PROCESY S CHEMICKOU REAKCIOU

SYSTÉMY SO SPOJITO ROZLOŽENÝMI PARAMETRAMI

RÚRKOVÝ CHEMICKÝ REAKTOR (RCHR) S PEVNÝM LôŽKOM KATALYZÁTORA

Dynamický matematický model (DMM)

Predpoklady pre odvodenie DMM RCHR s pevným lôžkom katalyzátora sú také ako pre RCHR bez katalyzátora + :

- reakcia prebieha len v katalyzátore
- reakčná zmes získava teplo len prestupom z povrchu katalyzátora

DMM RCHR sa získa bilanciou elementu reaktora o dĺžke dz, pričom pre objemový element dV voľnej rúrky, ktorou prúdi reakčná zmes, platí:

$$\mathrm{d}V = \mathrm{d}V_z + \mathrm{d}V_k$$

$\mathrm{d}V_z$ – objemový element reakčnej zmesi

$\mathrm{d}V_k$ – objemový element katalyzátora

Definujeme:

- $\varepsilon\,[\text{-}]$ - medzerovitosť katalyzátora, $\varepsilon \in [0;1]$

Platí:

$$\mathrm{d}V_z = \varepsilon\,\mathrm{d}V = \varepsilon\,S\,\mathrm{d}z = S_z\,\mathrm{d}z$$

$$\mathrm{d}V_k = (1-\varepsilon)\,\mathrm{d}V = (1-\varepsilon)\,S\,\mathrm{d}z = S_k\,\mathrm{d}z$$

S_z – voľný prierez rúrky, ktorým prúdi reakčná zmes

S_k – prierez rúrky pripadajúci na katalyzátor

DMM RCHR s pevným lôžkom katalyzátora sa získa bilanciou elementu reaktora a tvorí ho:

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

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

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

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

- 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 reakčná rýchlosť:

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

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

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

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

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

+ začiatočná a okrajová podmienka:

Entalpická (tepelná) bilancia katalyzátora

Predpoklady pre katalyzátor:

- katalyzátor je z porézneho materiálu $\Rightarrow$ katalyzátor je pevné teleso s určenou medzerovitosťou
- katalyzátor je teleso tepelne vodivé
- v elemente katalyzátora o dĺžke dz dochádza k vedeniu tepla

Tepelný tok vstupujúci a vystupujúci vedením do a z elementu katalyzátora:

$$\dot{Q}_k(z,t) = -\lambda_k S_k \frac{\partial \vartheta_k(z,t)}{\partial z}$$

$$\dot{Q}_k(z+\mathrm{d}z,t) = \dot{Q}_k(z,t) + \frac{\partial \dot{Q}_k(z,t)}{\partial z}\mathrm{d}z = -\lambda_k S_k \frac{\partial \vartheta_k(z,t)}{\partial z} - \lambda_k S_k \frac{\partial^2 \vartheta_k(z,t)}{\partial z^2}\mathrm{d}z$$

- λ_k - koeficient tepelnej vodivosti [$W.m^{-1}K^{-1}$]

Definujeme ďalej:

- merný povrch katalyzátora A_k [m^{2}m^{-1}] - povrch katalyzátora, ktorý je v styku s reakčnou zmesou
- α_{kz} - koeficient prestupu tepla prúdením z katalyzátora do reakčnej zmesi
- element plochy vnútornej steny vnútornej rúrky dA_s [m^2]
- β [-] - koeficient, ktorý vyjadruje, koľko % dA_s pripadá na styk steny a reakčnej zmesi , $\beta \in [0;1]$
- $(1\text{-}\beta)$ [-] - koeficient, ktorý vyjadruje, koľko % dA_s pripadá na styk steny a katalyzátora.

Entalpická bilancia katalyzátora v elemenete reaktora o dĺžke dz:

$$-\lambda_k S_k \frac{\partial \vartheta_k(z,t)}{\partial z} + \sum_{j=1}^{m} \dot{\xi}_{Vj}(z,t)\,\mathrm{d}V_k(-\Delta_r H)_j = -\lambda_k S_k \frac{\partial \vartheta_k(z,t)}{\partial z} - \lambda_k S_k \frac{\partial^2 \vartheta_k(z,t)}{\partial z^2}\mathrm{d}z +$$

$$+ A_k \mathrm{d}z\,\alpha_{kz}\left[\vartheta_k(z,t) - \vartheta(z,t)\right] + (1-\beta)\mathrm{d}A_s \alpha_{ks}\left[\vartheta_k(z,t) - \vartheta_s(z,t)\right] + \frac{\partial\left[\mathrm{d}V_k \rho_k c_{pk} \vartheta_k(z,t)\right]}{\partial t}$$

