

EINFLUSS DER PORENDIFFUSION AUF KATALYTISCHE REAKTIONEN IX.*

ÜBER DIE MÖGLICHKEIT VON KONZENTRATIONSOSZILLATIONEN UNTER ISOTHERMEN BEDINGUNGEN

P. MITSCHKA und P. SCHNEIDER

*Institut für theoretische Grundlagen der chemischen Technik,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag - Suchdol*

Eingegangen am 20. März 1971

Durch Stabilitätsanalyse der Gleichungen, die die instationären Wechselwirkungen zwischen Porendiffusion und einer bimolekularen katalytischen Reaktion beschreiben, wurde die Möglichkeit der Existenz von isothermen Grenzzyklen nachgewiesen, die sich durch ungedämpfte Oszillationen der Konzentrationen der Reaktionspartner im porösen Katalysatorskelett bemerkbar machen. Das der Lewis-Zahl analoge Verhältnis der effektiven Diffusionskoeffizienten D stellt hierbei den Parameter dar, der im isothermen Fall die Möglichkeit des Auftretens von Grenzzyklen bestimmt. Es ist möglich einen kritischen Wert dieses Parameters D^* aufzufinden: für $D < D^*$ existieren nur stabile Lösungen des untersuchten Problems.

Die Möglichkeit der Existenz periodischer (oszillatorischer) Lösungen von Gleichungen, die offene chemische Reaktionssysteme beschreiben, wurde bisher eingehend nur bei Systemen diskutiert, in welchen es zum gleichzeitigen Stoff- und Wärmetransport kommt. Die Stabilitätsanalyse der in Frage kommenden stationären Zustände und die Möglichkeit des Auftretens von Oszillationslösungen ist z.B. für einen idealen Rührkesselreaktor mit einer exothermen Reaktion in flüssiger¹⁻¹² oder gasförmiger Phase¹³ bekannt, weiters für einen adiabatischen Rohrreaktor mit Rückführung¹⁴⁻¹⁶ und für einen katalytischen Kreislaufreaktor mit einer thermisch isolierten Katalysatorschicht¹⁷; in letzter Zeit wurde diese Frage vor allem für den Fall exothermer katalytischer Reaktionen, die entweder in einem porösen Katalysatorteilchen¹⁸⁻²⁰ oder auf seiner Außenoberfläche²¹ verlaufen, untersucht. Nichtgedämpfte Oszillationen der Konzentrationen unter isothermen Bedingungen treten dann nur bei Reaktionssystemen mit autokatalytischem Charakter²²⁻²⁵ und bei komplizierten biologischen Schemen²⁶ auf.

Ziel dieser Mitteilung ist es die Stabilitätsanalyse eines Problems der isothermen Porendiffusion durchzuführen und die Möglichkeit „reiner“ Konzentrationsoszillationen in einem solchen System aufzuzeigen. Die Analyse basiert auf dem vereinfachten System nichtlinearer gewöhnlicher Differentialgleichungen, die die Dynamik der mit einer isothermen chemischen Reaktion gekoppelten Porendiffusion beschreiben, und das aus dem System von exakten ursprünglich partiellen DGI nach Anwendung des sog. „lumping-approach“ nach Hlaváček, Marek und Kubíček¹⁸ resultiert.

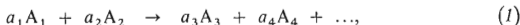
* VIII. Mitteilung: diese Zeitschrift 36, 54 (1971).

Das Wesen dieser Methode liegt in der Überführung eines Systems mit verteilten Parametern in eine einfachere Form mit konzentrierten Parametern, oder – mit anderen Worten ausgedrückt – in der Eliminierung der Raumkoordinate. Durch Anwendung der ersten Methode von Ljapunov²⁷ auf die linearisierte Form derart vereinfachter Ausgangsgleichungen ist es möglich die Stabilitätsanalyse in unmittelbarer Nähe der singulären Lösungen (Stabilität „im Kleinen“) durchzuführen. Durch direkte numerische Lösung des vereinfachten Gleichungssystems können dann die sich aus dem linearisierten Modell ergebenden Resultate getestet und Schlußfolgerungen über die Stabilität „im Großen“, d.h. über das dynamische Verhalten in größerem Abstand vom singulären Punkt, getroffen werden.

THEORETISCHER TEIL

Grundgleichungen

Befassen wir uns mit einer bimolekularen, irreversiblen, isothermen katalytischen Reaktion



die sich in einem porösen Katalysatorpartikel abspielt, und deren Geschwindigkeit mit dem Ansatz nach Langmuir und Hinshelwood

$$R_1 = kK_1 K_2 c_1 c_2 / (1 + \sum_j K_j c_j)^2, \quad j = 1, 2, \dots \quad (2)$$

beschrieben werden kann.

