k'_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}} \right) n \cdot \Gamma_A^{n-1}(z_1) \cdot \left(\frac{E_1 k'_{10} e^{\frac{E_2}{RT}} + E_2 k'_{20} e^{\frac{E_1}{RT}}}{E_1 k'_{10} e^{\frac{E_2}{RT_{\max}}} + E_2 k'_{20} e^{\frac{E_1}{RT_{\max}}}} \right)^{\frac{n-1}{n}}; T(z_1) = T_{\max} \quad (\text{I-3.34})$$

Równanie (I-3.34) jest równaniem różniczkowym zwyczajnym o zmiennych rozdzielonych. Rozdzielając zmienne i całkując obustronnie:

$$\int \frac{dT}{RT^2 \left(E_1 k'_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}} + E_2 k'_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}} \right) \left(E_1 k'_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}} + E_2 k'_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}} \right)^{\frac{n-1}{n}}} =$$

$$= \frac{n \Gamma_A^{n-1}(z_1)}{E_1 E_2 \left(E_1 k'_{10} e^{-\frac{E_2}{RT_{\max}}} + E_2 k'_{20} e^{-\frac{E_1}{RT_{\max}}} \right)^{\frac{n-1}{n}}} \int dz \quad (\text{I-3.35})$$

Całkę występującą po lewej stronie powyższego równania można zawsze sprowadzić do całki różniczkowej dwumiennym. Różniczkami dwumiennymi nazywają się wyrażenia postaci $x^m(a + bx^n)^p dx$, gdzie a, b są stałe, zaś wykładniki m, n i p są liczbami wymiernymi. Zagadnienie całkowania różniczek dwumiennych wyczerpująco omawia FICHTENHOLZ [18].

Najczęściej jednak przy obliczaniu rozważanej całki z równania (I-3.35) stosowane będą przybliżone metody numeryczne. Całkowanie równania (I-3.35) prowadzi się do momentu $z = 0$, bądź też do punktu $z = z_2$, w którym temperatura osiąga wartość $T = T_{\min}$. Przy drugiej ewentualności w zakresie $0 \leq z \leq z_2$ profil temperatury będzie izotermą $T = T_{\min}$, co wynika z lematu 12. W punkcie $z = z_2$ stężenie składnika A osiągnie wartość $\Gamma_A(z_2)$, którą wyznacza się z równania (I-3.33) ($T = T_{\min}$) podającego zależność stężenia Γ_A od temperatury. Dalej w zakresie $0 \leq z \leq z_2$ zmianę stężenia Γ_A określa się z równania różniczkowego:

$$\frac{d\Gamma_A}{dz} = - (k'_{1\min} + k'_{2\min}) \Gamma_A^n \quad (\text{I-3.36})$$

Z warunkiem początkowym dla $z = z_2$, $\Gamma_A = \Gamma_A(z_2)$.

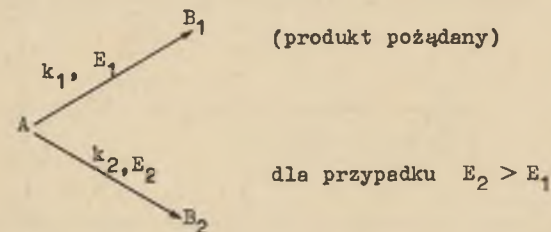
Rozwiązaniem powyższego równania jest funkcja:

$$\Gamma_A = \left[(z_2 - z)(1-n)(k'_{1\min} + k'_{2\min}) + \Gamma_A^{1-n}(z_2) \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (\text{I-3.37})$$

Z równania (I-3.37) oblicza się stężenie Γ_A na wlocie do reaktora, czyli w punkcie $z = 0$. Jeżeli stężenie Γ_A na wylocie z reaktora w punkcie $z = 1$, było właściwie założone, to dla $z = 0$ otrzyma się $\Gamma_A = 1$.

PRZYKŁAD 3

Określmy optymalny profil temperatury w reaktorze rurowym dla układu dwóch reakcji równoległych drugiego rzędu:



Dane:

$$k'_{10} = 0,0691 e^{10} \quad E_1 = 10\ 000 \text{ cal/mol}$$

$$k'_{20} = 6,91 e^{20} \quad E_2 = 20\ 000 \text{ cal/mol}$$

$$R \approx 2 \text{ cal/mol.deg}$$

$$\Gamma_A(0) = 1 \quad \Gamma_{B_1}(0) = 0 \quad \Gamma_{B_2}(0) = 0$$

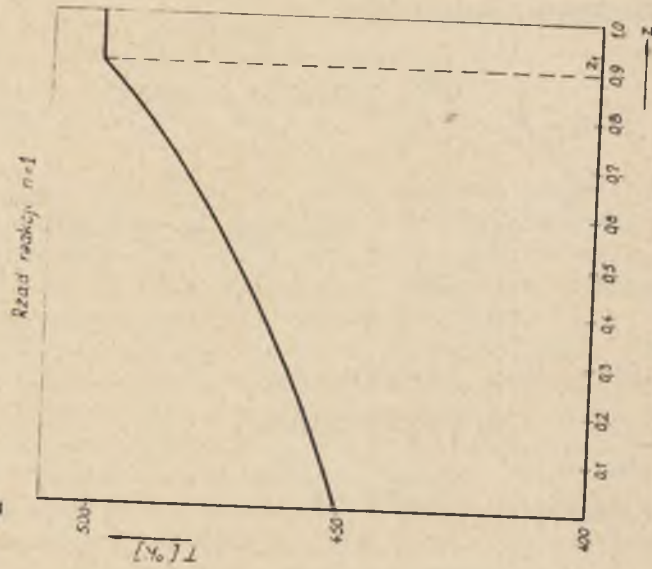
$$400^\circ\text{K} \leq T \leq 500^\circ\text{K}$$

Na rysunku 5 przedstawiono graficznie optymalny profil temperatury określony dla tych danych omówioną powyżej metodą iteracyjną. (Rysunek ⑤). Stężenia końcowe:

$$\Gamma_{B_1}(1) = 0,015 \quad \Gamma_A(1) = 0,33$$

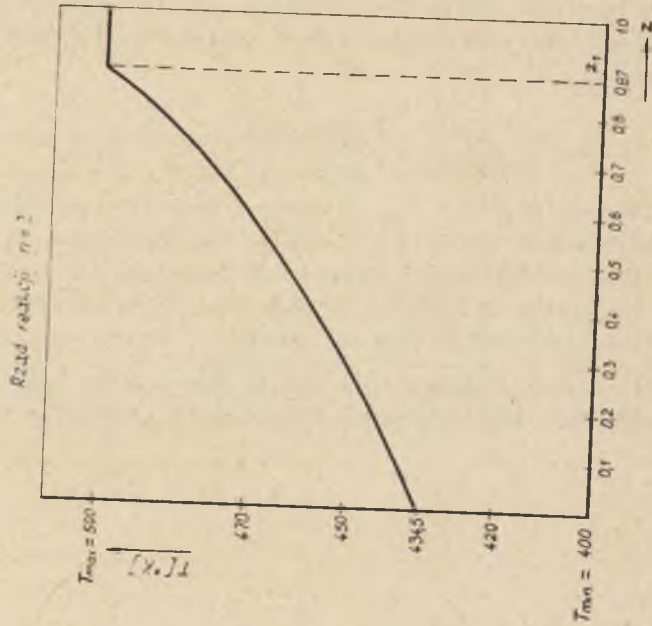
(Przy określaniu końcowego stężenia Γ_{B_1} całkowano równanie (I-3.10) wykorzystując przy tym równanie (I-3.33) i (I-3.34). Dla porównania na rys. 5 przedstawiono także optymalny profil temperatury określony dla tych samych danych, z tym że reakcje są pierwszego rzędu (Rys. ⑥). Końcowe koncentracje poszczególnych składników były następujące: $\Gamma_{B_1}(1) = 0,018$, $\Gamma_A(1) = 0,13$. Jeżeli $E_1 > E_2$, to optymalny profil temperatury będzie izotermą $T = T_{\max}$, podobnie jak dla reakcji równoległych pierwszego rzędu.

(b)



Rys. 5b. Optymalny profil temperatury w układzie dwóch reakcji równoległych pierwszego rzędu (według przykładu 3)

(a)



Rys. 5a. Optymalny profil temperatury w układzie dwóch reakcji równoległych drugiego rzędu (według przykładu 3)

4. UKŁAD n REAKCJI RÓWNOLEGŁYCH n-tego RZĘDU

Jeżeli ilość zachodzących reakcji $n \geq 3$, to można podobnie jak dla reakcji równoległych pierwszego rzędu wykazać, że o charakterze profilu w wielu przypadkach decyduje temperatura T_x , która jest zarazem optymalną temperaturą w reaktorze rurowym nieskończenie długim pracującym izotermicznie. Np. dla trzech reakcji równoległych n-tego rzędu T_x wyraża się wzorem

$$T_x = \frac{E_2 - E_3}{R} \frac{1}{\ln \left[\frac{E_3 - E_1}{E_1 - E_2} \frac{E_3^{k_3} T_0}{E_2^{k_2} T_0} \right]}$$

identycznie, jak dla trzech reakcji równoległych pierwszego rzędu. Kształt optymalnego profilu będzie taki sam, jak w reakcjach równoległych pierwszego rzędu, o wiele bardziej skomplikowany będzie sposób konstrukcji - jedynie metodami iteracyjnymi.

5. WPŁYW ZMIANY CAŁKOWITEJ DŁUGOŚCI REAKTORA NA KSZTAŁT OPTIMALNEGO PROFIŁU TEMPERATURY W UKŁADACH REAKCJI RÓWNOLEGŁYCH

Przy konstruowaniu optymalnego profilu temperatury wyłania się pytanie, jak wpłynie zmiana całkowitej długości reaktora L na kształt optymalnej trajektorii? Czy wielkość temperatury w danym przekroju reaktora będzie stała i optymalny profil wyznaczony dla innej długości reaktora rurowego L ulegnie jedynie skróceniu bądź przedłużeniu, czy też rozwiązanie będzie inna krzywa?

W najprostszym problemie optymalizacyjnym tego typu, dla odwracalnej reakcji egzotermicznej $A \rightleftharpoons B$ zmiana całkowitej długości L nie zmienia wielkości temperatury w poszczególnych przekrojach reaktora, trajektorię optymalną można zobrazować jedną krzywą i dla różnych długości dokonuje się jedynie "obcięcie" tej samej krzywej w punktach odpowiadających danej długości ("obcięcie" ulega końcowa część trajektorii). Jednak już w prostym układzie reakcji szeregowych $A \rightarrow B \rightarrow C$ optymalny profil dla różnych długości reaktora jest inną krzywą, co stwarza konieczność każdorazowego określenia od nowa optymalnej trajektorii przy zmianie długości reaktora.

Można wykazać, że w układach reakcji równoległych pierwszego rzędu wielkość temperatury w danym przekroju reaktora licząc od jego wylotu, pozostaje stała bez względu na całkowitą długość reaktora. Konstruując optymalny profil od tyłu (tzn. od wylotu reaktora) można wykreślić jedną tylko trajektorię, którą można będzie "obcinać" w początkowej jej części, w punktach odpowiadających danej długości całkowitej L , mierzonej od wylotu

tu reaktora. W celu wykazania powyższego, udowodnijmy najpierw, że długość końcowego poziomego odcinka profilu (izoterma $T = T_{\max}$) jest stała i nie zależy od długości L . Weźmy pod uwagę równanie (I-2.32) i napiszmy je w postaci uogólnionej:

$$z_1 = 1 + \frac{1}{k_{1\max}^* + \dots + k_{n\max}^*} \ln \frac{k_{2\max}^* (E_2 - E_1) + \dots + k_{n\max}^* (E_n - E_1)}{E_1 k_{1\max}^* + \dots + E_n k_{n\max}^*} \quad (\text{I-5.1})$$

Pamiętając, że: $z = \frac{x}{L}$, a $k_i = \frac{L}{W_m} k_{i1}$:

$$\frac{x_1}{L} = 1 + \frac{1}{\frac{L}{W_m} k_{1\max} + \dots + \frac{L}{W_m} k_{n\max}} \ln \frac{\frac{L}{W_m} k_{2\max} (E_2 - E_1) + \dots + \frac{L}{W_m} k_{n\max} (E_n - E_1)}{E_1 \frac{L}{W_m} k_{1\max} + \dots + E_n \frac{L}{W_m} k_{n\max}} \quad (\text{I-5.2})$$

Z równania powyższego po prostych przekształceniach algebraicznych otrzymuje się:

$$L - x_1 = - \frac{W_m}{k_{1\max} + \dots + k_{n\max}} \ln \frac{k_{2\max} (E_2 - E_1) + \dots + k_{n\max} (E_n - E_1)}{E_1 k_{1\max} + \dots + E_n k_{n\max}} \quad (\text{I-5.3})$$

$L - x_1$ jest właśnie długością końcowego poziomego odcinka optymalnego profilu, izotermą $T = T_{\max}$ i jak widać nie zależy od długości reaktora L .

W punkcie x_1 izoterma $T = T_{\max}$ przechodzi w krzywą opisaną równaniem (I-2.27) z warunkiem początkowym $T(x_1) = T(z_1) = T_{\max}$. Przechodząc w równaniu (I-2.27) ze współrzędnych bezwymiarowych na wielkości o określonym wymiarze można napisać następujące równanie:

$$W_m \frac{dT}{dx} = \frac{RT^2}{E_1} \frac{[k_2(E_1 - E_2) + \dots + k_n(E_1 - E_n)] (E_1 k_1 + \dots + E_n k_n)}{[E_2 k_2 (E_1 - E_2) + \dots + E_n k_n (E_1 - E_n)]} \quad (\text{I-5.4})$$

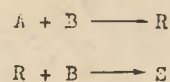
Tutaj z kolei pochodna $\frac{dT}{dx}$ nie jest funkcją całkowitej długości reaktora L .

