PROCESY S CHEMICKOU REAKCIOU

SYSTÉMY SO SPOJITO ROZLOŽENÝMI PARAMETRAMI

RÚRKOVÝ CHEMICKÝ REAKTOR (RCHR)

Dynamický matematický model (DMM)

Predpoklady pre odvodenie DMM RCHR:

- reaguje n zložiek – reaktantov i produktov (zložka i) – v m reakciách (reakcia j)
- všetky reakcie sú exotermické, a teda ich reakčné entalpie sú záporné, t.j. $(\Delta_\mathrm{r} H)_j<0$, $j = 1,\ldots, m$
- reakčná zmes prúdi vnútornou rúrkou
- chladiace médium prúdi vonkajšou rúrkou protiprúdovo
- obe média prúdia ideálnym piestovým tokom
- prestup tepla len prúdením v smere kolmom na smer prúdenia kvapalín

- zanedbateľné je vedenie tepla a žiarenie tepla aj v reakčnej zmesi aj v stenách reaktora aj v chladiacom médiu
- zanedbateľná je tepelná kapacita vonkajšej steny reaktora
- zanedbateľné sú straty tepla do okolia
- reakcie prebiehajú v kvapalnej fáze, t.j. straty tlaku sú zanedbateľné a tlak v systéme je konštantný $\Rightarrow$ zmena entalpie = zmene tepla
- konštantné sú technologické parametre:

$$\rho, \rho_s, \rho_c, c_p, c_{ps}, c_{pc}, \mathrm{d}A_s, \alpha_s, \mathrm{d}A_c, \alpha_c, \mathrm{d}V, \mathrm{d}V_s, \mathrm{d}V_c$$

DMM RCHR sa získa bilanciou elementu rúrky a tvorí ho:

- minimálne *n*-1 materiálových bilancií reagujúcich zložiek
- entalpická bilancia reakčnej zmesi
- entalpická bilancia steny vnútornej rúrky
- entalpická bilancia chladiaceho média

Materiálová bilancia reagujúcej zložky *i, i =1,...,n-1*

$$q(t)c_i(z,t) + \sum_{j=1}^{m} \nu_{ij}\dot{\xi}_{Vj}(z,t)\,\mathrm{d}V = q(t)c_i(z+\mathrm{d}z,t) + \frac{\partial\left[\mathrm{d}V c_i(z,t)\right]}{\partial t}$$

$$q(t)c_i(z,t) + \sum_{j=1}^{m} \nu_{ij}\dot{\xi}_{Vj}(z,t)\,\mathrm{d}V = \quad q(t)\left[c_i(z,t) + \frac{\partial c_i(z,t)}{\partial z}\mathrm{d}z\right] + \frac{\partial\left[\mathrm{d}V c_i(z,t)\right]}{\partial t}$$

začiatočná podmienka: $c_i(z,t_0=0) = c_i(z,0) = c_i^{\,s}(z)$

okrajová podmienka: $c_i(z=0,t) = c_i(0,t) = c_{i,0}(t)$

kde okamžitá objemová rekačná rýchlosť:

$$\dot{\xi}_{Vj}(z,t) = k_j(z,t)\; f\big(c_i(z,t), i=1,\ldots,n\big)$$

pričom c_i je koncentrácia východiskových zložiek *j*-tej reakcie a

rýchlostná konštanta *j*-tej chemickej reakcie:

$$k_j(z,t) = k_{j\infty}\; e^{-\frac{E_j}{R\vartheta(z,t)}}$$

Materiálová bilancia reagujúcej zložky *i, i =1,...,n-1* po úprave

$$\mathrm{d}V\,\frac{\partial c_i(z,t)}{\partial t}+q(t)\mathrm{d}z\,\frac{\partial c_i(z,t)}{\partial z}=\sum_{j=1}^{m}\nu_{ij}\dot{\xi}_{Vj}(z,t)\,\mathrm{d}V$$

$$\frac{\partial c_i(z,t)}{\partial t}+\frac{q(t)\mathrm{d}z}{\mathrm{d}V}\,\frac{\partial c_i(z,t)}{\partial z}=\sum_{j=1}^{m}\nu_{ij}\dot{\xi}_{Vj}(z,t)$$

$$\frac{\partial c_i(z,t)}{\partial t}+w(t)\,\frac{\partial c_i(z,t)}{\partial z}=\sum_{j=1}^{m}\nu_{ij}\dot{\xi}_{Vj}(z,t)$$

- začiatočná podmienka: $c_i(z,t_0=0)=c_i(z,0)=c_i^{\,s}(z)$
- okrajová podmienka: $c_i(z=0,t)=c_i(0,t)=c_{i,0}(t)$

