

MARIUSZ ZALEWSKI

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

# Wpływ dezaktywacji katalizatora na średnie stężenie produktu dla chaotycznej reakcji chemicznej

## Model matematyczny badanej reakcji katalitycznej

W niniejszej pracy rozważany jest reaktor chemiczny z idealnym mieszanym ze względu na reagenty i stały rozdrobiony katalizator oraz przepływowy ze względu na reagenty. W reaktorze tym ma miejsce prosta reakcja egzotermiczna przejścia substratu A w produkt B, zachodząca na powierzchni katalizatora ulegającego dezaktywacji [1].

W rozważaniach uwzględniono dezaktywację katalizatora zależną od temperatury, której szybkość jest opisywana następującym wzorem:

$$\frac{da}{dt} = -k_{do} \exp\left(\frac{-E_d}{RT_z}\right)a \quad (1)$$

gdzie:

- $a$  – chwilowa aktywność katalizatora,
- $E_d$  – energia aktywacji dezaktywacji katalizatora,
- $k_{do}$  – współczynnik,
- $T_z$  – temperatura ziarna katalizatora.

Po wykorzystaniu równania (1) otrzymano następujący układ równań opisujący dynamikę reakcji chemicznej zachodzącej na katalizatorze ulegającym dezaktywacji zależnej od temperatury [1]:

$$\frac{dC_x}{dt} = -\frac{dC_x}{d\tau} - \eta(C_x - C) \quad (2)$$

$$\frac{dC}{dt} = C_x - C + Da_1(1 - C) \exp\left(\frac{-E}{RT_z}\right)a \quad (3)$$

$$\frac{dT_z}{dt} = \beta(T_g - T_z) + B_1(1 - C)Da_1 \exp\left(\frac{-E}{RT_z}\right)a \quad (4)$$

$$\frac{da}{dt} = -k_{do} \exp\left(\frac{-E_d}{RT_z}\right)a \quad (5)$$

Podczas własnej analizy rozważanej reakcji katalitycznej wykorzystano wskaźnik całkowity  $S$ , reprezentujący średnie bezwymiarowe stężenie reagenta w płynie ( $C_x$ ) w danym okresie czasowym, określony następującym równaniem:

$$S = \frac{1}{t_k} \int_0^{t_k} C_x dt \quad (6)$$

gdzie:

- $S$  – wskaźnik całkowity,
- $t_k$  – bezwymiarowy czas końcowy ( $t_k = 500$ ).

Czas końcowy został określony na takim poziomie, aby z jednej strony był dostatecznie długi, w celu pojawienia się

wystarczająco dużej liczby oscylacji, a jednocześnie aby została zapewniona rozsądna długość czasu obliczeń.

Zgodnie z definicją bezwymiarowego stężenia reagenta w płynie

$$C_x = \frac{c_{gf} - c_g}{c_{gf}} \quad (7)$$

gdzie:

- $c_g$  – stężenie reagenta w płynie,
- $c_{gf}$  – stężenie reagenta na wlocie do reaktora;

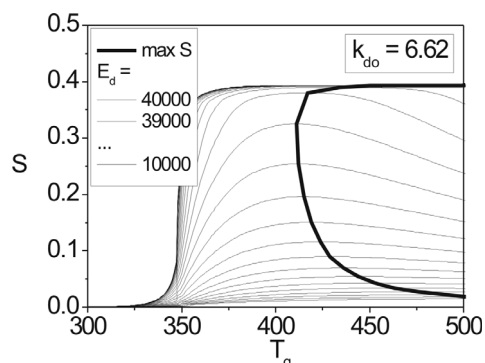
im wyższa jest wartość bezwymiarowego stężenia reagenta w płynie ( $C_x$ ), tym mniejsze jest stężenie reagenta w płynie ( $c_g$ ). Jednocześnie można zauważyć, że niższej wartości stężenia reagenta w płynie odpowiada wyższa wartość stężenia produktu B. Reasumując można stwierdzić, że im wyższa wartość bezwymiarowego stężenia reagenta w płynie  $C_x$ , a tym samym wyższa wartość wskaźnika całkowego  $S$ , tym jest wyższa wartość stężenia produktu B.

