

A mikrokeveredés hatása autokatalitikus reakciórendszer viselkedésére

Effects of micromixing on the behaviour of an autocatalytic reaction system

Bárkányi Ágnes, Lakatos G. Béla, Németh Sándor

Pannon Egyetem

8200, Veszprém, Egyetem utca 10.

Summary

In the work the effects of micromixing on the behaviour of an isothermal continuous stirred tank reactor with the autocatalytic reaction system ($A + 2B \rightarrow 3B, B \rightarrow C$) has been studied by computer simulation.

Autocatalytic reactions are chemical reactions in which at least one of the reactant is also a product. Special autocatalytic reactions are the oscillation reactions. There are many models which describe this mechanism, for example: the Oregonator, Brusselator and the Lotka-Volterra equation. All of these models are based on a real example that is named Belousov – Zhabotinsky (BZ-) reaction.

The reaction system studied in this work is named autocatalator [6,7,8]. It consists of a cubic autocatalytic reaction step and a first-order decay of the catalyst in which some inert species is produced. The aim of this study is to demonstrate the difference between the behaviour of the system when the reactor is perfectly mixed on both, i.e. micro and macro levels and that case when the reactor can be considered perfectly mixed only on macrolevel.

The model describing micromixing in stirred tanks appears to be very complex [9,10,11]. The main element of this model is a multi-dimensional population balance equation the numerical solution of which needs a complex numerical method. However, Monte Carlo simulation is a good method to solve the problem describing micromixing. This method is a stochastic solution method and based on generation of random numbers.

We studied a system with thousand fluid elements characterizing the micro-level of a turbulently stirred vessel. A computer program elaborated in MatLab environment for simulation studies computes micromixing as a mass exchange process between the fluid elements during their collisions. In this program, beside the system and kinetic parameters the number of fluid elements containing species A and B initially can be provided.

First the system as a perfectly mixed tank was simulated. If initially all elements contain A and B than the model describes a perfectly mixed tank. Two different parameter combinations were used by simulation. We studied the evolution of the concentration profiles depending on if initially 100, 250, 500 or 750 elements contain A and B. The fluid elements containing initially species A and B were chosen randomly while the collisions generated in the course of simulation also randomly induce an equalizing process simultaneously with the chemical reactions occurring inside the fluid elements. In each step two elements were chosen which collide with each other. After such simulation runs have also been performed in which species A and B were distributed in the fluid elements also randomly.

The results show that there are significant differences between the concentration profiles obtained for the perfectly mixed tank and for those when the stirred tank reactor is well mixed on macrolevel. In the case of damped oscillations it was found that the stationary values of the concentrations were the same in both cases. A difference has been shown only in the time which needed to set in the stationary state. In that case when the micromixing was not perfect the model predicted two times longer interval for achieving the stationary state. Studying the sustained oscillations it was found that if only a few fluid elements contain species initially the oscillations were out. In other cases the system oscillated with different amplitudes depending on how many elements contained reactants initially.

As a consequence, we consider that micromixing may influence the dynamic behaviour of complex reaction systems significantly.

Keywords: Micromixing, Autocatalytic reaction system, Oscillation, Monte Carlo simulation.

Bevezetés

Autokatalitikus reakciókról beszélünk abban az esetben, ha a reakció terméke gyorsítja magát a reakciót, azáltal, hogy kiindulási anyagként is szerepel a reakcióban. Speciális esetben, ha feltételezzük, hogy az a kiindulási anyag, ami nem szerepel termékként, korlátlan mennyiségben rendelkezésre áll, akkor úgynevezett oszcilláló reakcióról beszélhetünk.

Oszcilláló reakciók kialakulásához pozitív és negatív visszacsatolást előidéző reakciókra van szükség.