Die Stoffbilanzen jeder der Reaktionskomponenten in einem differentialen Volumenelement des porösen Milieus lauten für den instationären Fall

$$\partial c_j / \partial t = D_j \nabla^2 c_j - R_j, \quad j = 1, 2, \dots \quad (3)$$

Für die Diffusionströme der Reaktionspartner wurde bei der Ableitung eine einfache Form des Fickschen Gesetzes verwendet.

Im weiteren werden wir nur den Fall betrachten, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit mit einer vereinfachten Form der Gl. (2)

$$R_1(c_1, c_2) = kK_1 K_2 c_1 c_2 / (1 + K_1 c_1)^2 \quad (4)$$

erfaßt werden kann. Die Gl. (4) entspricht dem Sonderfall, wenn lediglich die Reaktanden A_1 und A_2 adsorbiert werden und wenn $K_2 c_2 \ll 1 + K_1 c_1$ gilt.

In diesem Fall geht das System (3) in ein System nur zweier DGL (5) und (6) über:

$$\partial c_1 / \partial t = D_1 \nabla^2 c_1 - R_1(c_1, c_2), \quad (5)$$

$$\partial c_2 / \partial t = D_2 \nabla^2 c_2 - (a_2/a_1) R_1(c_1, c_2). \quad (6)$$

Aus der Stöchiometrie der Reaktion ergibt sich, daß $R_j/a_j = \text{const.}$ gilt, so daß diese Gleichungen über das nichtlineare Reaktionsglied (die Senke) R_1 gekoppelt sind.

In dimensionsloser Form lauten die Gl. (5) und (6)

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = \nabla^2 y - M^2 \frac{(1+B)^2 yz}{(1+By)^2}, \quad (7)$$

$$D \frac{\partial z}{\partial \tau} = \nabla^2 z - M^2 \frac{(1+B)^2 yz}{(1+By)^2 (1+C)} \quad (8)$$

mit den durch die Beziehungen (9)–(11) definierten dimensionslosen Veränderlichen y , z und τ :

$$y(x) = c_1(x)/c_{1i}, \quad (9)$$

$$z(x) = c_2(x)/c_{2i}, \quad (10)$$

$$\tau = tD_1/l^2. \quad (11)$$

Die Parameter M , B , C (siehe²⁸), und D sind dann wie folgt definiert:

$$M = l(R_{1i}/D_1 c_{1i})^{1/2}, \quad (12)$$

$$B = K_1 c_{1i}, \quad (13)$$

$$C = \frac{c_{2i}/c_{1i}}{a_2 D_1 / a_1 D_2} - 1, \quad (14)$$

$$P = c_{2i}/c_{1i} \quad (15)$$

$$D = D_1/D_2. \quad (16)$$

Das System der DGl (7), (8) wird durch die Rand- und Anfangsbedingungen komplettiert:

äußere Oberfläche des Teilchens:

$$x = 0, \quad y = 1, \quad z = 1; \quad (17)$$

Symmetriezentrum:

$$x = 1, \quad \partial y / \partial x = \partial z / \partial x = 0; \quad (18)$$

$$\tau = 0, \quad y = y_0(x), \quad z = z_0(x). \quad (19)$$

Die Parameter M , B und C genügen zur Beschreibung des Wirkungsgrades in stationären Zustand²⁸. Der Parameter D ist ein Maß der Unterschiedlichkeit der Diffusivitäten beider Reaktanden im porösen Milieu und stellt ein Analog der Lewis-

Zahl vor, welche als Parametr in instationären Problemen ähnlichen Typs (nichtisotherme Porendiffusion – siehe z.B.^{18,20}) auftritt.

Das System partieller DGl (7), (8) kann nur numerisch gelöst werden, was bei vier Parametern einen beträchtlichen Umfang an Rechenzeit erfordern würde. Eine solche Computerlösung liefert zwar präzise Informationen über das dynamische Verhalten eines jeden partikularen Spezialfalls, keineswegs aber Angaben bezüglich der Aufteilung des Parameterraums in Gebiete, in welchen das dynamische Verhalten des untersuchten Systems ähnlich ist. Falls es Ziel der Untersuchungen ist gerade derartige Informationen zu gewinnen, ist es von Vorteil das System (7), (8) in der Weise zu vereinfachen, daß eine explizite Bestimmung solcher Bereiche möglich wird. Zu diesen Zwecken scheint die sogenannte „Linearisationsmethode“ nach Hlaváček, Marek und Kubíček¹⁸ geeignet zu sein, gefolgt durch eine an sie anknüpfende Stabilitätsanalyse nach Ljapunov²⁷.