## Wyniki obliczeń

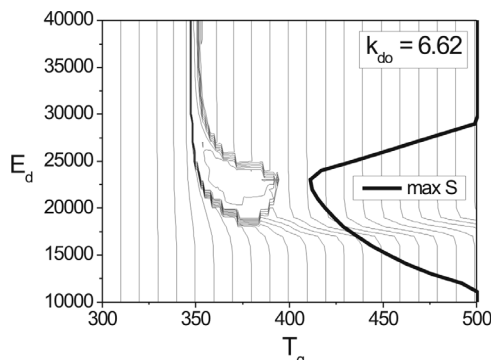
W niniejszej pracy został przedstawiony wpływ parametrów opisujących proces dezaktywacji katalizatora oraz temperatury płynu na wartość wskaźnika całkowego  $S$ . Podczas badań numerycznych dla omawianego układu (równania (2–5)) przyjęto następujące warunki początkowe ( $t = 0$ ):  $C = 1$ ,  $C_x = 0$ ,  $a = 1$ ,  $T_z = T_g$ . Wartości pozostałych parametrów zostały przyjęte na następującym poziomie:  $\tau_x = 6,5789$ ,  $\eta = 0,1$ ,  $\beta = 2,55$ ,  $B_1 = 170$ ,  $Da_1 = 6,9 \cdot 10^{16}$ ,  $E = 120000$  [1].

Na rys. 1, 3 przedstawiono wartości wskaźnika całkowego  $S$  dla różnych wartości energii aktywacji dezaktywacji katalizatora  $E_d$  i dla różnych temperatur płynu  $T_g$ . Rys. 1 dotyczy wartości wskaźnika całkowego dla współczynnika  $k_{do} = 6,62$ , natomiast rys. 3 współczynnika  $k_{do} = 100$ . Dodatkowo na wykresach na rys. 1, 3 zaznaczono czarną grubą linią przebieg maksymalnych wartości wskaźnika całkowego  $S$  w zależności od temperatury płynu dla różnych wartości energii aktywacji dezaktywacji katalizatora.

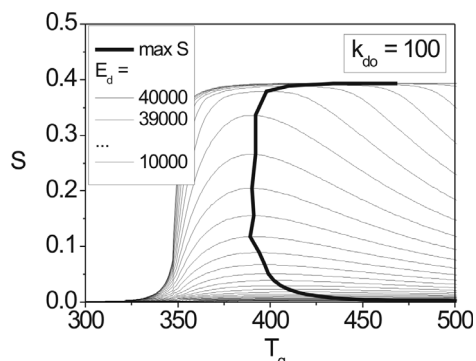
Podczas badań numerycznych nad przedstawionym powyżej procesem z dezaktywującym się katalizatorem określono również obszary chaotycznego przebiegu reakcji. Posłużono się tutaj metodą analizy obszarów występowania oscylacji (zarówno okresowych i nieokresowych) opartą na diagramie wartości maksymalnych [2], w tym przypadku temperatury ziarna katalizatora  $T_z$  w danym przedziale czasowym. Uzyskane diagramy zostały przedstawione na rys. 2, 4. Do interpretacji uzyskanych wyników niezbędna jest jednoczesna analiza następujących par wykresów: rys. 1–3 i rys. 2–4. Na podstawie wykresów przedstawiających wartości wskaźnika całkowego  $S$ , można określić wpływ parametrów charaktery-



Rys. 1. Wartości wskaźnika całkowego  $S$  dla  $k_{do} = 6,62$



Rys. 2. Diagram wartości maksymalnych temperatury ziarna katalizatora  $T_z$  dla  $k_{do} = 6,62$