A pozitív visszacsatolási reakciók öngyorsuló, általában autokatalitikus folyamatok. E reakciók termelik az autokatalitikus intermediert. Ez a folyamat a stacionárius állapot instabillá tételéhez szükséges. Ha azonban csak ezek a reakciók mennének végbe az elegyben, akkor nem alakulna ki oszcilláció, a folyamat explózióhoz vezetne. Az oszcilláció létrejöttéhez negatív visszacsatolásra van szükség, ez inhibítor termel, mely fogyasztja az autokatalitikus intermediert. Amennyiben ez a folyamat egy időben indulna a pozitív visszacsatolási reakcióval, akkor még mindig nem alakulna ki oszcilláció, hanem stabil stacionárius állapot jönne létre. Ezért az oszcilláló reakciókban a negatív visszacsatolás a pozitív visszacsatoláshoz képest késleltetve, rendszerint valamilyen prekuzoron keresztül jelentkezik.

Az oszcilláló reakciók sajátja, hogy két szélső állapot között váltakozik az intermedier koncentrációja.

Számos publikáció foglalkozik az ilyen reakciók modellezésével. Több modellt is kialakítottak az egyes mechanizmusok leírására, mint például a Lotka-Volterra mechanizmus, az Oregonátor, Brüsszellátor. Az összes ilyen modell alapját a Belousov-Zhabotinsky (BZ-) reakciók képezik [1,2,3,4,5].

Azonban a szimulációs vizsgálatokat ezekben a publikációkban tökéletesen kevert reaktorokban végezték el. Az ilyen reaktorok szimulációjánál feltételezik, hogy a reaktor mind makro-, mind mikroszinten tökéletesen kevert.

Ennek a munkának az a célja, hogy bemutassa hogyan módosulnak a szimulációs eredmények abban az esetben, ha figyelembe vesszük azt a tényt, hogy ezek a reaktorok mikroszinten nem tökéletesen keverték.

Keverés hatására a reaktorban örvények alakulnak ki, melyek aprózódva eljutnak a mikroszintre. Ezek az úgynevezett Kolmogorov-örvények, ezeknek az örvényeknek a szintjén játszódhatnak le a kémiai reakciók. Mikroszinten a molekulák méretéhez képest már akkora a viszkozitás, hogy a molekulák képesek összekapcsolódni, és közöttük komponensátadás mehet végbe. Azonban a betáplálás és kevertetés hatására nem minden örvény fog komponens szállítani magával a mikroszintre, ezért egyes folyadékelemekbe csak a folyadékcspepek ütközése révén kerül a reakció lejátszódásához szükséges kémiai komponens.

Így belátható, hogy hatással van a mikrokeveredés a kialakuló koncentrációprofilra.

A vizsgált rendszer bemutatása

Munkánk során egy olyan autokatalitikus reakció rendszert vizsgáltunk, ami a következő egyenletekkel írható le [6,7]:



Ezt a reakció rendszert korábban Lakatos [8] tanulmányozta. Számítógépes szimulációval elkészítette a tökéletesen kevert tank reaktorban kialakuló koncentrációprofilokat különböző paraméterek mellett [8].

Az első lépésben játszódik le az autokatalitikus lépés, ez egy harmadrendű lépés, a második egy elsőrendű, amiben C komponens keletkezik, ami további reakcióban nem vesz részt.

A rendszerre felírható mérlegegyenletek a következők:

$$V \frac{dc_A}{dt} = q(c_{A_i} - c_A) - V k_1 c_A c_B^2 \quad (2)$$

$$V \frac{dc_B}{dt} = q(c_{B_i} - c_B) - V k_1 c_A c_B^2 - V k_2 c_B \quad (3)$$

Ezeket az egyenleteket végrehajtottuk egy dimenziómentesítést, a következőképpen:
 $\alpha = c_A / c_{A\max}$, $\beta = c_B / c_{A\max}$, $\tau_1 = k_1 c_{A\max}^2 V / q$,
 $\tau_2 = k_1 c_{A\max}^2 / k_2$ és $\tau = k_1 c_{A\max} t$, ahol $c_{A\max}$ a c_A
koncentráció maximuma. Az átalakítások után az
egyenletek a következő alakban adhatók meg:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = (\alpha_i - \alpha) / \tau_1 - \alpha \beta_i \quad (4)$$

$$\frac{d\beta}{d\tau} = (\beta_i - \beta) / \tau_1 + \alpha \beta_i - \beta / \tau_2 \quad (5)$$

Kezdeti feltételként: $\alpha(0) = \alpha_0$ és $\beta(0) = \beta_0$ [6].

