

A METANOL OXIDATIV DEHIDROGÉNEZÉSÉNEK
MODELLEZÉSE

Doktori értekezés

Készítette

MARSI ISTVÁN
okleveles vegyész

JATE Alkalmazott Kémiai Tanszék

1983.

Tartalom

	oldal
<u>BEVEZETÉS</u>	1
1. <u>A REAKCIÓRA VONATKOZÓ ISMERETEK</u>	4
1.1. A reakció kinetikájára és mechanizmusára vonatkozó eredmények áttekintése	4
1.2. A reakció ipari megvalósítása	12
2. <u>A MODELLEZÉS (szimuláció)</u>	16
2.1. Általános elvek	16
2.2. A transzportegyenletek	19
2.3. A matematikai modell megfogalmazása	27
3. <u>A FELADAT MEGOLDÁSÁNAK MATEMATIKAI ESZKÖZEI</u>	32
3.1. A kezdetiérték-feladat megoldása	32
3.1.1. Az integráló eljárás számítógépi algoritmus	34

	oldal
3.1.2. Kísérletek más megoldási módszerekkel	40
3.2. Az optimalizáló eljárás	41
4. <u>A SZIMULÁCIÓ VÉGREHAJTÁSA</u>	46
4.1. Az adatbázis	46
4.2. Az egyértelműségi feltételek	59
4.3. A teljes modell	62
4.4. A szimulációs terv	66
4.5. A szimuláció eredményei	66
4.6. Az optimalizálás eredménye	76
5. <u>DISZKUSSZIÓ</u>	78
<u>ÖSSZEFOGLALÁS</u>	86
<u>JELÖLÉSEK</u>	88
<u>IRODALOM</u>	94
<u>ÁBRÁK</u>	100

A metanol oxidatív dehidrogénezésének modellezése

Bevezetés

Napjaink kémiai kutatásában és mérnöki gyakorlatában elterjedt irányzat a műveleti egységek modellezése. Az üzemek kapacitása ugyanis olyan mértékben emelkedett, hogy az üzemmenet kis javításával is jelentős megtakarítást lehet elérni. Az ilyen célú vizsgálatoknak megbízhatóaknak és lehetőleg gyorsaknak kell lenniük. A szabatos modellekkel végzett vizsgálatok rendelkeznek ezekkel az előnyökkel. Szabatos modelleket konstruálni azonban nem könnyű feladat, hiszen az üzemek termelési kapacitásának növekedése a komplex technológiák, bonyolult műveleti egységek elterjedésével járt együtt. Ilyen rendszerekben a paraméterek - sőt, akár egyetlen paraméter - megváltoztatásának eredő hatását is nehéz megbecsülni, különösen, ha a termelés, illetve hozam problémáin túl a környezetre gyakorolt hatásokra is szeretnénk tekintettel lenni. A felmerülő nehézségek jelentős része azonban leküzdhető; ezt bizonyítja az egyszerűsített modellekkel végzett vizsgálatok sikerei is.

A napjainkban alkalmazott modellek döntő többségén matematikai modellt kell értenünk, amelyet digitális számítógépen realizálnak. Ezek a modellek kulcsot jelentenek a vegyipari műveletek szabályozásához, optimalizálásához, illetve a két törekvés szintézisének tekinthető optimális szabályozáshoz.

A reaktorok modellezését és optimalizálását tárgyaló irodalomban számos több szempontból is részletesen tanulmányozott problémát fedezhetünk fel. Ilyen "klasszikus" feladat az $A \rightarrow B \rightarrow C$ konszekutív reakciót megvalósító csőreaktorban kialakuló hőmérsékletprofil optimalizálása, annak érdekében, hogy a B termék hozama maximális legyen [1]. Többek között a metanol oxidatív dehidrogénezésével kapcsolatban is ennek a problémának a megoldása vált szükségessé. Gazdasági jelentőségén túl egy további körülmény is indokolttá teszi a kérdés új szempontok szerinti vizsgálatát. Ismertté vált egy olyan ipari eljárás, amelyben a nagy formaldehid-hozamot az álló szinezüst-katalizátor-ágy speciális kialakítása biztosítja.

Munkánk során elkészítettük a reaktor matematikai modelljét, melynek segítségével megvizsgáltuk

a katalizátorágy tulajdonságai és a kialakuló hőmérsékletprofil között fennálló összefüggést, továbbá elvégeztük a feladat optimalizálását.

1. A reakcióra vonatkozó ismeretek

1.1. A reakció kinetikájára és mechanizmusára vonatkozó eredmények áttekintése

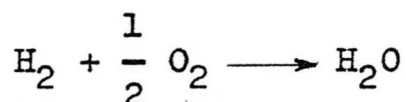
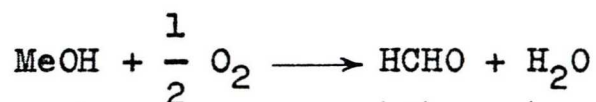
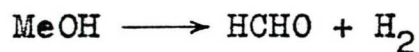
A $\text{MeOH} \rightarrow \text{HCHO}$ reakciót számos szerző tanulmányozta [2-13], jelenleg azonban nem áll rendelkezésre olyan közlemény, amely a végbemenő átalakulások részletes és pontos, elvileg alátámasztott értelmezését adná meg. Így a reakciókinetikai modell nem tekinthető teljesnek, különösen a kinetikai paraméterek tekintetében.

A felsorolt munkák közül elsősorban a [2,3,5, 13,39] dolgozatok szolgálhattak támpontként. A szerzők ugyanis olyan körülmények között végezték méréseiket, amelyek megfelelnek az ipari eljárás feltételeinek, vagy legalábbis megközelítik azokat.

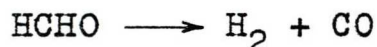
A reaktort elhagyó gázelegyben az alábbi komponensek mennyiségét határozták meg: HCHO , CO , CO_2 , H_2 . Nagyobb mennyiségben találtak még vizet, és megfigyelték, hogy a katalizátorra szén vált ki. Más szerzőkkel - pl. [8] - ellentétben hangyasavat, metoxi-acetont, telített és/vagy telítetlen szénhidrogéneket nyomnyi mennyiségben sem tudtak kimutatni. A betáplált O_2 zöme vízként távozott, ki-

sebb része CO_2 , illetve CO formájában.

Az egyes részletekben megmutatkozó eltérések ellenére az idézett kutatók egységesen az alábbi egyenletekkel írják le a reakciót:



Emellett természetesen nem zárhatjuk ki a MeOH és a HCHO teljes, CO_2 -ig történő oxidációját. A formaldehidvesztést azonban elsősorban a termék gáz homogén fázisú bomlása okozza [39]:



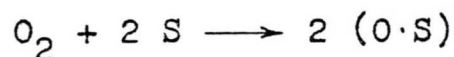
A szén kiválása a katalizátorszemcsékre diszproporcionálódási reakció következménye, amely a gázfázisú és a kemisorbeált CO között játszódik le:



A fenti reakciók csak látszólag egyszerűek, valójában mindegyik több elemi lépésben játszódik le. A [2-3] dolgozatok szerzői ebben a tekintetben kevés tényt közölnek, de ROBB és HARRIOTT [4-5] rendkívül körültekintően végzett mérései több részletet tártak föl. Kísérleteik során differenciális csőreaktorban elhelyezett Al_2O_3 hordozós ezüst katalizátorral [16] $\text{MeOH-O}_2\text{-He}$ gázelegyet érintkeztettek. A rendszert 695 K-en temperálták; a reaktorban uralkodó nyomás 1,12 bar, a MeOH parciális nyomása 11 mbar, a O_2 -é 16 mbar, a tartózkodási idő 5 ms volt.

Kísérleti eredményeiket az alábbiakban foglalhatjuk össze: A friss katalizátor aktivitása rendkívül nagy, de a reakció előrehaladtával erősen csökken. A katalitikus aktivitás változása miatt az egyes mérések csak referencia-reakciók segítségével hasonlíthatók össze. Az összehasonlításból kitűnik, hogy az átalakulás O_2 -re nézve nulladrendű, 0,01-0,16 bar parciális-nyomás-határok között. A metanol részrendje egynél kisebb, kb. 0,8. A kinetikai vizsgálatok azt bizonyították, hogy a CO_2 a főreakcióval párhuzamosan, közvetlenül a MeOH-ból származik. A kinetikai modell kidolgozása során a szerzők

a következőket feltételezték: Az ezüst felületén a O_2 disszociatív kemiszorpciót szenved. A deszorpció viszonylag lassú, de a folyamat reverzibilisnek tekinthető. Az így kialakuló boritottság megközelíti a $\theta = 1$ -et. A metanol a kialakuló oxigénrétegen kemiszorbeálódik, majd reakcióba lép vele. A metanol és a termékek jelenléte észrevehetően nem változtatja meg a O_2 szorpciós viszonyait. A sebességmeghatározó lépés a felületi reakció, melyet a termékek csekély mértékben inhíbeálnak. Egy, a feltevésekkel és a tapasztalatokkal összhangban álló modell az alábbi:



Ahol S a felület aktiv pontját (centrumát), M a metanolt, E a termékeket jelöli.

Az ismerttetett modell tulajdonképpen a LANGMUIR-HINSHELWOOD-féle mechanizmuson alapul.

Korábbi közlemények a RIDEAL-ELEY-mechanizmus alapján is megkísérelték értelmezni a reakciót [9]. A két lehetőség közül - pusztán kinetikai mérések alapján - egyiket sem lehet kizárni. További fontos adalékot nyújthatnak azonban a O_2 -nek ezüstön történő adszorpciójával kapcsolatos vizsgálatok. A [10,11] közlemény eredményei közül a legfontosabb, hogy tisztázták: a O_2 -nek és az ezüst felületének kölcsönhatásakor a 273-373 K hőmérséklettartományban háromféle szorpciós folyamat különböztethető meg. Ezek közül az első gyakorlatilag nem szorul aktiválásra, a második és a harmadik aktiválási energiája 33,0 kJ/mol, ill. 60,0 kJ/mol. Klóratomoknak a felületen történő előzetes adszorbeáltatása segítségével sikerült kimutatni, hogy az első típusú adszorpció csak akkor megy végbe, amíg vannak szabad, 4 szomszédos ezüstatómból álló centrumok a felületen, melyeken az oxigén atomos formában, erős kötést létesítve kemisorbeálódik.

($E_{des} = 142$ kJ/mol.) A második típusú adszorpció révén Ag^+ ionokhoz kapcsolódó O_2^- -(szuperoxid)-ionok keletkeznek. A kétféle felületi oxigén-speciész eltérő módon reagál a metanollal. Az O^{2-} -ionnal való kölcsönhatás eredményezi az oxidatív de-

hidrogénezést, míg az O_2^- -ion valószínűleg a teljes oxidációban vesz részt.

A $MeOH \rightarrow HCHO$ reakciót a szinezüst számottevően nem katalizálja [6], de már csekély mennyiségű O_2 -nel kezelve is aktív katalizátort nyerünk. Az ezüstön igen gyorsan kialakul az adszorpciós egyensúlynak megfelelő, ill. az azt megközelítő borítottság. A metanol ezen az "egymolekulás" rétegen kemisorbeálódik. (A kompetitív adszorpció ellen szól, hogy a $MeOH$ és a O_2 parciális nyomásának arányát növelve sem tapasztaltak negatív $MeOH$ -részrendet.) Az egymolekulás rétegen az oxigén molekuláris állapotban adszorbeálódik, a hőmérséklet csökkenésével növekvő mértékben. Emiatt a vizsgált intervallumon - 573-693 K között - a szelektivitás monoton nőtt.

A katalizátor aktivitása időben jelentősen változott, amiben döntő szerepet játszott a szintereződés. Megfigyelték, hogy a reakció során az ezüst-krisztallitok mérete 5,5 nm-ről 12 nm-re nőtt. A 27 % ezüstöt tartalmazó, 893 K-en előkezelt katalizátoron előfordultak 50 nm-es krisztallitok is. (Elektronmikroszkópiás vizsgálatokból nyert adatok.)

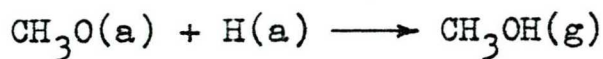
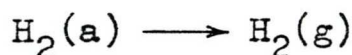
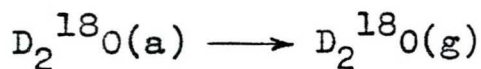
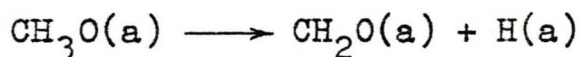
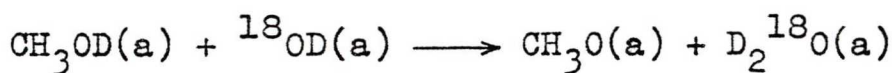
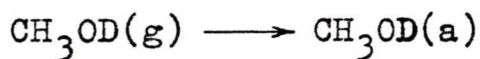
Valamennyi szerző egyetért abban, hogy 420 K

fölött a gázoldali diffúzió válik sebességhatározó folyamattá, és ezen ([2] kivételével) a metanol transzportját értik.

A kinetikus tartományban végzett mérések alapján MADIX írta le a reakciót [12]. Ez igen jelentős összefoglalás, ugyanis a legújabb eredményeket tartalmazza, melyeket a legkorszerűbb berendezések segítségével nyertek.

A reakció során jelzett $\text{-CH}_3\text{OD-}$ metanolból és $^{18}\text{O}_2$ -ből álló gázelegyet érintkeztettek ezüst egykristállyal. A vizsgálatok a 225-350 K hőmérséklet-intervallumra terjedtek ki. A reakció követésére programozott hőmérsékletű reakció-spektroszkópiás, alacsony energiájú elektron-diffrakciós, Auger-elektron-spektroszkópiás berendezés, továbbá tömegspektrográf állt a szerzők rendelkezésére. A O_2 adszorpciójával kapcsolatban tisztázták, hogy az [110] indexű kristálylapok kivételével jelentős boritottság nem alakul ki. Az O-atomok az [110] felületen levő "árkokat" foglalják el, melyekben egyenletesen, mintegy "láncokat alkotva" helyezkednek el. A $^{18}\text{O}_2$ izotóppal részben borított felületen a CH_3OD számottevő mértékben kemisorbeálódik, disszociatív és nem disszociatív formában egyaránt.

A reakciótermékek közül a HCHO -t, a D_2^{18}O -t, a H_2 -t és a metil-formiátot azonosították. Fontos tény, hogy a D_2 hiányzik a termékspektrumból. A CH_3OD a tiszta fémen disszociatív nem kemisorbeálódik, ezért közvetlen $\text{CH}_3\text{OD} - ^{18}\text{O}(\text{a})$ kölcsönhatást feltételeztek. A fentiek alapján a szerzők 12 elemi lépést tekintettek bizonyítottnak, melyek közül a legfontosabbak:



A párhuzamos kísérletekben réz egykristály volt a katalizátor, s az eredmények messzemenő hasonlóságot mutattak [13].

1.2. A metanol $\rightarrow$ formaldehid reakció ipari megvalósítása

A formaldehid ipari méretekben történő előállítás Németországban, a múlt század kilencvenes éveiben indult meg. Az eljárás lényege a metanol levegő jelenlétében lezajló parciális oxidációja, amelyhez katalizátorként fémrezt használtak. Helyét - kb. 1910 óta - az ezüst vette át, amely lényegesen magasabb hozamot biztosított [14,15]. A reakciót megvalósító berendezések nagy kapacitású csőreaktorok. A katalizátorszemcsék henger alakú térrészben helyezkednek el, szinte korongszerűen, ugyanis a reaktor átmérője kb. 1,5 m, míg a katalizátorréteg vastagsága mindössze 7-10 cm. A 0,5-3,0 mm átmérőjű kristályok helyett bizonyos esetekben ezüst-hálót alkalmaznak.

A reaktorba metanol és levegő kb. 1:1 arányú elegyét táplálják be, a légkörinél valamivel magasabb nyomáson. Ügyelnek arra, hogy a metanol - le-

vegő elegy robbanási tartományát ne közelítse meg az összetétel (6,7-36,5 tf %). Az átlagos tartózkodási idő nem haladja meg a néhány század szekundumot. A reakciót gyakorlatilag adiabatikus körülmények között vezetik. A reaktorban határozott és meglehetősen állandó hőmérsékletprofil alakul ki. Az ingadozás adott makroszkopikus térrészben nem haladja meg a ± 5 K-t. Az átlagos hőmérséklet 900 K, tehát lényegesen magasabb az azüst Tammann-hőmérsékleténél (615 K). Fellépnek az erre a hőmérséklettartományra jellemző effektusok: a katalizátor-szemcsék szintereződése, átkristályosodása, sőt helyenként a réteg vörös izzása is megfigyelhető. A katalizátor deaktiválódását jelentős mértékben késlelteti a metanol-levegő eleggyel együtt a reaktorba juttatott vizgőz. Megakadályozza az ezüst szerkezeti változásait és eliminálja a felületről a szénlerakódásokat. Végeredményben a katalizátor élettartama jelentősen megnövekszik, elérheti a 4 hónapot is. Regenerálása szinte veszteség nélkül megoldható: salétromsavas oldatban végzett elektrolizissal az ezüstöt először anódosan oldják, majd katódosan leválasztják. A folyamat során a körülményektől függő mértékben heterodiszperz ezüst szem-



cséket kapnak, melyek mérettartománya 0,1 mm-től 4 mm-ig terjed. Kézenfekvő a szemcséket szitálással szétválasztani és úgy elrendezni, hogy a kis átmérőjű szemcséket a gázáram ne tudja magával ragadni. Így gyakorlatilag valamennyi szemcsefrakció egyenletes elrendezésben visszakerül a reaktorba.