Herabsetzung der Anzahl der unabhängigen Veränderlichen im Gleichungssystem (7), (8)

Nach Hlaváček, Marek und Kubíček¹⁸ kann ein System parabolischer partieller DGl mit Senken (Reaktionsglied R_1) und einer einzigen geometrischen Koordinate, z.B. die Gl. (7), (8), durch ein System gewöhnlicher DGl approximiert werden, die dann für geeignet gewählte (Mittel-) Werte der ursprünglich räumlich verteilten abhängigen Veränderlichen gelten. Das Wesen der Methode liegt in dem formellen Ersatz der differentiellen Operatoren ∇^2 durch algebraische Ausdrücke; für das System (7), (8) gilt z.B.

$$\nabla^2 y \approx \beta^2(1 - \bar{y}), \quad (20)$$

$$\nabla^2 z \approx \beta^2(1 - \bar{z}) \quad (21)$$

mit $\beta = \pi/2$, bzw. $\beta = \pi$ für die einfachsten eindimensionalen Geometrien eines Katalysatorteilchens (einer unendlichen Platte der Dicke $2L$, bzw. einer Kugel mit Radius R); $\bar{y}(\tau)$ und $\bar{z}(\tau)$ sind dann gewisse, zeitlich abhängige Mittelwerte der dimensionslosen Konzentrationen der Komponenten A_1 und A_2 im porösen Milieu.

Auf diese Weise kann somit das System (7), (8) durch das System gewöhnlicher DGl (22) und (23) und durch die Anfangsbedingungen (24) ersetzt werden:

$$\frac{d\bar{y}}{d\tau} = \beta^2(1 - \bar{y}) - M^2 \frac{(1 + B)^2 \bar{y}\bar{z}}{(1 + B\bar{y})^2}, \quad (22)$$

$$D \frac{d\bar{z}}{d\tau} = \beta^2(1 - \bar{z}) - M^2 \frac{(1 + B)^2 \bar{y}\bar{z}}{(1 + B\bar{y})^2 (1 + C)}, \quad (23)$$

$$\tau = 0, \quad \bar{y} = \bar{y}_0, \quad \bar{z} = \bar{z}_0. \quad (24)$$

Im weiteren wird für die Mittelwerte \bar{y} und \bar{z} die Bezeichnung y und z (ohne Querstrich) benutzt.

Der stationäre Fall ($dy/d\tau = dz/d\tau = 0$), in welchem zwischen den mittleren Konzentrationen y_s und z_s die lineare Beziehung

$$z_s = (C + y_s)/(C + 1) \quad (25)$$

gilt, wird in dieser Approximation durch die algebraische Gleichung

$$\varphi_s \equiv (1 - y_s) - \left(\frac{M}{\beta}\right)^2 \frac{(1 + B)^2 y_s (y_s + C)}{(C + 1)(1 + B y_s)^2} = 0 \quad (26)$$

beschrieben. Für einen vorgegebenen Dreierwert der Parameter (M/β), B und C muß der Wert y_s üblicherweise durch eine geeignete numerische Methode bestimmt werden. Für den stationären Wirkungsgrad gilt dann:

$$\bar{\eta} = (1 + B)^2 y_s (C + y_s) / (C + 1)(1 + B y_s)^2. \quad (27)$$

Stabilitätsanalyse nach Ljapunov

Durch Anwendung der allgemein bekannten Methode nach Ljapunov²⁷ kann die Stabilität „im Kleinen“ der singulären ($dy/d\tau = dz/d\tau = 0$) Lösungen (y_s, z_s) des Systems der gekoppelten DGI (22) und (23) analysiert werden. Gemäß dieser Methode entscheiden über die Stabilität der singulären Lösungen „im Kleinen“ die Vorzeichen der Größen S und Q , die für das Gleichungssystem (22), (23) wie folgt definiert sind

$$S = - \left[\frac{(1 - y_s)(1 - B y_s)}{y_s(1 + B y_s)} + \frac{1}{z_s} \right], \quad (28)$$

$$Q = - \left[\frac{(1 + D z_s)}{D z_s} + \frac{(1 - B y_s)(1 - y_s)}{1 + B y_s} \frac{1}{y_s} \right]. \quad (29)$$

Die in diesen Formeln auftretenden dimensionslosen Konzentrationen y_s und z_s stellen die Lösung des Problems im „stationären“ Zustand (Gl. (25) und (26)) dar.

Gemäß der Klassifizierung nach Ljapunov besitzen singuläre Punkte, für welche $S > 0$ gilt, den Charakter eines Sattelpunkts und sind also stets instabil. Die Stabilität von Nichtsattelpunkten ($S < 0$) hängt dann auch noch vom Vorzeichen der Größe Q ab: für einen stabilen singulären Nichtsattelpunkt gilt $Q < 0$; für einen instabilen Nichtsattelpunkt sodann $Q > 0$.