A későbbiekben ezt a rendszert vizsgáltuk különböző kezdeti állapotból indítva. Azt tapasztaltuk, hogy attól függően, hogy milyen a kezdeti állapot és milyenek a paraméterek, a rendszer különböző módon viselkedik.

Ahhoz, hogy megfelelően össze lehessen hasonlítani, hogy a mikrokeveredés figyelembe vételének milyen hatásai vannak, először a minden szinten tökéletesen kevert reaktorban kialakuló koncentráció viszonyokat szimuláltuk számítógépes program segítségével.

Ezután átalakítottuk a szimulációs programot úgy, hogy az alkalmassá vált a mikrokeveredés leírására. A keverés hatására kialakuló örvények számát ezernek vettük, és azt vizsgáltuk, hogy attól függően, hogy kezdetben mennyi tartalmaz A és B komponenst hogyan változnak meg a reaktorban kialakuló koncentráció viszonyok.

A mikrokeveredés leírására igen összetett populáció mérleget lehet fölírni, amivel képesek vagyunk leírni a rendszerben létrejövő kapcsolatokat az elemek között [9,10,11]. Ennek a populáció mérlegnek a numerikus megoldása nagyon számítás igényes feladat. Azonban megfelelő megoldást nyújt az úgynevezett Monte Carlo módszer, ami egy sztochasztikus megoldó módszer. Alapja a véletlen szám generálás. A szimulációs program felépítése során ezt a módszert alkalmaztuk.

A szimulátor bemutatása

Röviden bemutatjuk azt a szimulátort, amellyel a vizsgálatokat elvégeztük. Magát a szimulátort MatLab programban írtuk meg.

1. **Paraméterek definiálása:** A kezdeti értékek definiálása, hány elemből áll a rendszer, hány ütközés menjen végbe a szimulációs idő alatt, meg kell adni, hogy kezdetben hány elem tartalmazzon A és hány elem B komponenst.
2. **Elemek kiválasztása:** A program kiválasztja azokat az elemeket, amelyek kezdetben kémiai komponenst tartalmaznak. Ehhez véletlen szám generálást használtunk.
3. **Reakció lejátszódása:** Azokban az elemekben, amelyekben mindkét komponens megtalálható a reakció lejátszódásához, azokban végbemegy a reakció. Amelyekben valamelyik, vagy mindkét komponens hiányzik, akkor abban nem történik semmi.
4. **Mikrokeveredés:** Következő lépésként választunk véletlenül két elemet, amelyek ütköznek egymással, és köztük véletlen szám generálással meghatározott mértékben koncentráció kiegyenlítődéssé megy végbe. Ennek következtében azokban az elemekben is elkezdődhet a reakció, amelyekben eddig nem volt valamelyik kémiai komponens.
5. **Koncentrációk újra számolása:** Végül az ütköző elemekben újraszámítjuk a koncentrációkat, és ha vége a szimulációs időnek, akkor megkapjuk diagramok formájában az eredményeket, ha nincs vége, akkor újabb iterációs lépés kezdődik mindaddig, míg vége nincs a szimulációnak.

Az itt bemutatott program alkalmas mind a mikrokeveredés leírására, mind a tökéletesen kevert reaktor szimulálására. Ugyanis, ha kezdetben minden elem tartalmazza a kémiai komponenseket,

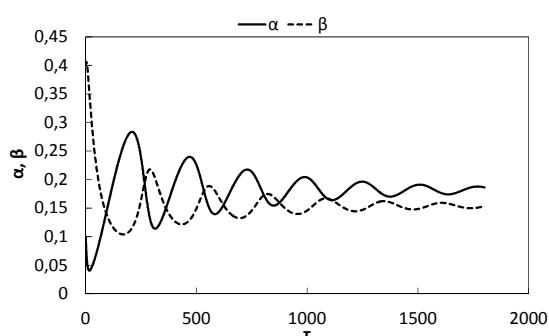
akkor a tökéletesen kevert tank reaktor koncentráció viszonyait kapjuk eredményül.