- začiatočná podmienka : $\vartheta_k(z, t_0 = 0) = \vartheta_k(z,0) = \vartheta_k^s(z)$
- okrajová podmienka 1. druhu: $\vartheta_k(z = 0, t) = \vartheta_k(0,t) = \vartheta_{k,0}(t)$
- okrajová podmienka 2. druhu: $\left.\frac{\partial \vartheta_k(z,t)}{\partial z}\right|_{z=0}$

Entalpická (tepelná) bilancia katalyzátora po úprave

$$\frac{\partial\left[\mathrm{d}V_k \rho_k c_{pk} \vartheta_k(z,t)\right]}{\partial t} - \lambda_k S_k \mathrm{d}z \frac{\partial^2 \vartheta_k(z,t)}{\partial z^2} = \sum_{j=1}^{m} \dot{\xi}_{Vj}(z,t)\,\mathrm{d}V_k (-\Delta_r H)_j -$$

$$- A_k \mathrm{d}z\, \alpha_{kz}\left[\vartheta_k(z,t) - \vartheta(z,t)\right] - (1-\beta)\mathrm{d}A_s \alpha_{ks}\left[\vartheta_k(z,t) - \vartheta_s(z,t)\right]$$

$$\frac{\partial \vartheta_k(z,t)}{\partial t} - \frac{\lambda_k S_k \mathrm{d}z}{\mathrm{d}V_k \rho_k c_{pk}} \frac{\partial^2 \vartheta_k(z,t)}{\partial z^2} = \frac{1}{\rho_k c_{pk}} \sum_{j=1}^{m} \dot{\xi}_{Vj}(z,t)\,(-\Delta_r H)_j -$$

$$- \frac{A_k \mathrm{d}z\, \alpha_{kz}}{\mathrm{d}V_k \rho_k c_{pk}}\left[\vartheta_k(z,t) - \vartheta(z,t)\right] - \frac{(1-\beta)\mathrm{d}A_s \alpha_{ks}}{\mathrm{d}V_k \rho_k c_{pk}}\left[\vartheta_k(z,t) - \vartheta_s(z,t)\right]$$

$$\frac{\partial \vartheta_k(z,t)}{\partial t} - \frac{\lambda_k}{\rho_k c_{pk}} \frac{\partial^2 \vartheta_k(z,t)}{\partial z^2} = \frac{1}{\rho_k c_{pk}} \sum_{j=1}^{m} \dot{\xi}_{Vj}(z,t)\,(-\Delta_r H)_j -$$

$$- \frac{1}{T_{kz}}\left[\vartheta_k(z,t) - \vartheta(z,t)\right] - \frac{1}{T_{ks}}\left[\vartheta_k(z,t) - \vartheta_s(z,t)\right]$$

+ začiatočná podmienka, okrajová podmienka 1. druhu a okrajová podmienka 2. druhu

Entalpická (tepelná) bilancia reakčnej zmesi

$$q(t)\rho c_p \vartheta(z,t) + A_k \mathrm{d}z\, \alpha_{kz}\left[\vartheta_k(z,t) - \vartheta(z,t)\right] =$$

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

$$q(t)\rho c_p \vartheta(z,t) + A_k \mathrm{d}z\, \alpha_{kz}\left[\vartheta_k(z,t) - \vartheta(z,t)\right] =$$

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

- 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

$$\mathrm{d}V_z \rho c_p \frac{\partial \vartheta(z,t)}{\partial t} + q(t)\rho c_p \mathrm{d}z \frac{\partial \vartheta(z,t)}{\partial z} = A_k \mathrm{d}z\, \alpha_{kz}\left[\vartheta_k(z,t) - \vartheta(z,t)\right] -$$

$$- \beta \mathrm{d}A_s \alpha_s \left[\vartheta(z,t) - \vartheta_s(z,t)\right]$$

$$\frac{\mathrm{d}V_z \rho c_p}{A_k \mathrm{d}z\, \alpha_{kz} + \beta \mathrm{d}A_s \alpha_s} \frac{\partial \vartheta(z,t)}{\partial t} + \frac{q(t)\rho c_p \mathrm{d}z}{A_k \mathrm{d}z\, \alpha_{kz} + \beta \mathrm{d}A_s \alpha_s} \frac{\partial \vartheta(z,t)}{\partial z} =$$