A [17,18] szabadalmak éppen ezzel a ponttal kapcsolatban kívánják meg a leglényegesebb változtatásokat. Előírják, hogy a katalizátorág több, egymással érintkező rétegből álljon, amelyek mindegyike rendelkezze meghatározott szemcseméret-eloszlással. Így pl. a [18] BASF szabadalom szerint öt réteget kell kialakítani, melyeknek mennyiségi aránya és jellemző szemcsemérete a következő:

	részarány	szemcseméret/mm
1. réteg	12,9 %	0,4-0,75
2. réteg	1,2 %	0,2-0,4
3. réteg	5,3 %	0,75-1
4. réteg	14,1 %	1 -1,75
5. réteg	66,5 %	1 -2,5

1. táblázat

(Megjegyezzük, hogy az 1., 3., 4., 5. réteg korongszerűen helyezendő el, míg a 2. réteg a 3. fölött gyűrű alakban a reaktor fala mentén. Egy-egy töltet tömege kb. 900 kg.)

A szinezüst katalizátor nagy aktivitása és a magas hőmérséklet révén csaknem teljes konverzió érhető el, ezért a szelektivitás növelése egyúttal a hozam növekedését is garantálja. Ennek érdekében igen kis kontaktidőt alkalmaznak, és gondoskodnak arról, hogy a termékgázok a lehető leggyorsabban 500 K alá hűljenek. A szelektivitás növelését szolgáló előírások közül az utóbbi kettő hatása könnyen belátható.

A katalizátorágnak a hagyományostól eltérő kialakítása azonban megváltoztatja a reaktorban kialakuló hőmérsékletprofil, ami egyaránt hatással van a reakciók sebességére és a hőforgalomra. Az eredő hatás közvetlenül nem becsülhető meg. Az így elért eredmények racionális magyarázatát eddig nem is adták meg, illetve erről nincs tudomásunk. Ezért kísérletet tettünk arra, hogy a reaktor matematikai modelljének segítségével megvizsgáljuk a katalizátorág tulajdonságai és a benne kialakuló hőmérsékletprofil között fennálló összefüggést. A szabada-

lom szerint legkedvezőbbnek talált szemcseméreteloszlást összehasonlítottuk a modell segítségével végrehajtott optimalizálás eredményével.

2. A modellezés (szimuláció)

2.1. Általános elvek

A modellezés terminológiája ma még nem tekinthető egységesnek. Az alábbiakban csak az általunk is használt fogalmak definíciójára térünk ki. Több szerző indul ki a modellezés alábbi definíciójából [20,21]:

"A modellezés folyamata nem más, mint a modellezendő objektum tulajdonságainak vizsgálata a modell hasonló tulajdonságainak elemzése útján."

A definíció felhasználja a hasonlóság kritériumát [22]:

"Két rendszer hasonlóságának szükséges és elegendő feltétele, hogy leíró differenciálegyenleteik és egyértelműségi feltételeik egymásba transzformálhatóak legyenek."

A fenti megközelítés szerencsés abban az értelemben,

hogy konkrét, "gyakorlati" támpontot ad. Ugyanakkor a hasonlósággal kapcsolatban - már a modell definíciójában - felhasználja a matematikai modell fogalmát. Továbbá a matematikai leírás nemcsak differenciálegyenletekkel, hanem algebrai, gráfelméleti, stb. eszközökkel is történhet, azaz a modellalkotáshoz megkövetelt hasonlóság ilyen értelemben nem szükséges feltétel. Célszerűbb a modell [22]-ben is megemlített tulajdonságát általánosítani, és azt felhasználni a definícióban, amelyet SZLINYKO kémiai reaktorok modelljére fogalmazott meg [24]:

"A reaktor modelljén egy bizonyos izomorf objektumot értünk, amely azon jellemzők kivételével, amelyek hatását vizsgálunk és meghatároznunk kell, minden más vonatkozásban egyszerűbb. Az izomorf kifejezést azért használtuk, hogy a reaktor és a modell közötti kölcsönösen egyértelmű megfeleltetést aláhúzzuk."

(A fenti definíció konkrétan a kémiai reaktorok modelljeire vonatkozik, de általánosíthatóságát ez nem korlátozza.)

A "kölcsönösen egyértelmű megfeleltetés" ellenőrzése azonban önálló algoritmust igényel, tehát

ilyen értelemben a jelképi modell elkészítése a fizikai modellezéshez is hozzátartozik. Jelképi modellen általában a folyamat vagy az objektum matematikai modelljét értjük, s az ennek segítségével végzett vizsgálódást matematikai modellezésnek vagy szimulációnak nevezzük. A matematikai modell kidolgozása KAFAROV [20] szerint három szakaszra tagolható.

- 1) A formalizált leírás: Ennek során körülhatároljuk a modellezendő objektumban végbemenő elemi folyamatokat, amelyek majd a modellben megjelennek, és megfogalmazzuk az elemi folyamatok leírásakor tett feltevéseket. A figyelembe vett elemi folyamatok összessége meghatározza a matematikai modellhez tartozó, az objektum állapotát leíró paraméterek összességét.
- 2) A matematikai leírás: Megkeressük azon összefüggések rendszerét, amelyek az 1) alatt felsorolt paramétereket egységes rendszerbe foglalják. Az általános fizikai-kémiai törvények és az elemi folyamatok formulázása mellett ide tartozik a korlátozó- és mellékfel-

tételek megfogalmazása is.

- 3) A modellező algoritmus kidolgozása: A matematikai modell tulajdonságait szem előtt tartva kiválasztjuk azt az algoritmust, amely lehetőséget ad a modellezés keresett eredményeinek meghatározására. Ez igen gyakran differenciálegyenlet-rendszer megoldását jelenti, illetve arra vezethető vissza.

2.2. A transzportegyenletek

A műveleti egységek matematikai modelljeinek felépítéséhez a matematika legkülönbözőbb ágai szolgálhatnak eszközként. Közöttük sajátos helyet foglalnak el a transzportegyenletek, melyeket másodrendű parciális differenciálegyenletekkel formulázhatunk. Kitüntetett jelentőségük abban áll, hogy a transzportelmélet általánossága révén érvényesek minden, a vegyipari termelésben szereplő műveletre, és mivel a vegyipari termelés műveletek hézagmentes sorozata, ezért ezek a differenciálegyenletek bármely konkrét eljárás leírására alkalmasak. Ezen előnyeik indokolják, hogy a vegyipari művelettan-

ban használatos modellek közül a transzportegyenleteket tekintsük fundamentális egyenleteknek [25].

Az egyenletekben szereplő extenzív mennyiségek közül sohasem hiányoznak a kémiai komponensek mennyiségei. Számításba jön még az entalpia és az impulzus, esetenként az elektromos töltés. Az utóbbiak azonban bizonyos működési feltételek mellett figyelmen kívül hagyhatók.

Gyakran le kell mondanunk az impulzustranszportot leíró differenciálegyenlet megoldásáról, melynek zárt alakban történő megadása csak lamináris áramlásra lehetséges. Turbulens áramlás esetén az impulzustranszport egyenlet megoldása helyett a turbulens áramlásról kialakított fizikai kép alapján eleve feltételezzük a megoldás bizonyos tulajdonságait. A továbbiakban az impulzustranszport egyenlettől eltekintünk, így az extenzív mennyiségek mindegyike skalár.

Egy termodinamikai rendszer tetszőleges F felülettel körülhatárolt V térrésztében bármelyik i extenzív mennyiség változása egy tetszőleges kicsiny $d\tau$ idő alatt egyenlő ezen mennyiségnek az F felületen beáramlott és az adott V térfogatban keletkezett részének algebrai összegével.

$$\int_V \frac{\partial \varphi_i}{\partial \tau} dv = - \int_F \underline{J}_i d\underline{f} + \int_V q_i dv$$

Felhasználva a GAUSS-OSZTROGRADSKIJ-tételt:

$$\int_V \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial \tau} + \operatorname{div} \underline{J}_i - q_i \right) dv = 0$$

Mivel a V térrészt tetszőlegesen jelölhetjük ki, ezért, - ha az integranduszban szereplő függvények folytonosak - az integrandusz is zérus. Az eredmény olyan differenciálegyenlet-rendszer, amely annyi differenciálegyenletből áll, ahány extenzív mennyiség transzportálódik a rendszerben:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial \tau} + \operatorname{div} \underline{J}_i = q_i \quad i = 1, 2, \dots, E \quad (2.1)$$

ahol E az extenzív változók száma, és a differenciálegyenletek mindegyike 3 ismeretlen függvényt tartalmaz.

Megvizsgáljuk, hogy a (2.1) differenciálegyen-

let-rendszer hogyan tehető zárttá, azaz hogyan érhető el, hogy az ismeretlen lineárisan független függvények száma megegyezzek a lineárisan független egyenletek és differenciálegyenletek számának összegével.

A (2.1)-ben szereplő extenzív mennyiségeket a komponensek tömege és az entalpia képezi:

$$E = K + 1$$

Az egyenletekben előforduló mennyiségek számításához szükséges $3E$ számú differenciálegyenletből (2.1) alatt E db-ot már felírtunk. A $\underline{J}_i$ áramsűrűségvektorok tulajdonképpen kondukció és konvekció jellegű járulékokból származnak:

$$\underline{J}_i = \underline{w} \varphi_i - \sum_{j=1}^E L_{ij} \cdot \text{grad}(c_j \varphi_j) \quad (2.2)$$

így (2.2) révén újabb E számú összefüggést nyertünk.

Azt is tekintetbe kell vennünk, hogy az állapotegyenlet kapcsolatot teremt a tömegsűrűség és a többi extenzív mennyiség sűrűségei között:

$$f(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_E) = 0$$

Ezzel az összefüggések száma $2E + 1 = 2K + 3$, tehát még K db-ra lenne szükségünk. Erre a célra a komponensforrás sűrűség függvényeknek a reakciósebességekkel megadható explicit kifejezéseit szokták felhasználni. Ez pontosan K számú egyenletet jelent, tehát általuk zárttá válik a transzportegyenletek rendszere.

Tekintettel arra, hogy a reakciórendszerek összetételváltozásának jellemzésére K -nál kevesebb reakciókoordináta érték elegendő, vagyis az

$$r_i = \frac{d \xi_i}{dt} \cdot \frac{1}{V}$$

módon definiált reakciósebességek száma is kisebb, mint K , rá kell mutatnunk a reakciók sztöchiometriájából fakadó kényszerkapcsolatokra, melyek - mint alapvető összefüggések - eleve meghatározzák egy adott reakciórendszer sztöchiometriai szabadsági fokát.

Kémiai reakciók esetében teljesül a tömegmegmaradás törvénye, amiből következik, hogy az egyes elemekre nézve nincs forrás a rendszerben.

$$M_1 \sum_{j=1}^K a_{1j} \frac{m_j}{M_j} = m_1 \quad (l = 1, 2, \dots, L)$$

Mivel $m_j/M_j = N_j$ és $m_1/M_1 = N_1$, az l -edik elem kémiai anyagmennyisége egyszerűbben is felírható:

$$N_1 = \sum_{j=1}^K a_{1j} N_j \quad (l = 1, 2, \dots, L)$$

Tehát az elemmegmaradás miatt a komponensforrásokra annyi megkötésünk van, amennyi az $\{a_{1j}\}$ elemmátrix rangja. Így a reakcióelegy összetételének számításához elegendő $R = K - \text{rang } \{a_{1j}\}$ számú lineárisan független reakció koordinátájának megadása. R a rendszer sztöchiometriai szabadsági foka.

Célszerű a komponensek tömege helyett kémiai anyagmennyiségüket szerepeltetni a mérlegegyenletekben. Ezáltal koncentrációfüggvények kerülnek a tömegsűrűség-függvények helyébe, ami (2.1) és (2.2) lényegét nem érinti.

Mivel a reakciókoordináták definíció-egyenlete de DONDER szerint [26]:

$$N_j = N_j^0 + \sum_{i=1}^R \nu_{ij} \xi_i \quad (j = 1, 2, \dots, K)$$

a komponensforrás-sűrűségekre a

$$q_j = \sum_{i=1}^R \nu_{ij} \dot{\xi}_i \cdot \frac{1}{V} \quad (j = 1, 2, \dots, K) \quad (2.3)$$

érvényes. (Megjegyezzük, hogy az m reakcióból kiválasztott lineárisan független sztöchiometriai egyenletek együtthatómátrixára igaz, hogy

$$\text{rang } \{ \nu_{ij} \} = R \leq m.)$$

Ha elhanyagoljuk a keresztteffektusokat, és felhasználjuk az állapotegyenletet, (2.1), (2.2) és (2.3) alapján a komponensek és az entalpia transzportegyenletét az alábbi alakban írhatjuk:

$$\frac{\partial c_j}{\partial \tau} + \text{div} \left(\underline{w} c_j - D_j \text{grad } c_j \right) = \sum_{i=1}^R \nu_{ij} r_i \quad (2.4)$$

$$j = 1, 2, \dots, K$$

$$\frac{\partial(c_p T)}{\partial \tau} + \text{div}(\underline{w}c_p - \lambda \text{grad } T) = \sum_{i=1}^R (-\Delta H_i^F) r_i \quad (2.5)$$

A fenti összefoglalás során feltételeztük, hogy a vizsgált rendszer nem heterogén, ezért az extenzív változók sűrűségeloszlását leíró függvények legalább kétszer folytonosan differenciálhatóak. Szigorú értelemben vett heterogén rendszerek tárgyalására a transzportelmélet jelenleg nem ad lehetőséget. Az áramló rendszerekben lejátszódó heterogén katalitikus reakciókat kvázihomogén modellekkel írják le, amelyek az egyes fázisokban lejátszódó transzportokat külön-külön veszik figyelembe, a fázisok közötti kölcsönhatásokat pedig egy-egy forrássűrűség járulékként jelentkező átadási áramsűrűség fejezi ki. Ezek általánosan az alábbi formában adhatók meg:

$$j_t = \beta \omega_{12} \Delta T_{12}$$

A peremfeltételeket szintén fázisonként kell megadni. Hasonlóan kezeljük a környezet és a rendszer (reaktor) kölcsönhatásait is [27].

2.3. A matematikai modell megfogalmazása

A fenti, DAMKÖHLER nevét viselő egyenleteket megpróbáltuk tömören, de általánosan bemutatni, a probléma megoldása során ugyanis legcélszerűbb a (2.4-5) általános alakból kiindulni.

A formalizált leírás

A modellezés során mindvégig a determinisztikus leírást alkalmazzuk. Berendezésünk csőreaktor, melynek működésével kapcsolatban a következőket feltételezzük:

- a reaktor stacionárius működésű
- termikus szempontból adiabatikus és izobár

A gázok dugattyúszerűen áramlanak, tehát az áramlás irányára, azaz a reaktor tengelyére merőleges bármely keresztmetszetben az intenzitásparaméterek eloszlása homogén, az áramlási sebesség pedig mindenütt azonos.

A kémiai reaktorokat leíró DAMKÖHLER-egyenletekből sohasem hiányoznak a komponensforrások, de a többi tag szerepeltetésének, illetve elhanya-

golásának jelentőségét csak a konkrét eset elemzésével állapíthatjuk meg. Így számításainkkal kapcsolatban is felvetődik a kérdés, hogy az állóágyas katalitikus reaktorok modelljeiben mekkora hibához vezet a konduktív tagok elhanyagolása. BESZKOV [50] tanulmányában kimutatta, hogy a tengelyirányú hővezetés csak akkor van számottevő hatással a reaktorban kialakuló hőmérsékletprofilra, ha $Pe < 30$, ami az esetek többségében nem teljesül. Az általunk vizsgált reaktor azonban szinezüst katalizátorral működik, melyre - mint látni fogjuk - $Pe = 1,39$, tehát feltétlenül meg kellett próbálkoznunk a hővezetés figyelembevételével.

Továbbá megvizsgáltuk azt a gyakori feltevést, amely szerint az áramló gáz és a katalizátorágy termikus egyensúlyban van. A későbbiekből kitűnik, hogy ez a feltétel esetünkben nem teljesül, tehát a modellben a két fázis közötti hőátadásnak is szerepelnie kell.

Az egyszerűsítő feltételek rögzítése után a következő elemi folyamatokkal kell számolnunk:

a gázfázisban: a komponensek konvekciója,
forrása, átadása és

az entalpia konvekciója, forrása, átadása;

a szilárd fázisban: a komponensek forrása, átadása és az entalpia forrása, átadása, kondukciója.

Figyelembe kell még venni, hogy a katalizátorág legfelső rétege hősugárzás révén termikus kölcsönhatásba lép a katalizátorág felé áramló gázeleggyel. Tehát foglalkoznunk kell a reaktor ezen részével is, azaz a modellezést kiterjesztjük a "reaktor első szekciójára" [23].

A fentiekben körülhatároltuk a reaktorban végbemenő elemi folyamatokat és megadtuk az elvi egyszerűsítő feltételeket. Implicit módon rögzítettük a leíró paraméterek számát, melyek értékeinek kiszámítására a későbbiekben térünk ki.

A matematikai leírás

A gázfázis Damköhler-egyenletei a komponensek áramsűrűségeire:

$$\bar{u} \frac{dc_j}{dz} = \sum_{i=1}^m v_{ij} r_i \quad (2.6)$$

és az entalpia áramsűrűségére:

$$\bar{u} c_p \frac{dT_g}{dz} = \alpha \omega (T_s - T_g) - \sum_{i=1}^{m_g} r_{i,g} \Delta H_i^r \quad (2.7)$$

A szilárd fázis Damköhler-egyenlete az entalpia áramsűrűségére:

$$\lambda \frac{d^2 T_s}{dz^2} = -\alpha \omega (T_g - T_s) + \sum_{i=1}^{m_s} r_{i,s} \Delta H_i^r \quad (2.8)$$

A komponensek differenciális mérlegegyenletei közül csak a gázfázisra felírhatóak szerepelnek, s azokból is hiányzik az átadást reprezentáló tag. Ennek indoklására a sebességi egyenlet elemzése során visszatérünk, s akkor tisztázzuk azt is, hogy végső soron hány komponensre kell felírunk a mérlegegyenleteket, és hány lineárisan független reakciót kell figyelembe vennünk.