Eredmények és értékelésük

Vizsgálataink során két különböző paraméter kombinációval foglalkoztunk.

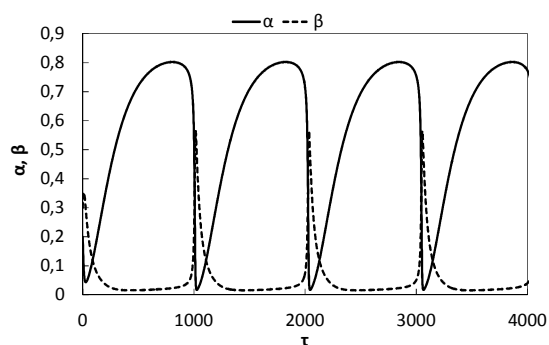
A két paraméter kombináció esetén a minden szinten tökéletesen kevert tank reaktorban kialakuló koncentráció viszonyokat mutatjuk be.

Első eset:



1. ábra: Tökéletesen kevert üst reaktor esetén a koncentrációk alakulása

Második eset:



2. ábra: Tökéletesen kevert üst reaktor esetén a koncentrációk alakulása

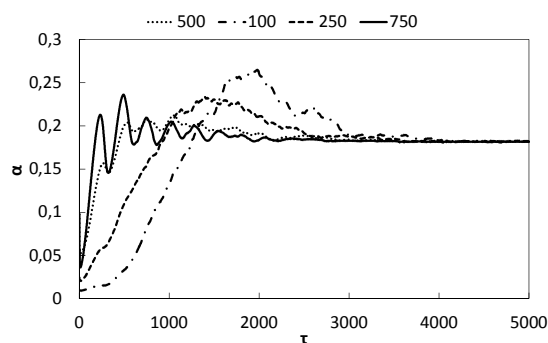
Látható, hogy attól függően, hogy milyen paramétereket választunk, ugyanaz a rendszer más-más módon viselkedik. Az első esetben egy lecsengés látható az 1. ábrán. Egy idő után megszűnik az oszcilláció és beáll a rendszer egy stationer értékre. Ezzel szemben a második esetben a rendszer két szélsőérték között oszcillál, semmiféle lecsengés nem tapasztalható a 2. ábrán.

A következőkben azt fogjuk bemutatni, hogy ezen rendszerek koncentráció profilját mennyiben változtatja meg az, ha a modellezésünkél és a szimulációnál figyelembe vesszük azt, hogy a reaktor mikroszinten nem tökéletesen kevert.

Először a lecsengő paraméter kombinációval vizsgáltuk a rendszert. A szimulációs vizsgálatok során változtattuk, hogy kezdetben mennyi elem tartalmaz A ill. B komponens. A vizsgálatok menete a következő volt: 100, 250, 500, 750 elem tartalmazott A ill. B komponest, de nem feltétlenül ugyanazok az elemek. Ugyanis mindkét komponens elosztása véletlen szám generáláson alapult. A következő vizsgálatsorozatban kezdetben véletlen számú elem tartalmazott A ill. B komponest.

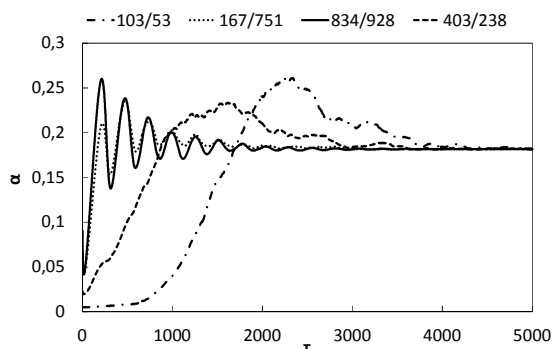
Külön ábrázoltuk a kémiai komponenseket, valamint a meghatározott és véletlen elemszámú vizsgálatokat.