Die Beziehungen zwischen den Parametern, die sich aus den Beziehungen $S = 0$, bzw. $Q = 0$ ergeben, ermöglichen es in den Parameterräumen Grenzen zwischen Gebieten stabiler und instabiler singulärer Punkte zu ziehen, und dies sowohl vom Sattel- als auch Nichtsatteltyp. Anschaulich kann eine solche Grenze z.B. in der Parameterebene (M/β) versus C für einen konstanten Wert des verbleibenden Parameters de-

monstriert werden, wo die Trennlinie zwischen Sattel- und Nichtsattelpunkten ($S = 0$) – für konstantes B – durch die parametrischen Gleichungen gegeben ist.

$$C_s = (y_s^2 - 2y_s - By_s^3)/(2By_s^2 - By_s + 1), \quad (30)^*$$

$$\left(\frac{M}{\beta}\right)_s = + \sqrt{\left\{ \frac{(1 + By_s)(y_s - 1)[By_s^2 - y_s(B + 1) + 1]}{y_s^2(1 + B)^2} \right\}}. \quad (31)$$

Es kann nachgewiesen werden, daß die Grenze $S = 0$ zwischen Sattel- und Nichtsattelpunkten gleichzeitig auch die Grenze zwischen Gebieten ein- und mehrdeutiger stationärer Lösungen der Gl. (26) darstellt.

Die Bedingung, die zur Auffindung solcher Werte der dimensionslosen Konzentration im stationären Zustand führt, für welche die Gl. (26) gerade nur zwei Lösungen hat, a_{bif} , (sog. Bifurkationspunkte) kann nach Aris²⁹ wie folgt definiert werden:

$$\varphi_s(y_{\text{bif}}) = 0, \quad (32)$$

$$\frac{d\varphi_s}{dy_{\text{bif}}} = 0. \quad (33)$$

Nach gewissen Umgestaltungen gewinnt man aus diesen Bedingungen Ausdrücke für C_{bif} und $(M/\beta)_{\text{bif}}$, die formell den Gl. (30) und (31) entsprechen. Aus dieser Übereinstimmung geht hervor, daß die Grenze zwischen Sattel- und Nichtsattelpunkten ($S = 0$) gleichzeitig auch die Grenze zwischen Gebieten ein- und mehrdeutiger Lösungen der Gl. (26) ist.

Ähnlich können – für konstantes B und D – die parametrischen Gleichungen

$$C_Q = \frac{Dy_s(2By_s^2 - By_s + 1) + 1 + By_s}{D(By_s - 2By_s^2 - 1) - y_s(1 + By_s)}, \quad (34)$$

$$\left(\frac{M}{\beta}\right)_Q = \frac{D(1 - y_s)(By_s - 2By_s^2 - 1)(1 + By_s)}{(1 + B)^2 y_s^2}, \quad (35)$$

abgeleitet werden, die der Grenze zwischen stabilen und instabilen Nichtsattelpunkten ($Q = 0$) entsprechen.

Eine der möglichen Formen der Grenzen $S = 0$, bzw. $Q = 0$ in der Parameterebene (M/β) versus C ist schematisch in den Abb. 1a und 1b angedeutet.

* Aus physikalischen Gründen nimmt y_s in den Gl. (30), (31), (34) und (35) Werte aus dem Intervall (0,1) an.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Analyse der Stabilität „im Kleinen“

Die Abb. 1a zeigt – für einen konstanten Wert des Adsorptionsparameters B , ($B > 8$) – die Form der Grenzen zwischen Sattel- und Nichtsattelpunkten ($S = 0$), bzw. in der Parameterebene (M/β) versus C , so wie sie durch Abbildung der parametrischen Abhängigkeiten (30) und (31) gewonnen werden kann. Diese Trennlinie teilt die Ebene (M/β) – C in zwei Teile $S1$ und $S2$ auf. Für solche Kombinationen der Dreierwerte der Parameter (M/β), B und C , die in den inneren Teil ($S1$, $S > 0$) fallen, hat das stationäre Problem mehrere (normalerweise drei) Lösungen, von denen immer mindestens eine Lösung den Charakter eines Sattels aufweist, und somit stets instabil ist. Außerhalb der Trennlinie $S = 0$ (im Teil $S2$, $S < 0$) liegen dann die Parameterkombinationen, welche beim stationären Problem immer nur eine einzige Lösung aufweisen, die zugleich ein Nichtsattelpunkt ist.

Über die Stabilität eines solchen Nichtsattelpunktes entscheidet dann seine Lage in Bezug zur Grenze $Q = 0$, die für das gleiche konstante B und konstantes D in der Abb. 1b eingezeichnet ist. Diese Trennlinie ist das graphische Bild der parametrischen Beziehungen (34) und (35) und trennt die Parameterebene in die Teile $Q1a$, $Q1b$ ($Q > 0$) und $Q2$ ($Q < 0$) auf. Falls für einen Viererwert der Parameter M/β , B , C und D eine singuläre Lösung vom Nichtsatteltyp existiert, und diese in den Teilen $Q1a$ und $Q1b$ liegt, dann ist diese Lösung instabil ($Q > 0$). Stabil sind demgegenüber solche singuläre Lösungen vom Nichtsatteltyp, die in den Teil $Q2$ der Parameterebene fallen.