A Damköhler-egyenletek felállításával a mate-

matikai leírást még nem tekinthetjük befejezettnek. A hátralevő kiegészítésekhez azonban pontosan meg kell mondanunk, milyen kérdésekre kívánunk választ kapni a (2.6-8) modell segítségével.

- 1/ Milyen koncentráció- és hőmérsékletprofilok alakulnak ki a reaktor belsejében, illetve kimenetén?

Ennek megállapításához a (2.6-8) differenciálegyenlet-rendszert egyértelműségi feltételekkel kell kiegészítenünk, melyek jellegétől függően kezdetiérték- vagy peremérték-feladat megoldásával kaphatjuk meg a keresett profilokat.

- 2/ Milyen koncentráció- és hőmérsékletprofilokkal jellemezhető a maximális formaldehid hozamot biztosító reaktor, továbbá milyen axiális szemcseméret-eloszlást kell kialakítanunk a katalizátorágyban, amely megvalósítja a fenti optimális működési módot?

A 2/ pont két részkérdésére egyidejűleg kaphatunk választ, ha a Pontrjagin-elvnek megfelelően kiegészített (2.6-8) differenciálegyenlet-rendszert mint peremérték-feladatot megoldjuk.

Ezzel a dolgozat célkitűzését matematikai értelemben is megfogalmaztuk.



3. A feladat megoldásának matematikai eszközei

3.1. A kezdetiérték-feladat megoldása

A metanol oxidatív dehidrogénezésének 1/ szerinti szimulációja egy kezdetiérték-feladatként megfogalmazott közönséges differenciálegyenlet-rendszer (a továbbiakban DER), azaz egy Cauchy-feladat megoldása. A Cauchy-feladat általános alakja:

$$y' = f(x, y) \tag{3.1}$$

$$y(x_0) = y_0$$

ahol $y(x)$, $y_0 \in R^m$, $x \in I \subset R^1$, $f: I \times R^m \rightarrow R^m$ (R^m az m dimenziós euklideszi teret jelenti, $I = [x_0, d]$. x_0 és d valós számok.)

Ha teljesül a Lipschitz-feltétel - mint esetünkben is -, akkor (3.1)-nek létezik egyértelmű megoldása, melyet azonban általában nem lehet analitikusan előállítani. Az alkalmas numerikus módszerek számát korlátozza az a körülmény, hogy modellünk stiff-típusú differenciálegyenlet-rendszer.

A "stiff" szóval jelzett tulajdonságnak nincs egzakt definíciója, de igen kifejező az alábbi heurisztikus meghatározás [41]: A DER stiff-típusú, ha I valamely pontjában fennáll:

$$\max |\operatorname{Re} \lambda_j| \gg \min |\operatorname{Re} \lambda_j| \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (3.2)$$

ahol $\operatorname{Re} \lambda_j$ a DER Jacobi-mátrixa j -ik sajátértékének valós része. A fenti meghatározásból érzékelhető a stiff-típusú differenciálegyenletek numerikus megoldása során előálló legkomolyabb nehézség: az integrálás lépéshosszának (h -nak) helytelen megválasztása vagy a lokális hiba megnövekedéséhez, vagy a kerekítési hibák felhalmozódásához vezet. Ezért minden eljárás alapvető feladata a lépéshossz célszerű megválasztása és módosítása aszerint, ahogy azt f összetevőinek viselkedése megkívánja. Az utóbbi két évtizedben publikált módszerek jobbra tekintetbe veszik ezeket az igényeket, így ma már több, stiff-típusú DER-ek integrálására is alkalmas programcsomag áll a felhasználók rendelkezésére.

3.1.1. Az integráló eljárás és számítógépi algoritmus

Az általunk használt eljárás módosított Runge Kutta módszer. Modellünk autonóm DER, így y_{n+1} (y -nak az $n+1$ -ik osztópontban számított értéke) az alábbi általános formulával adható meg:

$$y_{n+1} = y_n + \sum_{i=1}^N R_i k_i \quad (3.3)$$

ahol N a módszer rendje, R_i -k konstansok, k_i -k pedig a

$$k_i = hf \left(y_n + \sum_{j=1}^r b_{ij} k_j \right) + a_i h J \left(y_n + \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{ij} k_j \right) k_i$$

$$i = 1, 2, \dots, N \quad (3.4)$$

összefüggésből számíthatók, melyekben a, b, β alkalmasan választott konstansok, J pedig a DER Jacobi-mátrixa.

Megjegyezzük,

ha $a_i = 0$ és $r = i-1$, akkor explicit,

ha $a_i = 0$ és $r = N$, akkor implicit,

ha $a_i \neq 0$ és $r = i-1$, akkor szemi-implicit
módszerről szokás beszélni.

Az explicit módszer stiff rendszerekre csak kivételes esetekben alkalmazható. Az implicit módszer használata viszont számolásigénye miatt körülményes. /Minden lépésben egy $m \times N$ (nemlineáris) algebrai egyenletből álló rendszert kell megoldani./ A ROSENBROCK által javasolt [42] szemi-implicit módszer stiff-típusú DER-ek integrálására is alkalmas, számolásigénye ugyanakkor nem haladja meg jelentősen az explicit módszerét. Lépésenként legfeljebb N db - egyes esetekben azonban csupán egy - $m \times m$ -es mátrix invertálását kell elvégezni, hogy az explicit módszerhez hasonlóan a k_i vektorokat egymás után számíthassuk.

Az általunk használt eljárás a szemi-implicit módszer CAILLAUD és PADMANABHAN által továbbfejlesztett változata [43]. A szerzők (3.4) együtthatóit az alábbiak szerint állapították meg:

$N = 3$, azaz a módszer harmadrendű,

$a_i = a_1$, $\beta_{ij} = 0$, $i, j = 1, 2, \dots, N$ -re, tehát lépésenként csupán egyetlen mátrix-invertálást kell végezni.

(3.1) jobb oldalát, majd k_1 -t, k_2 -t, k_3 -t a harmadrendű tagokig hatványsorba fejtvé, és a megfelelő - tehát h -nak azonos hatványát tartalmazó kifejezéseket - egyenlővé téve 4 egyenletet kapunk. Ha (3.4)-et alkalmazzuk az

$$y' = \lambda y; \quad y(0) = y_0 \quad (3.5)$$

teszt egyenletre, egy kézenfekvő feltétel révén további 3 egyenlethez jutunk. A feltételt a (3.3) differencia-egyenlet karakterisztikus gyökére, $\mu(h\lambda)$ -ra fogalmazzuk meg:

$$\lim_{h\lambda \rightarrow -\infty} \mu(h\lambda) = 0 \quad (3.6)$$

A stiff komponens viselkedésére való tekintettel írjuk elő (3.6)-ot, melynek hatása a_1 értékében mutatkozik meg [44].

A fentiek alapján a (3.4)-ben szereplő állandók értéke:

$$\begin{aligned}a_1 &= 0,43586652 \\b_{21} &= 0,75 \\b_{31} &= -0,63020209 \\b_{32} &= -0,24233789 \\R_1 &= 1,037609496 \\R_2 &= 0,83493048 \\R_3 &= 1\end{aligned}\tag{3.7}$$

A (3.3-4) és (3.7) alatt definiált módszer A-stabilis, azaz abszolút stabilitási tartománya tartalmazza a nyílt baloldali (komplex) számsíkot.

A programban a hibabecslés és a lépéshossz-ellenőrzés szorosan kapcsolódik egymáshoz, tulajdonképpen mindkettőt azonos eljárás végzi.

Legyen $x_{n+1} = x_n + h$, $y_{n+1}(h)$ y -nak az $n+1$ -ik osztópontban számított értéke, amelyhez egy h hosszúságú lépésben jutottunk, és $y(x_{n+1})$ a pontos megoldás. Mivel harmadrendű módszert használtunk, a hiba főtagja h^4 -nel arányos.

$$y_{n+1}(h) = y(x_{n+1}) + qh^4 + o(h^5) \quad (3.8)$$

Ha x_n -ből x_{n+1} -be két, $h/2$ hosszúságú lépésben jutottunk volna:

$$y_{n+1}\left(\frac{h}{2}\right) = y(x_{n+1}) + 2q\left(\frac{h}{2}\right)^4 + o(h^5) \quad (3.9)$$

A különböző hosszúságú lépések eredményének különbsége:

$$e = y_{n+1}\left(\frac{h}{2}\right) - y_{n+1}(h) = -\frac{7}{8}qh^4 + o(h^5)$$

(3.8)-ból és (3.9)-ből q -t eliminálva $y(x_{n+1})$ -re pontosabb becslést nyerünk:

$$y_{n+1}^{\#} = y_{n+1}\left(\frac{h}{2}\right) + \frac{1}{7}e = y(x_{n+1}) + o(h^5)$$

Igy $y_{n+1}^{\#}$ h^5 -rendű hibával közelíti a pontos értéket.

A lépést sikeresnek fogadjuk el, ha e minden komponensére teljesül:

$$e_i \cdot w_i < \varepsilon \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (3.10)$$

ahol w_i az y i -ik komponenséhez tartozó súlyfaktor és ε a hibakorlát. Sikeres lépés után meg kell vizsgálni, van-e lehetőség a lépéshossz növelésére. (3.10) fönnállása esetén a lokális hiba és a hibakorlát összevetéséből számítható a $h^{\#}$ új lépéshossz:

$$h^{\#} = \left[4 \cdot \max \left(\frac{e_i w_i}{\varepsilon} \right) \right]^{-0,25} \cdot h \quad (3.11)$$

A lépés végrehajtása során azonban az így becsült h túlságosan nagyoknak is bizonyulhat, ami fölösleges számolást okoz. A lépéshosszat célszerű fokozatosan növelni, ezért $h^{\#}$ -ra előírjuk:

$$\max(h^{\#}) = 3h \quad (3.12)$$

(3.11)-ben a $-0,25$ hatványkitevő a módszer rendjével függ össze, az együtthatóként szereplő 4 azonban empirikus konstans, hasonlóan a (3.12)-ben található 3-hoz.

Az ismertetett elvet megvalósító eljárás FORTRAN programja STIFF3 néven megtalálható VILLADSEN könyvében [45]. A szimulációt a STIFF3 általunk módosított változatával végeztük, amely a CHEMISYS-ben JASTIF néven szerepel. A program blokksémája az 1. ábrán látható.

A programokat a JATE R40 számítógépen futtattuk. Tapasztalatainkat az alábbiakban összegezzük:

A program memóriaigénye nem haladta meg a 80 K-t, a CPU idő $\varepsilon = 10^{-6}$ esetén a szimuláció paramétereinek értékeitől függően 1,5-2 perc volt.

3.1.2. Kísérletek más megoldási módszerekkel

Néhány konkrét számítást megismételtünk GEAR módszerének [46] STREHÓ és ZALOTAI által módosított változatával (a CHEMISYS-ben JAGEAR), szintén a JATE R40 számítógépén. A JASTIF-fel és a JAGEAR-rel nyert eredmények megegyeztek, ha (3.1) Jacobi-mátrixát a JAGEAR számára is analitikusan állítottuk elő. (A leírás szerint a Gear-módszer

numerikus differenciálást végző szegmense ezzel egyenértékű, de tapasztalataink ezt nem erősítették meg. Noha a SZTAKI munkatársai más számítógépen dolgoztak (MTA CDC 3300) ugyanezt találták [47].)

A feladat megoldásával kapcsolatban érdemesnek tartjuk megemlíteni az "ortogonális kollokációk" módszerének alkalmazása során szerzett negatív tapasztalatainkat. VILLADSEN részletesen tárgyalja differenciálegyenletek ortogonális polinomokkal történő közelítő megoldását [44]. Tetszőleges rendű közönséges, valamint speciális parciális differenciálegyenletek mint peremértékproblémák megoldására programokat is közöl. Az ismertetett elvek alapján megkíséreltünk létrehozni egy olyan eljárást, amely alkalmas DER-ek megoldására is. Próbálkozásaink ciklikusan divergáló eljárás-hoz vezettek, így az ilyen típusú módszerek további analíziséről le kellett mondanunk. Ezután folyamodtunk a fentiekben ismertetett eljáráshoz.

3.2. Az optimalizáló eljárás

A (2.6-8) differenciális mérlegegyenletekkel

jellemzett reaktor optimalizálása érdekében meg kell keresnünk azt a szemcseméret-réteghossz függvényt, amely a végtermék hozamát maximálissá teszi. Általánosabban: az

$$y' = f(x, y(x), u(x)); \quad y(x_1) = y_1 \quad (3.13)$$

DER-nek keressük azt a megoldását, amelyre a

$$J = \int_{x_1}^{x_2} f_0(x, y(x), u(x)) dx \quad (3.13)$$

funkcionál szélső értéket (a továbbiakban minimumot) vesz fel az $I[x_1, x_2]$ intervallumon.

Az $u = u(u_1(x), u_2(x), \dots, u_r(x)) \in U$ függvény az irányítási paraméter.

A feladat megoldása a PONTRJAGIN által kidolgozott maximumelv [48] segítségével történhet. Pontrjagin tételei lineáris vezérlés esetén megadják az optimum létezésének szükséges és elégséges feltételeit, általános esetekre azonban csak szükséges feltételt adnak. A gyakorlati alkalmazás szempontjából azonban ez nem jelent akadályt, mert

az optimum létezését (kémiai vagy fizikai) evidenciák biztosítják.

Mindenekelőtt ki kell kötnünk, hogy az $y(x)$ függvényeknek folytonosaknak és véges számú pont kivételével x szerint folytonosan differenciálhatóaknak kell lenniük, $u(x)$ -nek pedig véges számú elsőfajú szakadási hely kivételével mindenütt folytonosnak kell lennie.

Ezek után ahhoz, hogy valamely megengedett vezérlés és a hozzá tartozó trajektória optimális legyen, szükséges, hogy létezzék olyan folytonos, nem zérus (3.13-14)-nek eleget tevő $\lambda(\lambda_0(x), \lambda_1(x), \dots, \lambda_m(x))$ függvény, amelyre teljesül:

$$a/ H(\lambda(x), y(x), u_{\text{opt}}(x)) = \sup_{u \in U} H = M(\lambda(x), y(x), u(x))$$

$$\text{ahol} \quad H = \sum_{i=0}^m \lambda_i(x) \cdot f_i(y(x), u(x))$$

$$\text{és} \quad \frac{d\lambda_i}{dx} = - \sum_{j=0}^m \frac{\partial f_j(y(x), u(x))}{\partial y_i} \lambda_j(x)$$

$$b/ \lambda_0(x_2) = \text{konst} \leq 0 \quad \text{és}$$

$$M(\lambda(x_2), y(x_2), u(x_2)) = 0$$

A H -függvényt mechanikai analógiák alapján Hamilton-függvénynek nevezik, amelynek szuprénum-függvénye M . Igaz továbbá, hogy $\lambda_0(x)$ és $M(\lambda(x), y(x), u(x))$ állandók. Így a feladat megoldása a

$$\frac{dy_i}{dx} = f_i(y(x), u(x))$$

$$\frac{d\lambda_i}{dx} = - \frac{\partial H}{\partial y_i} \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (3.15)$$

$$H(\lambda(x), y(x), u(x)) = M(\lambda(x), y(x), u(x))$$

rendszer szimultán integrálására vezet. A peremfeltételek megadásának módja a konkrét modelltől függ, ezért (3.15) egyértelműségi feltételeit csak (2.6-8) szempontjából vizsgáljuk. Rendszerünk autonóm és változatlanul érvényben van az

$$y(x_1) = y_1 \quad (3.16)$$

kezdetiérték-feltétel, amelyhez további m db feltétel szükséges. $\lambda(x_1)$ -t azonban általában nem ismerjük, viszont gyakran előfordul, hogy adott a rendszer állapotát leíró $F(y(x)) = 0$ összefüggés.

$\lambda(x_p)$ szemléletesen az optimális trajektória x_p pontbeli irányvektora, amellyel - mint normálissal - egy $y(x_p)$ -n áthaladó nevezetes síkot definiálhatunk. Az optimum tulajdonságaiból következik, hogy a trajektória minden variációja ennek a síknak azon az oldalán helyezkedik el, ahol az optimális trajektória a síkot közelíti $x_1 < x \leq x_p$ esetén. Az egyenlőség miatt a fenti állítás igaz $x_p = x_2$ -re is, tehát a $\lambda(y(x_2))$ normálissal jellemezhető "metszősík" és az $F(y(x)) = 0$ felület x_2 -ben érintik egymást. Így:

$$\lambda(y(x_2)) = q \cdot \text{grad } F(y(x_2)) \quad (3.17)$$

ahol q pozitív valós szám, melynek értéke a konkrét modell ismeretében megállapítható. (3.17) további m db feltételt jelent, így (3.15) egyértelmű.

A (3.15-17) peremérték-feladat megoldása azonban lényegesen körülményesebb, mint a kezdetiérték-feladaté. Ezért a gyakorlatban többnyire úgy járnak el, hogy a probléma ismeretében becslést végeznek

$$y(x_2) = y_2 \quad (3.18)$$

értékekre, és a (3.15), (3.17-18) kezdetiérték-feladatot "visszafelé integrálják". A számolt $y(x_1)$ -t összevetve y_1 -gyel és $y(x_2) = y_2$ -t eszerint módosítva az ismételt számolás pontosabbá tehető.

Az optimalizálást szintén a JASTIF-fel végeztük. Az összetettebb feladat nem igényelt jelentősen nagyobb memóriaterületet, a CPU idő azonban - hasonló pontosságú számolás esetén - 10-12 percre nőtt.