Így a következő eredményeket kaptuk először az A komponensre. Ezt az 1. ábra α -jával kell összevetnünk. Látható, hogy attól függően, hogy hány elem tartalmazott kezdetben A komponest jelentősen változik a koncentráció profil lefutása. A klasszikus oszcilláló kép akkor jelenik meg, amikor már 750 elem tartalmazott A és B komponest.



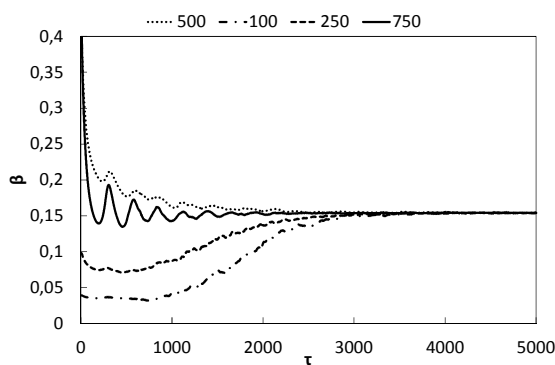
3. ábra: Meghatározott elemszám esetén az A komponens koncentrációprofilja

Nézzük hogyan alakul a kép, ha véletlen elemszámot alkalmazunk a vizsgálat során. Az ábrán feltüntetett jelmagyarázatban az első szám jelenti azt, hogy hány elem tartalmazott A komponest a második szám a B komponest tartalmazó elemek számát mutatja.



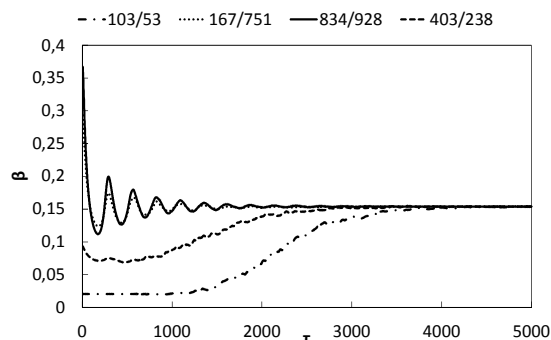
4. ábra: Véletlen elemszám esetén az A komponens koncentrációprofilja

A 4. ábrán látható, hogy attól függően, hogy kezdetben hány elem tartalmazott A ill. B komponenset, a koncentrációprofil jelentősen eltérő. Ahhoz, hogy a minden szinten tökéletesen kevert reaktorban jelentkező oszcilláció megjelenjen, kezdetben legalább az egyik komponensnek, sok elembe kell lennie. Ez azt jelenti, hogy az oszcilláció akkor jelenik meg, ha kezdetben sok elembe tud elindulni a reakció. Lássuk a B komponens koncentráció profiljának alakulását. A következő két ábrát az 1. ábra β -jával kell összevetnünk.



5. ábra: Meghatározott elemszám esetén a B komponens koncentrációprofilja

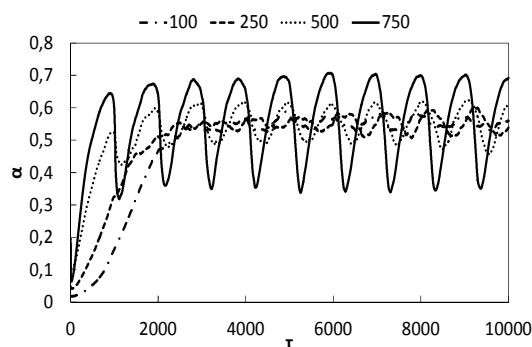
Hasonló megállapításokat tehetünk mind a meghatározott (5. ábra), mind a véletlen (6. ábra) elemszámú eseteknél, mint az A komponens esetén. Tehát annál jobban hasonlít a koncentrációprofil a tökéletesen kevert reaktorban kialakulóhoz, minél több elem tartalmazott kezdetben kémiai komponenseket.