Optymalna trajektoria dla reakcji równoległych pierwszego rzędu jest więc zawsze tą samą krzywą, a zmiana całkowitej długości reaktora L powoduje jedynie jej wydłużenie lub skrócenie licząc od końca reaktora.

W układach reakcji równoległych n -tego rzędu, gdzie $n \neq 1$, optymalny profil nie będzie posiadać powyższej własności i dla różnych długości całkowitych reaktora przyjętych do optymalizacji, otrzywane będą różne optymalne profile temperatury. Wielkość temperatury w danym przekroju reaktora będzie się zmieniać, jeżeli zmieniać się będzie całkowita długość reaktora L . Dowód przebiegać będzie analogicznie, jak przytoczony powyżej dowód dla reakcji równoległych pierwszego rzędu.

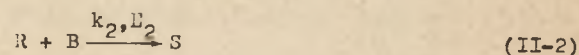
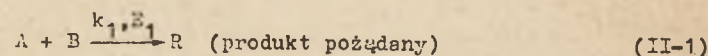
II. OPTIMALNE PROFILE TEMPERATURY W UKŁADACH REAKCJI SZEREGOWO-RÓWNOLEGIYCH

W literaturze nie napotkano jakichkolwiek prac dotyczących optymalnego profilu temperatury w układach reakcji szeregowo-równoległych typu



choć taki zespół reakcji jest jednym z najczęściej spotykanych w procesach chemicznych. Stosunkowo dużo jest natomiast w literaturze opracowań dotyczących optymalnego profilu temperatur dla reakcji szeregowych $A \longrightarrow R \longrightarrow B$ [1-7].

Rozważmy następujący układ reakcji szeregowo-równoległych zachodzących w idealnym reaktorze rurowym:



Równania kinetyczne niech będą następujące:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B \quad (\text{II-3})$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B \quad (\text{II-4})$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B \quad (\text{II-5})$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R C_B \quad (\text{II-6})$$

przy czym:

$$k_1 = k_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad k_2 = k_{20} e^{-\frac{E_2}{RT}}$$

Zakładając będziemy dalej, że zmiany gęstości zachodzące w trakcie reakcji są nieznaczne i można je pominąć. Dla dalszych rozważań wygodniejsze będzie wprowadzenie koncentracji bezwymiarowych:

$$\Gamma_A = \frac{C_A}{C_{B_0}} \quad \Gamma_B = \frac{C_B}{C_{B_0}} \quad \Gamma_R = \frac{C_R}{C_{B_0}} \quad \Gamma_S = \frac{C_S}{C_{B_0}} \quad (\text{II-7})$$

W rozważanym układzie reakcji zachodzą następujące związki liniowe między stężeniami poszczególnych reagentów:

$$\Gamma_B = \Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M \quad (\text{II-8})$$

$$\Gamma_S = 1 - M + \Gamma_A - \Gamma_B \quad (\text{II-9})$$

gdzie:

$$M = \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}}$$

Powyższe związki liniowe noszą nazwę niezmienników układu reakcji. Po wprowadzeniu bezwymiarowych stężeń i niezmienników układu reakcji zespół równań kinetycznych przyjmie postać:

$$\frac{d\Gamma_A}{dt} = -k_1 \Gamma_A (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) \quad (\text{II-10})$$

$$\frac{d\Gamma_B}{dt} = k_1 \Gamma_A (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) - k_2 \Gamma_R (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) \quad (\text{II-11})$$

z warunkami początkowymi: $\Gamma_A(0) = M$, $\Gamma_R(0) = 0$ ($\Gamma_B(0) = 1$, $\Gamma_S(0) = 0$).

Problem optymalizacyjny sformułujmy następująco: znaleźć optymalny profil temperatury $T = f(t)$, taki aby wydajność produktu R wyrażona wprost koncentracją Γ_R była maksymalna na wylocie reaktora, to znaczy po pewnym czasie $t = t_f$. (W niniejszym rozdziale nie wprowadzamy bezwymiarowej wielkości czasu, równania kinetyczne napisane zostały w formie dogodnej dla reaktorów periodycznych. Przejście na formę równań kinetycznych odpo-

wiadających ciąglemu reaktorowi rurowemu łatwo dokonać korzystając z prostej zależności $dt = \frac{1}{v_m} dx$.

Przyjmujemy, jak zwykle w tych problemach następujące ograniczenia zmian temperatury:

$$T_{\min} \leq T \leq T_{\max}$$

Optymalny profil temperatury skonstruujemy korzystając z zasady maksimum Pontriagina. Postępując zgodnie z zasadą maksimum wprowadźmy funkcję H (Hamiltonian) zależną od Γ_A i Γ_R oraz funkcji stowarzyszonych λ_A i λ_R :

$$H = \lambda_R [k_1 \Gamma_A (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) - k_2 \Gamma_R (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M)] + \lambda_A k_1 \Gamma_A (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) \quad (II-12)$$

przy czym funkcje stowarzyszone λ_A i λ_R mają spełniać następujący układ równań różniczkowych:

$$\frac{d\lambda_A}{dt} = \lambda_A k_1 (\Gamma_R + 4\Gamma_A + 1 - 2M) - \lambda_R [k_1 (\Gamma_R + 4\Gamma_A + 1 - 2M) - 2k_2 \Gamma_R] \quad (II-13)$$

$$\frac{d\lambda_R}{dt} = \lambda_A k_1 \Gamma_A - \lambda_R k_1 \Gamma_A + \lambda_R k_2 (2\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) \quad (II-14)$$

z warunkami brzegowymi:

$$\lambda_R(t_f) = 1, \quad \lambda_A(t_f) = 0.$$

Zasada maksimum narzuca taki wybór temperatury, by dla każdej wartości t Hamiltonian był maksymalny względem T, czyli:

$$H(\lambda_A, \lambda_R, \Gamma_A, \Gamma_R) = \max. H(\lambda_A, \lambda_R, \Gamma_A, \Gamma_R) \quad \text{w każdym punkcie } t$$

$$T \in [T_{\min}, T_{\max}] \quad (II-15)$$

Wykażemy teraz, że Hamiltonian może osiągać maksimum lokalne tylko, gdy $E_1 < E_2$, to znaczy, gdy energia aktywacji reakcji (II-1) jest mniejsza od energii aktywacji reakcji (II-2). Zauważmy najpierw, że z fizykalnego punktu widzenia interesujący będzie tylko przypadek, gdy $H \geq 0$ na optymalnym profilu - przypadek $H < 0$ może być tylko wynikiem niewłaściwego

postawienia problemu optymalizacyjnego i można go pominąć. Zachodzi bowiem związek:

$$H(t_f) = k_1 \Gamma_A \Gamma_B - k_2 \Gamma_R \Gamma_B = k_1 \Gamma_A (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) + k_2 \Gamma_R (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) = \frac{d\Gamma_R}{dt} \Big|_{t=t_f}, \quad \text{gdyż } \lambda_R(t_f) = 1, \text{ a } \lambda_A(t_f) = 0 \quad (II-16)$$

Jeżeli $H = H(t_f)$ (Hamiltonian na optymalnym profilu jest stały) będzie wartością ujemną, to tym samym $\frac{d\Gamma_R}{dt} \Big|_{t=t_f} < 0$, co oznaczałoby, iż stężenie składnika R maleje. Można następnie wykazać słuszność następującego lematu:

LEMAT 13. Jeżeli na optymalnym profilu $H \geq 0$, to λ_R stale ≥ 0 .