4. A szimuláció végrehajtása

4.1. Az adatbázis

Az adatbázis összeállítása szigorú értele-

ben nem sorolható sem a formalizált leíráshoz - noha a leíró paraméterek számát implicit módon ekkor rögzítjük -, sem a matematikai leíráshoz - noha a matematikai modell csak az adatokkal együtt tekinthető konkrétnek -, s értékükre tekintettel kell lennünk a megoldó algoritmus kiválasztásánál is. A formalizált leírás során tett elvi egyszerűsítéseken túlmenően sor kerülhet további elhanyagolásokra, mivel több paraméter értékét csak közelítések-ből, becslésekből ismerjük, és - a megfelelő összefüggések bonyolultsága, esetleg hiánya miatt - gyakran kénytelenek vagyunk figyelmen kívül hagyni hőmérséklettől, összetételtől, stb. való függésüket.

A berendezés adatai:

Számításainkat egy konkrét berendezés tanulmányozása nyomán végeztük, így annak jellemzőit adottnak tekintettük. A vizsgált csőreaktor belső átmérője 1,62 m. A katalizátort vízszintes tálcán helyezik el, az így kialakuló álló ág magassága 7 cm. A reakcióelegy felülről lefelé halad át a rétegen.

A reaktánsok és a katalizátor adatai:

A betáplálásban, illetve a termékek között jelenlevő komponensek közül a következőket vesszük figyelembe: CH_3OH , HCHO , H_2 , O_2 , H_2O , CO , N_2 . Ezek sorszáma rendre $j = 1, 2, \dots, 7$. Legfontosabb termodinamikai adataikat a 2. táblázatban foglaltuk össze [28], feltüntetve egyúttal a betáplálás összetételét is:

	$\frac{M_j}{\text{gmol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_{fj}}{\text{kJmol}^{-1}}$ (900K)	$\frac{C_{pj}}{\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}}$ (900K)	$\frac{\eta_j}{\mu\text{Pas}}$ (900K)	$\frac{\dot{n}_j}{\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}}$
CH_3OH	32,04	-216,3	84,9	29,5	7,97
HCHO	30,01	-124,2	59,3		0
H_2	2,0	0	29,9		0
O_2	32	0	34,4	⌘	2,19
H_2O	18,02	-247,4	39,9	32,5	4,33
CO	28,01	-111,5	32,6		0
N_2	28,02	0	32,1	⌘	8,70

⌘ A levegőre vonatkozó érték $\eta = 38,5 \mu\text{Pas}$

2. táblázat

C_p nem változik számottevően az $0 \leq x_1 \leq 0,35$ és $0 \leq x_2 \leq 0,35$ összetétel- és $400 \leq T \leq 1100$ K hőmérséklet határok között, így átlagolt értékét a betáplálással azonos összetételű, 900 K hőmérsékletű gázra számítottuk ki:

$$C_p = 0,699 \text{ kJ/m}^3 \text{ K}$$

A reaktorban uralkodó nyomás 1 bar, így $\rho = 0,3777 \text{ kg/m}^3$. A reaktánsok átlagos lineáris áramlási sebessége a reaktorban $u = 3,5 \text{ m/s}$. A katalizátorszemcsék közelítőleg gömb alakúak, tehát $4 r_h = d$.

A katalizátor szemcsemérete döntően befolyásolja α és ω értékét, s ezen keresztül a reaktor működését. A továbbiakban a $d = 1 \text{ mm}$ -hez tartozó α -t és ω -t adjuk meg, a számításokban azonban figyelembe vesszük a szemcsemérettől való függésüket is.

Különböző állóágvas reaktorok esetén az üres-térhányadra $\varepsilon = 0,4$ értéket találtak [29]. Csak kivételes méret, illetve forma okozhat 0,35-nél kisebb, vagy 0,45-nél nagyobb ε -t. (Összehasonlítás-

ként: azonos átmérőjű gömbökre, ha a legszorosabb illeszkedés valósul meg:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\sqrt{6}}{12} \pi \simeq 0,36.)$$

Az $\varepsilon = 0,4$ értékhez $\omega = 2835 \text{ m}^2/\text{m}^3$ rendelhető [30]. Ez az ω csak akkor tekinthető reálisnak, ha a szemcséknek kizárólag külső felületet tulajdonítunk, amely viszont a gázfázis oldaláról teljes egészében megközelíthető. Ezek a feltételek esetünkben teljesülnek.

α a NUSSELT-kritérium felhasználásával becsülhető. Jó hővezetőképességű fém töltetekre $50 \leq \text{Re} \leq 1170$ határok között az alábbi közelítés alkalmazható [31]:

$$\text{Nu} = 0,025 \left(\frac{\lambda_t}{\lambda_g} \right)^{0,15} \text{Re}^{0,89}$$

$$\text{Re} = \frac{4 r_h \varrho \bar{u}}{\eta}$$

A viszkozitást a betáplálással azonos összetételű, 900 K hőmérsékletű gázra számítottuk a

[32,33] közelítés szerint, azaz

$$\eta = \frac{\sum_{j=1}^K x_j \sqrt{M_j T_{kr,j}} \eta_j}{\sum_{j=1}^K x_j \sqrt{M_j T_{kr,j}}}$$

$$\eta = 32,3 \mu\text{Pas}$$

Hasonlóan jártunk el a gázelegy hővezetőképességének kiszámítása során is. A [34] közelítés szerint:

$$\lambda_g = \frac{\sum_{j=1}^K x_j \lambda_j (M_j)^{1/3}}{\sum_{j=1}^K x_j (M_j)^{1/3}}$$

$$\lambda_g = 5,61 \cdot 10^{-2} \text{ W/mK}$$

A továbbiakban η -t, λ_g -t a hőmérséklettől és az összetételtől függetlennek tekintjük.

A katalizátorágy hővezetőképessége:

$$\lambda_s = 68,4 \text{ W/mK}$$

(Az indoklásra a későbbiekben visszatérünk.)

Igy

$$Re = 42$$

$$Nu = 1,688$$

$$\alpha = 9,11 \cdot 10^{-2} \text{ kW/m}^2\text{K}$$

A katalizátorágy hővezetőképességének becsléséhez nem állnak rendelkezésre a fentiekhez hasonló, egyszerű, széles körben érvényes összefüggések. A szigetelő és félvezető katalizátorok, illetve a hordozóként felhasznált anyagok még tömbi fázisban sem vezetik jelentősen a hőt, a fémek szemcsehalmozainak hővezetőképessége pedig az eredeti érték 0,1-5 %-a [35]. Az ezüst kivételes tulajdonságai azonban szükségessé teszik, hogy a katalizátorágyban végbemenő konduktív entalpiatranszportot is figyelembe vegyük. A szemcsehalmoz hővezetőképessége itt is lényegesen kisebb, mint a tömbfém esetében.

A csökkenést elsősorban a szemcsék közötti rossz kontaktus okozza, ugyanis az érintkező felületek kicsik és durvák. Ezzel szemben a szemcsék belsejében a hővezetés szinte "akadálytalan".

MASAMUNE kísérletei szerint finom eloszlású, mechanikusan tömörített ezüst porhalmazok hővezetőképessége kb. 0,7 W/mK [36]. A katalizátornak valamennyi szerző által tapasztalt szintereződése azonban sokkal nagyobb mértékben javítja a szemcsék közötti kontaktust, mint a mechanikus tömörítés. A szintereződés eredményeképpen 1-2 nagyságrend eltérés keletkezik a friss és a használt katalizátor hővezetőképessége között [37].

A különböző szemcseméretű frakciók hővezetőképességének arányára elektromos vezetőképességük alapján következtettünk.

$$\lambda_e = 1,6 \text{ S (Siemens) ha } \bar{d} = 0,5 \text{ mm}$$

$$\lambda_e = 5,0 \text{ S (Siemens) ha } \bar{d} = 1,5 \text{ mm}$$

Ha elfogadjuk a szintereződés hatásának SZÉKELY által becsült mértékét, valamint az elektromos vezetőképességekből adódó arányt:

$$\lambda_s = 0,1 \lambda_{Ag} = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ kW/mK ha } \bar{d} = 0,5 \text{ mm}$$

$$\lambda_s = 0,3 \lambda_{Ag} = 1,25 \cdot 10^{-1} \text{ kW/mK ha } \bar{d} = 1,5 \text{ mm}$$

A közbűlső értékeket lineáris interpolációval határoztuk meg.

Közvetlen célunk, hogy különböző működési feltételek mellett kiszámítsuk a reaktor termelését, amihez legalább a metanol és a formaldehid differenciális anyagmérlegének megoldása szükséges. (Alább megmutatjuk, hogy elegendő is.)

A komponensek forrássűrűségeinek formulázásához felhasználandó reakciósebességi egyenletek kvázihomogének, tehát - ha a hőmérséklet és a katalizátor tulajdonságai ismertek - független változóként csak gázfázisbeli, mérhető (nem tranziens) komponensek koncentrációját tartalmazzák. Így természetesen a segítségükkel felírt differenciális komponensmérlegek megoldásai is csak ezek eloszlásáról nyújtanak felvilágosítást.

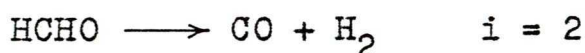
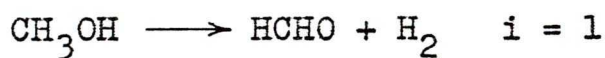
A komponensmérlegekben nem szerepel a N_2 , mivel az adott körülmények között inersnek tekinthető. Így a továbbiakban $K = 6$, s az elemmátrix, $\{a_{1j}\}$:

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3\text{OH} \quad \text{HCHO} \quad \text{H}_2 \quad \text{O}_2 \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{CO} \\
 \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{H} \\ \text{O} \end{array} \left[\begin{array}{cccccc} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 4 & 2 & 2 & 0 & 2 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 2 & 1 & 1 \end{array} \right]
 \end{array}$$

$$\text{rang } \{a_{ij}\} = 3$$

$$R = 6 - 3 = 3$$

Tehát a forrassűrűségek formulázásához 3 lineárisan független kémiai reakció, illetve azok sebességének ismerete szükséges és elegendő.



A fenti reakciók sztöchiometriai mátrixa:

$$\{v_{ij}\} = \left[\begin{array}{cccccc} -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -2 & -1 & 2 & 0 \end{array} \right]$$

$\text{rang } \{v_{ij}\} = 3 = R$, tehát a reakciók valóban li-

neárisan függetlenek.

Az első reakció sebessége egyenlő a metanol katalizátorfelületre irányuló transzportjának sebességével, amely 420 K fölött egyértelműen sebességmeghatározó lépésnek bizonyult. Hajtóereje a c_1/δ koncentrációgradiens. Feltételezzük, hogy a $\delta = 1 \cdot 10^{-4}$ m vastagságú tapadóréteg hőmérséklete azonos a szilárd fáziséval, így a $T_0 = 293$ K-en ismert diffúziós koefficiens segítségével ($D_0 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [38]) felírhatjuk az 1. reakció sebességét:

$$r_1 = \frac{D_0}{\delta} \left(\frac{T_s}{T_0} \right)^2 \omega c_1 \quad (4.1)$$

A 2. reakció a formaldehid homogén bomlása, amelyet elsősorban a felületről deszorbeálódó H gyökök váltanak ki. A bruttó sebességi egyenlet [39]:

$$r_2 = k_2 c_2 \quad (4.2)$$

$$k_2 = 10^{11} \cdot \exp(-188 \text{ kJmol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$$

Feltételezzük, hogy az 1. és a 2. reakcióból származó H_2 nyomban vízzé ég el, és a termékben megtalálható H_2 teljes mennyisége a O_2 elfogyása után keletkezik. Így a 3. reakció sebessége:

$$r_3 = r_1 + r_2$$

A O_2 elfogyása után $K = 5$, $R = 2$, tehát a 3. reakcióra valóban nincs szükség.

(4.1)-ben és (4.2)-ben a komponensek koncentrációi közül csak c_1 és c_2 szerepel, tehát a két szükséges differenciális komponensmérleg egyben elegendő is.

A kvázihomogén reakciósebességi egyenletek alkalmazásával elkerülhető, hogy mindkét fázisra külön anyagmérleget írjunk fel. Az entalpiamérleget azonban már fázisonként kell felállítanunk, mert az áramló gáz és a katalizátorág közötti hőmérsékletkülönbség jelentős, és ennek változása döntően befolyásolja a reaktor működését. Ha nem tételezünk fel termikus egyensúlyt, akkor nemcsak a hőátadás áramsűrűségét kell megbecsülnünk, hanem arról is döntenünk kell, hogy az egyes reakciókkal kapcsolatos entalpiaváltozás a gáz- és/vagy a szil-

lárd fázis entalpiamérlegében szerepeljen-e. A metanol dehidrogénezése ilyen körülmények között egyértelműen a katalizátor felületén, míg a formaldehid bomlása egyértelműen a gázfázisban megy végbe. A víz nyilvánvalóan mindkét módon keletkezik, azonban a homogén és a heterogén reakciókból származó víz mennyiségének arányára csak közvetett információk van.

MADIX CH_3OD -al és $^{18}\text{O}_2$ -nel végzett kísérletei során csak D_2^{18}O -t és H_2 -t talált, tehát hiányzott a H_2O és a D_2 . A deszorbeálódó H_2 magasabb hőmérsékleten, O_2 -t tartalmazó gáztérben bizonyosan elégett volna. (Madix mérései során a $^{18}\text{O}_2$ az ezüst felületén preadszorbeált állapotban volt jelen, s a TPRS/A programozott hőmérsékletű reakció-spektroszkópiás/vizsgálatok felső hőmérséklethatára 400 K volt, tehát kb. a fele az ipari reaktorban uralkodónak.)

Az ebből levonható következtetés, mely szerint a víz kb. azonos mennyiségben keletkezik határfelületi, ill. homogén reakciókban, közvetlenül nem igazolható feltevés. Alkalmazásával azonban jobban megközelíthetjük a reális helyzetet, mintha az egyik vagy a másik lehetőséget kizártuk volna. A



kérdést az sem oldaná meg teljesen, ha pontosan ismernénk a két reakció sebességének arányát. A reakcióban felszabaduló energia ugyanis egyrészt a szilárd fázis, másrészt a termékmolekula (rezgési, később transzlációs) szabadsági fokain összpontosul, tehát a komponensátadást szükségképpen energiatranszport kíséri. Ennek mértékét - gyakorlatilag a reakciót kísérő energiaváltozás fázisok közötti megoszlását - becsülni reménytelennek tűnik.

4.2. Az egyértelműségi feltételek

A stacionárius működés miatt a kezdetiértékek megadásával egyértelművé tehető a (2.6-8) differenciálegyenlet-rendszer.

A betáplálás adatain kívül szükségünk van $\left. \frac{dT_s}{dz} \right|_{z=0+0}$ értékére, melyet a katalizátorágypól által kisugárzott hő mennyiségével hozhatunk összefüggésbe. Feltételezzük, hogy a sugárzási teret az ezüstszemcsék legfelső rétege hozza létre. A szemcsék felülete meglehetősen durva és egyenetlen, így a réteget szürke testnek tekinthetjük, azaz

$\varepsilon_s = a_s$. Ha egy szürke test abszolút fekete testtel (A) áll sugárzási egyensúlyban, akkor a közöttük létrejövő eredő hőáramsűrűség a

$$\dot{q} = \sigma (\varepsilon_s T_s^4 - a_s T_A^4)$$

egyenlettel adható meg. A katalizátorágy és az áramló gáz azonban nincs termikus egyensúlyban, és az utóbbi sem tekinthető abszolút fekete testnek. A valóságos helyzetet jobban megközelítjük, ha figyelembe vesszük a gáz "feketeségi fokát" is:

$$\dot{q} = \sigma (\varepsilon_s T_s^4 - a_s \varepsilon_g T_g^4)$$

Mivel $a_s = \varepsilon_s$

$$\dot{q} = \sigma \varepsilon_s T_s^4 \left(1 - \varepsilon_g \left(\frac{T_g}{T_s} \right)^4 \right)$$

A $\left(\frac{T_g}{T_s} \right)^4$ hányados értéke ($T_g = 600 \text{ K}$, $T_s =$

800 K esetén) kb. 0,3, ε_g pedig határesetben sem

lehetne nagyobb 0,4-nél. (Valójában a jelenlevő apoláris O_2 , N_2 abszorpciója elhanyagolható, és a poláris molekulák elegye a reflektált sugárzással szemben jelentős önabszorpciót mutat.) Összegezve: a katalizátor felső rétege által kisugárzott hő áramsűrűsége jól közelíthető a

$$\dot{q} = \sigma \epsilon_s T_s^4 \quad (4.3)$$

kifejezéssel.

Eddig nem esett szó a gáznak sugárzás által előidézett melegedéséről, amely azonban olyan csekély mértékű - elvi maximuma 7 K -, hogy elhanyagolása jogosnak tűnik.

A felületről kiinduló hőáramsűrűség egyenlővé tehető az odaérkező konduktív hőáramsűrűséggel, azaz

$$\sigma \epsilon_s T_s^4 = \lambda \left. \frac{dT_s}{dz} \right|_{z=0} + 0$$

$$\epsilon_s = 0,7 \text{ [40]}, \quad \lambda = 0,125 \text{ kW/mK}$$

$$\text{Innen} \quad \left. \frac{dT_s}{dz} \right|_{z=0} = 133 \text{ K/m} \quad (4.4)$$

A betáplálás adataiból:

$$\begin{aligned} c_1 | z = 0 &= 4,656 \text{ mol/m}^3 \\ c_2 | z = 0 &= 0 \text{ mol/m}^3 \\ T_g | z = 0 &= 600 \text{ K} \\ T_s | z = 0 &= 800 \text{ K} \end{aligned} \quad (4.5)$$

(4.4) és (4.5) megadásával a modellt egyértelművé tettük.