Gemeinsame Einzeichnung der Kurven $S = 0$ und $Q = 0$ in eine einzige Abbildung (Abb. 2, für $B = 20$ und $D = 2$) ermöglicht es weitere Schlußfolgerungen über

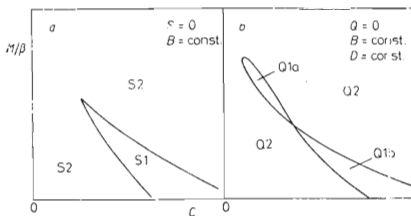


ABB. 1

Schematische Darstellung von Bereichen unterschiedlicher Stabilität in der Parameterebene M/β versus C

a Grenze $S = 0$, b $Q = 0$.

die Stabilität singulärer Lösungen in deren unmittelbarer Umgebung zu ziehen. So führen z.B. solche Kombinationen der Parameter (M/β), B , C und D , die durch Punkte in dem Gebiet SQ1 (z.B. durch die Punkte 2 und 3) veranschaulicht sind, zu einer eindeutigen singulären Lösung, die stets instabil ist, da sie ja im Teil S1 aus der Abb. 1a und im Teil Q1a aus der Abb. 1b liegt, (d.h. es gilt $S < 0$, $Q > 0$). Gemäß des Theorems von Bendixon³⁰ bilden sich um solche singuläre Lösungen sogenannte Grenzyklen aus; der Zeitverlauf der entsprechenden Konzentrationen weist einen oszillatorischen Charakter auf.

Im Gebiet SQ2 (z.B. Punkte 1 und 4) liegen dann eindeutige Lösungen, die stets stabil sind, da für sie gleichzeitig $S < 0$ (Bereich S2 in der Abb. 1a) und $Q < 0$ (Bereich Q2 in der Abb. 1b) gilt. Das System läuft nach genügender Zeit in den stationären Gleichgewichtszustand ein, der durch das Wertepaar y_s , z_s charakterisiert ist. Die Analyse der Untergebiete im Gebiet SQ3 (Abb. 2), die die Klassifikation der Stabilität einer der mehrdeutigen Lösungen ermöglicht, gestaltet sich verhältnismäßig komplizierter und überschreitet die Absichten dieser Arbeit.

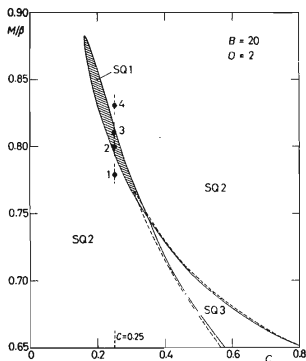


ABB. 2

Bereiche unterschiedlicher Stabilität in der Parameterenebene M/β versus C , $B = 20$, $D = 2$

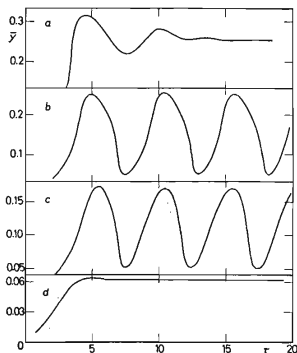


ABB. 3

Zeitlicher Verlauf der mittleren dimensionslosen Konzentration für die Punkte 1–4 aus der Abb. 2

$B = 20$, $C = 0,25$, $D = 2$, $\beta = \pi/2$ (Platte).
 a Punkt 1, $M/\beta = 0,78$, b Punkt 2, $M/\beta = 0,80$, c Punkt 3, $M/\beta = 0,81$, d Punkt 4, $M/\beta = 0,83$.

Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen

Die Ergebnisse der Analyse nach Ljapunov, die für die Stabilität der singulären Punkte „im Kleinen“ gelten, können durch Bestimmung des zeitlichen Verlaufes der dimensionslosen gemittelten Konzentration $\bar{y}(\tau)$ bestätigt werden (Abb. 3). Die Kurven sind Ergebnisse einer Computerlösung der Gl. (22) und (23) für Parameterkombinationen, die den Punkten 1–4 aus der Abb. 2 entsprechen. Bei den Punkten 1 und 4, die dem kleinsten und größten Wert des Thiele-Moduls aufweisen und die im Gebiet SQ2 liegen, resultieren bei der numerischen Lösung des Systems (22), (23) nach genügend langer Zeit konstante Werte für \bar{y}_s und \bar{z}_s . Demgegenüber führt die Lösung für die Beispiele 2 und 3 aus dem Gebiet SQ1 zu ungedämpften Oszillationen der Konzentrationen y und z . Die Amplitude dieser Oszillationen sinkt mit der Annäherung zur Grenze der Stabilitätsveränderung von Nichtsattelpunkten $Q = 0$ ab. In der Abb. 4 ist dann für den Punkt 2 die Trajektorie des Systems in der Phasenebene $\bar{y} - \bar{z}$ eingezeichnet, die aus den Abhängigkeiten $y(\tau)$, $z(\tau)$ nach Elimination der Zeitveränderlichen gewonnen werden kann. Einem Grenzyklus entspricht in dieser Darstellung eine abgeschlossene ellipsenförmige Kurve, in die (sowohl von außen, als auch von innen) die Trajektorien für verschiedene Anfangsbedingungen einlaufen.