Przeprowadźmy rozumowanie nie wprost. $\lambda_R(t_f) = 1$ (na wylocie reaktora), prześledźmy następnie przebieg funkcji $\lambda_R(t)$ idąc od $t = t_f$ do $t = 0$, pamiętając, iż $\lambda_R(t)$ jest funkcją ciągłą. Czy możemy po drodze napotkać punkt $\lambda_R = 0$? W punkcie $\lambda_R = 0$ musiałyby zachodzić następujące związki:

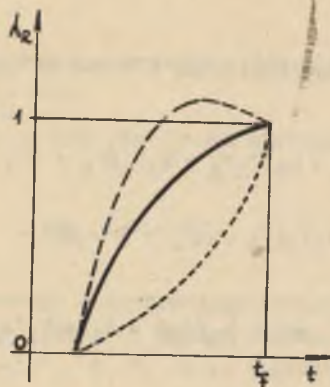
$$a) \frac{d\lambda_R}{dt} \geq 0 \Big|_{\lambda_R = 0} \quad (\text{patrz rysunek 6})$$

$$b) \frac{d\lambda_R}{dt} = \lambda_A k_1 \Gamma_A \Big|_{\lambda_R = 0} \quad (\text{patrz wzór (II-14)})$$

$$\text{i stąd } \lambda_A \geq 0 \Big|_{\lambda_R = 0}$$

$$c) H = -\lambda_A k_1 \Gamma_A (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) = -\lambda_A k_1 \Gamma_A \Gamma_B \Big|_{\lambda_R = 0}$$

(patrz wzór (II-12)).



Rys. 6. Wykres ilustrujący uzasadnienie lematu 13 (punkt a)

Ponieważ $\lambda_A \geq 0$ ($k_1, \Gamma_A, \Gamma_B > 0$), więc $H \leq 0$ - sprzeczność. Wykorzystując lemat 13 można wykazać, iż:

LEMAT 14. Hamiltonian o wartościach nieujemnych $H \geq 0$ może osiągać ekstremum lokalne tylko, gdy $E_1 \leq E_2$. Dla ekstremum lokalnego $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$. Z równania (II-12) obliczmy więc pochodną $RT^2 \frac{\partial H}{\partial T}$ i przyrównajmy ją do zera:

$$RT^2 \frac{\partial H}{\partial T} = \lambda_R [E_1 k_1 \Gamma_A (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) - E_2 k_2 \Gamma_R (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M)] + \\ - \lambda_A E_1 k_1 \Gamma_A (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) = 0 \quad (II-17)$$

Z równania powyższego znajdujemy:

$$\lambda_A = \lambda_R \left[1 - \frac{E_2 k_2 \Gamma_R}{E_1 k_1 \Gamma_A} \right] \quad (II-18)$$

Podstawiając (II-18) do wzoru (II-12) otrzymujemy wartość Hamiltonianu w punkcie ekstremalnym:

$$H = \lambda_R k_2 \Gamma_R (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) \frac{E_2 - E_1}{E_1} = \lambda_R k_2 \Gamma_R \Gamma_B \frac{E_2 - E_1}{E_1} \quad (II-19)$$

$H > 0$ (z założenia), $\lambda_R > 0$ (lemat 13), k_2, Γ_R, Γ_B - nieujemne, więc aby wzór (II-19) był słuszny musi zachodzić $E_1 \leq E_2$.

Punktem ekstremalnym może być tylko maksimum lokalne Hamiltonianu. Aby to wykazać obliczmy $R^2 T^4 \frac{\partial^2 H}{\partial T^2}$ wykorzystując wzory (II-17), (II-18), (II-19)

$$R^2 T^4 \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = -HE_1 E_2 < 0 \quad (\text{Przypadek } H = 0 \text{ jako szczególny dalej pomijamy}).$$

Spróbujmy teraz przewidzieć kształt optymalnego profilu. Hamiltonian dla $t = 0$ ma następującą postać:

$$H(0) = (\lambda_R - \lambda_A) k_1 M \quad (II-20)$$

i będzie maksymalny, gdy $T = T_{\max}$, gdyż $H > 0$. Optymalny profil zaczynać się będzie izotermą $T = T_{\max}$, podobnie, jak w reakcjach szeregowych $A \rightarrow R \rightarrow S$. Temperatura $T = T_{\max}$ będzie stała do pewnego momentu, w którym zostanie spełniony warunek konieczny lokalnego maksimum Hamiltonianu $\frac{\partial H}{\partial T} = 0$. W punkcie $t = t_1$ wchodzimy w krzywą malejącą o równaniu:

$$\frac{dT}{dt} \frac{1}{RT^2} = \frac{1}{E_2} k_1 \frac{\Gamma_A}{\Gamma_R} (-2\Gamma_A - 1 + 2M) + \frac{1}{E_1} k_2 \Gamma_R = \\ = \frac{1}{E_2} k_1 \frac{\Gamma_A}{\Gamma_R} (\Gamma_R - \Gamma_B) + \frac{1}{E_1} k_2 \Gamma_R \quad (II-21)$$

Wzór (II-21) wyprowadza się różniczkując równanie (II-17) ($\frac{\partial H}{\partial T} = 0$) względem czasu t oraz eliminując λ_A i λ_R z równania (II-13), (II-14) i (II-18).

Możliwość "wejścia" w krzywą (II-21) istnieje jedynie wówczas, gdy $\left. \frac{dT}{dt} \right|_{t=t_1} < 0$, (krzywa malejąca), w przeciwnym razie optymalny profil będzie izotermą $T = T_{\max}$.