4.3. A teljes modell

A (2.6-8) modellben $\frac{dT_s}{dz}$ helyett új változót bevezetve felírhatjuk a (4.4-5)-tel egyértelművé tett kezdetiérték-feladatot, felhasználva r_1 -nek és r_2 -nek (4.1-2)-ben megadott kifejezését:

$$\frac{dc_1}{dz} = f_1 = - \frac{D_o}{u\delta} \left(\frac{T_s}{T_o} \right)^2 \omega(d)c_1 = -\beta_{11}T_s^2 \omega(d)c_1$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_2}{dz} = f_2 &= \beta_{11}T_s^2 \omega(d)c_1 - \frac{A_2}{u} \exp(-E_a/RT_g)c_2 = \\ &= \beta_{11}T_s^2 \omega(d)c_1 - \beta_{22}\exp(-E_a/RT_g)c_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dT_g}{dz} = f_3 &= \frac{1}{u c_p} [\alpha \omega(d)(T_s - T_g) - A_2 \exp(-E_a/RT_g) c_2 \Delta H_2^r] = \\ &= \beta_{31} \omega(d)(T_s - T_g) - \beta_{32} \exp(-E_a/RT_g) c_2 \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\frac{dT_s}{dz} = T_s' = f_4$$

$$\begin{aligned} \frac{dT_s'}{dz} = f_5 &= \frac{1}{\lambda(d)} \left[\alpha \omega(d)(T_s - T_g) + \frac{D_o}{\delta} \left(\frac{T_s}{T_o} \right)^2 \omega(d) c_1 \Delta H_1^r \right] = \\ &= \frac{\omega(d)}{\lambda(d)} [\beta_{51}(T_s - T_g) + \beta_{52} T_s^2 c_1] \end{aligned}$$

(A modellezés szempontjából első közelítésben konstansnak tekinthető együtthatókat $\{\beta_{ij}\}$ tartalmazza. Az egyenletek az O_2 elfogyása után érvényes alakjukban szerepelnek.)

(4.6) alapján az optimalizálás során megoldandó peremérték-feladatot is explicit alakban írhatjuk föl. A reaktor működését akkor tekintjük optimálisnak, ha a formaldehid hozamát jellemző

$$\int_0^L \frac{dc_2}{dz} dz \text{ funkcionál maximumértéket vesz föl. A}$$

rendszer Hamilton függvénye:

$$H = \underline{\lambda} \cdot \underline{f}$$

ahol $\underline{\lambda}$ -ra egy $\frac{d\underline{\lambda}}{dz} = - \frac{\partial H}{\partial \underline{y}}$ alakú differenciálegyen-

letrendszer érvényes, melyben $\underline{y}$ komponensei rendre a (4.6) bal oldalán szereplő ismeretlen függvények.

A tömörebb írásmód érdekében vezessük be a $\vartheta_1 =$

$$\vartheta_1(T_g) = \exp(-E_a/RT_g) \text{ és a } \vartheta_2 = \vartheta_2(T_g) = \frac{E_a}{T_g^2} \cdot \vartheta_1(T_g)$$

jelöléseket, így:

$$\frac{d\lambda_1}{dz} = T_g^2 \omega(d) \left(\lambda_1 \beta_{11} - \lambda_2 \beta_{11} - \frac{\lambda_5 \beta_{52}}{\lambda(d)} \right)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dz} = \vartheta_1(T_g) (\lambda_2 \beta_{22} + \lambda_3 \beta_{32})$$

(4.7.)

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_3}{dz} = & \lambda_2 \beta_{22} \vartheta_2(T_g) c_2 + \lambda_3 (\beta_{31} \omega(d) + \\ & + \beta_{32} \vartheta_2(T_g) c_2) + \lambda_5 \beta_{51} \frac{\omega(d)}{\lambda(d)} \end{aligned}$$

$$\frac{d\lambda_4}{dz} = 2 T_s \omega(d) c_1 \left(\lambda_1 \beta_{11} - \lambda_2 \beta_{11} - \frac{\lambda_5 \beta_{52}}{\lambda(d)} \right) - \omega(d) \left(\lambda_3 \beta_{31} + \frac{\lambda_5 \beta_{51}}{\lambda(d)} \right)$$

$$\frac{d\lambda_5}{dz} = -\lambda_4$$

Az irányítási paraméter d , melynek ω -ra és λ -ra gyakorolt hatását vettük figyelembe:

$$\omega = \omega_0 \frac{d_0}{d} \quad \text{és} \quad \lambda = b_1 d + b_0$$

ahol $b_1 = 54,7 \text{ kW/m}^2\text{K}$, $b_0 = 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ kW/mK}$, és $d \in \mathcal{D}[0,5, 2](\text{mm})$.

A (4.6-7) szimultán integrálásával nyerhető koncentráció- és hőmérsékletprofilok akkor írják le az optimálisan működő reaktort, ha az integrálási tartomány bármely pontjában teljesül:

$$H[\lambda(z), \underline{y}(z), d(z)] = \max_{d \in \mathcal{D}} H[\lambda(z), \underline{y}(z), d(z)] \quad (4.8)$$

Ha a megoldás során mindig (4.8)-nak megfele-

lően választjuk d -t, kirajzolódik a $d_{\text{opt}}(z)$ függvény, azaz az optimális szemcseméret-eloszlás.

4.4. A szimulációs terv

A reaktor működését leíró paraméterek között előfordulnak olyanok, amelyekre csak közvetett információnk van. Ha változtatásuk hatását egy teljes hálóterv végigszámolásával kívánnánk meghatározni, akkor - a 11 paraméter mindegyikének 3-3 értéket adva - $3^{11} = 177\ 147$ számú szimulációt kellene elvégeznünk. Valójában ennél kedvezőbb a helyzet. Egyes paraméterekről már a modell és az adatbázis ismeretében, néhány továbbirol a tájékozódó számítások során kiderült, hogy változtatásuk nincs döntő hatással a reaktor működésére. Így a 2. ábrán látható redukált hálóterv szolgált a szimuláció alapjául. A katalizátorszemcsék átmérőjének értéke (d) 0,5 - 2 mm között változott, a többi paraméter aktuális értékét az ábrán tüntettük fel.

4.5. A szimuláció eredményei

A reaktorban kialakuló koncentráció- illetve

hőmérsékletprofilok vizsgálatához a 2. ábra 1. modellje szolgált "alapmodellként", melynek a szimuláció szempontjából kitüntetett paraméterei az alábbiak:

d	$= 2 \text{ mm}$
ω	$= 1417 \text{ m}^2/\text{m}^3$
D_1/δ	$= 1,4 \text{ dm/s}$
A_2	$= 10^{11} \text{ s}^{-1}$
E_a	$= 188 \text{ kJ/mol}$
$r_{\text{ox},g}$	$= r_{\text{ox},s}$
α	$= 91,1 \text{ W/m}^2\text{K}$
λ	$= 0,3 \lambda_{\text{Ag}}$
T_g^0	$= 600 \text{ K}$
T_s^0	$= 800 \text{ K}$
$\text{grad } T_s(0)$	$= 133 \text{ K/m}$

A fenti modell megoldásának grafikonjai a 3-5. ábrán láthatóak, melyek kapcsán az alábbi megállapításokat tehetjük:

A szinezüst katalizátor rendkívül aktív: már $z = 1-2 \text{ mm}$ réteghossznál kialakul az $x = 0,5$ konverzió, mely a következő 1 cm -en gyakorlatilag teljessé válik [51].

A katalizátorágyat kvalitatíve 3 zónára oszthatjuk:

1. "Forró zóna":

A metanol dehidrogéneződéséből és a formaldehid bomlásából származó H_2 pillanatszerűen vízzé ég el. Az áramló gázban és a szilárd fázis határfelületén eredően exoterm reakciók játszódnak le, melyeknek elsősorban a gáz hőmérsékletére gyakorolt hatása szembetűnő: T_g meredeken nő, eléri maximumát. ($T_{g,max} = 1032\text{ K}$) A zóna határát a O_2 elfogyása "jelzi". A metanolra számított konverzió a zóna végén 0,52.

2. "Hideg zóna":

Itt a formaldehid kizárólag dehidrogéneződés révén keletkezik, és a metanolra számított konverzió gyakorlatilag teljessé válik. A megnövekedett formaldehidkoncentráció és a magas hőmérséklet hatására megindul a $HCHO \rightarrow CO + H_2$ reakció. O_2 hiányában H_2O helyett H_2 keletkezik, képződésének sebessége $r_1 + r_2$. Az endoterm folyamatok hatását érzékenyen tükrözi a gáz hőmérsékletének csökkenése, melyhez hozzájárul az átadási á-

ram által okozott hőveszteség is. A szilárd fázis hőmérséklete ugyanakkor nem változik számottevően, mivel a hőátadás és a hővezetés ellensúlyozza az endoterm reakciók hatását. A zóna határát a metanol elfogyása jelezni, aminek a modellben a 10^{-6} - 10^{-8} mol/m³-nél kisebb koncentrációértékek felelnek meg.

3. "Termikus zóna":

Az előző két zónát aszerint neveztük el, hogy ott az exoterm vagy az endoterm reakciók dominálnak, a 3. zónát a hővezetés és a hőátadás alapján jellemezhetjük. A kémiai reakciók háttérbe szorulnak, ugyanis egyrészt a metanol koncentrációja gyakorlatilag 0, másrészt a gázfázis hőmérsékletének rohamos csökkenése lelassítja a formaldehid bomlását. A hőátadás révén a katalizátorágy hőmérséklete lassan emelkedik, tehát $\text{grad } T_g(z)$ csaknem a zóna végéig pozitív. Ennek másodlagos hatása abban áll, hogy az átadott hő egy része a hővezetés által - tehát mintegy megkerülő kapcsolatban - vissza-

jut a "hideg zónába". A metanol gyakorlatilag teljes konverziója miatt $h = s = 0,96(7)$.

A további szimulációk ellenőrzéséhez segítséget nyújthat a szilárd fázis entalpiamérlegének elemzése. A reaktor stacionárius működéséhez elengedhetetlen, hogy a "hideg zónában" lezajló endoterm reakció entalpiaszükségletét a konduktív és az átadási áram fedezze. Ha ezek nem egyenlítik ki egymást, a különbségnek a reaktor végén hővezetés révén kellene belépnie/eltávoznia. Ezt a lehetőséget azonban kizárhatjuk, amit a

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=L-0} = 0 \quad (4.9)$$

összefüggés fejez ki. Mivel a rendszert (4.4-5) segítségével egyértelművé tettük, nem szükséges, hogy (4.9)-et peremfeltételként felhasználjuk. Így a számolt $\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=L-0}$ gradiens vizsgálata lehetővé teszi, hogy 0-tól erősen eltérő érték esetén az adatok vagy a feltevések hibáira következtessünk. (A valóságban $\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=L-0}$ nem szigorúan 0, hanem kis ne-

gativ értéket vehet fel, amely a hősugárzás áramával összemérhető konduktív áramot hoz létre.)

A szilárd fázisban lezajló entalpiatranszport minden összetevője erősen függ a szimuláció több paraméterétől is, ezért a számolt gradiens lecsengése több okból is elmaradhat. Általában azt mondhatjuk: ha a szilárd fázis határfelületén lezajló kémiai reakció által létrehozott entalpiaforrás és az átadási áram különbségének abszolút értéke nagy, akkor ezt a hővezetés csak úgy kompenzálhatja, ha a katalizátorágban rendkívül nagy hőmérsékletgradiens alakul ki, amely azonban nem "cseng le". Nagyobb reaktorhossznál egyes esetekben ez még megtörténhetne, de, ha a $T_s > T_g$ állapot akkor áll elő, amikor $\text{grad } T_s$ még pozitív, úgy ez elvileg sem következhet be. Az egydimenziós modell alapján nem alakulhat ki az adatbázisnak megfelelő stacionárius üzem, ha pl.:

- a) A katalizátorág hővezetőképessége túlságosan kicsi. Itt jegyezzük meg, hogy a hőmérsékletprofilok rendkívül érzékenyek λ -ra. λ elvi maximumát a szinezüst hővezetőképessége jelenti ($\lambda_{Ag} = 0,41 \text{ kW/mK}$), melyet a modellbe helyettesítve tökéletesen izoterm

szilárd fázist kapunk. Ugyanakkor $0,05 \lambda_{Ag}$ -
tel számolva $\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=L-0} > 10^4 \text{ K/m.}$ (2., 3.,
4. szimuláció.)

- b) A belépő gáz és a katalizátorágy felső rétege között túlságosan nagy a hőmérsékletkülönbség, az így kialakuló átadási áramnak nincs reális fedezete. (5-8. szimuláció.)
- c) A metanolnak a katalizátor felületére irányuló transzportja túlságosan gyors. Ekkor a kémiai forrásból származó hő nem tud vezetés útján eltávozni. (6., 9. szimuláció.)
- d) A "hideg zóna" entalpiaszükségletét végső soron a H_2 "forró zónában" lezajló égésének kell fedeznie. Ezt megakadályozhatja az a körülmény, ha a gázban végbemenő oxidációhoz képest lassú a hőátadás, illetve a szilárd fázisban végbemenő oxidációhoz képest lassú a hővezetés. Az 1. modellben szereplő λ és ω értékek mellett ez a probléma nem jelentkezik, ha $r_{ox,g} \simeq r_{ox,s}$. (10-11. szimuláció.)

A fentieket a 6-7. ábra illusztrálja.

A $\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0+0}$ gradiens számításakor használt

(4.3) egyenlet formálisan a vákuumba sugárzó szürke test esetét írja le. Ha a gázt abszolút fekete testnek tekintjük, 133 K/m helyett 91 K/m-t kapunk. Ez a csekély eltérés sem $\text{grad } T_s(z)$ -re, sem $T_{g,\text{max}}$ -ra, sem a zónák helyzetére nincs számottevő hatással. (12. szimuláció.)

$D_0/\delta = 11,4 \text{ dm/s}$ helyett $0,7 \text{ dm/s}$ -mal a koncentrácioprofilokon nem tapasztaltunk számottevő változást. (1. és 13. szimuláció eredményét bemutató 8. ábrát!) Ez a körülmény is arra utal, hogy a szinezüst katalizátor alkalmazása nemcsak (esetleg nem elsősorban) nagy aktivitása miatt előnyös.

A 14. szimulációban a 2. reakció aktiválási energiáját (188 kJ/mol) 2/3 részére csökkentve a HCHO bomlása rendkívüli mértékben felgyorsul, aminek következtében a H_2 zömében homogén fázisban ég el, és a kilépő gázban csak jelentéktelen mennyiségű formaldehid található.

Az 1. szimuláció alapján olyan katalizátorágyak modelljeit is elkészítettük, amelyek különböző szemcseméretű rétegekből állnak. A 9-11. ábrán látható megoldások arra az esetre vonatkoznak, amikor a "forró zóna" 2 mm, a "hideg zóna" 0,5 mm, a "termikus zóna" szintén 2 mm átmérőjű szemcsék-

ből áll.

Az ilyen módon kialakított katalizátorággal működő reaktor paraméterei közül a legszembevetőbb, hogy $h = s = 0,99$. Ennek értelmezéséhez a szilárd fázis entalpiamérlegének elemzésével juthatunk el. Említettük, hogy a "forró zónában" lezajló oxidáció fedezi a "hideg zóna" entalpiaszükségletét, melyet a konduktív és az átadási áram közvetít. A szemcseméret változtatása ellentétes hatással van a két transzportfolyamat sebességére. Kézenfekvőnek látszik, hogy a "hideg zónában" - a hőátadást meggyorsítandó - kisebb ezüst szemcséket kell alkalmazni. Ennek következtében kedvezően alakul a gáz hőmérséklete is, viszonylag gyorsan a kritikus 900 K alá csökken, ami visszaszorítja a formaldehid bomlási reakcióját. Nem elegendő azonban a gáz lehűtéséről gondolkodnunk, az átadott hőt vissza is kell származtatnunk a viszonylag kis hosszúságú "hideg zónába". Ennek érdekében a "termikus zónában" nagyobb átmérőjű, jobb hővezetést biztosító szemcséket kell elhelyezni. A nagyobb szemcséknek a hőátadás sebességére gyakorolt kedvezőtlen hatása nem jelent problémát, a gáz hőmérséklete ugyanis itt már kellően alacsony, s a viszonylag hosszú

"termikus zóna" végén a két fázis hőmérséklete így is közel egyenlő. A "forró zóna" esetében hasonló a helyzet. A szinezüst katalizátor rendkívül nagy aktivitása lehetővé tenné, hogy a hővezetés meggyorsítása érdekében itt is nagyobb, 2 mm-es szemcséket helyezzünk el. A "forró zónára" jutó réteg-hossz azonban nem éri el a 2 mm-t, így a szemcse-méret-eloszlás szempontjából irreális lenne a "forró zónát" a "hideg zónától" különválasztva tárgyalni.

A fentebb ismertetett módosítás 2,(3)%-kal növeli meg a reaktor termelését. Egyes modellek alapján azonban ez a növekedés nagyobbak adódott. Ha a számításokban a hőmérséklettől függetlennek tekintett α és V 800 K-re vonatkozó értékét használjuk, a hozam 5 %-kal (93 %-ról 98 %-ra) emelkedik. (15. szimuláció.) Ha a 2. reakcióban preexponenciális tényezőnek az $5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ értéket fogadjuk el 10^{11} s^{-1} helyett, akkor az ismertetett szemcseméret-eloszlás kialakítása tetemes hozamnövekedést ígér: 85 % helyett 94 %-ot. (A 16. szimuláció eredményét a 12. ábra mutatja be.)

Kérdés, hogy az ismertetett egyszerű változat mennyire közelíti meg az optimális elrendezést.