Entalpická (tepelná) bilancia reakčnej zmesi

$$q(t)\rho c_p \vartheta(z,t) + \sum_{j=1}^{m} \dot{\xi}_{Vj}(z,t)\,\mathrm{d}V(-\Delta_r H)_j =$$
$$= q(t)\rho c_p \vartheta(z+dz,t) + \mathrm{d}A_s \alpha_s \left[\vartheta(z,t) - \vartheta_s(z,t)\right] + \frac{\partial\left[\mathrm{d}V \rho c_p \vartheta(z,t)\right]}{\partial t}$$

$$q(t)\rho c_p \vartheta(z,t) + \sum_{j=1}^{m} \dot{\xi}_{Vj}(z,t)\,\mathrm{d}V(-\Delta_r H)_j =$$
$$= q(t)\rho c_p \left[\vartheta(z,t) + \frac{\partial \vartheta(z,t)}{\partial z}\mathrm{d}z\right] + \mathrm{d}A_s \alpha_s \left[\vartheta(z,t) - \vartheta_s(z,t)\right] + \frac{\partial\left[\mathrm{d}V \rho c_p \vartheta(z,t)\right]}{\partial t}$$

- začiatočná podmienka : $\vartheta(z, t_0 = 0) = \vartheta(z,0) = \vartheta^s(z)$
- okrajová podmienka: $\vartheta(z=0,t) = \vartheta(0,t) = \vartheta_0(t)$

Entalpická (tepelná) bilancia reakčnej zmesi po úprave

$$\mathrm{d}V\rho c_p \frac{\partial \vartheta(z,t)}{\partial t} + q(t)\rho c_p \frac{\partial \vartheta(z,t)}{\partial z}\mathrm{d}z = -\mathrm{d}A_s\alpha_s\left[\vartheta(z,t) - \vartheta_s(z,t)\right] +$$

$$+\sum_{j=1}^{m} \dot{\xi}_{Vj}(z,t)\,\mathrm{d}V\,(-\Delta_r H)_j$$

$$\frac{\partial \vartheta(z,t)}{\partial t} + \frac{q(t)\mathrm{d}z}{\mathrm{d}V}\frac{\partial \vartheta(z,t)}{\partial z} = -\frac{\mathrm{d}A_s\alpha_s}{dV\rho c_p}\left[\vartheta(z,t) - \vartheta_s(z,t)\right] +$$

$$+\frac{1}{\rho c_p}\sum_{j=1}^{m} \dot{\xi}_{Vj}(z,t)\,(-\Delta_r H)_j$$

$$\frac{\partial \vartheta(z,t)}{\partial t} + w(t)\frac{\partial \vartheta(z,t)}{\partial z} = -\frac{1}{T}\left[\vartheta(z,t) - \vartheta_s(z,t)\right] +$$

$$+\frac{1}{\rho c_p}\sum_{j=1}^{m} \dot{\xi}_{Vj}(z,t)\,(-\Delta_r H)_j$$

+ začiatočná a okrajová podmienka

Entalpická (tepelná) bilancia steny vnútornej rúrky

$$\alpha_s \mathrm{d}A_s\left[\vartheta(z,t)-\vartheta_s(z,t)\right]=\alpha_{sc}\mathrm{d}A_{sc}\left[\vartheta_s(z,t)-\vartheta_c(z,t)\right]+\frac{\partial\left[\mathrm{d}V_s\rho_s c_{ps}\vartheta_s(z,t)\right]}{\partial t}$$

Entalpická (tepelná) bilancia steny vnútornej rúrky po úprave

$$\mathrm{d}V_s\rho_s c_{ps}\frac{\partial\left[\vartheta_s(z,t)\right]}{\partial t}=\alpha_s \mathrm{d}A_s\left[\vartheta(z,t)-\vartheta_s(z,t)\right]-\alpha_{sc}\mathrm{d}A_{sc}\left[\vartheta_s(z,t)-\vartheta_c(z,t)\right]$$

$$\frac{\mathrm{d}V_s\rho_s c_{ps}}{\alpha_s \mathrm{d}A_s+\alpha_{sc}\mathrm{d}A_{sc}}\frac{\partial\left[\vartheta_s(z,t)\right]}{\partial t}=$$

$$=\frac{\alpha_s \mathrm{d}A_s}{\alpha_s \mathrm{d}A_s+\alpha_{sc}\mathrm{d}A_{sc}}\vartheta(z,t)-\vartheta_s(z,t)+\frac{\alpha_{sc}\mathrm{d}A_{sc}}{\alpha_s \mathrm{d}A_s+\alpha_{sc}\mathrm{d}A_{sc}}\vartheta_c(z,t)$$

$$T_s\frac{\partial\left[\vartheta_s(z,t)\right]}{\partial t}=\quad Z_s\vartheta(z,t)-\vartheta_s(z,t)+Z_{sc}\vartheta_c(z,t)$$