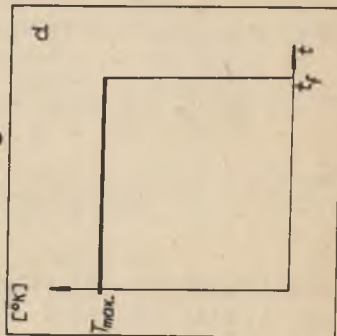
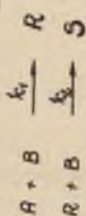
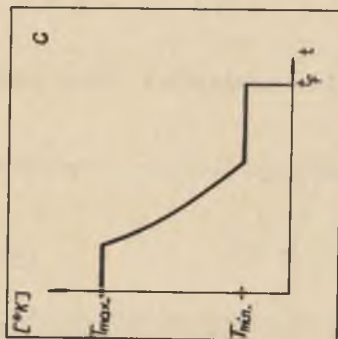
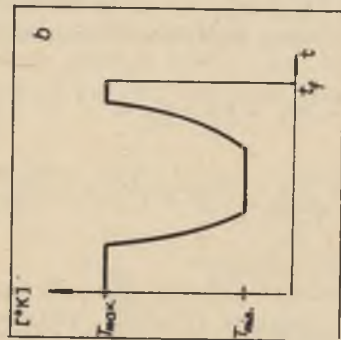
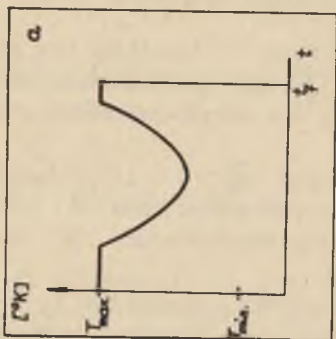
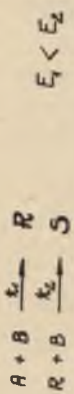
Zwróćmy następnie uwagę, że posuwając się po trajektorii (II-21) możemy natrafić na moment $\frac{dT}{dt} = 0$, gdyż ze wzrostem czasu Γ_R rośnie, natomiast Γ_B maleje, punkt ten będzie stanowić minimum krzywej.

Po przekroczeniu punktu minimalnego pochodna $\frac{dT}{dt} > 0$ i trajektoria będzie krzywą rosnącą aż do $T = T_{\max}$, po czym przechodzi znów w izotermę $T = T_{\max}$. Przykład takiego optymalnego profilu przedstawiono na rys. 7 (wykres (a)):

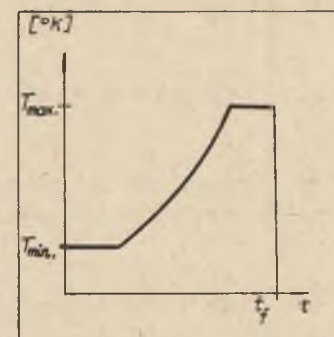
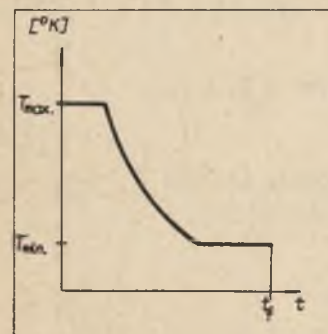
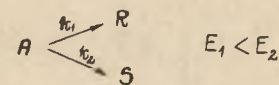
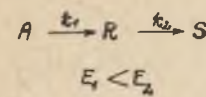
Na rys. 7 przedstawiono także możliwe pozostałe przypadki.

Dla porównania przedstawiono kształt optymalnego profilu temperatury dla reakcji szeregowych oraz dla reakcji równoległych.

Optymalny profil temperatury w rozważanym układzie reakcji szeregowo-równoległych łączy w sobie cechy optymalnego profilu temperatury dla re-



Rys. 7. Optymalne profile temperatury w układzie reakcji szeregowo-równoległych



Rys. 8. Optymalne profile temperatury w układzie reakcji szeregowych $A \rightarrow R \rightarrow S$ oraz w układzie reakcji równoległych



akcji szeregowych (malejący charakter krzywej) oraz profilu dla reakcji równoległych (krzywa rosnąca).

Przewidzenie kształtu optymalnego profilu temperatury, dokonane na gruncie zasady maksimum Pontriagina, znacznie ułatwia jego konstrukcję. Obliczenia najwygodniej będzie wykonywać metodą iteracyjną. Cykl obliczeń rozpoczyna się od rozwiązywania układu równań kinetycznych:

$$\begin{cases} \mathcal{H} = \mathcal{H}_{\max} \\ 0 \leq t \leq t_1 \end{cases} \begin{cases} \frac{d\Gamma_A}{dt} = -k_1\Gamma_A(\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) \\ \frac{d\Gamma_R}{dt} = k_1\Gamma_A(\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) - k_2\Gamma_R(\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) \end{cases} \quad (\text{II-22})$$

Następnie rozwiązuje się układ trzech równań różniczkowych opisujący nieliniową część profilu:

$$t_1 \leq t \leq t_2 \left\{ \begin{array}{l} \frac{d\Gamma_A}{dt} = -k_1 \Gamma_A (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) \\ \frac{d\Gamma_R}{dt} = k_1 \Gamma_A (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) - k_2 \Gamma_R (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) \\ \frac{dT}{dt} \frac{1}{RT^2} = \frac{1}{E_2} k_1 \frac{\Gamma_A}{\Gamma_R} (-2\Gamma_A - 1 + 2M) + \frac{1}{E_1} k_2 \Gamma_R \end{array} \right. \quad (\text{II-23})$$

Jeżeli dla pewnego $t = t_2$ temperatura osiągnęła wartość $T = T_{\max}$ to dalej ponownie rozwiązuje się układ równań kinetycznych:

$$T = T_{\max} \left\{ \begin{array}{l} \frac{d\Gamma_A}{dt} = -k_1 \Gamma_A (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) \\ \frac{d\Gamma_R}{dt} = k_1 \Gamma_A (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) - k_2 \Gamma_R (\Gamma_R + 2\Gamma_A + 1 - 2M) \end{array} \right. \quad (\text{II-24})$$

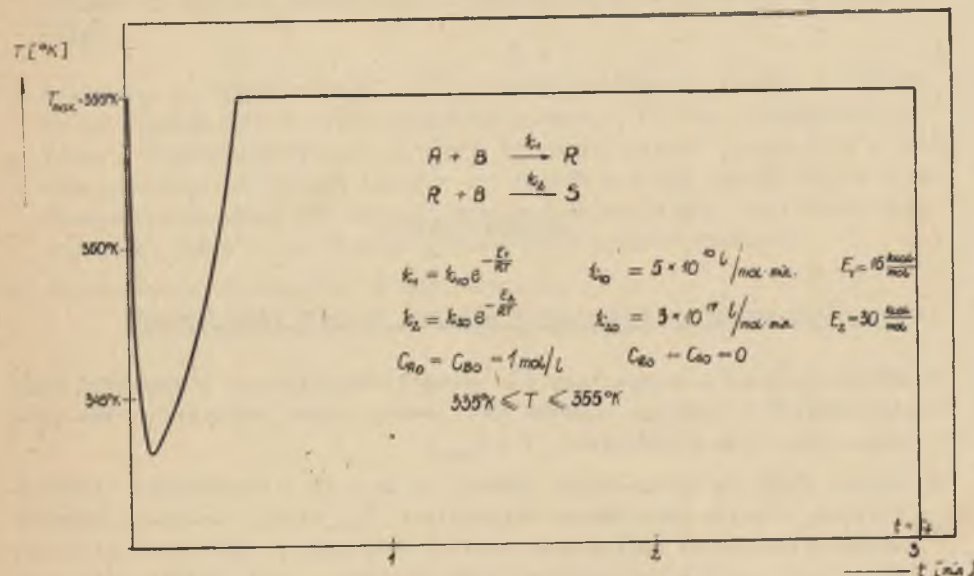
Wyznacza się w ten sposób $\Gamma_R(t_f)$. Następnie zmienia się punkt $t=t_1$ "wejścia w krzywą" i obliczenia wykonuje się od nowa, aż dla pewnej wartości $t = t_1$ uzyska się maksymalną wielkość koncentracji produktu pożądanego R na wylocie z reaktora - $\Gamma_R(t_f)$. Podany sposób iteracji odnosi się do przypadku profilu (a) względnie (c) na rysunku 8. W przypadku (b) obliczenia będą bardziej skomplikowane - iteracja będzie bowiem obejmować zarówno punkt przejścia z izotermy $T = T_{\max}$ na malejącą część profilu, jak i punkt przejścia z izotermy $T = T_{\min}$ na rosnącą część profilu.