4.6. Az optimalizálás eredménye

Az optimalizálást a Pontrjagin-elv segítségével hajtottuk végre. Megkerestük a réteghossz függvényében d -nek mint irányítási paraméternek azon értékeit, melyek a $\int_0^L \frac{dc_2}{dz} dz$ funkcionált, azaz a formaldehid hozamát maximálissá teszik. Ennek érdekében - a 3.2. pontban mondottak értelmében.- (4.6-7)-t "visszafelé" integráltuk, amihez felhasználtuk az 1. modell segítségével nyert eredményeket. Az optimalizáló eljárás a "hideg zóna" végpontjából (z_2) indult, melyhez a következő kezdeti-értékek tartoznak:

$$\begin{aligned} c_1(z_2) &= 0,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/m}^3 \\ c_2(z_2) &= 4,60 \text{ mol/m}^3 \\ T_g(z_2) &= 862 \text{ K} \\ T_s(z_2) &= 818 \text{ K} \\ \left. \frac{dT_s}{dz} \right|_{z=z_2-0} &= 870 \text{ K/m} \end{aligned}$$

λ elemeinek kezdetiértékeit a szokásos módon választottuk: $\lambda_i = 1$, ha $i = 2$, $\lambda_i = 0$, egyébként ($i =$

= 1,2,...,5)

Az optimalizálás eredménye: A "hideg zónában" a lehető legkisebb szemcseméretet kell alkalmazni. Mivel a források gyakorlatilag eltűnnek a "termikus zónában", ezért ott olyan rétegezést kell megvalósítani, amely az optimálisan kialakított "hideg zóna" hőszükségletét fedezi. Az átmérő alsó és felső határát a teljes réteghossz mentén azonos módon rögzítettük ($0,5 \leq d \leq 2 \text{ mm}$), így az optimális működésű reaktor éppen a 9-11. ábrán bemutatott koncentráció-, illetve hőmérsékletprofilokkal jellemezhető.

5. Diszkusszió

A BASF-szabadalom [18] által előírt rétegezést, $d(z)$ -t a 13. ábra alapján összevethetjük a Pontrjagin-elv segítségével nyert $d_{\text{opt}}(z)$ függvényvel. Az optimalizálás igazolta azt az igénypontot, amely szerint a reaktor elején kisebb, azt követően nagyobb szemcséket kell alkalmazni. A "hideg zónában" - ahol a lehető legkisebb szemcsék alkalmazása jelenti az optimumot - $d(z)$ és $d_{\text{opt}}(z)$ értékei gyakorlatilag megegyeznek. Az optimumelv szerint ezt követően nyomban nagyobb átmérőjű, jó hővezetést biztosító szemcséket kell elhelyezni. Ezzel szemben a BASF szabadalom fokozatos átmenetet ír elő.

Megítélésünk szerint az utóbbi követelmény sem a kémiai reakciókkal, sem a reaktorban zajló hőforgalommal nincs összefüggésben. A hozam problémáin túl azonban tekintettel kell lennünk néhány gyakorlati szempontra is. Ha az optimumelvet követve közvetlenül a 2 mm-es szemcsékre kívánjuk teríteni a 0,5 mm-eseket, gondoskodnunk kell arról, hogy a kisebb szemcsék ne kerüljenek be az alsó rétegbe és ne hulljanak alá. Ezt az optimumelv meg-

sértése nélkül megoldhatjuk, ha a két réteg közé finom ezüsthálót helyeztünk. Feltéhetőleg ezt a célt szolgálja a BASF szabadalom által javasolt fokozatos átmenet is, amely ugyan nem felel meg az optimumelvnek, viszont hasznosítja az ezüst elektrolitikus tisztítása során nyert középső szemcsefrakciót is.

Semmiképpen sem lehet kulcskérdés, hogy az említett átmenet hány "lépcsőben" történik. $d(z)$ ugyanis sohasem szigorúan lépcsős függvény, hiszen a különböző szemcseméretű rétegek találkozásánál bizonyos mértékű keveredés lép fel és átlagértékek alakulnak ki.

A $d(z)$ és $d_{\text{opt}}(z)$ közötti különbség kizárólag a "forró zónában" szembeötlő. A "forró zóna" szemcseméret-eloszlásának vizsgálatát azonban több körülmény is nehezíti. Az itt lejátszódó reakciók "felfutása" - a katalizátor rendkívül nagy aktivitása ellenére - a számítotttnál bizonyára jobban elhúzódik. Továbbá a "forró zóna" és a "hideg zóna" határa sem olyan éles, mint ahogyan azt kénytelenek vagyunk feltételezni. (Részleges átfedésük figyelembevétele ugyanis rendkívül megnehezítené a matematikai leírást.) Végeredményben az exoterm

reakciók tartománya a szimuláció során a valóságosnál rövidebbnek adódott, s ezért volt szükség a "forró zónában" a lassúbb reakciót, gyorsabb hővezetést biztosító nagyobb szemcsékre.

A különböző szemcseméretű rétegekből álló katalizátorágyak modelljével kapcsolatban eddig nem tértünk ki arra a kérdésre, hogyan formulázzuk a transzportegyenleteket a rétegek találkozási helyein. Tegyük fel, hogy $z = Z$ -nél illeszkedik a két réteg (I és II). A $c(z)$ és $T(z)$ függvények nem okoznak nehézséget, mivel a $z = Z$ helyen mindkét oldalról folytonosak, bár általában nem differenciálhatóak. A $\text{grad } T_s(z)$ függvénynek azonban itt szakadása van. A bal és jobb oldali differenciálhányados között kapcsolatot találhatunk, ha - mint a peremfeltételek megadásánál is szokásos - feltételezzük, hogy a konduktív hőáramsűrűség bal és jobb oldali határértéke egyenlő:

$$\lambda_I \left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=Z-0} = \lambda_{II} \left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=Z+0}$$

A fentiek figyelembevételével a következőképpen jellemezhetjük a szimuláció során nyert kon-

centráció-, illetve hőmérsékletprofilokat: A (2.6-8) modell jobb oldalának véges számú elsőfajú szakadási helye van. Ezekben a pontokban is ismertek a bal és jobb oldali határértékek, az integrálás intervallumonként elvégezhető. A modell megoldásai intervallumonként analitikus függvények, melyekre a végpontokban a következő megállapítás érvényes:

Állandó szemcseméret esetén az 1-2. zóna érintkezési pontjában $c_1(z)$ és $c_2(z)$ analitikus, $T_g(z)$ nulladrendben, $T_s(z)$ elsőrendben érintkezik.

Különböző átmérőjű szemcsékből álló rétegek érintkezési pontjában a fenti függvények mindegyike nulladrendben érintkezik.

A (kvázi-)adiabatikus működésű kontakt katalitikus reaktoroknál gyakran tapasztalható, hogy a gázfázis és az álló katalizátorágy nincs termikus egyensúlyban. A korábbiakban láttuk, hogy ez a megállapítás a formaldehid reaktorra is igaz. Érdemes tehát a metanol oxidatív dehidrogénezésére felírt (2.6-8) matematikai modell alapján bővebben foglalkozni a gáz és a szilárd fázis közötti termikus egyensúly kialakulásának feltételeivel.

A termikus egyensúlytól való eltérés körülményeinek tisztázása érdekében tehát a (2.6-8) mo-

dell alapján végeztünk szimulációt. Itt is megköveteltük, hogy a reaktor autoterm üzemmódban működjék, és a reaktor kimenetén reális $\text{grad}(T_g)$ értékek alakuljanak ki. Feltételeztük viszont, hogy a $z = 0$ helyen a két fázis hőmérséklete azonos. A működési paraméterek szisztematikus változtatásával azt vizsgáltuk, milyen tényezőktől függ a $z(0,L)$ helyeken kialakuló, fázisok közötti hőmérsékletkülönbség.

Nyilvánvaló, hogy a gázfázisra felírt differenciális entalpiamérlegben található három tagnak, nevezetesen a konvekciónak, az átadásnak és a forrásnak a viszonya szabja meg a gázfázis hőmérsékletét. Ezek közül a forrás és a konvekció hányadosa definíciószerűen a III. Damköhler-szám:

$$Da_{III} = \frac{\dot{q}_{r,g} L}{c_p \bar{u} T_o}$$

ahol $\dot{q}_{r,g}$ a $\left| \sum_{i=1}^{m_g} r_{i,g} \Delta H_i^r \right|$ kifejezés reaktorhosszra számított integrál-középértéke.

Ehhez hasonlóan érdemes egy újabb dimenzió-

mentes számmal kifejezni a forrás és az átadás viszonyát is:

$$Fe = \frac{\dot{q}_{r,g}}{\alpha \omega \Delta T} \quad (5.1)$$

Megjegyezzük, hogy a [19]-ben felsorolt 284 dimenziómentes szám közül egy sem fejezi ki az (5.1) hányadost. Nem került el figyelmünket, hogy a Kirpicsev-számban $(Ki_q = \frac{q^{\#} L}{\lambda \Delta T}) q^{\#}$ - a "külső hőforrás áramsűrűsége" - helyébe $\dot{q}_{r,g}/\omega$ -t írva, majd a Nusselt-számmal $(Nu = \frac{\alpha L}{\lambda})$ osztva Fe-hez hasonló mennyiséget kapunk. Továbbá [52]-ben is

szerepel egy $\frac{\dot{q}_r R^2}{(k + \frac{4}{3} \frac{\sigma T^3}{d}) \Delta T}$ jellegű mennyiség,

melyben R a csőreaktor sugara. k-t mint a reaktor falának hőátbocsájtási tényezőjét értelmezik, de $[k] = W/mK$, tehát valójában hővezetési tényezőről van szó. Ezek az irodalomban megtalálható számok csak átalakítások után alkalmasak arra, hogy a kémiai forrás és az átadás viszonyát kifejezzék. Ezért jogosnak tűnik, hogy (5.1)-t definíció-egyenletnek tekintsük. Az új dimenziómentes számot professzorunk, Fejes Pál tiszteletére jelöljük Fe-vel.

Da_{III} és Fe dimenziómentes csoportba foglalja mindazokat a paramétereket, amelyek a kezdeti termikus egyensúlytól való eltérést befolyásolják. Ha az eltérés mértékét a $T_g(z) - T_s(z)$ különbség maximumával, ΔT_{max} -mal jellemezzük, a szimuláció eredménye alapján összefüggést adhatunk meg ΔT_{max} és Da_{III} Fe között. Az így nyert $\Delta T_{max} = f(Da_{III}, Fe)$ függvényt a 14. ábra szemlélteti, ahol az egyes szimulációs pontok mellett feltüntettük Fe aktuális értékét is. Az ábrán szereplő adatokból számolt korrelációs együttható értéke 0,9999, tehát indokolatlan lenne lineárisnál bonyolultabb függést keresni. A regressziós egyenes egyenlete:

$$\Delta T_{max} = a \cdot Da_{III} \cdot Fe + b$$

melyben $a = 2464 \pm 283$, $b = 5,1 \pm 2,2$.

Fe viszonylagos állandósága a szigorúan autoterm üzemmóddal függ össze. Az endoterm reakciók ugyanis döntően a szilárd fázis határfelületén mennek végbe, így - ha az átadás és a kémiai reakció sebessége jelentősen eltérne -, autoterm üzemmódban stacionárius működés ki sem alakulhatna.

Az ábra kifejezi, hogy a két fázis csak

$Da_{III} Fe = 0$ esetén van szigorú termikus egyensúlyban, ami legegyszerűbben akkor valósulhat meg, ha a homogén reakciók sebessége elhanyagolható a határfelületi reakciókéhoz képest. Ez a heterogén katalitikus folyamatok többségében teljesül, tehát valóban csak bonyolultabb esetben van szükség mindkét fázis entalpiamérlegére.

Összefoglalás

Elkészítettük a metanol oxidatív dehidrogénezését megvalósító, szinezüst-katalizátorral működő reaktor matematikai modelljét, amely a kémiai forráson és a gázfázisban végbemenő konvekcion túlmenően figyelembe veszi a fázisok közötti hőátadást és a katalizátorágban zajló hővezetést is. A leírás adatbázisát az irodalomban közölt eredmények alapján állítottuk össze.

Feltételezéseink szerint a stacionárius működésű reaktorban a katalizátorág tengelye mentén három zóna alakul ki, melyek közül az elsőben a metanol dehidrogéneződése és a keletkező dihidrogén égése dominálnak. A másodikban - a dioxigén elfogyása és a formaldehid mennyiségének növekedése nyomán - a dehidrogéneződés és a termék bomlása lesznek a legfontosabb reakciók. A harmadik zónában a koncentráció- és hőmérsékletviszonyoknak megfelelően a kémiai reakciók háttérbe szorulnak, így a fázisok közötti hőátadás és a katalizátorágban zajló hővezetés lesznek a jellemző folyamatok. E feltételezés alapján, az általunk kidolgo-

zott modell segítségével megvizsgáltuk, milyen hatással van az egyes paraméterek változása a reaktor működésére. Különösen érdekesnek bizonyult az olyan reaktorok modellezése, amelyekben a katalizátorággy különböző szemcseméretű rétegekből áll. Az átlagos szemcseméret változása ugyanis hatással van a fázisokban kialakuló hőmérsékletprofilra, s ezáltal a reaktor termelésére.

A Pontrjagin-elv segítségével megkerestük - a réteghossz függvényében - a szemcseméretnek mint irányítási paraméternek azon értékeit, amelyek a formaldehid termelését maximálissá teszik. Az e tárgyban bejelentett szabadalmak igénypontjai és az általunk elvégzett optimalizálás eredményei messzemenő analógiát mutatnak.

Köszönetet mondok Dr. F e j e s Pál egyetemi tanárnak, aki a vezetése alatt álló tanszéken lehetővé tette dolgozatom elkészítését. A kérdésfelvetés és az alapkoncepció kidolgozása egyaránt tőle származik, amiért külön köszönettel tartozom. Hálás vagyok hasznos tanácsaiért, melyekkel a tájékozódó számításoktól a dolgozat végső formába öntéséig segítségemre volt.

Köszönet illeti Dr. V a r g a Károly egyetemi docenst, aki a felmerülő kérdésekről rendkívüli segítőkészséggel konzultált velem és elvégezte a kézirat első javítását.

Jelölések

a	elnyelőképesség (hőszugárzással szemben)
a_{lj}	az elemmátrix eleme; a j -ik komponens 1 mólja a_{lj} mól tartalmaz az l -ik elemből
c_p	az egységnyi térfogatú elegy átlagolt hőkapacitása állandó nyomáson
c_j	a j -ik komponens koncentrációja
d	szemcseátmérő
h	hozam
j_i	az i -ik extenzív mennyiség konduktív áramsűrűségének abszolút értéke
j_t	az átadási áramsűrűség abszolút értéke
k_i	az i -ik reakció sebességi együtthatója
m_j	a j -ik komponens tömege
m_l	az l -ik elem tömege
$\dot{n}_j$	a j -ik komponens áramsűrűsége
p	nyomás
q_i	az i -ik extenzív mennyiség forrássűrűsége

$\dot{q}$	hőáramsűrűség
r_h	hidraulikus sugár
r_i	az i-ik reakció térfogattal osztott sebessége
s	szelektivitás
u	a fluidum lineáris sebessége a katalizátorrétegben (abszolút értékben)
x	konverzió
x_j	a j-ik komponens móltörtje
w	a tömegközéppont sebességének abszolút értéke
w	térfogati áramlási sebesség
z	helykoordináta (a reaktor tengelye mentén mért réteghossz)
A_i	az i-ik reakció sebességi együtthatójának preexponenciális tényezője
C_j	a j-ik extenzív mennyiség kapacitásfaktora
$C_{p,j}$	a j-ik komponens moláris hőkapacitása állandó nyomáson

D	diffúziós együttható
E	az extenzív változók száma
E_a	aktiválási energia
H_j	a j-ik komponens moláris entalpiája
ΔH_i^r	az i-ik reakciót kísérő entalpiaváltozás
J_i	az i-ik extenzív mennyiség teljes áram- sűrűségének abszolút értéke
K	a komponensek száma
L	a komponenseket alkotó elemek száma
L	a katalizátorréteg vastagsága (a 4. fe- jezetben)
L_{ij}	az i-ik extenzív mennyiség konduktív á- ramsűrűségének kifejezésében a j-ik ex- tenzív mennyiség gradienséhez tartozó vezetési együttható
M_j	a j-ik komponens relatív molekulatömege
M_l	az l-ik elem relatív atomtömege
N_j	a j-ik komponens kémiai anyagmennyisége
Nu	Nusselt-szám $Nu = \frac{\alpha \cdot r_h}{\lambda}$
Pe	Peclet-szám $Pe = \frac{\bar{u} L c_p}{\lambda_s}$

R	sztoichiometriai szabadsági fok
R	az általános gázállandó ($R = 8,314 \text{ J/mol K}$)
Re	Reynolds-szám $Re = \frac{4r_h \cdot \xi \cdot \bar{u}}{\eta}$
T	termodinamikai hőmérséklet
V	moláris térfogat
α	hőátadási tényező (a 4. fejezetben)
β	átadási tényező
$\Delta\Gamma_{12}$	a Γ intenzitásparaméternek az 1-2. fázis határfelülete közelében mérhető különbsége; hajtóerő
δ	a katalizátor felületéhez tapadó mozdulatlan fluidumréteg vastagsága
ε	ürestérhányad
ε_S	sugárzási tényező ("feketeségi fok")
η	dinamikai viszkozitás
Θ	boritottság
λ	hővezetési együttható
λ_e	elektromos vezetőképességi együttható

v_{ij}	a sztöchiometriai mátrix eleme; a j-ik komponens sztöchiometriai együtthatója az i-ik reakcióegyenletben
ρ	tömegsűrűség
ρ_i	az i-ik extenzív mennyiség sűrűsége
σ	a Stefan-Boltzmann állandó ($\sigma = 5,72 \cdot 10^{-11} \text{ kW/m}^2 \text{ K}^4$)
τ	idő
ω_{12}	az 1-2. fázis teljes határfelülete a rendszer egységnyi térfogatában
$\bar{x}$	átlagérték
$\underline{x} = [x_i]$	oszlopvektor
$\{X_{ij}\}$	mátrix
x^0	kezdetiérték ($x^0 = x _{z=0}$)

Indexek:

A	abszolút fekete test
f	képződési érték
g	a gázfázist jellemző mennyiség

kr	kritikus érték
max	maximális érték
opt	optimális érték
s	a szilárd fázist jellemző mennyiség