Zur Illustration des Intervalls in den Werten des Diffusions-Moduls der Punkte, die in der Abb. 2 auftreten, dient die Abb. 5, in welcher die Abhängigkeit des Wirkungsgrads des stationären Problems $\bar{\eta}$ versus (M/β) für die verwendeten Werte der Parameter B und C zusammen mit der Bezeichnung der Punkte 1–4 eingezeichnet ist.

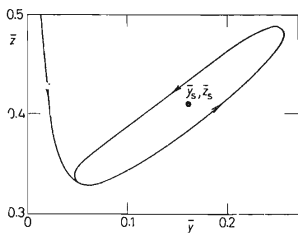


ABB. 4

Trajektorie des Systems (22), (23) in der Phasenebene $\bar{y} - \bar{z}$; Punkt 2 aus der Abb. 2

$B = 20$, $C = 0,25$, $D = 2$, $\beta = \pi/2$ —
Platte, $M/\beta = 0,8$, $\bar{y}_s = 0,161$, $\bar{z}_s = 0,411$.

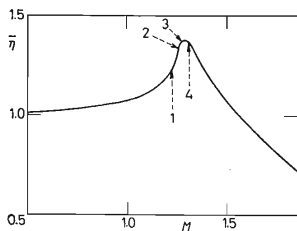


ABB. 5

Abhängigkeit des Wirkungsgrads im stationären Zustand $\bar{\eta}$ vom Modul M für eine Katalysatorplatte ($\beta = \pi/2$)

$B = 20$, $C = 0,25$; eingezeichnet sind die Punkte 1–4 aus der Abb. 2.

Es muß hervorgehoben werden, daß die Punkte 2 und 3 im Bereich eindeutiger Lösungen liegen, so daß ein oszillatorischer Verlauf der Konzentrationen den einzigen möglichen Zustand darstellt, in dem sich das System „stabilisieren“ kann. Diese Tatsache ist das Resultat der gegenseitigen (nichtlinearen) Beeinflussung der Diffusion beider Reaktanden und der verlaufenden chemischen Reaktion, analog wie es zu einer gegenseitigen Rückkopplung „Konzentration–Temperatur“ in nichtisothermen Fällen⁷ kommt.

Einfluß des Verhältnisses der Diffusionskoeffizienten

Bei Problemen mit gleichzeitigem Wärme- und Stofftransport wird die Stabilität der Lösungen durch den Wert der Lewis-Zahl bestimmt, die üblicherweise als das Verhältnis der Temperaturleitzahl und der Diffusivität definiert wird. In isothermen Problemen, bei welchen der Transport (zumindest) zweier Substanzen von Bedeutung ist, tritt ein analoger Parameter D auf, der als Verhältnis der effektiven Diffusionskoeffizienten definiert ist. An Analogie zu nichtisothermen Problemen, bei welchen die Lewis-Zahl die Existenz und die Bereiche des Auftretens nichtgedämpfter Oszillationen beeinflusst, kann in isothermen Fällen ein ähnlicher Einfluß des Parameters D erwartet werden. Diese Tatsache ist aus der Abb. 6 ersichtlich, in welcher die Grenzen der Stabilitätsveränderung von Nichtsattelpunkten $Q = 0$ für einige Werte des Parameters D aufgetragen wurden. Es ist offensichtlich, daß eine Erhöhung dieses Parameters eine Vergrößerung des Gebietes nichtstabiler Nichtsattelpunkte (Gebiet Q_1

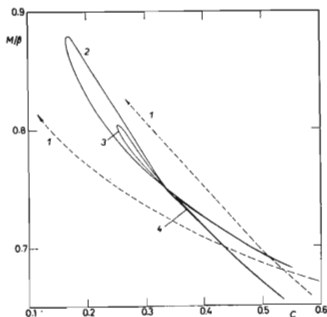


Abb. 6

Einfluß des Parameters D auf die Form der Grenzlinie $Q = 0$

$B = 20$, $1 D = 5$, $2 D = 2$, $3 D = 10/6$, $4 D = 10/7$.

aus der Abb. 1a) hervorrufft. Für niedrigere Werte von D kann dieses Gebiet sogar völlig verschwinden. Dies ist gut aus der Abb. 7 ersichtlich, in welcher die kritischen Werte des Parameters $D - (D^*)$ - eingezeichnet sind: instabile Lösungen der Gl. (22), (23) sind bei gegebenen Werten der Parameter B ($B > 8$) und C nur für Werte von $D > D^*$ möglich. Die Beziehung für D^*

$$D^* = (C + 1) y_s (1 + B y_s) / (C + y_s) (B y_s - 2B y_s^2 - 1) \quad (36)$$

ergibt sich direkt aus der Beziehung $Q = 0$ (siehe Gl. (29), bzw. Gl. (34)). (Für $B < 8$ existieren lediglich stabile Lösungen.)