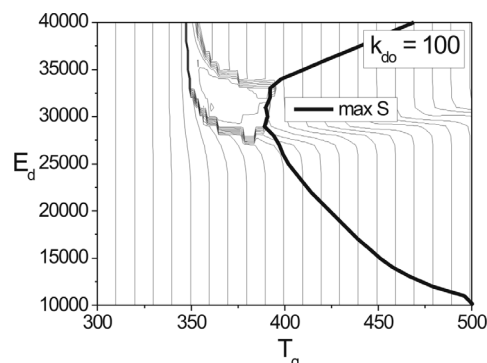


Rys. 3. Wartości wskaźnika całkowego  $S$  dla  $k_{do} = 100$

zujących proces dezaktywacji katalizatora oraz wpływ temperatury płynu na maksymalną wartość tego wskaźnika. Natomiast diagramy wartości maksymalnych temperatury ziarna katalizatora  $T_z$  pozwalają stwierdzić czy te maksymalne wartości dotyczą obszarów chaotycznych.

### Analiza wyników

Analizując wykresy przedstawione na rys. 1–4, można stwierdzić, że im wyższa wartość energii aktywacji dezaktywacji katalizatora  $E_d$ , tym wyższe wartości wskaźnika całkowego  $S$ . Jest to zgodne z równaniem (5), z którego wynika, że im wyższa wartość energii aktywacji dezaktywacji katalizatora tym mniejszy spadek aktywności katalizatora (czyli wyższa chwilowa aktywność katalizatora), a co się z tym bezpo-



Rys. 4. Diagram wartości maksymalnych temperatury ziarna katalizatora  $T_z$  dla  $k_{do} = 100$

średnio wiąże, tym wyższa wartość stężenia produktu B. Badając wpływ temperatury płynu  $T_g$  na wartość wskaźnika całkowego  $S$ , można zaobserwować występowanie charakterystycznego maksimum wskaźnika całkowego. Porównując przebieg tych maksymalnych wartości z diagramami wartości maksymalnych temperatury ziarna katalizatora  $T_z$  można zauważyć, że dla małych wartości współczynnika  $k_{do} = 6,62$  znajdują się one poza obszarem chaotycznego przebiegu rozpatrywanej reakcji chemicznej. Natomiast w przypadku większych wartości współczynnika  $k_{do} = 100$ , maksymalne wartości wskaźnika całkowego usytuowane są wewnątrz obszaru chaotycznego, co potwierdza wizualna analiza trajektorii czasowych.

### Oznaczenia

- $B_1$  – parametr określający zmianę temperatury ziarna, [K],  $(-\Delta H c_{gf})/(\rho_z c_{pz})$ ,
- $C$  – bezwymiarowe stężenie reagenta w ziarnie katalizatora,  $(c_{gf} - c_z)/c_{gf}$ ,
- $Da_1$  – zmodyfikowana liczba Damköhlera,  $k_o \tau$ ,
- $E$  – energia aktywacji reakcji chemicznej, [J/mol],
- $k_o$  – współczynnik częstości w stałej szybkości reakcji chemicznej, [s<sup>-1</sup>],
- $t$  – bezwymiarowy czas,  $t/\tau$ ,
- $\beta$  – bezwymiarowy stosunek współczynników wymiany ciepła i masy,  $\alpha_q / (\rho_z c_{pz} K_z)$ ,
- $\eta$  – stosunek objętości ziarna katalizatora do objętości płynu,  $V_z/V_g$ ,
- $\tau$  – charakterystyczny czas wymiany masy dla ziarna katalizatora, [s],  $V_z/(K_z A_z)$ ,
- $\tau_x$  – bezwymiarowy czas przebywania płynu w reaktorze,  $V_g/(F_{vg} \tau)$ .

### LITERATURA

1. M. Zalewski: Praca doktorska, Politechnika Warszawska, 2005.
2. H.G. Schuster: Chaos deterministyczny. Wprowadzenie, Warszawa, PWN, 1995.

**Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu nr NN208 019434 pt. „Termodynamika i Optymalizacja Chemicznych i Elektrochemicznych Generatorów Energii wraz z Zastosowaniami do Ogniw Paliwowych”.**