Przykład profilu wyznaczonego dla pewnych szczegółowych już danych przedstawiono na rysunku 9.

Obliczenia wykonano na maszynie analogowej.

Zaproponowaną metodę iteracyjną można także wykorzystać przy reakcjach szeregowych pierwszego rzędu $A \rightarrow R \rightarrow S$, iteracja także będzie dotyczyć punktu $t = t_1$. Układ równań różniczkowych, analogiczny do układu (II-23) jest następujący:

$$t \geq t_1 \left\{ \begin{array}{l} \frac{d\Gamma_A}{dt} = -k_1 \Gamma_A \\ \frac{d\Gamma_R}{dt} = k_1 \Gamma_A - k_2 \Gamma_R \\ \frac{dT}{dt} \frac{1}{RT^2} = -\frac{k_1}{E_2} \frac{\Gamma_A}{\Gamma_R} \quad \text{wg [2]} \end{array} \right. \quad (\text{II-25})$$



Rys. 9. Optymalny profil temperatury dla układu reakcji $A + B \rightarrow R, R + B \rightarrow S$

WNIOSKI KOŃCOWE

I. Optymalne profile temperatury w układach reakcji równoległych

1. Optymalny profil temperatury dla reakcji równoległych o dowolnej ilości reakcji i dowolnym rzędzie jest zawsze krzywą nie malejącą kończącą się izotermicznym odcinkiem $T = T_{\max}$.
2. Jeżeli ilość przebiegających reakcji $n \geq 3$, to o charakterze profilu decyduje w wielu przypadkach temperatura T_x , która zarazem stanowi dolne ograniczenie optymalnego profilu temperatury. Wykazano, że temperatura T_x ma ściśle określony sens fizyczny, jest bowiem optymalną temperaturą w reaktorze rurowym nieskończenie długim pracującym izotermicznie. T_x zależy tylko od stałych parametrów fizycznych.
3. W układach reakcji równoległych pierwszego rzędu optymalny profil temperatury nie zależy od całkowitej długości reaktora i można go zobrazować jedną trajektorią łączącą punkty, w których wielkość temperatury odpowiadająca danej odległości od wylotu reaktora jest stała.
4. W układach reakcji równoległych o rzędzie różnym od jedności optymalny profil temperatury zależy od całkowitej długości reaktora i nie można go zobrazować jedną trajektorią.
5. Zaproponowano metodę konstrukcji optymalnego profilu temperatury dla reakcji równoległych pierwszego rzędu, pozwalającą ominąć stosowanie jakichkolwiek metod iteracyjnych. Obliczenia należy prowadzić w kierunku od wylotu do wlotu reaktora. Trudności obliczeniowe sprowadzają się jedynie do obliczenia w sposób numeryczny całki oznaczonej. Zaproponowana metoda obliczeń jest prosta i omija trudne dwupunktowe zagadnienie brzegowe występujące zazwyczaj w tych problemach.
6. Określenie optymalnego profilu temperatury w układach reakcji o rzędzie różnym od jedności jest trudniejsze i wymaga zastosowania metod iteracyjnych. Zaproponowano iteracyjną metodę obliczeń polegającą na zakładaniu końcowej koncentracji substratu i wykonywaniu obliczeń od wylotu do wlotu reaktora.

II. Optymalne profile temperatury w układach reakcji szeregowo-równoległych

7. Wykazano, że optymalny profil temperatury w układach reakcji szeregowo-równoległych jest w najogólniejszym przypadku krzywą opadająco-wznoszącą z charakterystycznym minimum. Optymalny profil temperatury w rozważanym układzie reakcji łączy w ten sposób w sobie cechy optymalnego profilu temperatury dla reakcji szeregowych (malejący charakter krzywej) oraz profilu dla reakcji równoległych (krzywa rosnąca).
8. Zaproponowano iteracyjną metodę obliczeń.

LITERATURA

- [1] Aris R.: Introduction to the Analysis of Chemical Reactors, Prentice - Hall, Inc. (1965).
- [2] Coward I., Jackson R.: Chem. Eng. Sci., 20, 911 (1965).
- [3] Aris R.: The Optimal Design of Chemical Reactors, Academic Press, New York - London (1961).
- [4] Lee E.S.: A.I.Ch.E. Journal, 10, 309 (1964).
- [5] Denn M.M., Aris R.: Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 4, 7 (1965).
- [6] Denn M.M., Aris R.: Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 4, 213 (1965).
- [7] Fine F.A., Bankoff S.G.: Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 6, 288 (1967).
- [8] Horn F., Troltenier U.: Chem. Ing. Techn., 32, 382 (1960).
- [9] Horn F., Troltenier U.: Chem. Ing. Techn., 33, 413 (1961).
- [10] Horn F.: Chem. Eng. Sci., 14, 77 (1961).
- [11] Amundson N.R., Bilous O.: Chem. Eng. Sci., 5, 115 (1956).
- [12] Denbigh K.G.: Chem. Eng. Sci., 8, 125 (1958).
- [13] Pontryagin L.S. et al.: The Mathematical Theory of Optimal Process, Inc., New York (1962).
- [14] Athans M., Falb P.L.: Sterowanie optymalne, WNT Warszawa (1969), tłum. z ang.).
- [15] Bellman R.E., Dreyfus S.E.: Programowanie dynamiczne, PWE Warszawa (1967) (tłum. z ang.).
- [16] Matwiejew N.M.: Metody całkowania równań różniczkowych zwyczajnych, PWN Warszawa (1970).
- [17] Kramers H., Westerterp K.: Elements of Chemical Reactor Design and Operation, Netherlands University Press, Amsterdam (1963).
- [18] Fichtenholz G.M.: Rachunek różniczkowy i całkowy, PWN Warszawa (1964).