$$- \vartheta(z,t) + \frac{A_k \mathrm{d}z\, \alpha_{kz}}{A_k \mathrm{d}z\, \alpha_{kz} + \beta \mathrm{d}A_s \alpha_s} \vartheta_k(z,t) + \frac{\beta \mathrm{d}A_s \alpha_s}{A_k \mathrm{d}z\, \alpha_{kz} + \beta \mathrm{d}A_s \alpha_s} \vartheta_s(z,t)$$

$$T_z \frac{\partial \vartheta(z,t)}{\partial t} + T_z w_z(t) \frac{\partial \vartheta(z,t)}{\partial z} = -\vartheta(z,t) + Z_{kz}\vartheta_k(z,t) + Z_s \vartheta_s(z,t)$$

+ začiatočná podmienka a okrajová podmienka

Entalpická (tepelná) bilancia steny vnútornej rúrky

$$\beta \mathrm{d}A_s \alpha_s \left[\vartheta(z,t) - \vartheta_s(z,t)\right] + (1-\beta)\mathrm{d}A_s \alpha_{ks}\left[\vartheta_k(z,t) - \vartheta_s(z,t)\right] =$$

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

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

Entalpická (tepelná) bilancia steny vnútornej rúrky po úprave

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

$$+ (1-\beta)\mathrm{d}A_s \alpha_{ks}\left[\vartheta_k(z,t) - \vartheta_s(z,t)\right] - \alpha_{sc}\mathrm{d}A_{sc}\left[\vartheta_s(z,t) - \vartheta_c(z,t)\right]$$

$$\frac{\mathrm{d}V_s \rho_s c_{ps}}{\beta \mathrm{d}A_s \alpha_s + (1-\beta)\mathrm{d}A_s \alpha_{ks} + \alpha_{sc}\mathrm{d}A_{sc}} \frac{\partial[\vartheta_s(z,t)]}{\partial t} =$$

$$= -\vartheta_s(z,t) + \frac{\beta \mathrm{d}A_s \alpha_s}{\beta \mathrm{d}A_s \alpha_s + (1-\beta)\mathrm{d}A_s \alpha_{ks} + \alpha_{sc}\mathrm{d}A_{sc}} \vartheta(z,t) +$$

$$+ \frac{(1-\beta)\mathrm{d}A_s \alpha_{ks}}{\beta \mathrm{d}A_s \alpha_s + (1-\beta)\mathrm{d}A_s \alpha_{ks} + \alpha_{sc}\mathrm{d}A_{sc}} \vartheta_k(z,t) +$$

$$+ \frac{\alpha_{sc}\mathrm{d}A_{sc}}{\mathrm{d}A_s \alpha_s + (1-\beta)\mathrm{d}A_s \alpha_{ks} + \alpha_{sc}\mathrm{d}A_{sc}} \vartheta_c(z,t)$$

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

+ začiatočná podmienka

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

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

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

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

+ začiatočná a okrajová podmienka

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

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

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

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

Matematický model rovnovážneho stavu

- materiálové bilancie reagujúcich zložiek, i = 1,...,n-1

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

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

- entalpická bilancia katalyzátora

$$-\frac{\lambda_k}{\rho_k c_{pk}} \frac{\mathrm{d}^2 \vartheta_k{}^s(z)}{\mathrm{d}z^2} = \frac{1}{\rho_k c_{pk}} \sum_{j=1}^{m} \dot{\xi}_{Vj}{}^s(z) (-\Delta_r H)_j -$$

$$-\frac{1}{T_{kz}}\left[\vartheta_k{}^s(z) - \vartheta^s(z)\right] - \frac{1}{T_{ks}}\left[\vartheta_k{}^s(z) - \vartheta_s{}^s(z)\right]$$

+ okrajová podmienka 1. druhu:

$$\vartheta_k{}^s(z=0)=\vartheta_{k,0}^s$$

+ okrajová podmienka 2. druhu:

$$\left.\frac{\mathrm{d}\vartheta_k{}^s(z)}{\mathrm{d}z}\right|_{z=0}$$

- entalpická bilancia reakčnej zmesi

$$T_z w_z{}^s \frac{\mathrm{d}\vartheta^s(z)}{\mathrm{d}z} = \quad -\vartheta^s(z)+Z_{kz}\vartheta_k{}^s(z)+\ Z_s\vartheta_s{}^s(z)$$

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

- entalpická bilancia steny vnútornej rúrky

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

- 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 s pevným lôžkom katalyzátora je opísaný minimálne *n* nelineárnymi ODCR, 1 AR a 2 lineárnymi ODCR.