6. ábra: Véletlen elemszám esetén a B komponens koncentrációprofilja

Azonban az elmondható, hogy a stacioner állapota ugyanott van a rendszernek függetlenül attól, hogy figyelembe vesszük-e a mikrokeveredést vagy nem. Ami a különbséget jelenti az az, hogy míg a tökéletesen kevert rendszer már 2000 τ alatt beáll a stacioner értékre, addig annak a rendszernek, aminél figyelembe vettük a mikrokeveredés hatását ehhez majdnem kétszer annyi τ kell. Ez azzal magyarázható, hogy a mikrokeveredés lejátszódásához idő kell, amíg minden elembe jut komponens, és elkezdődhet bennük a reakció.

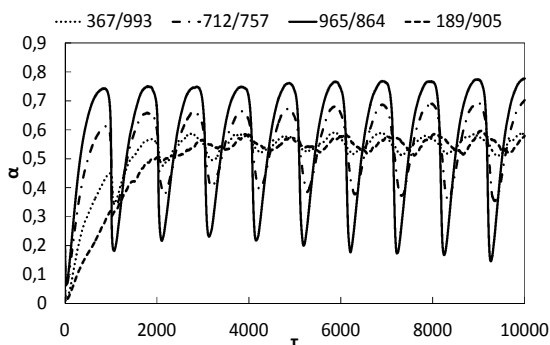
Most lássuk, hogy a nem lecsengő oszcilláló reakció esetén hogyan alakulnak a koncentráció profilok. A következő ábrákat a 2. ábrával kell összehasonlítani.



7. ábra: Meghatározott elemszám esetén az A komponens koncentrációprofilja

A 7. ábrán az látható, hogy a mikrokeveredés hatására eltolódik az oszcilláció más értékhatárok közé, és nem is olyan egyenletes, mint amikor tökéletesen kevert rendszerként szimuláltuk. Amikor már csak az elemek tizede tartalmazott

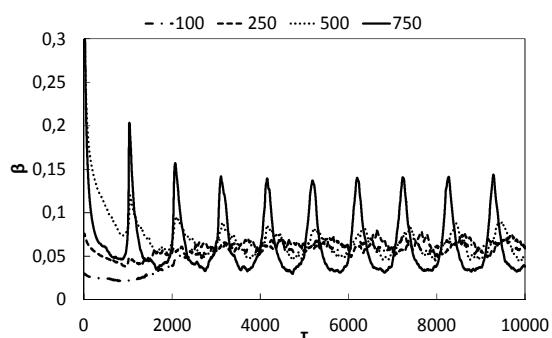
kémiai komponens, csak minimális oszcilláció figyelhető meg. A 8. és 10. ábrán a jelmagyarázatban szereplő számok szintén az A-t és B-t tartalmazó elemek számát adja, ebben a sorrendben.



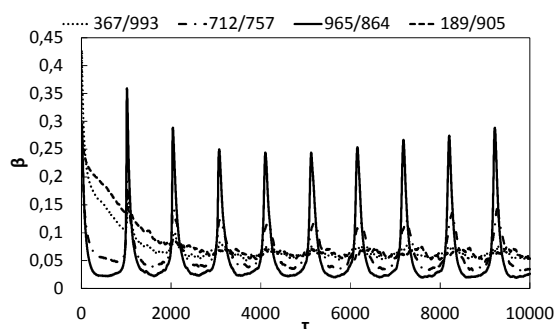
8. ábra: Véletlen elemszám esetén az A komponens koncentrációprofilja

A véletlen elemszám hasonló profilokat ad, mint a meghatározott elemszám, természetesen függően attól, hogy kezdetben mennyi elem tartalmazott A ill. B komponens.

A B komponens koncentráció profiljával kapcsolatban is hasonló megállapításokat tehetünk. A 9. és 10. ábrán láthatók a koncentrációk alakulása. Mindkét ábrán az látható, hogy ha kezdetben csak kevés elem tartalmazott kémiai komponenseket, akkor szinte alig figyelhető meg oszcilláció. A képük jelentősen eltér a minden szinten tökéletesen kevert rendszer képétől (2. ábra).