DODATEK

Zasada maksimum Pontryagina

Rozpatrzmy następujące zagadnienie sterowania optymalnego. Jest obiekt którego istnienie określa wektor $x = (x_1 \dots x_n)$, a zmiany stanu tego obiektu w czasie są opisywane następującym układem równań różniczkowych:

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x, u) \quad i = 1, \dots, n$$

z warunkami brzegowymi

$$x(t_0) = x^0$$

$$x_i(t_1) = x_i^1 \quad i = 2, \dots, n$$

($x_1(t_1)$ nie jest dane, będzie to wielkość optymalizowana), gdzie t_0, t_1 - ustalone momenty czasu początku i końca zmian stanu obiektu.

Wektor $u = (u_1, \dots, u_m)$ nazywa się wektorem sterowania, a funkcje $u_1(t), \dots, u_m(t)$ funkcjami sterowania. Wektor $u = (u_1, \dots, u_m)$ należy do pewnego ustalonego obszaru Ω_m - wymiarowej przestrzeni. Mówiąc o optymalności jakiegoś sterowania zakłada się, że została już ustalona pewna dopuszczalna klasa wektorów sterowania. Zakłada się zazwyczaj, że klasa sterowań dopuszczalnych składa się ze wszystkich przedziałami - ciągłych funkcji ograniczonych, o nieciągłościach pierwszego rodzaju, przybierających w każdym momencie czasu wartości z obszaru Ω .

Zadanie optymalizacyjne: należy wybrać w klasie dopuszczalnych sterowań wektor - funkcję $u(t)$ leżącą w obszarze Ω i maksymalizującą wielkość

$$I = x_1(t_1)$$

Częściej spotyka się problem maksymalizacji funkcjonału typu

$$I = \int_{t_0}^{t_1} f_0(x, u) dt$$

W takim przypadku problem można sprowadzić do problemu maksymalizacji funkcjonału typu $I = x_1(t_1)$ dołączając nową zmienną x_0 , spełniającą równania

$$\frac{dx_0}{dt} = f_0(x, u) \quad x_0(t_0) = 0$$

gdzie $f_0(x, u)$ jest funkcją określającą ten funkcjonał, który mamy maksymalizować. Maksymalizacja funkcjonału $I = \int_{t_0}^{t_1} f_0(x, u) dt$ jest wtedy

równoważna z maksymalizacją wielkości $x_0(t_1)$. Przed sformułowaniem zasady maksimum wprowadźmy nowe zmienne $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ lub inaczej nowy wektor - funkcję $\lambda = (\lambda_1, \dots, \lambda_n)$, które mają spełniać następujący układ równań różniczkowych:

$$\frac{d\lambda_i}{dt} = - \sum_{s=1}^n \frac{f_s}{x_s} \quad i = 1, \dots, n$$

(nazwany układem równań sprzężonych z układem równań różniczkowych opisujących zmiany stanu obiektu) oraz funkcję Pontriagina (Hamiltonian):

$$H = \sum_{i=1}^n \lambda_i f_i$$

Zasada maksimum: Jeżeli $u^*(t)$ jest rozwiązaniem postawionego powyżej zadania optymalizacyjnego, to istnieje niezerowa wektor-funkcja $\lambda(t)$ spełniająca sprzężony układ równań różniczkowych i następujący warunek brzegowy na prawym końcu przedziału czasowego:

$$\lambda_1(t_1) \geq 0$$

Ta wektor-funkcja jest ponadto taka, że w każdym momencie czasu $t \in [t_0, t_1]$ Hamiltonian H jako funkcja u osiąga maksimum dla $u = u^*(t)$:

$$H(x^*(t), \lambda(t), u^*(t)) = \max_u H(x^*(t), \lambda(t), u)$$

$$u \in U$$

Tutaj $x^*(t)$ - rozwiązanie układu równań odpowiadające $u^*(t)$, a $\lambda(t)$ - rozwiązanie układu równań sprzężonych dla $u(t) = u^*(t)$ i $x(t) = x^*(t)$.

W przypadku, gdy w momencie t funkcja $u^*(t)$ posiada nieciągłość pierwszego rodzaju, to warunek maksymalności obowiązuje dla $u^*(t-0)$ i $u^*(t+0)$. W przeważającej większości przypadków zachodzi ostra nierówność $\lambda_1(t) > 0$ i dlatego zazwyczaj przyjmuje się, iż

$$\lambda_1(t_1) = 1$$

Można wykazać, że pozostałe funkcje $\lambda_2, \dots, \lambda_n$ posiadają następujące warunki brzegowe (warunki transversalności):

$$\lambda_i(t_1) = 0 \quad i = 2, \dots, n$$

Można także wykazać, że:

$$\begin{cases} \frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \lambda_i} \\ \frac{d\lambda_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial x_i} \end{cases} \quad i = 1, \dots, n$$

Streszczenie

Rozważono w oparciu o zasadę maksimum Pontryagina zagadnienie optymalnego profilu temperatury w reaktorze typu rurowego dla układów reakcji równoległych oraz szeregowo-równoległych. Rozważono kolejno układy dwóch reakcji równoległych pierwszego rzędu, układy n reakcji równoległych pierwszego rzędu, układy dwóch reakcji równoległych n -tego rzędu, układy n reakcji równoległych dowolnego rzędu oraz układy reakcji szeregowo-równoległych. Udowodniono szereg lematów, zastosowanie których pozwoliło przewidzieć w sposób ogólny kształt optymalnych profili. Wykazano, że optymalny profil temperatury dla dowolnej ilości reakcji równoległych o dowolnym rzędzie jest zawsze krzywą niemalejącą kończącą się izotermicznym odcinkiem $T = T_{\max}$. Wykazano, że optymalny profil temperatury w układach reakcji szeregowo-równoległych jest w najogólniejszym przypadku krzywą opadającą-wznoszącą z charakterystycznym minimum. Stwierdzono, że w układach reakcji równoległych pierwszego rzędu optymalny profil temperatury nie zależy od całkowitej długości reaktora i można go zobrazować jedną trajektorią łączącą punkty, w których wielkość temperatury odpowiadająca danej odległości od wylotu reaktora jest stała. Zaproponowano metodę konstrukcji optymalnego profilu temperatury, która dla reakcji pierwszego rzędu pozwala ominąć stosowanie jakichkolwiek metod iteracyjnych. Omówioną metodę przedstawiono zilustrowano przykładami.

Резюме

Исходя из принципа максимума Понтрягина, разработан метод определения оптимального температурного профиля для двух параллельных реакций первого порядка. Предложенный метод расчёта прост и обходит трудную двухточечную краевую задачу, появляющуюся обычно в этих проблемах.