Für die in den vorhergehenden Beispielen verwendeten Werte von $B = 20$, $C = 0,25$ ergibt sich der minimale Wert D_{\min}^* zu etwa 1,65; für Werte von D , die kleiner als dieser Wert sind, existieren lediglich stabile Lösungen. Für $D > D_{\min}^*$ sind Lösungen aus dem Gebiet I in der Abb. 7 stets instabil. Da die verwendeten Werte von $B = 20$ und $C = 0,25$ die Eindeutigkeit der Lösung garantieren³², müssen dynamische Prozesse mit solchen Parametern unumgänglich durch Ausbildung eines Grenzzyklus enden. Die Größe und Form solcher Grenzzyklen für verschiedene Werte des Parameters D ist in der Abb. 8 veranschaulicht, eine Erhöhung des Wertes von D führt zu einer Vergrößerung des Grenzzyklus. Für $D < D^*$ ($D^* \approx 1,75$) ist eine Ausbildung eines

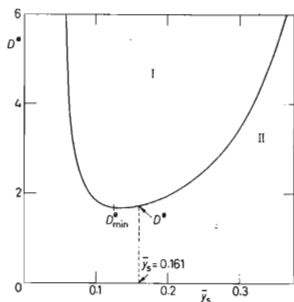


ABB. 7

Kritische Werte des Parameters D für $B = 20$, $C = 0,25$

Der obere Pfeil bezeichnet D^* für Punkt 2 (Abb. 2).

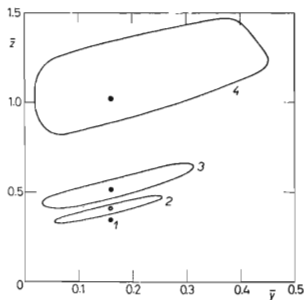


ABB. 8

Grenzzyklen um den Punkt 2 aus der Abb. 2
 $B = 20$, $C = 0,25$, $\beta = \pi/2$ - Platte,
 $M/\beta = 0,80$, $\bar{y}_s = 0,161$, kritischer Wert:
 $D^* = 1,75$. 1 $D = 10/6$ (ein Grenzzyklus bildet sich nicht aus) 2 $D = 2$, 3 $D = 2,5$,
 4 $D = 5$.

Grenzyklus nicht möglich und jeder dynamische Prozess läuft nach genügend langer Zeit in einen stationären Zustand ein.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die benutzte Methode der Überführung des Problems mit verteilten Parametern in ein Problem mit konzentrierten Parametern, die eine allgemeiner geführte Bearbeitung des untersuchten Problems ermöglicht, bringt durch ihren approximativen Charakter eine gewisse Unsicherheit in die gewonnenen Ergebnisse mit sich. Der von Hlaváček, Marek und Kubíček¹⁸ vorgeschlagene „lumping approach“ wurde schon für eine ganze Reihe ähnlicher Probleme^{19,31} getestet und es wurde festgestellt, daß die mit Hilfe dieser Methode gewonnen Resultate (betreffend die Stabilität) in gutem Zusammenklang mit den durch Lösung der nichtvereinfachten Probleme gewonnen Erkenntnissen sind. Aus der Analogie zwischen dem Problem der Filmdiffusion bei nichtporösen Katalysatorpartikeln und des vereinfachten Porendiffusionsproblems³² ergibt sich die prinzipielle Möglichkeit des Auftretens von isothermen Grenzyklen der Konzentrationen auch bei der Filmdiffusion zum nichtporösen Katalysator.

Die theoretisch vorausgesagte Möglichkeit des Auftretens von Grenzyklen kann mit Experimentalerkenntnissen konfrontiert werden, die bei der durch Porendiffusion beeinflussten Oxidation von Kohlenmonoxid^{25,33} beobachtet wurden. Wird ein isothermer Verlauf dieser bimolekularen Reaktion (Gl. (4)) vorausgesetzt, dann führt die im Vorstehenden beschriebene Analyse zu einer Voraussage von nichtgedämpften Oszillationen für Parameterwerte, die nicht allzu weit von den Schätzwerten für dieses reelle System liegen. Solche Oszillationen konnten auch wirklich realisiert werden³³, deren Frequenz stimmt gut mit den vorausgesagten Werten überein.

Einer der Autoren (P.M.) dankt der A. von Humboldt-Stiftung, Bad Godesberg, BRD, für die Ermöglichung eines Studienaufenthaltes an der Universität Münster, wo das Experimentalmaterial angesammelt wurde, das diese Studie initiierte.