Irodalom

- [1] KAFAROV, V.V.,: Metodü Kibernyetyiki v
Himii i Himicseszkoj Tyehnologii p.
225, Izd. Himija, Moszkva 1976
- [2] VITVICKIJ, V.I., MUHLENOV, I.P., AVERBUH,
A.Ja.: Zs. Prikladnoj Himii, 39. 1124
1966
- [3] GAVRILIN, V.N., POPOV, B.I.: Kinyetyika i
Kataliz 6. 884 1965
- [4] BAMFORD, C.H., TIPPER, C.F.H.: Comprehen-
sive Chemical Kinetics Complex Catali-
tic Processes p. 224 Elsevier, New
York 1978
- [5] ROBB, D.A., HARRIOTT, P.: J. Catal, 35.
176 1973
- [6] KALIJA, M.L., KIRICSENKO, O.A., BRAJLOVSZ-
KIJ, Sz.M., TYOMKIN, O.N.: Kinyetyika
i Kataliz 19. 1508 1978
- [7] TYOMKIN, O.N. et al.: Kinyetyika i Kataliz
20. 1055 1979

- [8] SCSEBANY, G.T.: Kand. ért. Odesszai Technológiai Intézet 1968
- [9] BHATTACHARYYA, S.K., NAG, N.K., GANGULY, N.D.: J. Catal. 23. 158 1971
- [10] KILTY, P.A., SACHTLER, W.M.: Cat. Rev. - Sci. Eng. 10. 1 1976
- [11] KILTY, P.A., SACHTLER, W.M., ROL, N.C.: Proc. Int. Congr. Catal. 5th, 1972 p. 929
- [12] MADIX, R.J.: Adv. Catal. 29. 39 1980
- [13] WACHS, I.E., MADIX, R.J.: J. Catal. 53. 208 1978
- [14] WEISERMEL, K., ARPE, H.J.: Industrielle Organische Chemie, Verlag Chemie, New York 1976
- [15] SATTERFIELD, Ch.N.: Heterogeneous Catalysis in Practice p. 194, McGraw-Hill Book Company, New York 1980
- [16] ONUSKA, F., JANAK, J., DURAS, S., KREMAROVA, M.: J. Chromatogr. 40. 209 1969
- [17] 1 231 229 NSZK szabadalom

- [18] 24 44 586 NSZK szabadalom
- [19] CRC-Handbook of Chem. and Physics, 52nd Edition, CRC, Ohio 1972
- [20] BOJARINOV, A.I., KAFAROV, V.V.: Optimalizálás a vegyiparban p. 38, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1973
- [21] SZÜCS E.: Hasonlóság és modell p. 99, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1972
- [22] 1.[21] p. 43
- [23] HOLDERITH J.: Kémiai reaktorok modellezésének néhány kérdése. A kémia újabb eredményei 16. Akadémiai Kiadó, Budapest 1973
- [24] 1.[23] p. 179
- [25] BENEDEK P.: Örökzöld témák. A vegyészmérnöki tudomány törvényei, Akadémiai Kiadó, Budapest 1979
- [26] GYARMATI I.: Nemegyensúlyi termodinamika p. 34, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1976
- [27] HOLDERITH J., SZMIRNOV, N.I.: Magy. Kém. Folyóirat 72. 219 1965

- [28] STULL, D.R., WESTRUM, E.F., SINKE, G.C.:
The Chemical Thermodynamics of Organic
Compounds. John Wiley and Sons, New
York, 1969
- [29] PAVLOV, K.F., ROMANKOV, P.G., NOSZKOV, A.A.:
Vegyipari műveletek és készülékek szá-
mitásai p. 397, Műszaki Könyvkiadó,
Budapest 1958
- [30] PERRY, J.H.: Vegyészmérnökök kézikönyve p.
461, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1968
- [31] KASZATKIN, A.G.: Alapműveletek, gépek és
készülékek a vegyiparban p. 315, Műsza-
ki Könyvkiadó, Budapest 1976
- [32] 1. [29] p. 18
- [33] 1. [30] p. 409
- [34] 1. [30] p. 419, p. 442
- [35] 1. [15] p. 344
- [36] MASAMUNE, S., SMITH, J.M.: J. Chem. Eng.
Datta 61. 4 11 1969
- [37] SZÉKELY J., EVANS, W., SOHN, H.Y.: Gas-
Solid Reactions, Academic Press, New
York 1976

- [38] 1.[15] p. 335
- [39] VITVICKIJ, A.I., AVERBUH, A.Ja.: Zs. Prikladnoj Himii 42. 230 1969
- [40] 1.[30]p. 970
- [41] STREHÓ M.: Stiff-típusú közönséges differenciálegyenletek megoldásáról p. 18, SZTAKI, Budapest 1976
- [42] ROSENBROCK, H.H.: Comput. J. 5. 329 1963
- [43] CAILLAUD, J.B., PADMANABHAN, L.: Chem. Eng. J. 2. 227 1971
- [44] VILLADSEN, J.: Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation, Prentice-Hall Inc., New York 1978
- [45] 1.[44]p. 322
- [46] GEAR, C.W.: Comm. ACM 14. 176 1971
- [47] STREHÓ M.: Magánközlés
- [48] PONTRJAGIN, BOLTYANSZKIJ, GRAMKRELIDZE, MISCSSENKO: Optimális folyamatok elmélete p. 19, Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó, Budapest 1968

- [49] SZLINYKO, M.G.: *Mogyeliroványije i Optimizácija Katalityicseszkih Processzov* p. 138, Izd. Nauka, Moszkva 1965
- [50] 1. [49] p. 59
- [51] *Modern Chemical Processes Vol. III.* p. 85.
Reinhold P.C. New York 1954
- [52] 1. [30] p. 471

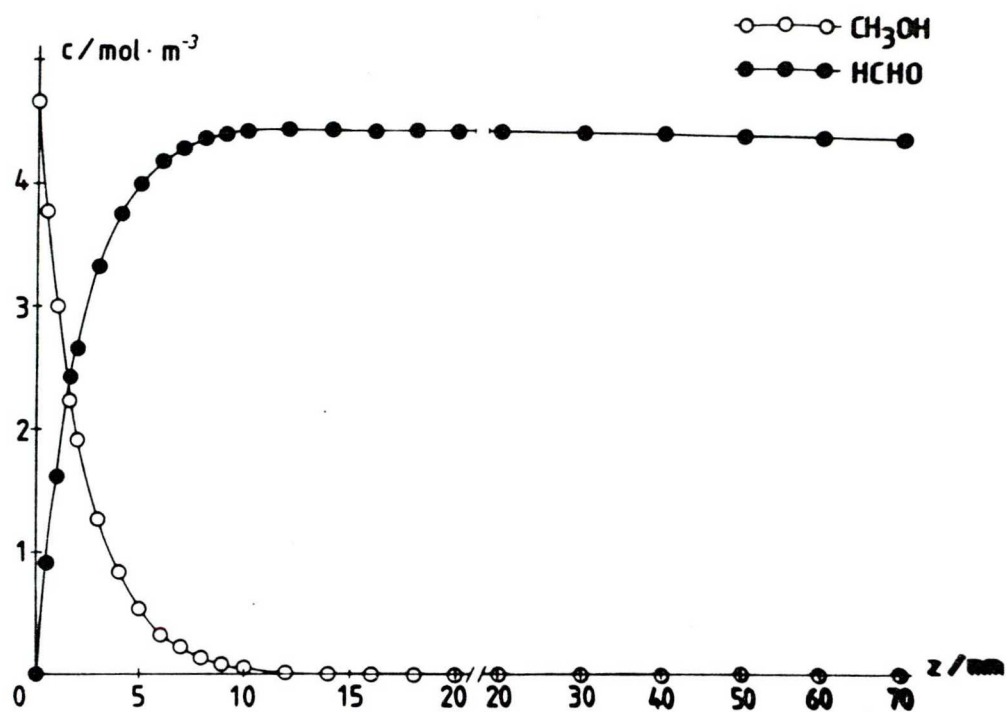
ÁBRÁK

[illegible]

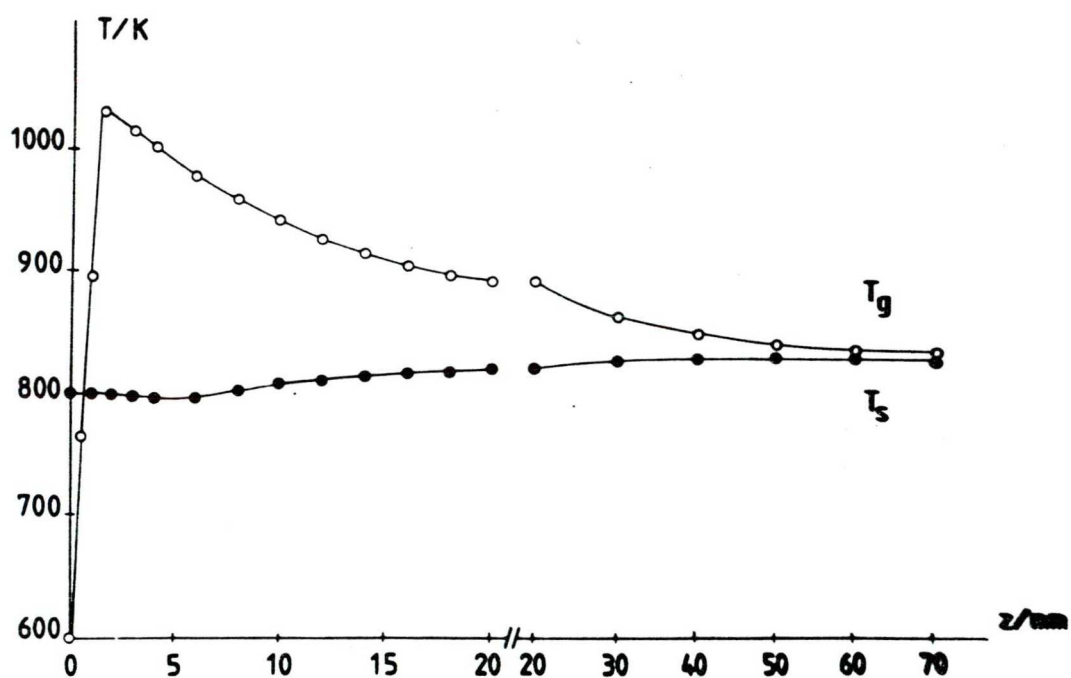
		$Da_{III} \cdot Fe = 0,1028$	17
		$Da_{III} \cdot Fe = 0,0827$	18
	$\lambda = \lambda_{Ag}$	$Da_{III} \cdot Fe = 0,0637$	19
	$\lambda = 0,1 \lambda_{Ag}$	$Da_{III} \cdot Fe = 0,0476$	20
1	$\lambda = 0,05 \lambda_{Ag}$	$Da_{III} \cdot Fe = 0,0283$	21
$d = 2 \text{ mm}$	$T_g^0 = 420 \text{ K}, T_s^0 = 750 \text{ K}$	$D_1 / \delta = 2,8 \text{ dm/s}$	6
$D_1 / \delta = 1,4 \text{ dm/s}$	$T_g^0 = 500 \text{ K}$	$T_s^0 = 900 \text{ K}$	8
$A_2 = 10^{11} \text{ s}^{-1}$	$D_1 / \delta = 2,8 \text{ dm/s}$		9
$E_a = 188 \text{ kJ/mol}$	$r_{ox,g} = 3 r_{ox,s}$		10
$\omega = 1417 \text{ m}^2/\text{m}^3$	$r_{ox,g} = 2 r_{ox,s}$		11
$\alpha = 91,1 \text{ W/m}^2\text{K}$	$\text{grad } T_s(0) = 91 \text{ K/m}$		12
$\lambda = 0,3 \lambda_{Ag}$	$D_1 / \delta = 0,7 \text{ dm/s}$		13
$\text{grad } T_s(0) = 133 \text{ K/m}$	$E_a = 125 \text{ kJ/mol}$		14
	$T_{ref} = 800 \text{ K}$		15
$r_{ox,g} = r_{ox,s}$	$A_2 = 5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$		16
$T_g^0 = 600 \text{ K}$			
$T_s^0 = 800 \text{ K}$			