Опираясь на принцип максимума Понтрягина, разработан метод определения оптимального температурного профиля для параллельных реакций первого порядка. О характере профиля во многих случаях решает температура T_x , которая в то же время является оптимальной температурой в бесконечно длинном изотермическом трубчатом реакторе. Предлагаемый расчётный метод состоит в начинании конструкции профиля от конца реактора. Этот способ делает возможным избежать двухточечную краевую задачу и оптимальный профиль можно представить одной траекторией, соединяющей точки, в которых значение температуры, соответствующее данному расстоянию от конца реактора, постоянное и не зависит от полной длины реактора.

Опираясь на принцип максимум Понтрягина доказано, что в самом общем случае оптимальный температурный профиль для последовательно-параллельных реакций имеет характер поднимающейся-оппадающей кривой и сочетает в себе черты оптимального температурного профиля для последовательных реакций (падающий характер кривой) и профиля для параллельных реакций (поднимающаяся кривая).

S u m m a r y

On the basis of Pontryagin maximum principle a method of determination of optimal temperature profile for n parallel reactions has been worked out. A few lemmas have been proved, the application of which enables to predict the shape of the optimal profile. It has been found that the profile is characterised in many cases by the temperature T_x , which is at the same time the optimal temperature in an isothermal tubular reactor of infinite length. A calculational method has been suggested, which makes it possible to avoid a difficult two-point boundary problem, appearing usually in the problems of this kind. It has been found that the simplest method of calculations consists in starting the profile construction from the outlet of the reactor. The optimal temperature profile for n parallel first-order reactions may be represented by one trajectory, joining the points in which the value of temperature corresponding to the given distance from the reactor outlet does not vary with the total length of reactor.

Basing on Pontryagin's maximum principle the shape of the optimal temperature profile for a system of consecutive - parallel reactions, occurring in the ideal flow tubular reactor, has been considered. It has been proved that in the most general case the optimal temperature profile has a character of a rising-falling curve and that it combines the features of the optimal temperature profile for consecutive reactions (falling curve) and of the profile for parallel reactions (rising curve).

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ukazują się w następujących seriach:

- A. AUTOMATYKA
- B. BUDOWNICTWO
- Ch. CHEMIA
- E. ELEKTRYKA
- En. ENERGETYKA
- G. GÓRNICZTWO
- H. HUTNICTWO
- IS. INŻYNIERIA SANITARNA
- JO. JĘZYKI OBCE
- MF. MATEMATYKA-FIZYKA
- M. MECHANIKA
- NS. NAUKI SPOŁECZNE
- O. ORGANIZACJA

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii Ch:

Chemia z. 1, 1954 r., s. 87, zł 13,—	Chemia z. 35, 1967 r., s. 105, zł 8,—
Chemia z. 2, 1957 r., s. 140, zł 29,25	Chemia z. 36, 1967 r., s. 75, zł 5,—
Chemia z. 3, 1959 r., s. 110, zł 24,20	Chemia z. 37, 1967 r., s. 107, zł 7,—
Chemia z. 4, 1961 r., s. 30, zł 2,80	Chemia z. 38, 1967 r., s. 90, zł 6,—
Chemia z. 5, 1961 r., s. 165, zł 34,—	Chemia z. 39, 1967 r., s. 180, zł 10,—
Chemia z. 6, 1961 r., s. 33, zł 3,15	Chemia z. 40, 1967 r., s. 132, zł 8,—
Chemia z. 7, 1961 r., s. 62, zł 10,—	Chemia z. 41, 1968 r., s. 54, zł 4,—
Chemia z. 8, 1961 r., s. 58, zł 6,30	Chemia z. 42, 1968 r., s. 86, zł 6,—
Chemia z. 9, 1962 r., s. 119, zł 9,—	Chemia z. 43, 1968 r., s. 62, zł 4,—
Chemia z. 10, 1962 r., s. 58, zł 5,80	Chemia z. 44, 1968 r., s. 53, zł 4,—
Chemia z. 11, 1962 r., s. 110, zł 8,40	Chemia z. 45, 1968 r., s. 68, zł 4,—
Chemia z. 12, 1962 r., s. 148, zł 11,50	Chemia z. 46, 1968 r., s. 55, zł 4,—
Chemia z. 13, 1963 r., s. 82, zł 4,70	Chemia z. 47, 1969 r., s. 123, zł 8,—
Chemia z. 14, 1963 r., s. 73, zł 5,—	Chemia z. 48, 1969 r., s. 61, zł 4,—
Chemia z. 15, 1963 r., s. 81, zł 4,40	Chemia z. 49, 1969 r., s. 105, zł 6,—
Chemia z. 16, 1963 r., s. 92, zł 5,30	Chemia z. 50, 1970 r., s. 406, zł 17,—
Chemia z. 17, 1963 r., s. 119, zł 7,50	Chemia z. 51, 1970 r., s. 79, zł 4,50
Chemia z. 18, 1963 r., s. 118, zł 7,65	Chemia z. 52, 1970 r., s. 95, zł 5,50
Chemia z. 19, 1963 r., s. 96, zł 6,40	Chemia z. 53, 1970 r., s. 110, zł 6,50
Chemia z. 20, 1963 r., s. 148, zł 9,10	Chemia z. 54, 1970 r., s. 60, zł 3,—
Chemia z. 21, 1964 r., s. 72, zł 3,65	Chemia z. 55, 1970 r., s. 86, zł 5,—
Chemia z. 22, 1964 r., s. 75, zł 5,50	Chemia z. 56, 1970 r., s. 94, zł 5,50
Chemia z. 23, 1964 r., s. 116, zł 7,50	Chemia z. 57, 1970 r., s. 128, zł 10,—
Chemia z. 24, 1964 r., s. 302, zł 14,40	Chemia z. 58, 1971 r., s. 46, zł 5,—
Chemia z. 25, 1964 r., s. 113, zł 6,60	Chemia z. 59, 1972 r., s. 49, zł 4,—
Chemia z. 26, 1965 r., s. 95, zł 5,50	Chemia z. 60, 1972 r., s. 110, zł 7,—
Chemia z. 27, 1965 r., s. 137, zł 7,20	Chemia z. 61, 1973 r., s. 120, zł 9,—
Chemia z. 28, 1966 r., s. 90, zł 7,—	Chemia z. 62, 1973 r., s. 44, zł 4,—
Chemia z. 29, 1966 r., s. 100, zł 8,—	Chemia z. 63, 1973 r., s. 86, zł 6,—
Chemia z. 30, 1966 r., s. 144, zł 9,—	Chemia z. 64, 1973 r., s. 166, zł 8,—
Chemia z. 31, 1966 r., s. 69, zł 5,—	Chemia z. 64a, 1973 r., s. 78, zł 6,—
Chemia z. 32, 1966 r., s. 60, zł 5,—	Chemia z. 65, 1973 r., s. 254, zł 13,—
Chemia z. 33, 1967 r., s. 75, zł 6,—	Chemia z. 66, 1973 r., s. 48, zł 5,—
Chemia z. 34, 1967 r., s. 155, zł 10,—	

Cena zł 6,-

BG Politechniki Śląskiej

nr inw.: 11 - 14943



Cz.Ab 69742