VERZEICHNIS DER SYMBOLE

a_j	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente A_j ($a_j > 0$ für Reaktionsprodukte)
A_j	Reaktionskomponente
B	Parameter, Gl. (13)
c_j	Konzentration der Komponente A_j
C	Parameter, Gl. (14)
D_j	effektiver Diffusionskoeffizient der Komponente A_j
D	Parameter, Gl. (16)
D^*	kritischer Wert des Parameters D , Gl. (34)
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
K_j	Adsorptionsgleichgewichtskonstante der Komponente A_j
l	charakteristische Dimension des Katalysatorpartikels (Kugelhalbmesser, halbe Plattendicke, ...)
M	Diffusionsmodul, Gl. (12)

Q	charakteristische Größe, Gl. (28)
R_j	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente A_j
S	charakteristische Größe, Gl. (29)
t	Zeit
x	geometrische Koordinate im Katalysatorteilchen
$y(x, \tau), z(x, \tau)$	dimensionslose Konzentrationen der Komponente A_1 und A_2 , Gl. (9), (10)
$\bar{y}(\tau), \bar{z}(\tau)$	mittlere dimensionslose Konzentrationen der Komponenten A_1 und A_2
β	numerische Konstante
$\bar{\eta}$	Wirkungsgrad in stationären Zustand
φ_s	Funktion, Gl. (26)
τ	dimensionslose Zeit, Gl. (11)

Indexe

i	für Bedingungen an der äußeren Oberfläche des Katalysatorteilchens
s	für singuläre Punkte des Systems (22, 23)
o	für Anfangsbedingungen, ($t = 0$)

LITERATUR

1. Bilous O., Amundson N. R.: A.I.C.H.E. J. 1, 513 (1955).
2. Aris R., Amundson N. R.: Chem. Eng. Sci. 7, 121 (1958).
3. Sal'nikov I. E., Volter B. V.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 152, 171 (1963).
4. *Grundlagen der Chemischen Prozeßregelung*. (W. Oppelt, E. Wicke, Eds). Oldenburg Verlag, München 1964.
5. Aris R.: *An Introduction to the Analysis of Chemical Reactors*. Prentice Hall, Englewood Cliffs 1965.
6. Douglas J. M., Rippin D. W. T.: Chem. Eng. Sci. 21, 305 (1966).
7. Hofmann H., Hofmann U.: Ind. Chim. Belge 32, (1967), Special No., Vol. 1, p. 326.
8. Dubrovskaja G. K., Volter B. V.: Teor. Osnovy Chim. Technol. 1, 494 (1967).
9. Hafke C., Gilles E. D.: Messen, Steuern, Regeln 11, 204 (1968).
10. Volter B. V.: Teor. Osnovy Chim. Technol. 3, 860 (1969).
11. Baccaro G. P., Gaitonde N. Y., Douglas J. M.: A.I.C.H.E. J. 16, 249 (1970).
12. Hlaváček V., Kubiček M., Jelínek J.: Chem. Eng. Sci. 25, 1441 (1970).
13. Bush S. F.: Proc. Roy. Soc. (London) A 309, 1 (1969).
14. Reilly M. J., Schmitz R. A.: A.I.C.H.E. J. 12, 153 (1966); 13, 519 (1967).
15. Luus D., Amundson N. R.: A.I.C.H.E. J. 13, 179 (1967).
16. Root R. B., Schmitz R. A.: A.I.C.H.E. J. 15, 670 (1969).
17. Hugo P.: Vortrag auf dem IV. Europ. Symposium über Chemische Reaktionstechnik, Brüssel 1968.
18. Hlaváček V., Marek M., Kubiček M.: diese Zeitschrift 35, 2124 (1970).
19. Hlaváček V., Kubiček M., Marek M.: J. Catal. 15, 17 (1969); 15, 31 (1969).
20. Lee J. C. M., Luss D.: A.I.C.H.E. J. 16, 620 (1970).
21. Horák J., Jiráček F.: diese Zeitschrift 35, 1760 (1970).
22. Lotka A. J.: J. Am. Chem. Soc. 42, 1595 (1920).
23. Moore M. J.: Trans. Faraday Soc. 45, 1098 (1949).
24. Young Gul Kim: Chem. Eng. Sci. 23, 687 (1968).
25. Hugo P.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 121 (1970).
26. Higgins J.: Ind. Eng. Chem. 59, 19 (1967).

27. Frank-Kameneckij D. A.: *Diffuzija i Teploperedatča v Chimičeskoj Kinetike*. Izd. Nauka, Moskau 1967.
28. Schneider P., Mitschka P.: diese Zeitschrift 31, 3677 (1966).
29. Aris R.: Chem. Eng. Sci. 24, 149 (1969).
30. Korn G. A., Korn M. T.: *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers*. McGraw Hill, New York 1968.
31. Hlaváček V., Hofmann H.: Chem. Eng. Sci. 25, 1517 (1970).
32. Mitschka P., Schneider P.: diese Zeitschrift 36, 54 (1971).
33. Mitschka P.: Unveröffentlichte Ergebnisse.

Übersetzt vom Autor (P.M.).

Berichtigung bei der Korrektur: In den Abb. 4 und 8 ist statt \bar{z} stets $\bar{z} (C + 1) (a_2/a_1) D$ mit $a_2/a_1 = 0,5$ zu lesen.