2. ábra

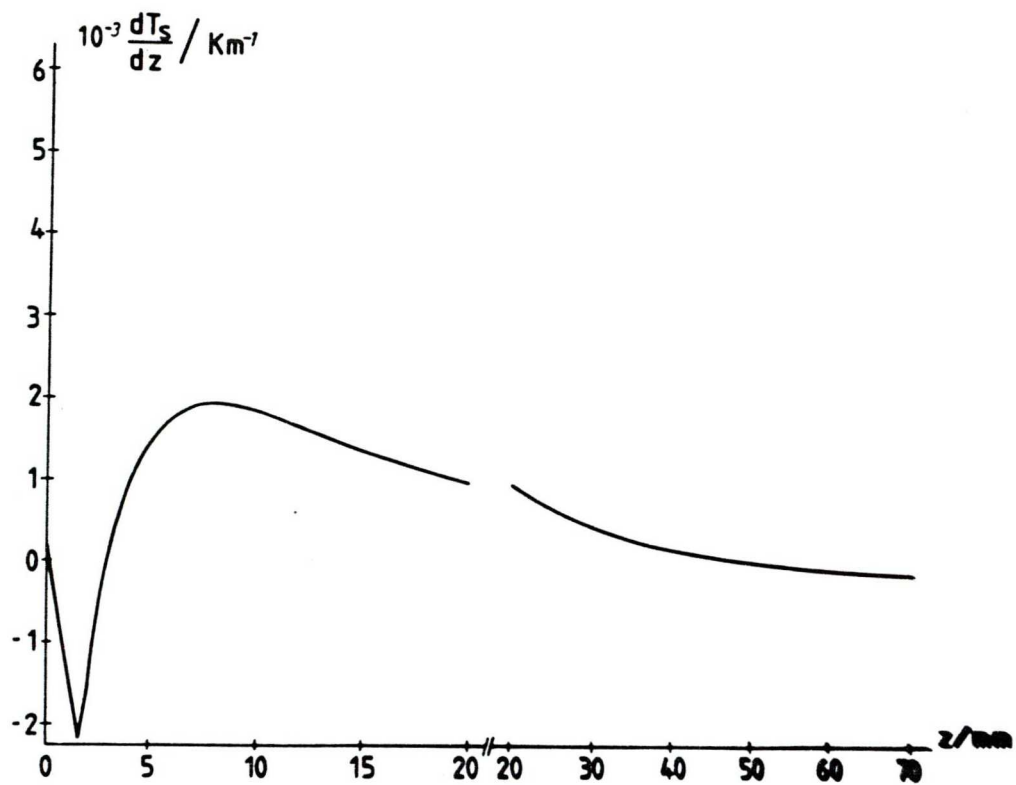
Az adatbázis és a szimulációs terv



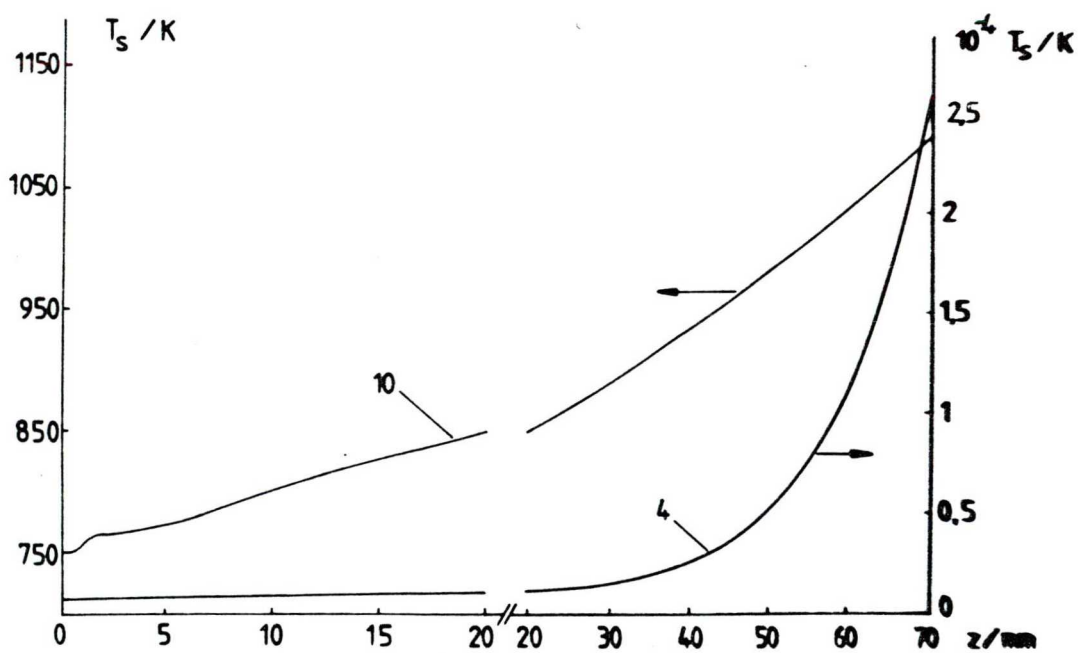
3. ábra



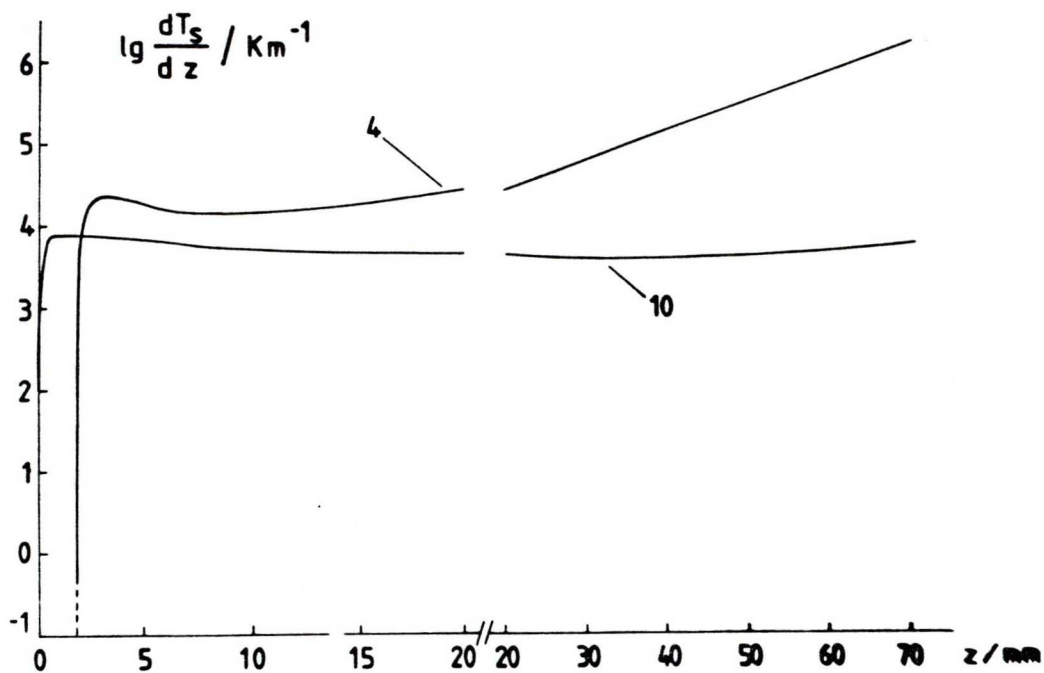
4. ábra



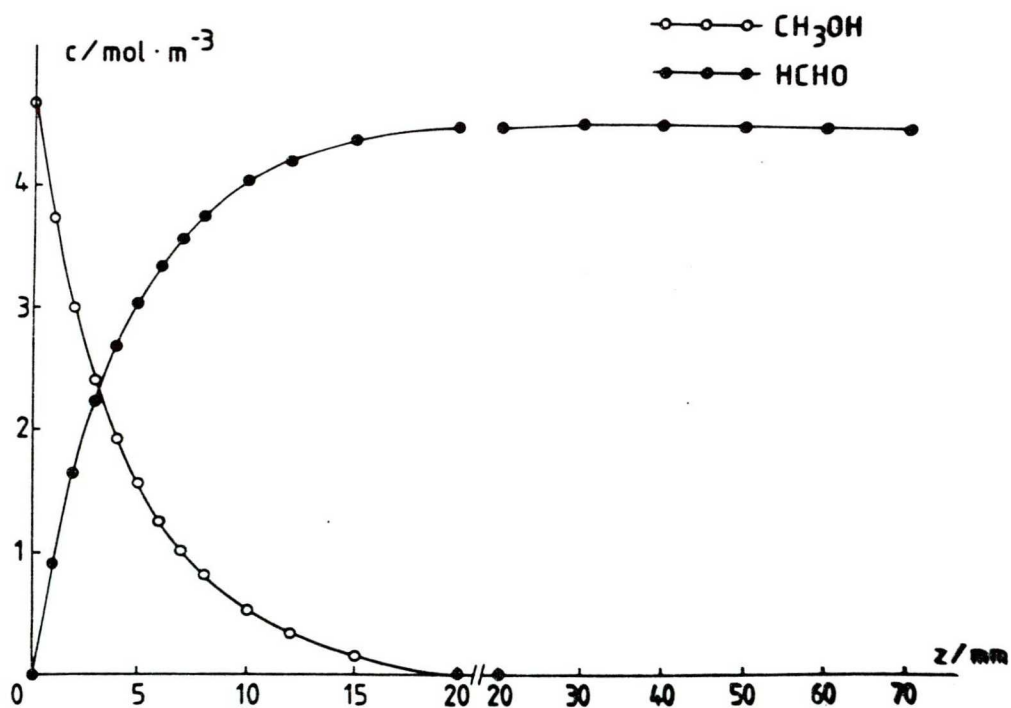
5. ábra



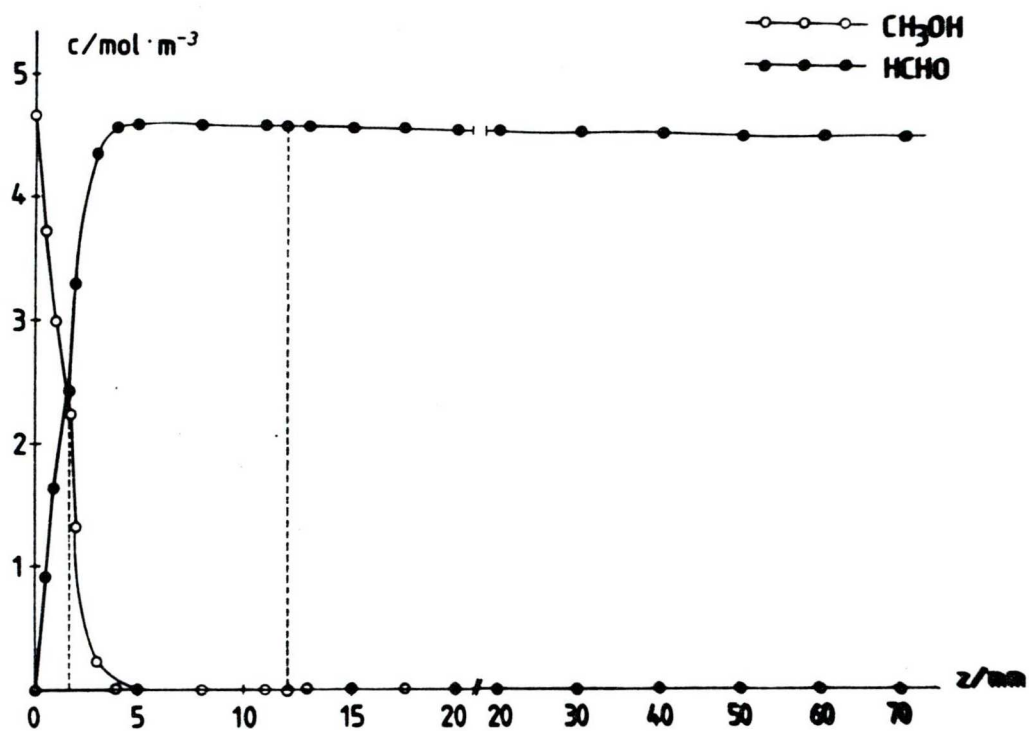
6. ábra



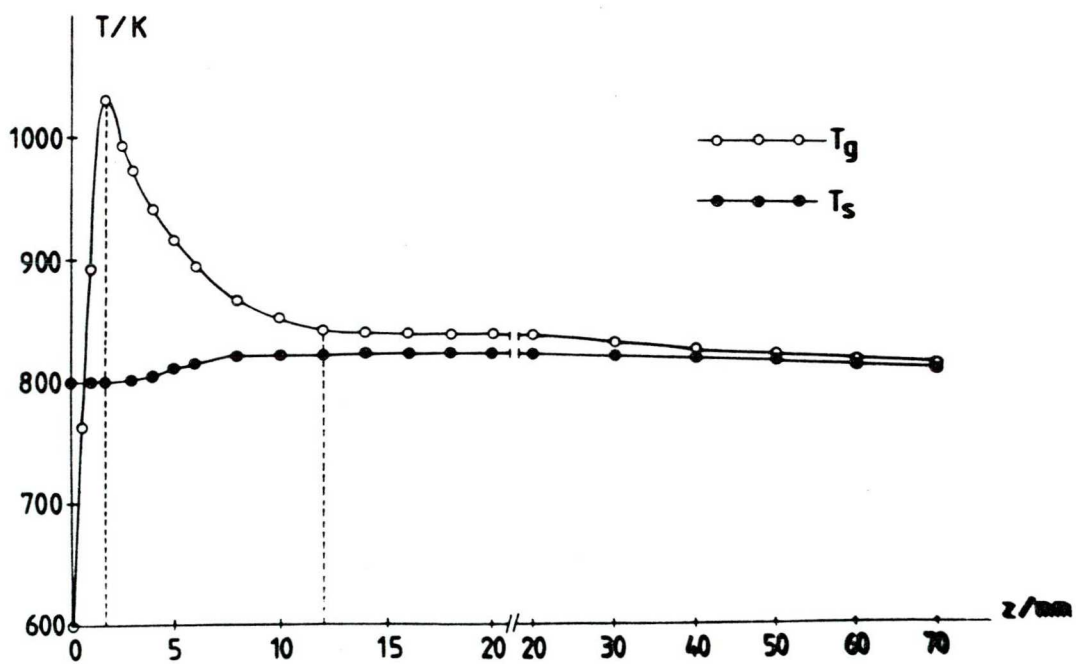
7. ábra



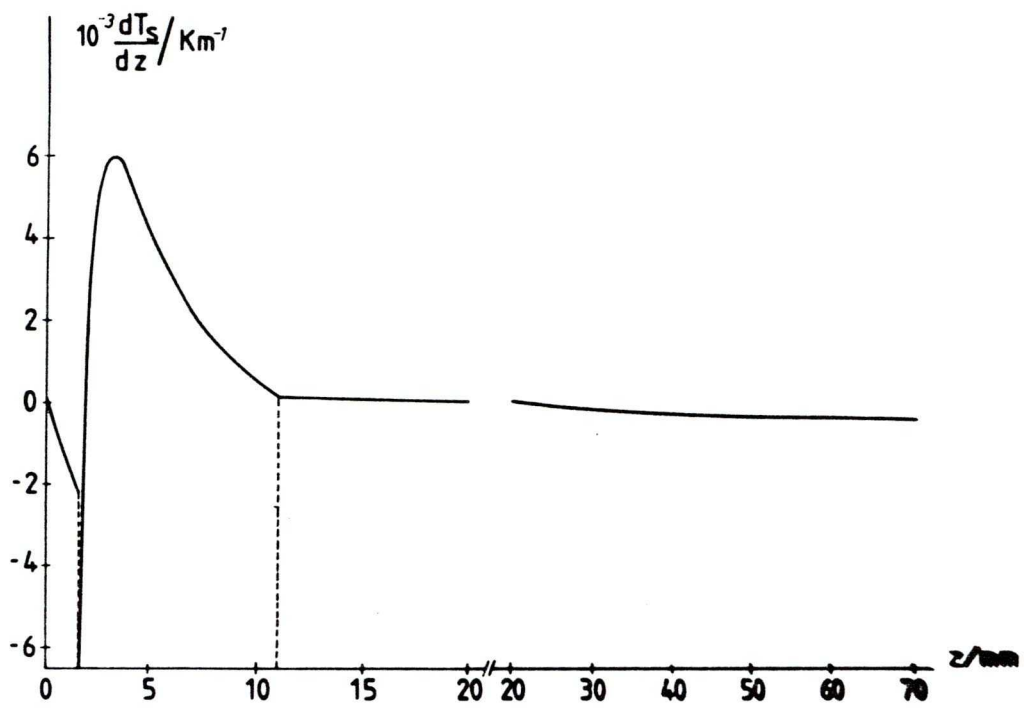
8. ábra



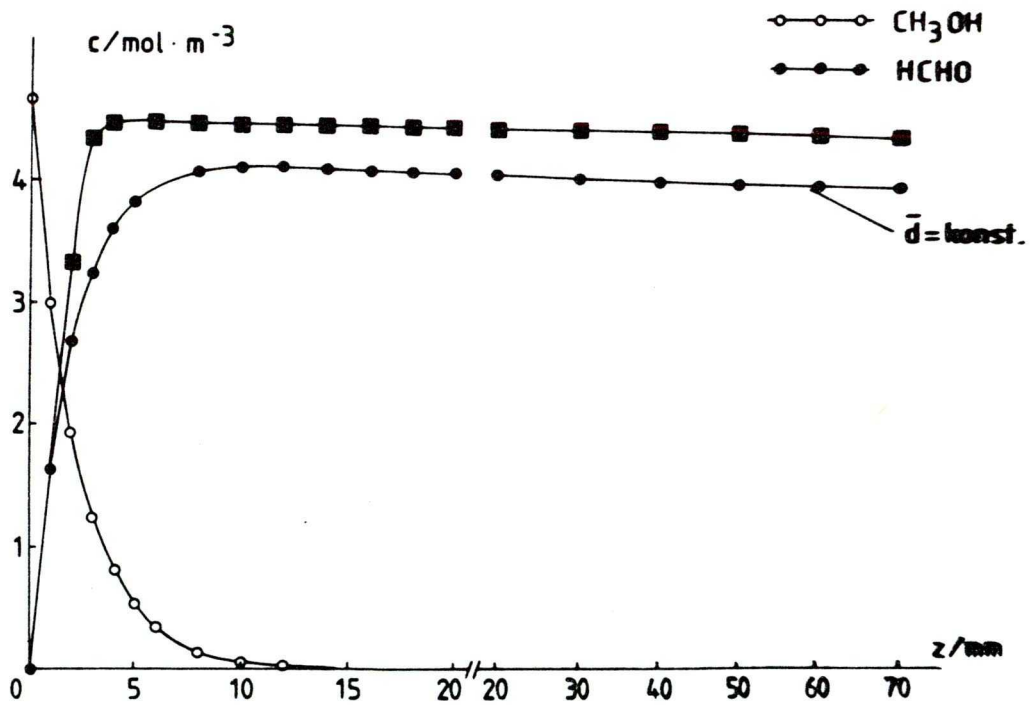
9. ábra



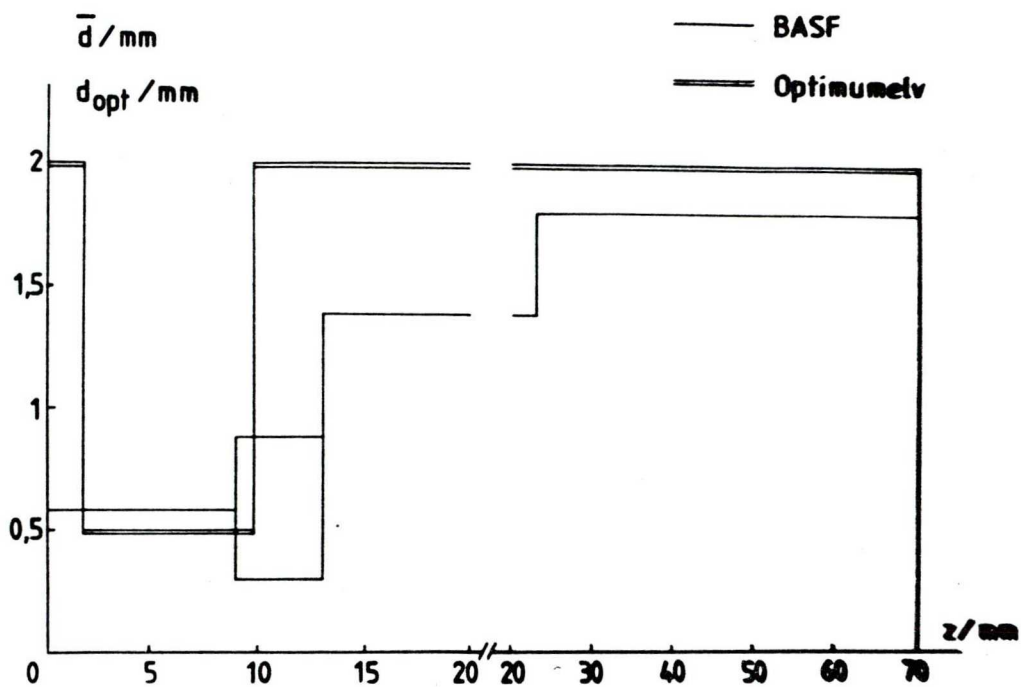
10. ábra



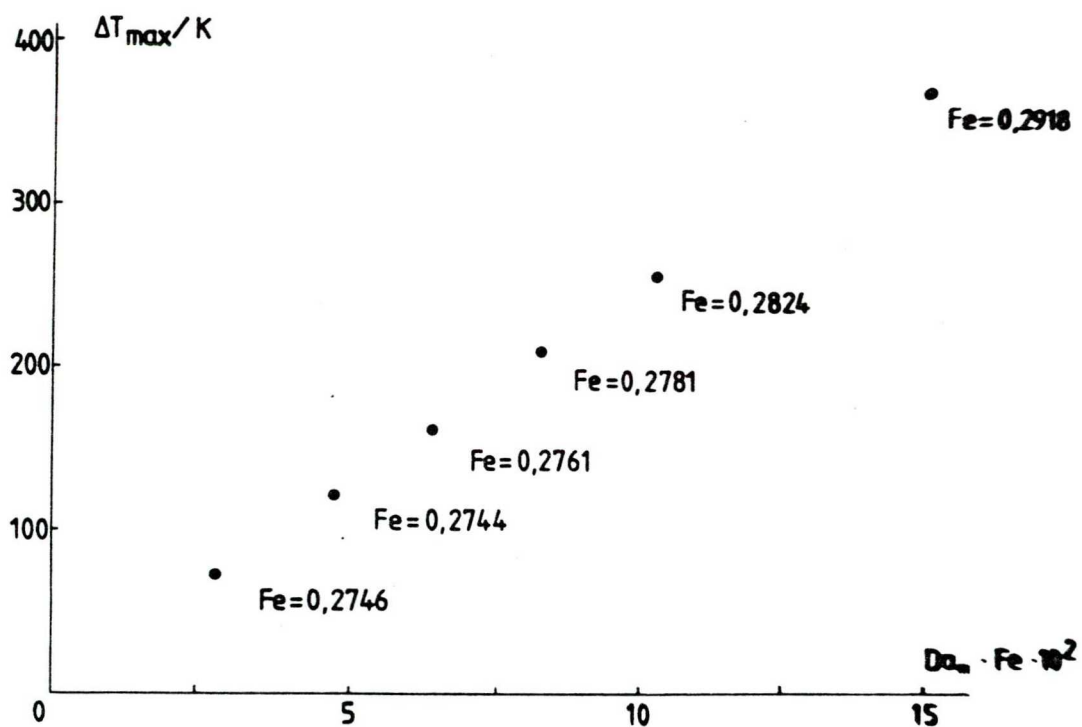
11. ábra



12. ábra



13. ábra



14. ábra