9. ábra: Meghatározott elemszám esetén a B komponens koncentrációprofilja



10. ábra: Véletlen elemszám esetén a B komponens koncentrációprofilja

Következtetések

Ebben a munkában összehasonlítást végeztünk. Egy olyan autokatalitikus reakciót vizsgáltunk, amely különböző paraméterek esetén különböző módon viselkedik. Két állapotát vizsgáltuk, az egyik lecsengő oszcillációt mutatott, a másik pedig állandó oszcillációt. Mindkét esetben először úgy szimuláltuk a rendszert, mintha mind makro- mind mikroszinten tökéletesen kevert rendszerről lenne szó. Majd azt vizsgáltuk, hogy milyen hatással van a koncentrációprofilok alakulására az, ha a szimuláció során figyelembe vesszük a mikrokeveredést. Ezeknél a vizsgálatoknál is azt feltételeztük, hogy a rendszer makroszinten tökéletesen kevert.

A lecsengően oszcilláló rendszer esetén az eredményekből az látható, hogy a rendszer attól függetlenül, hogy figyelembe vesszük-e a mikrokeveredést vagy nem végül ugyanarra a stationer értékre áll be. Azonban ehhez a beálláshoz hosszabb időre van szükség, mint amikor minden szinten tökéletesen kevert rendszerként szimuláltuk.

Annál az esetben, amikor állandó oszcilláció alakul ki a rendszerben a mikrokeveredésnek még jelentősebb hatása van. Az tapasztalható, hogy a keveredés hatására, ha ki is alakul oszcilláció nem azok között az értékek között, mint a tökéletesen kevert rendszernél megállapítható értékek.

Ezek alapján úgy gondoljuk, hogy bizonyos esetekben, főként összetett rendszereknél fontos a mikrokeveredés figyelembe vétele. Akár a

tartózkodási idő megfelelő meghatározásához, akár a termék koncentrációjának meghatározásához.

Jelölésjegyzék

c	koncentráció
k_1	az autokatalitikus reakció sebességi állandója
k_2	reakció sebességi állandó
q	térfogatáram
t	idő
V	reakortérfogat
α	A komponens dimenziómentes koncentrációja
β	B komponens dimenziómentes koncentrációja
τ	dimenziómentes idő
τ_1	dimenziómentes állandó
τ_2	dimenziómentes állandó

Alsó indexek

A	A komponens
B	B komponens
i	betáplálás
max	maximum érték
0	kezdeti érték

Köszönetnyilvánítás

Ez a munka az OTKA támogatásával a K77955 számú kutatási projekt keretében készült. Ugyanakkor köszönetet mondunk a TAMOP-4.2.2-08/1/2008-0018 projekt anyagi támogatásáért.

Irodalomjegyzék

- [1] Noszticzius, Z. and Farkas, H., *Chemical Physics* 18/21, 275-281 (1980)
- [2] Volford, A., *Kémiai oszcillációk és hullámok vizsgálata, PhD disszertáció*, (2000)
- [3] Orbán, M., *Magyar Kémiai Folyóirat – Összefoglaló közlemények*, 44-54 (2005)
- [4] Hsu, T.J., Mou, C.Y., and Lee, D.J., *Chemical Engineering Science*, 49 (24/2) 5291-5305 (1994)

- [5] Gáspár, V., Noszticzius, Z. and Farkas, H., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 33 (1) 81-86 (1987)
- [6] Gray, P. and Scott, S. K., *Chemical Engineering Science*, 38, 29-39 (1983).
- [7] Gray, P. and Scott, S. K., *Chemical Engineering Science*, 39, 1087-1098 (1984)
- [8] Lakatos, B., *Prace Naukowe IChUC Politechniki Wroclawskiej*, 52, 216-222 (1988)
- [9] Lakatos, B. G., *Chemical Engineering Science*, 63 (2) 404-423 (2008)
- [10] Lakatos, B. G., *Proceedings 4th International Conference on Population Balance Modelling*, 885-903 (2010)
- [11] Lakatos, B. G., Bárkányi, Á. and Németh, S., *Chemical Engineering Journal*, doi:10.1016/j.cej. (2011)