- začiatočná podmienka: $\vartheta_s(z,t_0=0)=\vartheta_s(z,0)=\vartheta_s^s(z)$

Entalpická (tepelná) bilancia chladiaceho média

$$q_c(t)\rho_c c_{pc}\vartheta_c(z+dz,t)+\mathrm{d}A_{sc}\alpha_{sc}\left[\vartheta_s(z,t)-\vartheta_c(z,t)\right]=$$

$$=q_c(t)\rho_c c_{pc}\vartheta_c(z,t)+\frac{\partial\left[\mathrm{d}V_c\rho_c c_{pc}\vartheta_c(z,t)\right]}{\partial t}$$

$$q_c(t)\rho_c c_{pc}\left[\vartheta_c(z,t)+\frac{\partial\vartheta_c(z,t)}{\partial z}\mathrm{d}z\right]+\mathrm{d}A_{sc}\alpha_{sc}\left[\vartheta_s(z,t)-\vartheta_c(z,t)\right]=$$

$$=q_c(t)\rho_c c_{pc}\vartheta_c(z,t)+\frac{\partial\left[\mathrm{d}V_c\rho_c c_{pc}\vartheta_c(z,t)\right]}{\partial t}$$

- začiatočná podmienka : $\vartheta_c(z,t_0=0)=\vartheta_c(z,0)=\vartheta_c^s(z)$
- okrajová podmienka: $\vartheta_c(z=l,t)=\vartheta_c(l,t)=\vartheta_{c,n}(t)$

Entalpická (tepelná) bilancia chladiaceho média po úprave

$$\mathrm{d}V_c\rho_c c_{pc}\frac{\partial\vartheta_c(z,t)}{\partial t} - q_c(t)\rho_c c_{pc}\mathrm{d}z\frac{\partial\vartheta_c(z,t)}{\partial z} = \mathrm{d}A_{sc}\alpha_{sc}\left[\vartheta_s(z,t)-\vartheta_c(z,t)\right]$$

$$\frac{\mathrm{d}V_c\rho_c c_{pc}}{\mathrm{d}A_{sc}\alpha_{sc}}\frac{\partial\vartheta_c(z,t)}{\partial t} - \frac{q_c(t)\rho_c c_{pc}\mathrm{d}z}{\mathrm{d}A_{sc}\alpha_{sc}}\frac{\partial\vartheta_c(z,t)}{\partial z} = \vartheta_s(z,t)-\vartheta_c(z,t)$$

$$T_c\frac{\partial\vartheta_c(z,t)}{\partial t} - T_c w_c(t)\frac{\partial\vartheta_c(z,t)}{\partial z} = \vartheta_s(z,t)-\vartheta_c(z,t)$$

+ začiatočná a okrajová podmienka

DMM RCHR má tvar nelineárneho stavového opisu systému so spojito rozloženými parametrami s nenulovými začiatočnými podmienkami, kde:

- stavové veličiny: $c_i(z,t), i=1,\dots,n-1, \vartheta(z,t), \vartheta_s(z,t), \vartheta_c(z,t)$
- vstupné veličiny: $c_{i0}(t), i=1,\dots,n-1, \vartheta_0(t), \vartheta_{c,n}(t), q(t), q_c(t)$

Výstupné veličiny sú tie, ktoré sa na procese sledujú a môžu byť definované rôzne.

- výstupné veličiny napr.: $\vartheta(z,t)$

alebo $\vartheta(z=l,t)=\vartheta_n(t)$

Matematický model rovnovážneho stavu

- materiálové bilancie reagujúcich zložiek, $i = 1,\ldots,n$

$$w^s \frac{\mathrm{d}c_i^{\,s}(z)}{\mathrm{d}z} = \sum_{j=1}^{m} \nu_{ij} \dot{\xi}_{Vj}^{\,s}(z)$$

+ okrajová podmienka: $c_i^{\,s}(z=0) = c_{i,0}^{\,s}$

- entalpická bilancia reakčnej zmesi

$$w^s \frac{\mathrm{d}\vartheta^s(z)}{\mathrm{d}z} = -\frac{1}{T}\left[\vartheta^s(z) - \vartheta_s^{\,s}(z)\right] + \frac{1}{\rho c_p} \sum_{j=1}^{m} \dot{\xi}_{Vj}^{\,s}(z)\,(-\Delta_r H)_j$$

+ okrajová podmienka: $\vartheta^s(z=0) = \vartheta_0^s$

- entalpická bilancia steny vnútornej rúrky

$$0 = Z_s \vartheta^s(z) - \vartheta_s^{\,s}(z) + Z_{sc}\vartheta_c^{\,s}(z)$$

- entalpická bilancia chladiaceho média

$$-T_c w_c^{\,s} \frac{\mathrm{d}\vartheta_c^{\,s}(z)}{\mathrm{d}z} = \vartheta_s^{\,s}(z) - \vartheta_c^{\,s}(z)$$

+ okrajová podmienka: $\vartheta_c^{\,s}(z = l) = \vartheta_{c,n}^{s}$

MMRS RCHR je opísaný 2 nelineárnymi ODCR, 1 AR a 1 lineárnou ODCR.